

一种测定某些离子导体的导电基本参数的新方法*

许政一 凌亚文¹⁾ 杨华光

中国科学院物理研究所, 北京, 100080

1989年12月9日收到

利用低频交变电场在某些离子导体中能引起偏振态改变的光衍射特性, 发展了一种测量这些离子导体的导电基本参数的新方法, 并且用它测定了 α -LiIO₃ 单晶的基本离子导电参数. 测得其载流子的迁移率激活能 $E_\mu = 0.36\text{eV}$; 夫仑克耳缺陷的形成能为 $E_M = 0.59\text{eV}$; 300K 时正、负载流子的数密度均为 $1.6 \times 10^{17}\text{cm}^{-3}$, 相对浓度均为 1.07×10^{-3} ; 当所加电场反平行于晶体的自发极化强度时 (将所加电压记为 V_+), 有效迁移率为 $\mu_{\text{eff}}^+ = 3.9 \times 10^{-8}\text{cm}^2\text{s}^{-1}\text{V}^{-1}$; 当两者平时 (相应的电压记为 V_-) 有效迁移率为 $\mu_{\text{eff}}^- = 3.4 \times 10^{-9}\text{cm}^2\text{s}^{-1}\text{V}^{-1}$; 在交变电场与 V_+ 对应的半周期内, 离子至少需要跳跃 7 步才能在晶体中形成光栅, 发生光衍射; 而在另半个周期内, 离子至少需要跳跃 32 步才能引起衍射光强的波动部分.

PACC: 6630H; 6630L; 6178B; 0630

一、引 言

杨华光等人^[1,2]发现, 某些离子导体在加静电场后, 当光通过样品时, 能发生偏振态改变的光衍射. 杨华光、许政一等人^[1-3]详细研究了这种光衍射的特性. 其后又发现低频交变电场也能引起这种光衍射^[6,7]. 顾世杰和李荫远^[7-10]给出了这种光衍射现象的唯象理论, 解释了实验结果. 他们的理论出发点是, 假设在直流电场作用下, 离子晶体中存在着电荷密度的周期性空间涨落 $\delta\rho(\mathbf{r})$, 从而在晶体中引起电场的周期性空间涨落 $\delta E(\mathbf{r})$, 通过线性电光效应, 引起介电张量因而折射率的周期性空间涨落, 形成空间光栅, 产生上述光衍射.

许政一^[11]根据这些离子导体在交变电场作用下的光衍射对电场频率的依赖特性, 提出了一种简便的测量这类离子导体基本导电参数的新方法. 本文中用实验证实了这种设想, 并测得了 α -LiIO₃ 单晶的离子导电基本参数.

二、新测量方法

对 α -LiIO₃ 单晶加低频交变电场时, 其衍射光强为波动部分 $\tilde{I}$ 和非波动部分 I 之和,

* 国家自然科学基金资助的课题.

1) 现在西安电子科技大学物理实验室工作. 本文是她在中国科学院物理研究所进修时完成的.

$\tilde{I}$ 和 I 分别趋向其稳定值 $\tilde{I}_0$ 和 I_0 均有一弛豫过程, 后者的弛豫时间比前者大得多, 随着频率的增加, $\tilde{I}_0$ 和 I_0 均单调下降, 当达到频率 ν_1 时, $\tilde{I}_0$ 为零, 这时只出现非波动部分 I (见图 1). 当频率增加到 ν_2 时, I_0 也减为零, 交变电场不再引起光衍射^[6].

α -LiIO₃ 单晶为一维离子导体, 导电方向为 c 轴方向^[12], 当切一样品, 使其电极面法向与 c 轴斜交, 则加电场后, 样品中可分成既有电场又有离子电流的区域和电场与前者同数量级但无离子电流的区域. 实验证实光衍射只发生在前一区域^[5]. 这表明, 虽然产生顾世杰和李荫远假设的周期性电荷密度空间涨落的机制目前尚不清楚, 但是这种空间涨落为离子输运所引起则是必然无疑的.

α -LiIO₃ 单晶又是电极性晶体^[13], 因此其加静电场的方式有两种: 一种是晶体正极性端 (IO₃ 的 I 所在的一端) 加高电位, 即静电场方向和晶体自发极化方向相反, 以 V_+ 表示这种方式所加的电压; 另一种是晶体正极性端加低电位, 以 V_- 表示这种方式所加的电压. 实验表明, 加同样数值的 V_+ 和 V_- , 对应前者的电导率 σ^+ 比对应后者的电导率 σ^- 大数倍至一个数量级^[12].

已经证实, α -LiIO₃ 单晶中间隙 Li 离子和 Li 空位两种载流子均参与导电^[14]. 因此对于加电压 V_+ , Debye-Hückel 方程为

$$\mathbf{J}^+ = e\mu_p^+ p(z)\mathbf{E} + e\mu_n^+ n(z)\mathbf{E} + eD_p^+ \nabla n(z)\mathbf{E} - eD_n^+ \nabla p(z)\mathbf{E}, \quad (1)$$

式中 $\mathbf{J}^+$ 为电流密度, $\mu_p^+ = \mu_{p0}^+ e^{-E_\mu/kT}$ 为正载流子的迁移率, $\mu_n^+ = \mu_{n0}^+ e^{-E_\mu/kT}$ 为负载流子的迁移率, $D_p^+ = D_{p0}^+ e^{-E_\mu/kT}$ 为正载流子的扩散系数, $D_n^+ = D_{n0}^+ e^{-E_\mu/kT}$ 为负载流子的扩散系数, $p(z) = p_0(z) e^{-EM/2kT}$ 为正载流子的数密度, $n(z) = n_0(z) e^{-EM/2kT}$ 为负载流子的数密度, e 为电子电荷, E 为电场强度, E_μ 为迁移率激活能, E_M 为夫伦克耳点缺陷形成能, T 为温度. 所有符号的上标“+”表示对应于加电压方式为 V_+ 时的量. 因此电导率

$$\begin{aligned} \sigma^+ &= e[\mu_{p0}^+ p_0(z) + \mu_{n0}^+ n_0(z) + D_{p0}^+ \nabla n_0(z) - D_{n0}^+ \nabla p_0(z)] e^{-(\frac{E_M}{2} + E_\mu)/kT} \\ &= 2e\bar{n}\mu_{eff}^+, \end{aligned} \quad (2)$$

式中

$$\bar{n} = N_0 e^{-E_M/2kT} \quad (3)$$

为正、负载流子的平均数密度, N_0 为每单位体积中的 Li 离子数,

$$\mu_{eff}^+ = (\mu_{eff}^+)_0 e^{-E_\mu/kT} \quad (4)$$

为与 V_+ 对应的有效迁移率, 类似地加电压 V_- 时, 有

$$\sigma^- = 2e\bar{n}\mu_{eff}^-, \quad (5)$$

式中

$$\mu_{eff}^- = (\mu_{eff}^-)_0 e^{-E_\mu/kT} \quad (6)$$

为与 V_- 对应的有效迁移率, 因为 $\sigma^+ > \sigma^-$, 所以 $\mu_{eff}^+ > \mu_{eff}^-$, $(\mu_{eff}^+)_0 > (\mu_{eff}^-)_0$.

当所加交变电场频率 $\nu < \nu_1$ 时, 不论是在对应 V_+ 的半周期 (称为正半周期) 内还是在对应 V_- 的半周期 (称为负半周期) 内, 离子都能迁移足够远的距离以造成电荷密度的周期涨落, 引起光衍射. 当 ν 增至 ν_1 时, 离子在负半周期内只能跳跃 m_- 次, 不足以引起电荷密度的空间涨落, 因而不发生光衍射, 因 Li 离子每跳跃一次移动了 $c/2$ 距离, c 为 c

方向的晶格参数,所以

$$\frac{1}{2\nu_1} \mu_{\text{eff}}^- E = m_- \frac{c}{2}, \quad (7)$$

m_- 为形成电荷密度的空间涨落要求离子最低的跳跃次数。从物理上看, m_- 应不是温度的敏感函数。因此 ν_1 应该与 μ_{eff}^- 一样,有着指数型的温度依赖关系,

$$\nu_1 = \nu_{10} e^{-E_\mu/kT}. \quad (8)$$

所以测量不同温度时的 ν_1 即可得到迁移率激活能 E_μ 。

由于 $\mu_{\text{eff}}^+ > \mu_{\text{eff}}^-$, 离子在正半周期跳跃的次数大于负半周期跳跃的次数,所以在正半周期有一个离子迁移的积累过程。当 $\nu_1 < \nu < \nu_2$ 时,负半周期虽不能引起光衍射,但正半周期积累的结果仍能引起电荷密度的周期性空间涨落,产生类似静电场造成的光衍射。当 $\nu = \nu_2$ 时,离子在正半周期内只能跳跃 m_+ 次,也不足以引起电荷密度的周期性空间涨落。所以有

$$\frac{1}{2\nu_2} \mu_{\text{eff}}^+ E = m_+ \frac{c}{2}, \quad (9)$$

$$\nu_2 = \nu_{20} e^{-E_\mu/kT}. \quad (10)$$

测量不同温度下的 ν_2 也能定出 E_μ 。

电导率 $\sigma^\pm$ 与温度有如下关系:

$$\sigma^\pm = \sigma_0^\pm e^{-E_\sigma/kT}. \quad (11)$$

测出电导率激活能 E_σ , 即可得到 $\alpha\text{-LiIO}_3$ 单晶中点缺陷的形成能

$$E_M = 2(E_\sigma - E_\mu). \quad (12)$$

三、实验结果

实验用 0.5mW 稳频激光器作光源。c 切样品置于一控温精度约 0.1K 的恒温器中,所加交变电压为方形波,电压的峰-峰值为 150V。电极面积为 $1.75 \times 0.74\text{cm}^2$, 样品 c 方向厚 0.5cm。由于偏振态改变的光衍射具有结构敏感性,所以光衍射测量是对样品的固定位置进行的。图 1 为在温度 301K 改变交变电压频率时衍射光强的变化情况,从图 1

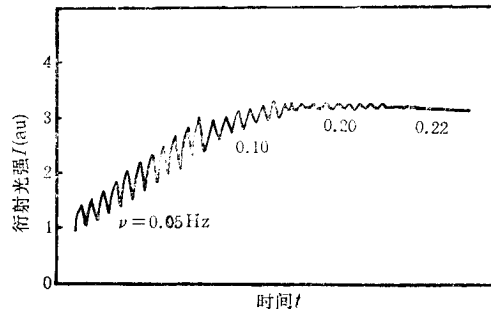


图 1 不同频率的方波交变电压引起 $\alpha\text{-LiIO}_3$ 单晶中偏振态改变的光衍射情况 为使衍射光强的波动部分观察清楚起见,对不同交变电压频率,横坐标用了不同的时间尺度,每个峰对应于交变电压的一个周期。测量温度为 301K,由图 1 定得 $\nu_1 = 0.22\text{Hz}$

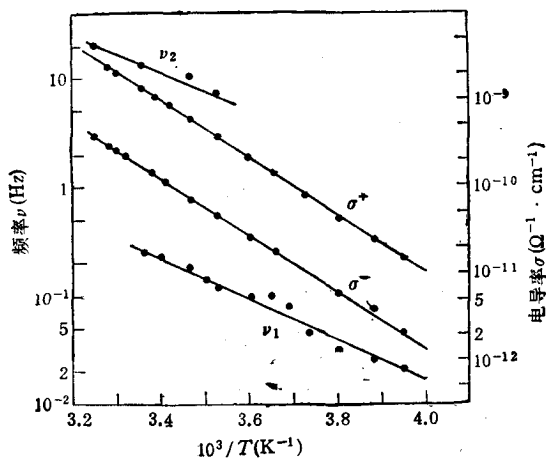


图2 α -LiIO₃ 单晶的 ν_1 , ν_2 , σ^+ 和 σ^- 随温度变化情况

中可定得 ν_1 为 0.22Hz. 图1中横坐标为时间, 为使 I 振荡的情况清楚起见, 在加不同频率的交变电压时, 用了不同的时间尺度作横坐标. 由于衍射光强的非波动部分弛豫时间较长, 所以在测量 ν_2 时, 每次改变交变电压频率, 要先去掉原来的交变电压, 60min 后再加另一个频率的交变电压, 记录光强 10min, 看其有否上升以判定是否达到 ν_2 .

直流表观电导率 $\sigma^\pm$ 的测量为逐点恒温测量, 所加电压为 1.52V.

图2为 ν_1 , ν_2 , σ^+ 和 σ^- 随温度变化情况. 由电导率随温度的变化实验结果定得 $E_\sigma = 0.655\text{eV}$, $\sigma_0^+ = 1.98 \times 10^2 \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$, $\sigma_0^- = 1.72 \times 10 \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$. 由 ν_1 随温度变化实验结果定得 $E_\mu = 0.360\text{eV}$, $\nu_{10} = 3.06 \times 10^5 \text{s}^{-1}$. 由 ν_2 随温度变化实验结果定得 $E_\mu = 0.358\text{eV}$, $\nu_{20} = 1.57 \times 10^7 \text{s}^{-1}$. 两者定出的 E_μ 非常接近, 取平均值 $E_\mu = 0.359\text{eV}$.

由(12)式和上述结果算得 $E_M = 0.592\text{eV}$, α -LiIO₃ 的分子量为 181.8, 密度为 4.5gcm^{-3} , 由此得到 $N_0 = 1.49 \times 10^{22} \text{cm}^{-3}$. 再由(2)–(6)和(11)诸式算得 $(\mu_{\text{eff}}^+) = 4.16 \times 10^{-2} \text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{V}^{-1}$, $(\mu_{\text{eff}}^-) = 3.66 \times 10^{-3} \text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{V}^{-1}$. 根据上述结果可以算得 300 K 时, $\bar{n}(300\text{K}) = 1.6 \times 10^{17} \text{cm}^{-3}$. 相对浓度 $\bar{n}(300\text{K})/N_0 = 1.06 \times 10^{-5}$, $\mu_{\text{eff}}^+(300\text{K}) = 3.9 \times 10^{-8} \text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{V}^{-1}$, $\mu_{\text{eff}}^-(300\text{K}) = 3.4 \times 10^{-9} \text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{V}^{-1}$. 并且可以定出 $m_- = 32$, $m_+ = 7.2$.

四、讨 论

与已知的其它离子导体的导电基本参数^[15,16]相比, α -LiIO₃ 的测量结果是合理的, 显示了我们这种新测量方法是成功的. 测得的参数表明, α -LiIO₃ 为一种载流子浓度很高而迁移率很低的离子导体. 迁移率小与 α -LiIO₃ 单晶中由静电场引起的各种现象均有很长的弛豫过程是相符的, 而高载流子浓度为以载流子的非均匀分布和缺陷的空间电荷缀饰来解释 α -LiIO₃ 中静电场引起的中子衍射增强, 光衍射和缺陷象的变化^[11] 提供了实验依据. 因为高浓度载流子的非均匀空间分布能造成较大的晶格畸变和折射率空间涨落.

我们测量的是有限样品,样品的边界电荷层对电导有重大影响。 $\mu_{\text{eff}}^{\pm}$ 就是考虑了边界层的影响、离子的迁移和扩散后得出的平均有效迁移率。它虽不同于离子的微观迁移率,但却反映了具体实验条件下离子迁移的实际情况。

在测量 ν_1 和 ν_2 时误差较大。但与传统的测量离子导电参数的方法^[11,17]相比,我们的测量方法的误差还是较小的,测量方法简便和更直接则是本方法的优点,此法缺点是只适用于低频交变电场能在其中引起光衍射的晶体。 目前已知磷酸钛氧钾也具有此种性质,它的离子导电参数可用本方法测定。

- [1] 杨华光,物理学报,29(1980),1039.
- [2] Hua-guang Yang, Shi-jie Gu, Zheng-yi Xu, Yong Zhu, Yin-yuan Li, *Phys. Rev.*, **B37**(1988),1161.
- [3] 杨华光、李晨曦、许政一,物理学报 **30**(1981),928.
- [4] Yang Hua-guang, Xu Zheng-yi, Li Chen-xi, Zhang An-dong, Xu Gang, Li Yin-yuan, *Acta Cryst.*, **A37** (1981), suppl c-148.
- [5] 许政一、张安东、徐刚、杨华光、李荫远,物理学报,31(1982),615.
- [6] 许政一、杨华光、李荫远,中国科学A辑,(12)(1982),1102; *Scientia Sinica (Ser. A)*, **26** (1983), 637.
- [7] 顾世杰、李荫远,物理学报,32(1983),888; *Chinese Physics*, **4**(1984), 260.
- [8] 顾世杰、李荫远,物理学报,32(1983),900; *Chinese Physics*, **4** (1984), 273.
- [9] Gu Shijie, Li Yinyuan, *Scientia Sinica (Ser. A)*, **27** (1984), 163.
- [10] Gu Shijie, Li Yinyuan, *Ferroelectrics Lett.*, **44** (1983), 361.
- [11] 许政一,物理学进展,9(1989),17.
- [12] 朱镛、张道范、成希敏,物理学报,26(1977),115.
- [13] Yang Hua-guang, Zhang Dao-fan, Chen Wan-chun, Li Yin-yuan, *J. Appl. Cryst.*, **22** (1989), 144.
- [14] 张安东、赵世富、谢安云、许政一,物理学报,29(1980),1158; *Chinese Physics*, **1**(1981), 923.
- [15] R. D. Armstrong, R. S. Bulmer, T. Dickinson, in *Fast Ion Transport in Solids*, ed. by W. Van Gool, Amsterdam, North-Holland Pub. Co., (1973), p. 269.
- [16] A. D. Franklin, in *Point Defect in Solids*, Vol.1, ed. by J. H. Crawford, Jr., L. M. Slifkin, Plenum Press, New York-London, (1972), p. 1.
- [17] N. F. Mott, R. W. Gurney, *Electronic Process in Ionic Crystals*, 2nd ed. Oxford University Press, Oxford, (1953).

A NEW METHOD APPLIED TO SOME IONIC CONDUCTORS FOR MEASURING PARAMETERS OF IONIC CONDUCTION

XU ZHENG-YI LING YA-WEN YANG HUA-GUANG

Institute of Physics, Academia Sinica, Beijing, 100080

(Received 9 December 1989)

ABSTRACT

In this paper, a new method applied to some ionic conductors for measuring fundamental parameters of ionic conduction was developed based on the phenomena of light diffraction produced by a laser beam through these ionic conductors under a low frequency AC field.

The ionic conduction parameters of α -LiIO₃ single crystal was measured by this method. The results are as follows. The activation energy of mobility $E_{\mu}=0.36$ eV. The formation energy of Frenkel defect $E_M=0.59$ eV. At 300K, both the number densities of positive and negative carriers are $1.6 \times 10^{17} \text{cm}^{-3}$; their relative concentrations are 1.07×10^{-5} ; the effective mobility $\mu_{\text{eff}}^+=3.9 \times 10^{-3} \text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{V}^{-1}$ as the DC field applied to the crystal is antiparallel to its spontaneous polarization (we denote the voltage as V_+) the effective mobility $\mu_{\text{eff}}^-=3.4 \times 10^{-3} \text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{V}^{-1}$ as they are parallel (we denote the voltage as V_-). Under the action of an AC field, in the half period that is corresponding to V_+ , it at least need that the ion hops 7 steps to form a space grating, and in another half period ion at least hops 32 steps to cause an oscillating component in the diffraction light intensity.

PACC: 6630H; 6630L; 6170B; 0630