

快离子导体的低频交流特性分析

丁 屹 俞文海

(中国科学技术大学物理系)

1987 年 7 月 13 日收到

快离子导体在低频 ($f < 10^9 \text{Hz}$) 下具有非 Debye 型的介电行为。本文考虑到快离子导体的特点,依据 Ngai 的红外发散理论,从快离子导体的传输特点出发,解释了这种非 Debye 型介电行为的起因。在较高频率时,理论正确预言了材料的导纳图为一斜率小于 1 的直线。在较低频率时,理论与实验的偏差起因于没有考虑材料的界面效应。

一、引 言

快离子导体是固体物理领域中一大类很重要的研究课题。低频测量 ($f < 10^9 \text{Hz}$) 是研究快离子导体的一个重要工具。研究快离子导体的电导率、电容与外加电场频率的依赖关系对于理解材料中的离子传输及材料结构等特点具有一定意义。关于晶态和非晶态快离子导体的依赖交流特性的报道已有很多, Jonscher^[1] 在总结了一些晶态材料的实验结果的基础上,提出了晶态快离子导体复导纳的经验公式,认为晶态快离子导体具有非 Debye 型的介电行为。这表现为材料的电导率在较高频率时随频率增大而增大,且对数导纳图基本上为一直线(阻抗图为一圆心偏离实轴的圆弧)。同样,一些报道^[2-5]表明,非晶态快离子导体的电导率、电容具有类似于晶态材料的性质,也具有非 Debye 型介电行为。至于为什么晶态和非晶态快离子导体具有类似的非 Debye 型介电行为,以及这种非 Debye 介电行为的物理起因是什么,迄今为止的解释很少,也较模糊。

我们认为快离子导体的这种非 Debye 介电行为起因于材料中离子与离子及离子与非晶网络或刚性亚晶格的复杂相互作用,这种复杂相互作用导致离子的运动是相互关联的,离子运动是有“记忆”的,为非 Markov 过程,跃迁速率为时间的函数,从而材料的介电响应函数由指数形式修改为非指数形式。从这一思想出发,依据 Ngai 的红外发散响应理论^[6],我们推导出了 Jonscher^[1] 给出的材料的复导纳经验公式,并对一些材料作出了导纳图或阻抗图,与实验进行了比较。

二、离子导体的低频交流特性

无论是晶态快离子导体还是非晶态快离子导体,由于快离子的无规分布,材料内存在大量的无序情况,离子之间及离子和非晶网络或刚性亚晶格间存在动力学关联;在外电场作用下,材料中的离子进行扩散迁移,对晶态材料和非晶态材料两种情况,这都会导致物

质内部大量的关联态激发或退激,这种关联态的激发与退激以红外发散的形式来修改离子的扩散迁移过程,从而使得快离子的迁移成为与时间有关的非 Markov 过程,离子的跃迁几率分布函数为非指数形式,而不再是 Markov 过程的指数形式分布,依据 Ngai 的红外发散响应理论^[6],离子的跃迁几率分布函数可写为

$$\phi(t) = [\tau_0 e^{n\gamma} (E_c t)^n]^{-1} \exp\{-[\tau_0 E_c e^{n\gamma} (1-n)]^{-1} (E_c t)^{1-n}\}. \quad (1)$$

式中各符号的意义同文献 [7], n 为红外发散指数 ($0 < n < 1$), τ_0 为 Debye 弛豫时间, E_c 为具有红外发散性质的低能激发上截止能量, γ 为 Euler 常数;在本文中出现的其它符号的意义也同文献 [7]. (1) 式中红外发散指数 n 表示关联效应的强弱, $n = 0$ 时对应关联可以忽略,此时离子的运动为 Markov 过程.

我们以前的工作^[7]探讨了非晶态快离子导体电导率的低频弛豫特性,这同样适用于晶态快离子导体. 材料的电导及电容可分别写为

$$\begin{aligned} G_p &= \frac{S}{L} \sigma \\ &= \frac{S}{L} \cdot 2m(Ze)^2 a_0 b_0 \frac{\omega}{c} \frac{b}{(1-a)^2 + b^2} \\ &= A\omega \cdot \frac{b}{(1-a)^2 + b^2}, \end{aligned} \quad (2)$$

$$C_p = A\omega \cdot \frac{a - a^2 - b^2}{(1-a)^2 + b^2}, \quad (3)$$

式中 S 与 L 分别为样品的横截面积与厚度.

定义材料的复导纳为

$$Y = Y' - iY'', \quad (4)$$

考虑到材料中对复导纳的其它可能贡献,复导纳可写为

$$Y = G_0 + G_p - i\omega(C_p + C_0) \quad (5)$$

式中 C_0 为几何电容, G_0 为与频率无关的纯导纳.

当满足 $\omega\tau \gg 1$, 即频率较大时,有^[7]

$$Y' = G_0 + (1-n)A \cos[(1-n)\pi/2] \Gamma(1-n) \omega^n \tau_p^{n-1}, \quad (6)$$

$$Y'' = \omega C_0 + (1-n)A \sin[(1-n)\pi/2] \Gamma(1-n) \omega^n \tau_p^{n-1}. \quad (7)$$

这与 Jonscher^[1]提出的经验公式相符,说明 Jonscher 的经验公式只适用于较高频和低温情况.

介电常数 ϵ 的复部 ϵ'' 满足^[8]

$$\epsilon'' = \sigma/\omega\epsilon_0, \quad (8)$$

由 (8) 式和文献 [7], 可知在较高频时, $\epsilon'' \propto \omega^{n-1}$, 而在较低频时, $\epsilon'' \propto \omega^{-1}$; 由 Kramers-Kronig 关系式易知,介电常数的实部 ϵ' 有与 ϵ'' 相类似的频率依赖关系.

快离子导体具有与一般介电材料不同的介电性质,图 1^[1]给出了这两类材料的介电常数的实部对数和虚部对数分别与频率的关系曲线. 对快离子导体,如本文所证明的那样,在较低频时,介电常数实部和虚部均正比于频率倒数. 而对一般介电材料,在较低频时, ϵ' 趋于常数, ϵ'' 在达到峰值后开始随频率减小而减小.

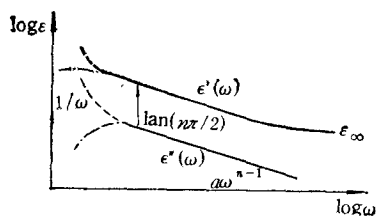


图 1 介电常数的实部对数和虚部对数分别对频率的依赖关系曲线
--- 为一般介电材料；- · - 为快离子导体

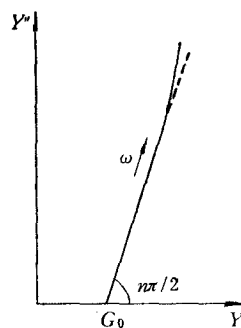
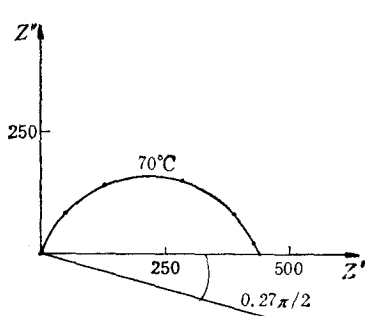


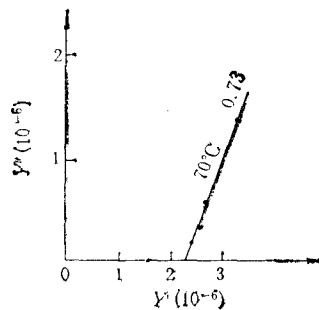
图 2 较高频、低温下快离子导体的导纳图

图 2 为依据 (5) — (7) 三式作出的导纳图, 当频率充分大时, 曲线偏离直线是因为 C_0 随频率增大而越来越重要。

图 3 (a) 和 (b) 分别为依据 (5) — (7) 三式给出的晶态 β -PbF₂ 材料在 70°C 时, 较高频率下的阻抗图和导纳图, 实验数据取自文献 [9]。



(a) 阻抗图



(b) 导纳图

图 3

图 4 给出依据 (5) — (7) 三式作出的非晶态快离子导体 $Ag_6I_4WO_4$ 在 103K 时较高频率下的阻抗图, 实验数据取自文献 [2]

由图 3 和 4 可见对晶态与非晶态离子导体, 其阻抗图皆为一圆心偏离实轴的圆弧弦

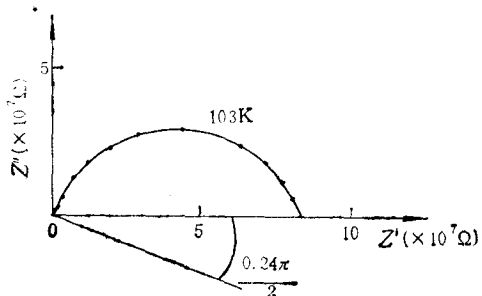


图 4

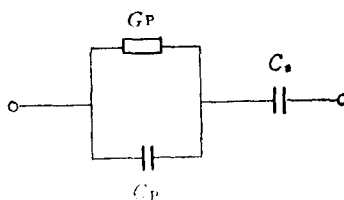


图 5 带有阻塞电极的快离子导体的等效电路

与实轴有一夹角 $(1 - n)/2\pi$, 当离子之间的动力学关联可以忽略, 快离子的迁移成为 Markov 过程时, 红外发散指数 n 为零, 离子导体的阻抗图成为理想的圆心在实轴上的半圆。

需要指出的是, 一般带有阻塞电极的快离子导体材料具有如图 5 所示的等效电路, 其中 C_s 为电极与样品界面双电层电容, G_p , C_p 分别为样品的体电导和体电容。本文只考虑了材料的体性质与频率的关系, 未考虑电极与样品界面双电层电容 C_s 与频率的关系, 这样在较低频时, 理论预言与实验就出现了偏差^[7]。

三、结 语

本文依据非 Markov 方程和 Ngai 的红外发散理论推导出了 Jonscher^[1] 给出的晶态快离子导体导纳、电容的经验公式, 并指出非晶态快离子导体也遵从类似的规律。理论与实验在较高频、低温下较好符合; 但在较低频时, 理论与实验存在一定偏差, 这主要是因为本文未能考虑电极与材料界面双电层电容的动态特性的缘故, 这一问题将另文讨论。

- [1] A. K. Jonscher, *J. Mat. Sci.*, **13**(1978), 553.
- [2] A. Magistris and G. Chiodelli, *Electrochim. Acta*, **26**(1981), 1241.
- [3] D. P. Almond, G. K. Duncan and A. R. West, *Solid State Ionics*, **8**(1983), 159.
- [4] C. A. Angell, *Solid State Ionics*, **18 & 19** (1986), 72.
- [5] B. V. R. Chowdari and R. Gopalakrishnan, *Solid State Ionics*, **18 & 19** (1986), 483.
- [6] K. L. Ngai, *Comm. Solid State Phys.*, **9**(4) (1979), 127; *ibid.*, **9**(5) (1980), 141.
- [7] 丁 屹、吴昆裕、俞文海, *物理学报*, **36**(1987), 1087.
- [8] J. H. Ambrus, C. T. Monihan and P. B. Macedo, *J. Phys. Chem.*, **76**(1972), 3287.
- [9] A. K. Jonscher and J. M. Reau, *J. Mat. Sci.*, **13**(1978), 563.

ALTERNATING CURRENT PROPERTIES ANALYSIS OF SUPERIONIC CONDUCTORS

DING YI YU WEN-HAI

(Department of Physics, University of Science and Technology of China, Hefei)

ABSTRACT

Superionic conductors exhibit non-Debye behavior of solid dielectrics at low frequencies ($f < 10^9$ Hz). Based on the characteristic of superionic conductors and a physical picture of Ngai's infrared divergent theory, we consider the fast ion transport as a non-Markovian process and analyze the alternating current properties of superionic conductors. The theory predicts that the admittance diagram is a line the curvature of which is less than one at higher frequencies. The discrepancy between theory and experiments at lower frequencies is due to interfacial effects.