

α -磷酸锂的电流弛豫和偏压场作用下 表观介电常数弛豫行为*

朱 镛 张道范

(中国科学院物理研究所)

提 要

本工作较为详细地测定了静电场作用下 α -磷酸锂的电流弛豫行为: 在撤去 c 轴方向上的静电场后, 从我们所用测量电流仪器的响应时间到某一 t_k 的区间内, 放电电流服从 $(t/t_0)^{-\alpha}$ 的负幂次方律; 而在 $t > t_k$, 其规律近似地为: $(t/t_0)^{-\alpha' \ln(t/t_0)}$. 相关的弛豫参数 α , α' 和 t_k 在有限的范围内, 依赖于温度和施加电压的大小, 也因样品不同而有差异. 对将近十个样品进行了测试, 结果表明, 大多数晶体在尽可能小的电压下 $0.43 \leq \alpha \leq 0.7$, $0.07 < \alpha' < 0.09$; 上述的电流弛豫表达式与 α -磷酸锂在偏压场作用下观察到的其它物理现象的弛豫行为, 与在中子衍射加强和表观介电常数中的表现如出一辙; 可以初步肯定各种现象的弛豫行为具有相同的物理根源.

一、引 言

Sailer^[1] 测得 α -磷酸锂晶体的介电常数 $\epsilon^*(\omega)$ 在低频段内 (1kHz 到 0.05Hz) 服从 ω^{-m} 律, 并有 $m = 0.5$. 按照 $\epsilon^*(\omega)$ 与弛豫电流 (极化电流或退极化电流) $i(t)$ 之间互为复式傅里叶变换, 故应有 $i(t) \sim t^{-\alpha}$, $\alpha = 1 - m$ ^[2]. 文献[3]观察到了 α -磷酸锂在静电场作用下中子衍射加强的效应, 文献[4]所作的实验数据处理证实了 $i(t) \sim t^{-0.47}$ 符合上述的预期. 李铁城等^[4]从简化了晶格与载流子之间相互关系的唯象方程出发, 通过非平衡态统计理论, 得出 $i(t) \sim t^{-1/2}$ 律. 这一工作实际上假定了载流子 (Li^+ 空位和间隙 Li^+ , Li^+ 空位或间隙 Li^+) 在晶格中迁移类似液体的流动, 完全忽略了晶体生长过程中产生的以及在加工成样品时引起的宏观尺度的缺陷. 以前在直流场作用下 α -磷酸锂中子衍射和光衍射的实验中, 已经发现在同一条件下加强的倍数随样品的不同而有较大的差异; 因而, 我们预期 $i(t)$ 的负幂次方 α 亦将因样品所含缺陷的差异而在一定程度上随样品改变. 本工作详细测定了多个 α -磷酸锂样品 c 向加直流电场的电流弛豫行为和 ϵ 的弛豫行为, 并与其它物理现象的弛豫行为相比较.

不久前 Jonscher^[6] 汇集了大量固体的 $\epsilon''(\omega)$ 的实验数据, 其结论为 $\epsilon''(\omega) \sim \omega^{-m}$ 律是一个极为普遍的事实 (几乎不存在 Debye 型 $\epsilon^*(\omega)$ 的固体电介质)^[7]. 本文在不同温度下实测了 α -磷酸锂 $i(t)$ 并分析其相应的规律, 希望能由一种特殊晶体窥见一般介质的

* 1979年4月23日收到.

1) 定稿后记: 凝聚态物质低频介电性质普遍规律的理论分析见于倪嘉陵博士的近著^[11].

共有规律。

二、实验与结果

实验用的 α -碘酸锂由我室生长组提供^[7],无色透明,具有良好的光学品质,垂直于晶体的 [001] 轴切割的小平片经 X 射线定向、细磨、清洁处理后在一对 (001) 面蒸镀上金电极,在金电极上用空气干燥的银浆粘上 $\phi 0.1\text{mm}$ 的金丝作电极引出线。考虑到晶体生长过程中同一个晶体上,不同部位完整性的差异^[8],实验用的样品基本上都是在靠近晶体中、上部位的中心处取的,以下所用数据从六块样品测得,样品的编号及尺寸列于表 1 中。

表 1 样品编号及其尺寸

样 品	1	2	3	4	5	6
厚度 (mm)	1.84	2.31	3.95	1.95	0.95	2.29
面积 (cm^2)	1.33	1.27	0.57	1.27	0.48	1.23

1. 电流弛豫特性

室温弱场 (15V/cm) 下, α -碘酸锂 [001] 方向的电导率为 $3 \times 10^{-2}(\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$, 实验所用样品厚度约为 1 至 3mm 左右,在不同的直流电压下,流过样品的电流范围在 10^{-6} — 10^{-11}A 。为了精确测定流过的电流,我们采用 FJ-356 型和 DCE-6 型动电容静电计测量,并同时用函数记录仪记录电流与时间的关系,由于函数记录仪响应时间的限制,因此 $t < 1\text{sec}$ 的电流值不能记录下来。在整个实验过程中,为了防止外界电磁场对弱电流的干扰,对被测样品实施严格电磁屏蔽。

我们在样品的一对 (001) 面镀上相同金属 (例如金) 作为电极。当两电极连接起来时,有 10^{-11} — 10^{-9}A 量级的电流不断流过,这一现象与文献 [1] 报道的相同,电流值因样品而异,但大致在上述范围内。我们观察过许多样品,晶体的正或负某极性端对外电路显正或负,可能出现反向,无一定规律,难于作出肯定结论。大致与晶体表面状态 (如电极性、吸附电荷及样品的经历等有关)。但是,在 α -碘酸锂 c 向加过不大的电压长时间短路放电以后,表现出电流的方向和数值,在相当长的时间内保持不变,故在我们处理实验数据时,可把晶体的这一电流,作为本底电流扣除。

对于样品 1 室温下施加同号 0.5V 直流电压后,其充电、放电电流与时间关系示于图 1。从图 1 可以看出,当充电时,电流与时间的弛豫现象,显示出 α -碘酸锂有强烈的介质吸收。将两电极短路时,发生反向放电电流,且随时间而减小。在任一对应时刻 t 放电时的电流与充电时的吸收电流数值近似相等,方向相反。(充电时,取加电压时刻为 t 的零点。放电时,取撤去电压时刻为 t 的零点)。因此我们只需研究其放电时的弛豫过程。这个过程可用两个唯象表达式来描述:

$$i(t) = \tilde{i}_0 (t/t_0)^{-\alpha} \quad 0.1\text{min} \leq t < t_k, \quad (1)$$

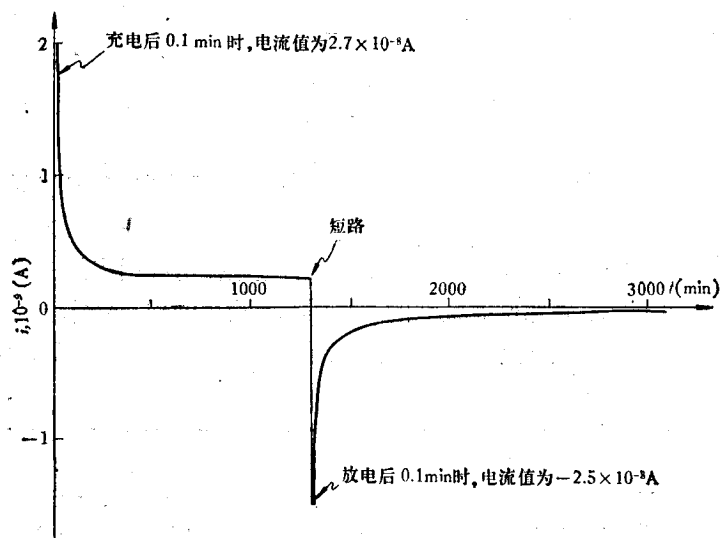


图1 加同号 0.5V 直流电压, 充电和放电时电流 i 与时间 t 的关系

$$i(t) = \tilde{i}_0' (t/t_0)^{-\alpha' \ln(t/t_0)} \quad t > t_k. \quad (2)$$

其中 $t_0 = 1\text{min}$, $\tilde{i}_0'$ 对应于 1min 时的电流值, α, α' 的测值将在后面给出. (1) 式和 (2) 式在 $t = t_k$ 相接, 这样就决定了 $\tilde{i}_0'$. 将一条曲线分割为两段, 带有人为的性质, 分割点 t_k 是不严格的, 表 2 至 4 中给出的 t_k 和 t_k' 是个约数.

另一样品撤去同号电压 0.4V 与 0.8V 的放电弛豫过程示于图 2 中.

从图 2 中看出, 当施加不同直流电压, 实验温度不同, 其弛豫规律不变, 但弛豫参数 α, α' 与 t_k 均不同.

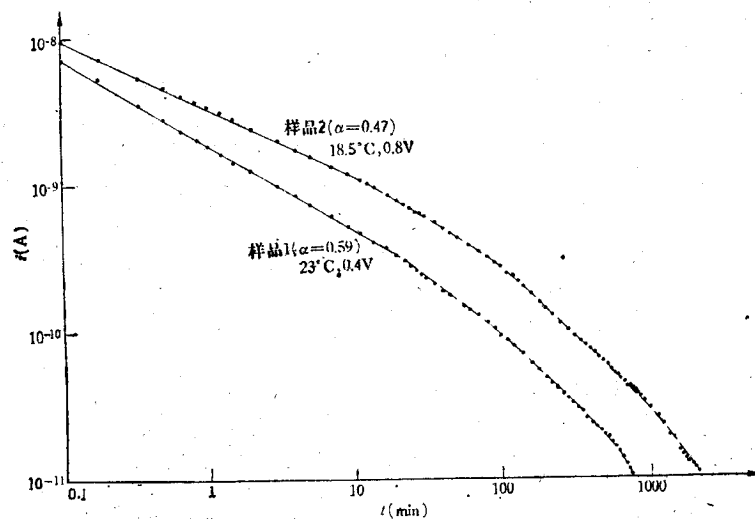


图2 撤去直流电压后, 电流 i 衰减的弛豫过程 曲线 1 撤去同号电压 0.4V, 23°C; 曲线 2 撤去同号电压 0.8V, 18.5°C; 实线和虚线分别按 (1) 式和 (2) 式算出;

● 为实验测量值

在图 3 中给出样品 2 在 26℃ 时, 直流电压对放电电流的影响, 表 2 中给出相应电压下参数 α , α' 及 t_k 的变化。在施加较高的直流电压充电时, 其充电电流的弛豫过程较为复杂, 已不能用 (1) 式和 (2) 式来描述。例如, 对此样品充电电流高于 14V 时就不遵循 (1) 式和 (2) 式, 这显然在较高电压下, 样品开始产生强烈的电解。

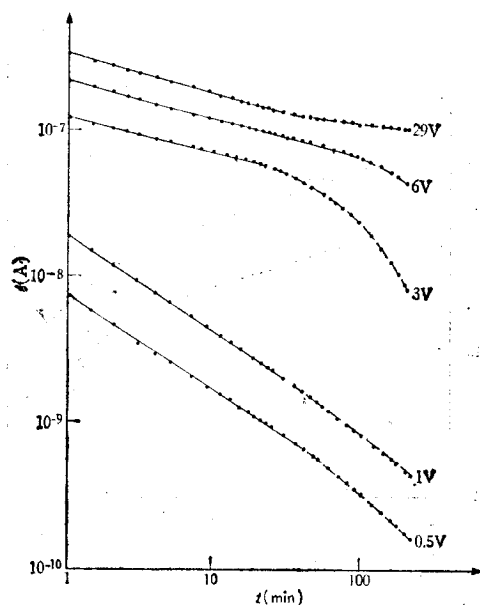


图 3 26℃ 时, 撤去不同幅值的同号直流电压后, 放电电流 i 与时间 t 的关系

表 2 26℃ 时不同直流电压对放电过程中的 α , α' 及 t_k 的影响。样品厚 2.31mm

电压 (V)	0.25	0.5	0.75	1	1.5	3	6	9	13.8	29
α	0.60	0.66	0.63	0.65	0.54	0.24	0.25	0.28	0.27	0.27
α'	0.09	0.09	0.09	0.09	0.12	0.09	0.04	0.03	0.02	0.02
$t_k(\text{min})$	40	40	35	30	11	20	23	23	24	24

由表 2 可以看出, 对该样品, 在施加不太高的直流电压时 (1V 以下), 其放电弛豫参数 α , α' 及 t_k 变化不大。

表 3 中给出从两个晶体上取下的两块样品, 即样品 3 和 4, 当所加直流电压不变, 而改变温度时, 其弛豫参数的变化。从表 3 中可以看出, 弛豫参数不但随温度而变, 也随样品而异。

表 3 恒定直流电压下, 不同温度不同样品对电流弛豫参数 α , α' 及 t_k 的影响

电 压	1.5V (样品 3, 厚 3.95mm)				0.8V (样品 4, 厚 1.95mm)			
温度(℃)	15.5	33	53	75	15.5	33	53	75
α	0.33	0.31	0.29	0.33	0.43	0.56	0.75	0.69
α'	0.06	0.07	0.11	0.11	0.08	0.11	0.07	0.10
$t_k(\text{min})$	16	11	3	2	14	13	120	30

2. 静电场作用下, 表观介电常数的弛豫特性

实验方法与文献 [5] 同, 样品表观介电常数用 CO-11 型电容电桥测量, 频率为 10kHz, 测量电压的幅值为 $V_m = 1V$. 图 4 示出样品 5 撤去所加 4.5V 同号直流电压后表观介电常数的弛豫行为.

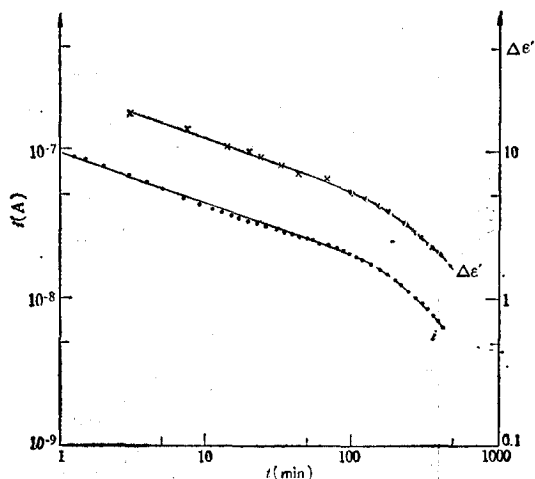


图 4 撤去 4.5V 同号直流电压后, 放电电流 i 与表观介电常数 $\Delta\epsilon'$ 的弛豫过程 实线按 (1) 式和 (3) 式算出; 虚线按 (2) 式和 (4) 式算出; ● 与 × 分别表示 i 和 $\Delta\epsilon'$ 的测量值

从图 4 可以看出, 其表观介电常数衰减的弛豫过程同样可用与 (1) 和 (2) 式相似的表达式来描述.

$$\Delta\epsilon' = \Delta\epsilon'_i (t/t_0)^{-\beta} \quad 1\text{min} \leq t < t'_k, \quad (3)$$

$$\Delta\epsilon' = \tilde{\Delta\epsilon}'_i (t/t_0)^{-\beta' \ln(t/t_0)} \quad t > t'_k \quad (4)$$

t_0 仍为 min, β, β' 的测值见表 4, $\Delta\epsilon'_i$ 对应于时间为 1min 时表观介电常数的增强值. (3) 和 (4) 式在 $t = t'_k$ 时相接, 这样就可以决定 $\tilde{\Delta\epsilon}'_i$. 为了对电流弛豫和表观介电常数弛豫进行比较, 图 4 中还画出同一样品, 撤去 4.5V 直流电压后的电流弛豫曲线. 可以看出, 它们的弛豫行为是极其相似的. 表 4 中列出了样品 1 和 6 在不同温度下的表观介电常数弛豫参数.

表 4 恒定直流电压下, 不同温度对表观介电常数弛豫参数 β, β' 及 t'_k 的影响

电压(V)	4.5(样品 1, 厚 1.84mm)				6.0(样品 6, 厚 2.29mm)			
温度(°C)	15.5	33	53	75	15.5	33	53	75
β	0.20	—	—	—	0.38	—	—	—
β'	0.03	0.13	0.16	0.13	0.05	0.14	0.16	0.14
$t'_k(\text{min})$	29	—	—	—	31	—	—	—

对多数样品, 当温度升高时, 电流和介电常数负幂次衰减的时域缩短. 在刚撤去直流电压的短时间内, 由于晶体内退极化电场的急剧变化, 表观介电常数随时间变化也很快.

我们所用的电桥是手动平衡的,很难在 ϵ' 急剧变化过程中测准介电常数的数值。所以在温度较高时对有些样品,未能得到 ϵ' 的负幂次衰减过程。

在文献 [9] 中所用介电常数弛豫数据,均是在较高温度时测的,而当时又未认识到介电常数也有负幂次衰减范围,因此文献 [9] 用 (4) 式处理整个衰减过程,对有的样品偏离较大。本文用 (3) 式与 (4) 式来描述介电常数的弛豫过程,与实验符合得更好。对于中子衍射增强现象的弛豫行为也是如此,可分成两段,一段为负幂次衰减,另一段用类似于 (4) 式的

$$\Delta I = I(t) - I_0 = \Delta I'_0 (t/t_0)^{-r' \ln(t/t_0)} \quad t_0 = 1 \text{ min} \quad (5)$$

描写,与实验符合得更好。

三、讨 论

我们在近十块不同的 α -磷酸锂样品上测量了在静电场作用下,电流的弛豫行为,记录了从 0.1min 至 3000min 之间的电流值。从实验数据中可以看出, α -磷酸锂电流弛豫行为不能用单个弛豫时间的德拜理论来描述,不能用有限个指数衰减项之和来描述,也不能用早期 Cole-Cole 使用的线路分析(圆弧的 Cole-Cole 图)方法,即文献 [2] 中的 (9) 式或 (11) 式来描述。而是在某一时刻 t_k 之前用 (1) 式来描述,之后用 (2) 式来描述。文献 [10] 对此作了唯象讨论,指出还存在一个电流负幂次衰减的时间下限 t_1 , 即只有在 $t > t_1$ 时才可能是负幂次衰减。

由于记录仪响应时间的问题, $t < 1 \text{ sec}$ 的电流未能记下来,因此实验上未能定出 t_1 的时间下限 t_1 来。(2) 式是实验数据中总结出来的经验规律,至于其物理含义还有待今后认识的深化。

α , α' , t_k 随电压、温度、样品而异。温度升高,载流子浓度的增加,载流子迁移率的增加,即使在相同电压下,也影响参数的改变。大多数样品为: $0.43 \leq \alpha \leq 0.7$; $0.07 \leq \alpha' \leq 0.09$ 。

但个别晶体的 α 值可在 0.20—0.33 之间, α' 可在 0.05—0.06 之间,其值均较大多数晶体偏小。测此二类样品的激活能均为 0.57eV 左右,但相同温度下, α 值小的样品较 α 值大的样品的电导率¹⁾均大一个数量级左右。质谱分析结果表明²⁾: α 值小的这类样品中所含二价、三价杂质离子普遍较 α 值大的样品中高,如其中 Ca^{2+} 离子约高出一个数量级 (10^{-4} , 另一为 10^{-5})。相应空位浓度也较多。此外,晶体中的宏观缺陷也将影响参数数值。因此 α 值有一个范围,这点在文献 [4] 中未给予考虑,取 $\alpha = 1/2$ 。电流的弛豫行为对晶体的非本征性质是很敏感的。

在文献 [4] 和文献 [10] 中已明确论证了在较低频率下, α -磷酸锂的极化机制主要是离子迁移极化。在静电场作用下,荷电质点被晶体中的宏观缺陷所捕获,形成空间电荷所产生的退极化电场,就能引起表观介电常数的增加。去掉直流偏压,具有一定空间分布的电荷恢复原状。图 4 表明,低电压和 29°C 时, $t_k \simeq t'_k$, 在测量时间 $t < t_k$ 时, i 和 $\Delta \epsilon'$

1) 测量的直流场强约为 12V/cm。

2) 根据余觉觉等同志所作质谱分析。

均按负幂次衰减; $t > t_k$ 时两者也可用相同唯象表达式描述。很显然,加直流偏压后,介电常数增加和吸收电流的发生对应于同一微观机制。 α -磷酸锂在静电场作用下,观察到的中子衍射和表观介电常数增强的弛豫行为的起因是流过晶体的电流弛豫行为在不同物理现象下的体现。

本工作是在李荫远教授指导下进行的,许政一同志给予有益的讨论和帮助,在此表示感谢。

参 考 文 献

- [1] E. Sailer, *Phys. Stat. Sol.*, (a)4 (1971), K173.
- [2] K. S. Cole, R. H. Cole, *J. Chem. Phys.*, 10 (1942), 98.
- [3] 杨楨、程玉芬、牛世文、李荫远, *物理学报*, 24(1975), 1.
- [4] 李铁城、于泳, *中国科学*, 1978, 2, 150; *Scientia Sinica*, 20(1977), 742.
- [5] 朱镛、张道范、成希敏, *物理学报*, 26(1977), 115.
- [6] A. K. Jonscher, *Nature*, 267 (1977), 673.
- [7] 中国科学院物理研究所磷酸锂晶体研究小组, *物理*, 1(1972), 28.
- [8] К. И. Авдиенко и др., *Изв. АН. СССР. сер. физ.*, 41(4)(1977), 700.
- [9] 赵世富、顾本源、张安东、许政一, *物理学报*, 28(1979), 305.
- [10] 李荫远、李铁城、许政一, *物理学报*, 28(1979), 503.
- [11] K. L. Ngai (倪嘉陵), *Comments Sol. State Phys.*, (已付印).

RELAXATION BEHAVIORS OF THE DEPOLARIZATION CURRENT AND THE APPARENT DIELECTRIC CONSTANT OF α -LiIO₃ SINGLE CRYSTALS

ZHU YONG ZHANG DAO-FAN

(Institute of Physics, Academia Sinica)

ABSTRACT

A detailed experimental investigation of the current relaxation of α -LiIO₃ single crystals is reported in this article. It was found that after turn off of the dc field initially applied in the direction of C -axis, the decrease of current follows a negative power law $(t/t_0)^{-\alpha}$ from the beginning responding time of our apparatus to a certain time t_k , and after t_k the current decreases approximately as $(t/t_0)^{-\alpha' \ln(t/t_0)}$. The parameters α, α' and t_k depend on the temperature of the specimen and the magnitude of the applied field.

Nearly ten specimens were measured, with a small dc field the results obtained on most crystals show that the parameters α and α' change from specimen to specimen but have their values within the following range:

$$0.43 \leq \alpha \leq 0.7, 0.07 \leq \alpha' \leq 0.09.$$

We also found that both the relaxation behavior of the apparent dielectric constant and that of neutron diffraction observed on α -LiIO₃ conform to the same empirical expression as given above for the depolarization current except with different parameters. It may be concluded that these relaxation processes would be due to the same physical origin.