

离子导体在直流偏压作用下的介电特性

许政一 朱 镛 张道范 李晨曦

(中国科学院物理研究所)

1981年3月18日收到

提 要

在我们以前的工作中,发现 α -LiIO₃ 在 c 向直流偏压作用下表观介电常数增加,并把这一现象归结为由离子导电所产生^[1-3]. 本文进一步研究了离子导体 KLiSO₄ 和 NaCl 单晶在直流偏压下的介电特性,也观察到了表观介电常数改变的现象,证实了上述结论的正确性. 我们也研究了离子导体的这一特性与温度、频率和样品四周气氛的关系,讨论了它发生的条件.

在文献[1,2]中,观察到加直流偏压后, α -LiIO₃ 单晶的表观介电常数增加,且这种增加具有复杂的弛豫过程. 并且把这个现象归结为由 α -LiIO₃ 的离子导电形成的空间电荷分布所引起. 在文献[4]中,对 Ag 离子导体卤化银也观察到了这一现象. 但这一结论是否具有普遍性,尚有待于作更多的实验来证实.

我们对 KLiSO₄ 单晶在直流偏压下的介电特性作了研究,也观察到了其表观介电常数增加. 并对 α -LiIO₃, KLiSO₄ 和 NaCl 等离子导体研究了这一现象的弛豫行为,及其对温度和频率的依赖关系,进一步证实了它由离子电导引起这一结论的正确性.

一、在直流偏压下 KLiSO₄ 和 NaCl 单晶表观介电常数增加

KLiSO₄ 空间群为 P6₃, 是非铁电性电极性晶体(热电晶体)^[5]. 它为 Li 离子导体, a 向电导和 c 向电导同数量级^[6], 因此我们对 a 切样品和 c 切样品都作了研究. KLiSO₄ 单晶样品由本所晶体学室溶液晶体生长组提供. 样品定向切割, 细磨后涂上金浆, 烧成金电极备用. NaCl 单晶样品由中国科学技术大学提供, 电极为烧银电极. 介电常数用 GR 1621 精密电容测量系统测量. 测量时所加讯号电压为 0.5V. 本文中所引的有关 KLiSO₄ 的数据主要取自两块样品: c 切样品 c 向厚 1.48mm, 电极面积为 23.5cm²; a 切样品 a 向厚 1.15mm, 电极面积为 30mm².

在 474°C 对 a 切样品加 6V 直流电压, 样品 1kHz 表观介电常数 ϵ'_a 增加, 撤去电压, 表观介电常数恢复原来数值. 表观介电常数增加和恢复都有一个很长的弛豫过程, 如图 1 所示. 有时加直流电压后, 表观介电常数略有下降, 然后上升, 并大大超过最初的数值. 撤去直流电压后, KLiSO₄ 表观介电常数随时间的变化规律与 α -LiIO₃ 完全相同^[2], 可以用表达式

$$\begin{aligned}\varepsilon'_a(t) - \varepsilon'_a &= \Delta\varepsilon'_a(t/t_0)^{-\beta} & 1\text{min} \leq t < t'_k \\ \varepsilon'_a(t) - \varepsilon'_a &= \Delta\varepsilon'_a(t/t_0)^{-\beta' \ln(t/t_0)} & t > t'_k\end{aligned}\quad (1)$$

来描写. $t_0 = 1\text{min}$, $t'_k = 15\text{min}$, ε'_a 为未加直流偏压时的 α 向表观介电常数, t 以撤去电压的时刻为零点. 弛豫参数 $\beta = 0.68$, $\beta' = 0.38$. (1) 式实际上是电流弛豫的反映, 和文献 [6] 中测得的电流弛豫规律是一致的.

对 c 切样品, 在温度高于 437°C 时得到了完全类似的结果: 加直流偏压后表观介电常数增加, 其弛豫规律也和 α 向表观介电常数的一样.

KLiSO_4 和 $\alpha\text{-LiIO}_3$ 有一个重大的差别. $\alpha\text{-LiIO}_3$ 加同号电压和异号电压对表观介电常数增加倍数不同, 但各有明确的值. KLiSO_4 的绝对构型尚未定出, 因此对 c 切样品无法确定何种情况属同号电压, 何种情况属异号电压. 假如我们任意对 c 切样品加上直流偏压, 我们记为 $(+V)$, 表观介电常数增加. 使外加电场反向, 我们记为 $(-V)$, 则表观介电常数非但不增加, 反而减小, 而且撤去偏压后的表观介电常数也比原来小. 再次加 $(-V)$ 测量, 表观介电常数又略有增加. 多次重复加 $(-V)$ 实验, 增加倍数逐次增大. 再加电压 $(+V)$, 则表观介电常数又减小. 而且对 a 切样品也有同样结果. 所以对 KLiSO_4 来说, 外加直流偏压反向, 其结果的差异不是由晶体极性引起. 看来是由于我们使用非可逆电极, 加直流偏压造成晶体电解的缘故.

对 NaCl 单晶样品(厚 1.05mm , 电极面积 0.85cm^2) 在 382°C 加直流偏压 6V , 同样观察到了表观介电常数增加. 和 KLiSO_4 类似, 这一现象也有很长的弛豫过程. 不同之处为撤去直流电压后介电常数很快减小两倍, 然后按 (1) 式的方式衰减. 其弛豫参数为 $t_0 = 1\text{min}$, $t'_k = 30\text{min}$, $\beta = 0.044$, $\beta' = 0.05$.

二、直流偏压下离子导体表观介电常数增加与温度和频率的关系

只有当温度高于某临界温度时, 加直流偏压后离子导体的表观介电常数才增加. 此临界温度对不同离子导体差别很大. 一般说来, 离子电导较大的材料, 临界温度较低. 图 1 是在不同温度下 KLiSO_4 单晶 1kHz 的表观介电常数因加上和撤去直流偏压而变化的情况.

我们把一定温度下离子导体表观介电常数不再因加直流偏压而增大的最低频率叫做截止频率 f , 它是温度的函数. 图 2 是 $\alpha\text{-LiIO}_3$ 1 号样品(厚 1.32mm , 电极面积 2.54cm^2) 的截止频率随温度变化的情况, 图中数据在真空容器中测得. 由于接近截止频率时, 表观介电常数增加倍数缓慢(见图 3), 因此截止频率很难定准. 图 2 中的 f , 是以表观介电常数增加倍数小于 5% 即作为没有增加而定出的. 温度低于 5°C 时, $\ln f \propto \frac{1}{T}$, 在温度高

于 5°C 时, 截止频率对温度不敏感. 即升高温度, $\alpha\text{-LiIO}_3$ 中离子能够响应的频率也不会显著增加了. KLiSO_4 在 c 向加直流偏压时, 截止频率对温度的曲线非常陡, 或者说对于我们测量范围的各个频率, 相应的临界温度很接近, 要准确测出类似图 2 的曲线很困难. 对 a 向加直流偏压, 情况类似.

图 3 所示为离子导体加直流偏压后表观介电常数增大倍数与频率的关系. 图中 α -

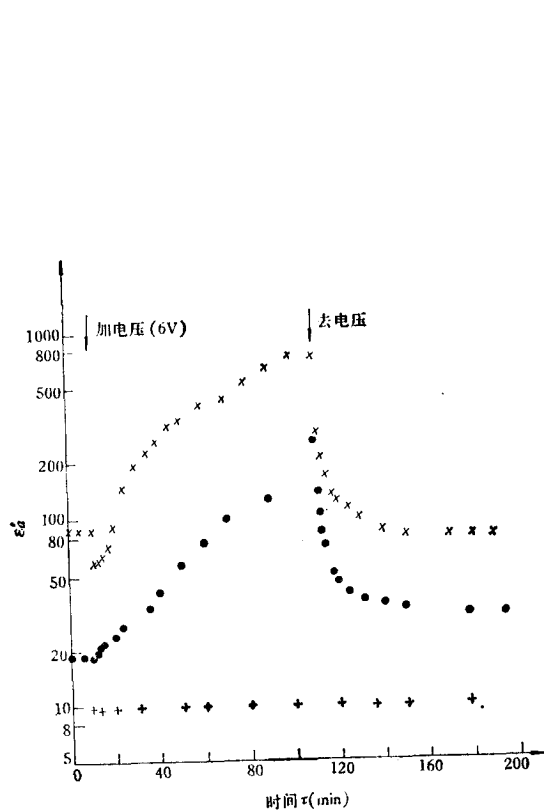


图1 不同温度下加上和撤去直流偏压 6V 后 KLiSO₄ 的 1kHz 表观介电常数 ϵ'_a 的变化情况
× 为 475°C; ● 为 442°C; + 为 435°C

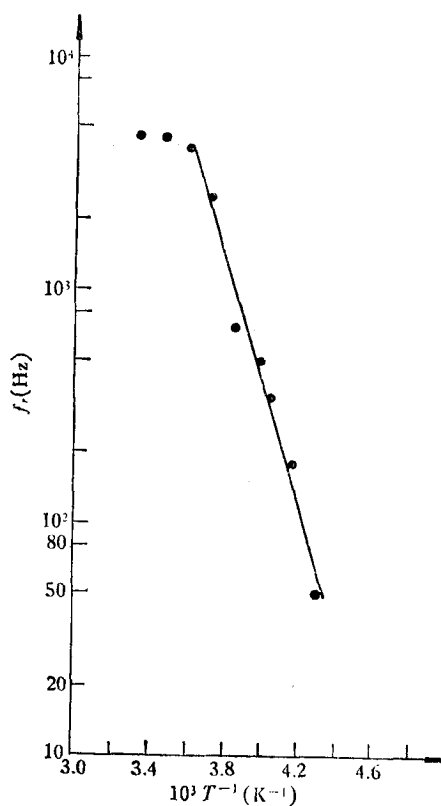


图2 α -LiIO₃ 的截止频率与温度的关系

LiIO₃ 的低温曲线在真空中测得, 而其 27°C 的曲线以及 KLiSO₄ 和 NaCl 的曲线在空气中测得. 频率愈低, 离子导体的表观介电常数也愈大. 加直流偏压后, 表观介电常数增加的值也随频率减小而单调上升. 但表观介电常数的增大倍数不一定随频率单调变化. 对 KLiSO₄, 在某一频率, 增大倍数极大. 当温度升高时, 此频率向高频方向移动.

当低于截止频率时, 在所加偏压及温度等条件不变的情况下, 撤去直流偏压后表观介电常数减小的弛豫规律和测介电常数的频率无关. 对 α -LiIO₃ 的 1 号样品, 当频率由 10 Hz 增至 500Hz 时, 测得弛豫参数 β 在 0.20 至 0.22 的范围内变化, β' 在 0.09 至 0.11 的范围内变化. 由于测量是在空气中进行的, 考虑到室温和湿度的变化, 可以认为 β 和 β' 不随频率变化. 因为不论什么频率的表观介电常数的弛豫实际上都是电流弛豫过程的反映, 所以 β 和 β' 不随频率改变是合理的.

三、气氛的影响

α -LiIO₃ 的电导受环境影响, 在真空中和空气中有很大差别^[7]. 我们发现其介电行为在真空和空气中也不相同, 主要受周围空气湿度的影响. 空气中表观介电常数的实部较真

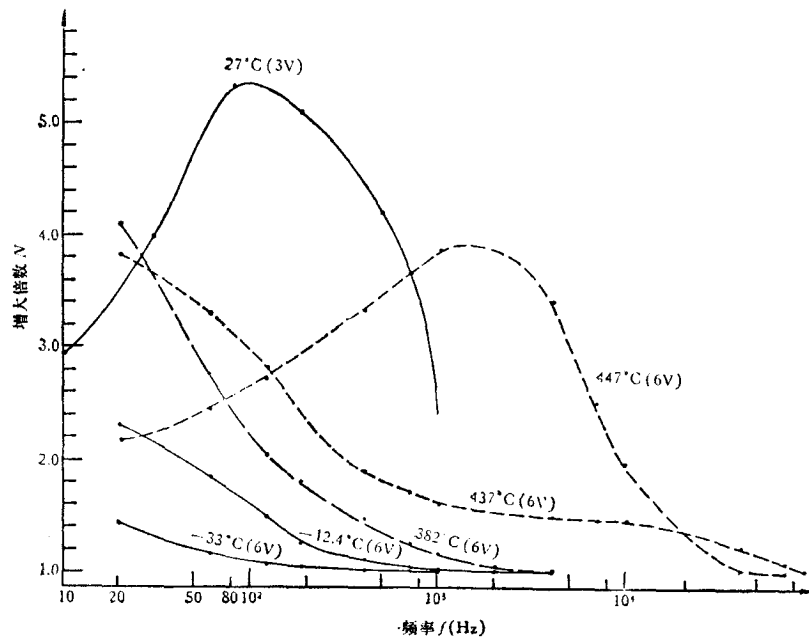


图3 离子导体加直流偏压后表现介电常数增大倍数和频率的关系
括号内为所加直流偏压值；——为 α -LiIO₃ c 向；
- - - 为 LiKSO₄ c 向；- - - 为 NaCl

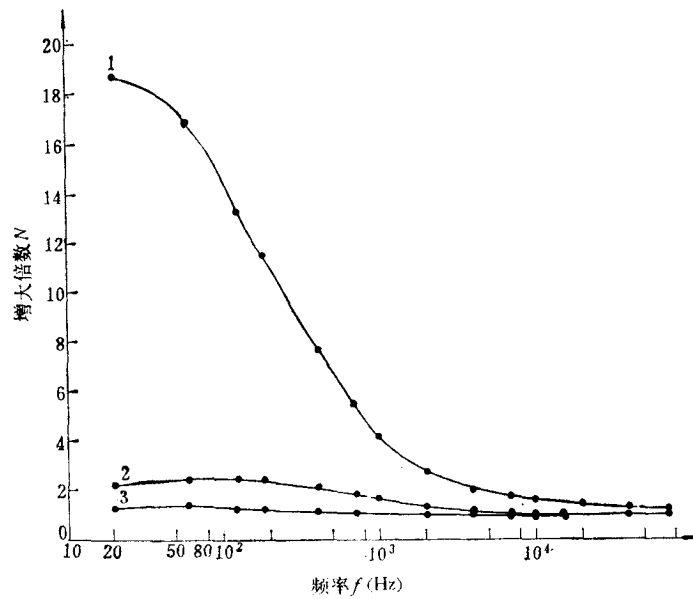


图4 直流电压作用下 α -LiIO₃ c 向表现介电常数增加倍数受环境温度的影响
1 为 24.5°C, 相对湿度 85%; 2 为 24.5°C, 相对湿度 58%; 3 为 25.5°C, 真空
(约 2×10^{-1} mmHg)

空中小,而且空气相对湿度愈大,介电常数值也愈小。低频区影响显著,高频区影响不大。但是加直流偏压后表现介电常数的增大倍数在空气中较真空中为大。例如在 25°C 时 α -

LiIO_3 1号样品 20.2Hz 的表观介电常数在真空(约 2×10^{-1} mmHg)中为 10005, 在空气中(相对湿度为 85%)为 5618, 加同号 6V 直流偏压后分别为 12748 和 105219, 增加倍数则分别为 1.3 倍和 18.7 倍。

直流偏压作用下不同频率的表观介电常数增加倍数受周围空气湿度的影响情况示于图 4 中。图 4 表明, 相对湿度愈大, 增加倍数也愈大。并且具有显著的非线性特性。

对于 KLiSO_4 有着类似的现象, 由于加直流偏压后 KLiSO_4 表观介电常数增加发生在较高温度, 作定量的测量比较困难, 我们没有进行定量研究。

环境湿度对 $\alpha\text{-LiIO}_3$ 和 KLiSO_4 介电性质有影响, 可能主要是由于它们为水溶性晶体的缘故。要了解湿度对这些晶体的介电行为发生影响的具体机制, 尚需作进一步的研究。

四、讨 论

我们的实验证实了直流偏压下表观介电常数增加确实是离子导体的特性。它的发生必须满足两个条件: (1) 在直流电压作用下空间电荷(间隙离子或空位或两者)富集于边界层和宏观缺陷附近^[7], 也就是空间电荷的位置发生了改变; (2) 空间电荷对交变电场的响应较未加直流偏压时为大, 或者说重新分布后的空间电荷对测量信号的响应较它们在原来位置上时更大。第二个条件显然和晶体结构有关, 这在 KLiSO_4 单晶特别显著。 KLiSO_4 中的载流子为间隙 Li^+ 和 Li 空位, 在低于电导突变温度(437°C)时, 加直流偏压后虽然也有空间电荷的重新分布^[6], 但重新分布后的空间电荷对交变信号的影响并不更大, 所以观察不到表观介电常数的增加。在电导突变温度, KLiSO_4 的晶格参数也发生突变^[5], 使得空间电荷对交变信号的响应较它们在原来位置时增大, 表观介电常数显著增加。这也说明了为什么 KLiSO_4 在很小的温度范围内 f 就从数十赫兹很快增至十万赫兹。

我们对硅单晶也作了测量, 加直流偏压后表观介电常数没有变化。这是因为硅中的空间电荷为电子和空穴, 很易理解, 与离子和空位等空间电荷相比, 这类空间电荷对交变电场的响应受空间电荷所在位置的影响要小得多。

原则上并不排除离子导体在直流偏压场作用下表观介电常数减小(第一节表明, 在特殊条件下的 KLiSO_4 即如此), 即重新分布后的空间电荷对交变信号的响应较它们在原来的位置上更小。

NaCl 的载流子和卤化银, $\alpha\text{-LiIO}_3$, KLiSO_4 等都不同, 为肖脱基缺陷, 但在直流偏压下表观介电常数仍然增加。它表明在直流偏压下表观介电常数增加并具有长的弛豫过程似乎可作为判断离子导体的充分条件。但它不是离子导体的必要条件。 KLiSO_4 在临界温度以下电流弛豫也为按负幂次衰减的慢弛豫过程^[6], 表明这时它也是离子导电, 但在直流偏压作用下表观介电常数不增加。

离子导体在直流电压作用下的中子衍射和光散射增强现象都有低温冻结效应^[8,9]。直流偏压下表观介电常数增加的现象则不同, 不应存在类似的低温冻结现象。因为前两者只要求空间电荷分布在样品迅速冷却时能冻结即可; 而对后者, 迅速冷却时虽然空间电荷分布仍然冻结, 但空间电荷对交变信号响应也减小, 甚至离子迁移极化不再能跟上交变电

压的变化^[10]。当然就没有什么“低温冻结”现象了。实验也证实了此结论。

参 考 文 献

- [1] 朱镛、张道范、成希敏,物理学报,26(1977),115.
- [2] 朱镛、张道范、物理学报,29(1980),454.
- [3] 李铁城、许政一,物理学报,26(1977),500.
- [4] E. Fatuzzo, S. Coppo, *J. Appl. Phys.* **43** (1972), 1467.
- [5] R. Ando, *J. Phys. Soc. Japan*, **17**(1962), 937.
- [6] 朱镛、张道范、许政一,物理学报,待发表.
- [7] 张安东、赵世富、谢安云、许政一,物理学报,29(1980),1158.
- [8] 中国科学院原子能研究所 α -磷酸锂研究小组,物理学报,25(1976),129.
- [9] 赵世富、顾本源、张安东、许政一,物理学报,28(1979),305.
- [10] 朱镛、张道范、许政一,科学通报,26(1981),783.

DIELECTRIC PROPERTIES OF THE IONIC CONDUCTOR SINGLE CRYSTALS UNDER THE ACTION OF A DC FIELD

XU ZHENG-YI ZHU YONG ZHANG DAO-FAN LI CHEN-XI

(*Institute of Physics, Academia Sinica*)

ABSTRACT

In our previous works, it had been found the apparent dielectric constant ϵ_c' of α -LiIO₃ single crystal increases as a bias DC field is applied in the c direction. And it had been attributed to result of ionic conduction^[1-3]. In this paper, the dielectric properties of KLiSO₄ and NaCl single crystals under the action of a DC field have been investigated. Similar to the situation of α -LiIO₃ single crystal, the phenomenon of change of the apparent dielectric constant was observed in these crystals. It verified the conclusion mentioned above. We also studied the dependences of this property of ionic conductors on temperatures, frequencies and ambient atmosphere. The condition under which this phenomenon appears was discussed.