

KLiSO₄ 单晶的电学性质

朱 镛 张道范 许政一

(中国科学院物理研究所)

1981 年 6 月 29 日收到

提 要

我们证实了 KLiSO₄ 为 Li 离子导体。通过测定样品中的电位分布,确定其载流子为间隙 Li 离子和 Li 空位。其电流弛豫在一定时域内遵从负幂次衰减规律。与之对应,在一定频域内存在与频率成负幂次关系的介电色散。在相变温度附近,本底电流、直流电导率和表观介电常数除发生跃变外还出现一个尖锐的小峰。此峰只有在变温速率较慢时才能观察到,表明该相变具有弛豫过程。

一、引 言

KLiSO₄ 单晶为六方结构^[1,2],空间群为 P6₃,和 α -磷酸锂类似,为非铁电性电极性晶体,有两种绝对构型。对其电学和热学性质已作过初步研究^[3,4]。从其电阻率随温度变化曲线来看,具有典型的离子导体的特性^[5]:电导率随温度上升指数增加,且在 437°C 附近可突然增大一个数量级。在我们过去的工作中,发现 α -LiIO₃ 单晶有许多特殊的电学特性:电流的负幂次弛豫规律;特殊的介电色散关系以及与电流弛豫的对应关系;加直流偏压后表观介电常数的显著增加及其复杂的弛豫过程等等,并把它们归结为由离子导电引起^[6-10]。这些性质显然也该为其它离子导体所具有。为此,我们对 KLiSO₄ 的电学性质作了进一步的研究,证实了它具有与 α -LiIO₃ 完全类似的电学特性。这样,过去我们对 α -LiIO₃ 单晶研究中所观察到的一系列特异的电学现象就具有了更普遍的意义。

第二节实验所用 KLiSO₄ 单晶样品由中国科学院声学研究所提供,为从熔体中用提拉法生长。其余实验所用样品由我所晶体学室溶液晶体生长组提供,为从水溶液中长出一部分样品蒸镀上金电极供室温下实验使用。其它样品涂上金浆或银浆,烧成金或银电极用于高温测量。电流和电压用静电计测量,复介电常数用 GR1621 精密电容测量系统测量。

二、Li 离子导体 KLiSO₄

我们将一块厚 3.5mm,银电极面积 1.1cm² 的 KLiSO₄ 样品,加热至 ~450°C,加上 ~20 V 电压约 30 小时,经原子吸收光谱分析¹⁾,证明析出了 Li,晶体中接近负电极的表面

1) 由我所吕佩德、王喜红同志测定。

层(厚约 $88\mu\text{m}$)较接近正电极的表面层含 Li 量高 21%,证实了 KLiSO_4 为 Li 离子导体。

我们用文献[11]的方法研究了 KLiSO_4 的导电机制。对 KLiSO_4 单晶样品外加直流

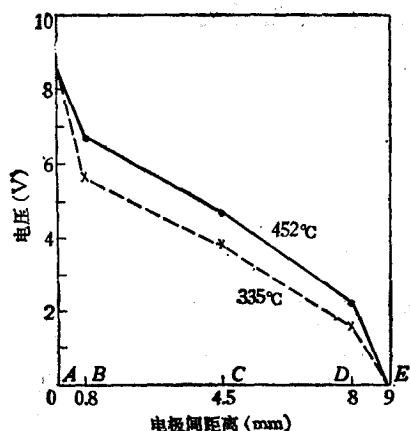


图1 KLiSO_4 单晶样品中的电位分布

电压后,测得其中的电位分布如图1所示,样品测量电位分布的方向与 c 轴成 60° 角。在电流突变温度以上,电位分布对称,表明 KLiSO_4 中有两种载流子。显然 SO_4^{2-} 不可能参与导电,所以 KLiSO_4 中的载流子也是由夫伦克耳缺陷构成,即为间隙 Li^+ 和 Li 空位,和 $\alpha\text{-LiIO}_3$ 相同。两者不同处只是后者为准一维离子导体,载流子在沿着 c 向的“管道”内运动,而前者 a 向电导率与 c 向电导率同数量级^[3],不存在这种“管道”。 KLiSO_4 晶体在电流突变温度以下, AB , DE 两段的电位降相差较大,可能表明这时空位电导所起作用较小。

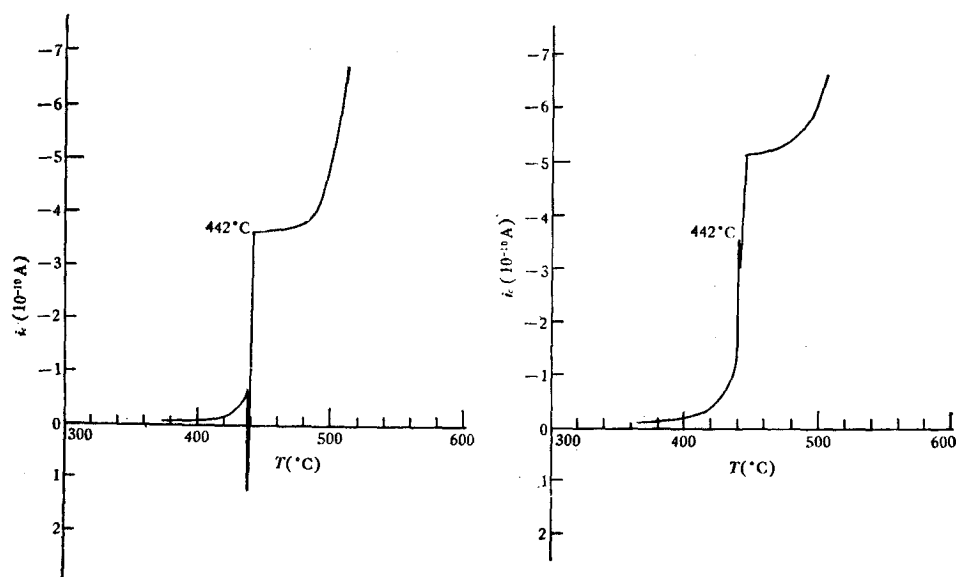
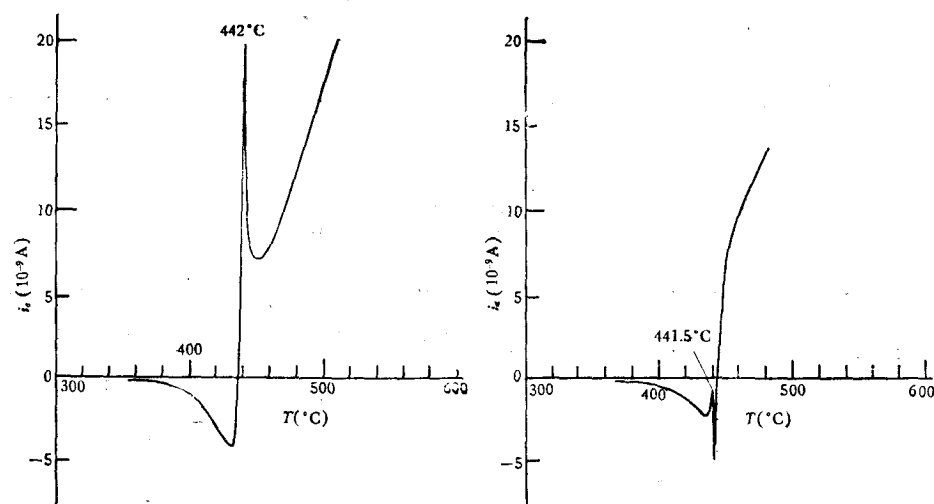
图1中电位降并不集中于两端,是由于晶体中有宏观缺陷,空间电荷在宏观缺陷处富集的结果。温度愈高,样品 BD 段电位降所占百分比愈大,表明空间电荷在缺陷附近富集愈显著。在同一温度,加不同电压,所加电压愈高, BD 段的电位降所占百分比也愈大,和文献[11]中 $\alpha\text{-LiIO}_3$ 的结果一致。 KLiSO_4 在 BD 段电位变化比较均匀,可能是样品中缺陷较多(与 $\alpha\text{-LiIO}_3$ 相比),分布均匀造成的。

三、电 导

硫酸锂钾样品在制备好电极后,不加电压,电极间具有电动势,其大小为零点几伏至几伏。和 $\alpha\text{-LiIO}_3$ 不同的是 a 切样品在未加直流电压之前也具有电动势,而且大小和 c 切样品同数量级。因此对硫酸锂钾说来,这种电动势可能主要由样品的非均匀性和空间电荷在样品两表面层分布不同而引起。

这种本底电流和样品加电压的经历有关。当样品加直流电压升温作实验后,在高温将两电极短路较长时间后降至室温,与作完实验后撤去电压立即降至室温比较,前者的本底电流可比后者小两个数量级。这是由于 KLiSO_4 的电流弛豫是服从负幂次规律的慢弛豫过程(参看下节),在高温下加电压作实验后迅速降至室温,样品中基本上保持高温时的空间电荷分布,并通过扩散过程逐渐消失,这就是本底电流显著增加的原因。

图2对一块 c 切 KLiSO_4 样品(c 向厚 1.33mm , 电极面积 0.073cm^2) 在高温将两电极短路6小时后测得的 c 向本底电流 i_c 随温度 T 变化的情况。测量方法是在升温过程中用 $x-y$ 记录仪连续记录电流并用静电计标定记录曲线的电流读数。由图2可知,升温速率增加时,本底电流有所增加,但升温速率增至7.5倍,电流最大增加50%。因此文献[3]把类似的图作为热电电流随温度的变化是不对的,至少热电电流在其中不占主要成分。对一块 a 切 KLiSO_4 样品(a 向厚 0.85mm , 电极面积 0.3cm^2) 也得到了类似结果,如图3所示。这进一步证实了不加电压就存在的电流不是热电电流而是本底电流。文献[3]中没

(a) 升温速率 $0.4^\circ\text{C}/\text{min}$ (b) 升温速率 $3^\circ\text{C}/\text{min}$.图2 c 向本底电流 i_c 随温度 T 变化情况.(a) 升温速率 $0.5^\circ\text{C}/\text{min}$ (b) 升温速率 $3^\circ\text{C}/\text{min}$ 图3 a 向本底电流 i_a 随温度 T 变化情况.

有测得 442°C 处的锐峰,可能是由于他们的读数是逐点测得的,把峰遗漏了.

图4是加 1.5V 直流电压测得的 KLiSO_4 直流电导率随温度的变化. 测量在升温过程中进行,升温速率为 $0.25^\circ\text{C}/\text{min}$, 加电压后,电流通常比本底电流大两个数量级. 在相变温度以上,电导各向异性较大. 离相变温度较远处服从熟知的离子电导与温度的指数关系. 和文献[3]不同之处是在相变温度附近,除电导率发生跃变外,还出现一个小峰. 当升温速率为 $1^\circ\text{C}/\text{min}$ 时,就观察不到小峰,得到与文献[3]一样的结果.

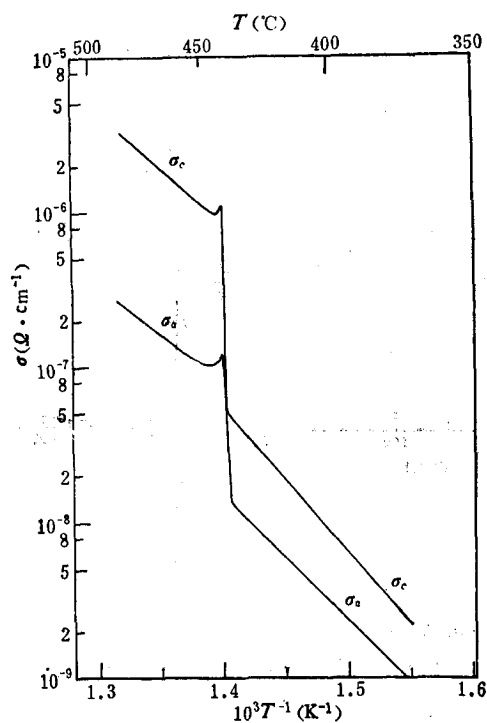


图4 a向直流电导率 σ_a 和c向直流电导率 σ_c 随温度变化情况

在降温过程中测量本底电流随温度的变化和电导率随温度的变化,得到了类似的结果.

四、电流弛豫

我们在 357°C, 对 c 切 KLiSO_4 样品加 1.5 V 直流电压, 电流稳定后, 撤去电压, 在 $t < t_K$ 时间内, 电流按负幂次规律衰减, 在 $t > t_K$ 时, 其弛豫行为也和 $\alpha\text{-LiIO}_3$ 相类似, 可

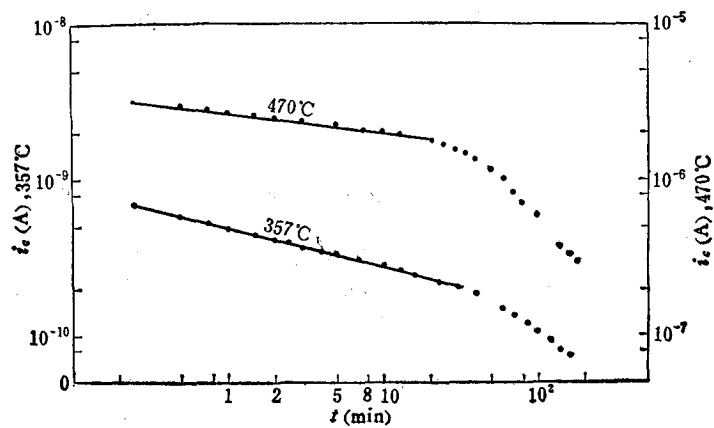


图 5

以写成^[7,8]

$$\begin{aligned} i(t) &= i(t/t_0)^{-\alpha_i} & t < t_K \\ i(t) &= \tilde{i}(t/t_0)^{-\alpha' \ln(t/t_0)} & t > t_K \end{aligned} \quad (1)$$

其中 $t_0 = 1\text{min}$, $\alpha_i = 0.25$, $\alpha' = 0.16$, $t_K = 30\text{min}$. 时间 t 以撤去电压的时刻为零点. 在相变温度以上, 也有同样的电流弛豫规律. 对 a 切样品得到了类似的结果. 图 5 是不同温度下测得的 KLiSO_4 单晶的 c 向电流弛豫曲线. 测量中都扣除了本底电流, 由图 5 可知, 弛豫参数是温度的函数.

五、介电特性

在文献 [8] 中已证明, 当电流在一定时域内按负幂次规律 ($t^{-\alpha_i}$) 衰减, 则必在某频域内有

$$\varepsilon^*(\omega) - \varepsilon(\infty) \propto \omega^{-(1-\alpha_e)} \left(1 - i \cot \frac{\alpha_e \pi}{2} \right)$$

形式的介电色散. 对 KLiSO_4 单晶, 又一次证实了上述结论, 结果示于图 6 中, 图 6 的实线代表复介电常数 ε^* 的实部 ε'_e , 虚线代表 ε^* 的虚部 ε''_e . 各曲线的直线部分大致平行, 表明 α_e 基本上不随温度变化. ε''_e 开始偏离 $\omega^{-(1-\alpha_e)}$ 规律的频率比 ε'_e 开始偏离的频率要高得多, 这也和唯象理论一致^[8]. 对于复介电常数 ε^* , 也有完全相同的结果. 而且由 $\varepsilon'_e(\omega)$ 定出的 α_e 和由 $\varepsilon''_e(\omega)$ 定出的 α_e 值相同. 这也表明 α_e 对样品不敏感. 这是和

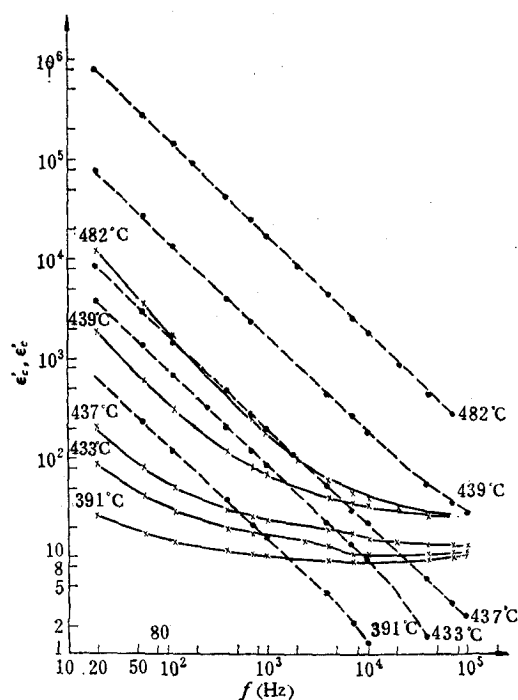


图 6 不同温度下 KLiSO_4 单晶的介电色散
实线代表 ε'_e ; 虚线代表 ε''_e

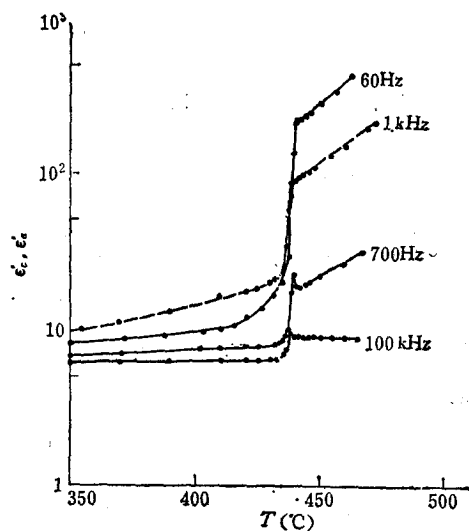


图 7 表观介电常数 ε'_e , ε''_e 随温度 T 的变化
实线代表 ε'_e ; 虚线代表 ε''_e

α -LiIO₃ 不同的特点. 在较高频率, 起主要作用的不是离子迁移极化, 而是其它极化过程, 介电色散偏离 $\omega^{-(1-\alpha_e)}$. 但在相变温度上、下, 偏离的情况不同: 高于突变温度时, ϵ'_e 和 ϵ'_a 随频率增加而减小的变化情况较 $\omega^{-(1-\alpha_e)}$ 为慢; 低于突变温度时, 较 $\omega^{-(1-\alpha_e)}$ 为快; 而在突变温度, 仍有 $\epsilon'_e(\omega) \propto \omega^{-(1-\alpha_e)}$ 的色散关系.

我们测得的 KLiSO₄ 单晶的表观介电常数随温度的变化示于图 7 (升温测量结果). 在相变温度附近, ϵ'_e 和 ϵ'_a 也都发生跃变, 这是和文献[3]一致的. 对于 ϵ'_e , 在高于 700 Hz 的频率, 我们观察到其跃变不是单调的, 还伴随出现一个尖锐的小峰. 此峰在升降温过程中均能观察到, (升降温由于热滞, 出现峰的温度差 7°C.) 在低于 400 Hz 的频率, 没有观察到这种小峰. 在相变点附近, 我们所用的变温速率约为 0.3°C/min. 在变温速率较快时就观察不到这锐峰. 文献[3]所以未观察到这个锐峰可能就是因为温度变化速率太快的缘故. 对于 ϵ'_e 和低频 ϵ'_a 则未观察到这种锐峰, 可能是因为 ϵ'_e 和低频 ϵ'_a 在突变温度附近的跃变量很大, 所以一个小峰很易被很陡的变化所掩盖, 不容易测出来.

六、讨 论

1. KLiSO₄ 的弛豫规律和 α -LiIO₃ 相同, KLiSO₄ 的导电机制也和 α -LiIO₃ 一样: 有两种载流子. 分别为间隙 Li 离子和 Li 空位. 因此存在这样一个问题: (1) 式的弛豫规律是否是这一种离子导体所特有的? 为此我们取一块 NaCl 样品 (厚 1.05 mm, 电极面积 0.85 cm²) 研究其弛豫规律. NaCl 中的载流子是肖脱基缺陷, 低温时 Na 空位参与导电, 高温时 Cl 空位也参与导电. 在 432°C, 加直流电压 1.5 V, 放电时, 电流突然下降约两个数量级, 然后仍按 (1) 式的方式衰减, 但非常缓慢, 即弛豫参数 α_i 和 α' 均非常小, $\alpha_i = 0.09$, $\alpha' = 0.03$. 因此公式 (1) 的弛豫规律在离子导体中似乎具有相当大的普遍性.

2. KLiSO₄ 的电性质和 α -LiIO₃ 一样, 受环境气氛的影响. 而影响最大的因素是大气的湿度. 对 α -LiIO₃ 单晶, 我们对湿度对电流和介电常数的影响作了定量的研究, 在 15°C, 相对湿度分别为 47%, 67%, 和 87% 时, c 向加直流电压 1.5 V, 流过晶体的电流分别为 4.8×10^{-8} A, 6.7×10^{-8} A 和 1.15×10^{-7} A. 湿度对介电性质的影响已列于文献[12]中. 而对 KLiSO₄, 由于室温下电导率太小, 测量困难, 而高温时又不易控制湿度, 没有作定量研究.

3. 测量本底电流, 电导率和较高频率的 α 向表观介电常数随温度的变化, 当变温速率足够慢时, 在相变温度附近除发生跃变外都出现一个锐峰. 当变温速率增加时, 峰显著变小 (对于本底电流), 甚至观察不到 (对于电导率和 c 向表观介电常数). 而且出现峰的温度略有不同, 从 437°C 至 442°C. 这些表明此相变有一温度范围, 而且相变可能具有弛豫过程.

参 考 文 献

- [1] W. Nowachi, *Naturwiss.*, **30** (1942), 471.
- [2] A. J. Bradley, *Phil. Mag.*, **49** (1952), 1225.
- [3] R. Ando, *J. Phys. Soc. Japan*, **17** (1962), 937.
- [4] M. Delfino, G. M. Lolacono, W. A. Smith, A. Shaulov, Y. H. Tsuo and M. I. Bell, *J. Solid State*

Chem., **31** (1980), 131.

- [5] Г. И. Сканава, *Физика диэлектриков*, (1949); 中译本: Г. И. 斯卡那维, 电介质物理学.
- [6] 朱镛、张道范、成希敏, 物理学报, **26**(1977), 115.
- [7] 朱镛、张道范, 物理学报, **29**(1980), 454.
- [8] 朱镛、张道范、许政一, 科学通报, **26**(1981), 783; 外文版: *Kexue Tongbao*, **26** (1981), 1075.
- [9] 李铁城、许政一, 物理学报, **26**(1977), 500.
- [10] 李铁城、于泳, 中国科学, (2)(1978), 150; 外文版: *Scientia Sinica*, **22**(1977), 742.
- [11] 张安东、赵世富、谢安云、许政一, 物理学报, **29**(1980), 1158; 本文英译见 *Chinese Physics*, **1** (1981), 923.
- [12] 许政一、朱镛、张道范、李晨曦, 物理学报, **30**(1981), 1576.

THE ELECTRICAL PROPERTIES OF KLiSO_4 SINGLE CRYSTALS

ZHU YONG ZHANG DAO-FAN XU ZHENG-YI

(Institute of Physics, Academia Sinica)

ABSTRACT

In this paper, we have verified that the KLiSO_4 single crystal is a Li ionic conductor. It was determined that carriers in KLiSO_4 single crystal are interstitial Li ions and Li vacancies by measuring the voltage distribution in the specimen. After turning off the applied dc voltage, the decrease of current follows a negative power law of time in a certain time domain. Correspondingly, the dielectric dispersion which has a negative power relationship with frequency has also been found in a certain frequency domain. The background current, the dc electric conductivity and the apparent dielectric constant of KLiSO_4 single crystal exhibit sharp peaks besides jump nearby the transition temperature. These peaks were observed only when the rate of temperature change is low, thus it is shown that the phase transition includes a relaxation process.