

高绝缘体中的极化子*

李景德 陆夏莲 雷德铭

中山大学物理系, 广州 510275

1991 年 12 月 11 日收到

应用特殊的锁相放大器, 在 -20°C 至 180°C 范围内测量了三种高绝缘体的表面和体电导。观察到传导极化子的跳跃导电和能带导电; LiNbO_3 中两种导电态的转变温度为 38°C 。传导极化子可以被陷阱俘获而成为束缚极化子。后者不是载流子, 但在外电场作用下能产生位移运动而提供超低频电极化效应。 LiNbO_3 和 LiTaO_3 的表面存在大量铁电屏蔽电荷, 但它们的表面传导电流却不比玻璃的大, 而是提供了特别大的位移电流。 显得这些屏蔽电荷是处于束缚极化子态。在 45 , 75 和 130°C 附近, 观察到 LiNbO_3 中的位移电流出现异常的现象。

PACC: 7780; 7220; 7138

一、传导极化子与束缚极化子

按照能带理论给出的图象, 半导体中的载流子是导带底部的电子和价带顶部的空穴, 参见图 1(a)。当晶体的电阻率足够高, 导带中的传导电子足够少时, 这些电子的电场可以使其周围的晶格极化。晶格极化产生的位阱反过来又使电子的能量降低而成为极化子, 极化子的运动实质上是电子带着它周围的晶格极化畸变一起运动。当温度不太高时, 在导带底部以下附近形成一个狭的极化子能带, 参见图 1(b)。处于能带状态的极化子在外电场中的运动受声子的散射而产生电阻; 当温度升高时电阻增大。极化子可以描述为电子与纵光支声子耦合的结果。当温度足够高时耦合加强, 最终使极化子局域化, 极化子能带变为一些局域能级, 参见图 1(c)。局域极化子可借助于热运动的激发越过某个位垒 W_1 以跳跃方式导电。这时, 电阻随温度升高而减小。能带极化子和局域极化子都是载流子, 在其转变温度 T_1 上将出现电导率极小^[1], 这是极化子导电的重要特征。在跳跃导电中, 电导率比例于 $\exp(-W_1/kT)$ 。

极化子能级和导带底部的距离约为 $\hbar\omega_1$ 的数量级; ω_1 为纵光支声子频率。位垒高度 W_1 应比这个距离更小。但在许多绝缘体中, 实验给出的极化子跳跃导电率比例于 $\exp(-W/kT)$; 其中 W 比 $\hbar\omega_1$ 大一个数量级。因此近年来一些作者认为传导极化子可以被固体中的陷阱能级俘获而成为束缚极化子。后者须被热起伏能量 W_2 激活后才能成为传导极化子^[2]。因此, 由图 1(d) 得到

$$W = W_1 + W_2, \quad (1)$$

* 高等学校博士学科点专项科研基金资助的课题。

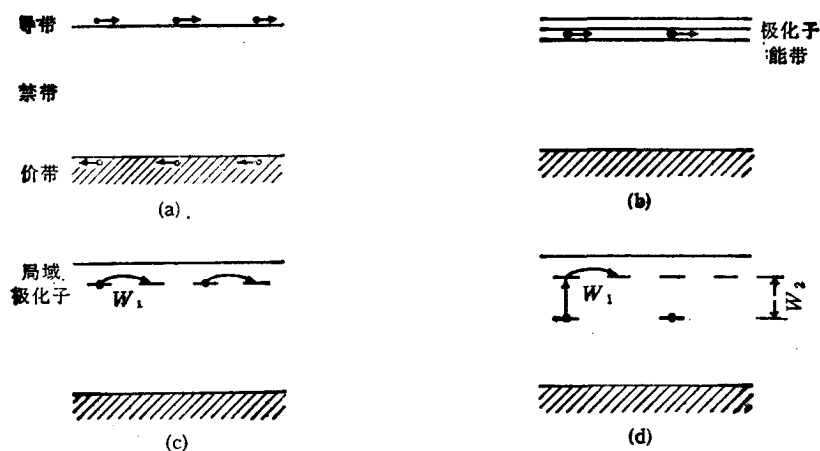


图1 极化子的能态

W_2 可以比 W_1 大很多。非晶体中存在大量图 1(d) 类型的极化子束缚能级。单晶中的缺陷, 界面和表面也可以形成这种束缚能级。束缚极化子不是载流子, 它可能是固体中空间电荷的一种特殊存在形式。极化子是荷电的, 但含有极化子的固体宏观地为电中性; 极化子所在位置附近晶格出现极化, 但样品整体地总电偶极矩为零。上述讨论同样地适用于图 1(a) 中的空穴, 从而形成荷正电的传导极化子和束缚极化子。

作者所在实验室于 1987 年提出了一种实验方法, 用来观测高绝缘铁电单晶各种方向切片体内和表面的极化子导电性质。方法经过多次的重大改进^[3], 观察到了束缚极化子在外电场作用下位移效应提供的电极化现象。下面介绍有关方法和结果。

二、实验方法

图 2 给出测量中所用圆片样品两面上电极的布置以及测量体电流 I_b 和表面电流 I_s 的电路。外加电压 U 是一个周期 $T_0 = 13$ s 的方波, 参见图 3(a)。 I_b 和 I_s 的测量仪器是一个特制的锁相放大器, 其输入电阻可高达 $10^9 \Omega$, 电流灵敏度为 10^{-15} A, 精确度不劣于 $\pm 2\%$ 。当用标准纯电阻校正仪器时放大器给出的讯号电流波形如图 3(b) 所示, 其中为了消除样品作为一个电容的充放电效应的干扰, 在外加电压反号前后 0.5 s 内锁相放

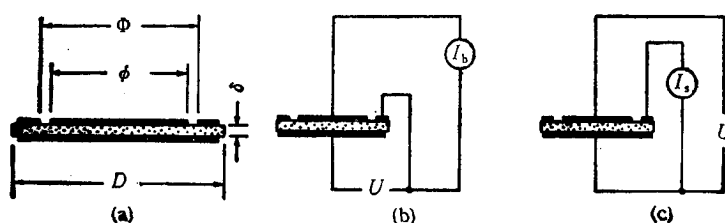


图2 测量电路

大器的输入端被快速开关短路。在此短路期间没有电流讯号。当用片状样品测量时,输入到放大器的电流讯号如图 3(c) 所示,具有指数衰减形式。早期,截取衰减讯号尾部 $t_3 \leq t < T_0/2$ 作峰峰值相敏检波给出电流 I 的读数。样品电阻等于 U/I 。用这种方法曾经成功地从比 I 强两个数量级的热释电干扰中分出极化和未极化 LiNbO_3 单晶各种方向切片中的微弱的 I_0 和 I_s 讯号。

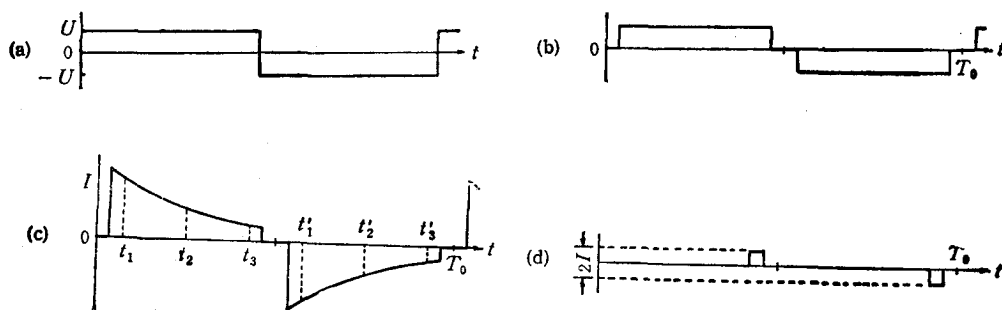


图 3 测量讯号

图 3(c) 的电流讯号可以表示为

$$I(t) = I_p e^{-t/\tau} + I_0, \quad (2)$$

I_0 就是传导极化子提供的传导电流; I_p 实际上是位移电流。将 (2) 式等号右边第一项对时间积分, 得到因极化效应而使电极上总电荷量的变化值

$$Q = \tau I_p. \quad (3)$$

比值 Q/U 就是束缚极化子提供的超低频电容量。令

$$\begin{aligned} t_3 - t_2 = t_2 - t_1 = t'_3 - t'_2 = t'_2 - t'_1 = \Delta, \\ t'_1 - \frac{T_0}{2} = t_1, \end{aligned} \quad (4)$$

其中 $\Delta = 2.25\text{s}$, $t_1 = 1.0\text{s}$ 。类似于图 3(d) 方法, 在时间 (t_1, t'_1) , (t_2, t'_2) , (t_3, t'_3) 上进行峰峰值相敏检波得到的电流记为 $2I_1, 2I_2, 2I_3$, 则

$$\tau = \Delta / \ln \left(\frac{I_1 - I_2}{I_2 - I_3} \right), \quad (5)$$

$$I_p = \frac{(I_1 - I_2)^2}{I_1 - 2I_2 + I_3} e^{t'_1/\tau}, \quad (6)$$

$$I_0 = I_1 - I_p e^{-t'_1/\tau}. \quad (7)$$

利用 (3)–(7) 式, 即可测出 Q 和 I_0 值; 对于体积导电和表面导电的测量结果用下标 b 和 s 区分而记为 Q_b, I_{b0}, Q_s, I_{s0} 。前面提到的用衰减波形尾部得到的电流值记为 I_b 和 I_s , 它实际上就是 I_3 , 包括了 I_0 和未完全衰减到零的位移电流的贡献。只有 I_{b0} 和 I_{s0} 才是纯粹的直流传导电流。但在温度不太低时, I_{b0} 与 I_b 以及 I_{s0} 与 I_s 之间的差别很小。

三、测量结果

测量了 K, 光学玻璃, LiNbO_3 (LN) 和 LiTaO_3 (LT) 铁电单晶等三种样品。铁电单晶采用未经人工极化的 c 切片样品。各种样品的图 2(a) 标示的尺寸列于表 1。测量结果分别示于图 4 至图 6, 测量中使用的电压 U 的值已分别标示于图中。由于被测样品置于真空中, 并且测量前将样品作过严格的处理^[3], 因此测量结果一般而言重现性较好。由于被测电阻值可高达 $10^{16} \Omega$, 而在低温测量时样品盒外表面因凝聚了空气中的水蒸气使引出导线之间的绝缘电阻下降, 故只能在 -20°C 以上的温度进行测量。

表 1 样品和电极尺寸 (mm)

样品	D	δ	ϕ	Φ
K9	22.4	0.551	14.3	15.7
LiTaO_3	20.2	0.999	12.6	13.0
LiNbO_3	19.9	0.915	11.7	12.9

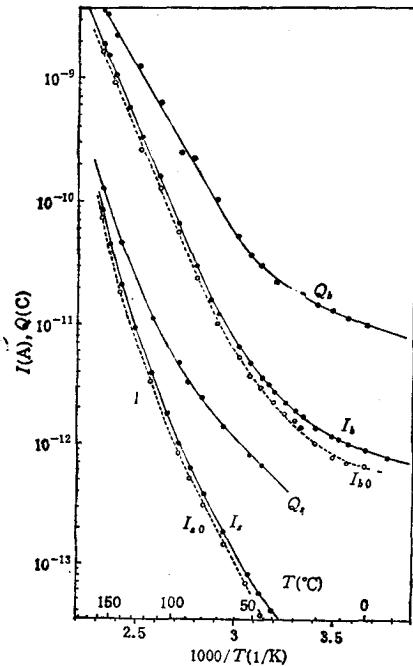


图 4 玻璃的体电流和表面电流 $U = 48.4\text{V}$

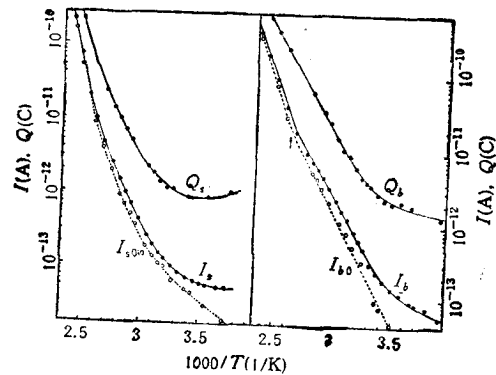


图 5 LiTaO_3 的体电流和表面电流 $U = 111.0\text{V}$

玻璃没有热释电效应的干扰, 其体内传导电流 I_b 和表面传导电流 I_s 的测量比较容易, 用任何一种灵敏度不低于 10^{15}A 的微电流计均可得到满意的结果。但图 4 还清楚地将传导电流 I_b (或 I_s) 与位移电流分开, 后者给出极化电荷 Q_b (或 Q_s)。 Q_b 和 Q_s

值随温度下降而迅速减小,表明束缚极化子在外电场作用下的空间重新分布以产生宏观的电极化,也需要热运动起伏能量的激发.由弛豫时间 τ 知其相应的介电频谱响应低于 10^{-1} Hz,通常笼统地把这种介电行为称为“吸收电流”而未引起注意.玻璃的 I_{b0} 随 $(1/T)$ 变化的实验结果明显偏离直线关系,表明其中的导电机构不只一种.在较高温度下出现的离子导电将占优势^[4];但在较低温度下传导极化子的贡献变得主要,因为此时热激发能量不足以引起离子的迁移运动.

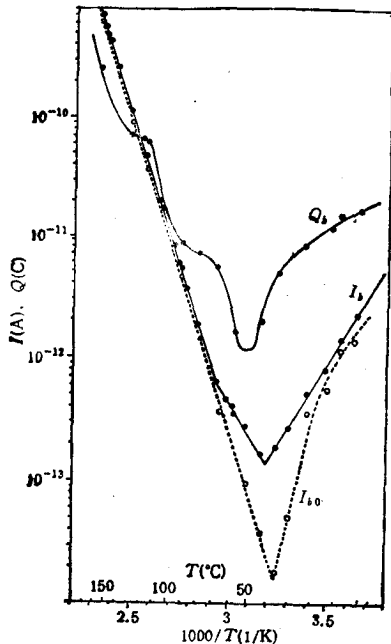


图6 LiNbO₃ 中的空间电荷 $U = 111.0V$

LiTaO₃ 的测量结果. LiNbO₃ 和 LiTaO₃ 具有平行于 c 轴的层状电畴结构.在其 c 切片表面上有着大量的自发极化电矩的正或负屏蔽电荷.过去只侧重于认为屏蔽电荷受到自发电矩端面的纵向电场的库仑引力,而忽视了这些屏蔽电荷的横向束缚力.比较玻璃与 LiTaO₃ 的表面电流 I_{b0} .可见玻璃表面虽然完全没有类似于铁电体的屏蔽电荷,但两者的表面电阻是相近的.另一方面,从图4和图5看到对于位移电流产生的 Q_s ,则 LiTaO₃ 的测量结果比玻璃大3—4倍.可见铁电屏蔽电荷不仅受自发电矩的吸引,而且还受到如图1(d)那样的陷阱能级的束缚,类似于束缚极化子.它可以在外电场作用下产生位移运动而提供电极化效应,但不能出现迁移运动而成为载流子.这个结果证实了根据铁电体热释光效应观测结果而作的推论^[5].

LiTaO₃ 的体电流 I_{b0} 随 $1/T$ 的变化由两段直线组成,转折点在 110°C 附近,在图5中用箭头标出.表明其中存在两种类型的传导极化子,是否分别为由电子和空穴形成的极化子,有待于进一步研究. LiNbO₃ 和 LiTaO₃ 中的载流子为极化子,近年来已为多数作者所公认^[6].玻璃是非晶固体,其中存在大量各种形式的空间电荷(包括束缚极化子)是可以理解的,因此其位移效应提供了较大的 Q_s 值.但是图5给出 LiTaO₃ 单晶的 Q_s 也很大.这可解释为 LiTaO₃ 中存在针状电畴,大量针状畴的畴端终止于晶体体内而不一定是表面.在这种畴端上若有一个屏蔽电荷,它便产生类似于束缚极化子的行为.这种针状畴很容易直接观察到^[6].

图6给出 LiNbO₃ 体电流 I_{b0} 的测量结果,电导率在 38°C 附近出现极小.当 $T > 38^\circ\text{C}$ 时实验点组成一条很好的直线,这时极化子以跳跃方式导电.在 $T_c = 38^\circ\text{C}$ 上,极化子的局域态转变为能带状态.当 $T < T_c$ 时因极化子的迁移率随降温而增加,故 I_{b0} 上升.转折温度 T_c 的出现是极化子导电机构的有力证据.早期根据 $I_b(1/T)$ 实验曲线认为 LiNbO₃ 在 75°C 附近的电导率出现转折^[3].图6的实验结果查明这是因为没有完全将位移电流从传导电流中分开而造成的.图3(d)的简单相敏检波测量传导电流方法只在较高温度下才有较好的近似.

图 6 给出 LiNbO_3 的 Q_b 测量结果具有重要意义。在测量温度范围内得到的 Q_b 值相应的电容量为 10^{-14} — 10^{-11} F; 这么小的电容量迭加在样品两极间的低频电容上用通常测量方法是难以觉察的, 后者约为 10^{-10} F。比之玻璃和 LiTaO_3 $Q_b(T)$ 的关系曲线, LiNbO_3 的 Q_b 在 45, 75, 130°C 附近出现明显的奇异性质, 这与许多作者报道的 LiNbO_3 的多个温度奇异点一致^[8,9]。正电子寿命谱的实验表明 LiNbO_3 在 75°C 附近的奇异性来源于晶体价电子态的变化^[10]; 图 6 的实验结果支持这一看法, 并且表明 45°C 附近的奇异性也来源于电子态的转变。后一转变相应于极化子由局域态到能带状态的过渡。束缚极化子在外电场作用下的位移运动对 Q_b 有贡献, 但不一定是 Q_b 的唯一来源。束缚极化子被激发为传导极化子后, 处于局域态的传导极化子在空间的分布也可以对 Q_b 有贡献。由此可以解释 LiNbO_3 的 Q_b 在 T_i 及略低于 T_i 的温度时随温度下降而急剧增大的原因。这时电子与纵光支声子的耦合逐渐减弱, 即局域性质变弱而更易于在外电场作用下改变其空间分布。

四、讨 论

曾经利用 $180^\circ\text{C} > T > 80^\circ\text{C}$ 范围的体电流和表面电流测量了各种情况下 LiNbO_3 中极化子跳跃运动的激活能。所有样品都是从同一块 LiNbO_3 单晶中切割下来的, 得到的 W 值列于表 2。在各种情况下得到的激活能 W 都比 LiNbO_3 的禁带宽度 3.7 eV^[11] 小, 但都比纵光支声子能量大一个数量级。因此实验结果有力地支持图 1(d) 的束缚极化子图象。而铁电自发极化电矩端面的屏蔽电荷可以看成是束缚极化子。

在各种情况下测量得到的弛豫时间 τ 的值在 1—6 s 之间。但比值 I_p/I_0 出现于 0.1—250 之间, 变化范围较大。图 4 至图 6 中 I_b 与 I_0 以及 I_s 与 I_0 的差别主要来源于位移电流与传导电流的比值。由表 1 看出, 不同样品在测量面电流和体电流时, 两电极之间的距离相差不大。一般地体电流要比面电流大一个数量级 (U 相同)。但 LiTaO_3 在温度高于 140°C 或低于 10°C 时例外, 随着温度的继续升高或降低, 面电流将迅速超过体电流。为了得到可靠的结果, 设备经历了前后 4 年的逐步改进。在此期间始终用相同的 LiNbO_3 和 LiTaO_3 样品进行测量, 观察到同一个样品的体电阻和面电阻有略为增大的老化趋势。

最近吴建斌等人从极化子态和类 Jahn-Teller 效应的假设出发, 对 LiNbO_3 的多个

表 2 LiNbO_3 单晶中极化子的激活能 $W = W_1 + W_2$

晶 结 构	切 向	测量对象	$W(\text{eV})$
单 畴	c 切	自发极化正端面电流	0.895
		自发极化负端面电流	0.895
		平行 c 轴的体电流	0.994
	x 切	垂直于 x 向的表面电流	0.938
		平行于 x 向的体电流	0.913
多 畴	c 切	垂直于 c 轴的面电流	1.051
		平行于 c 轴的体电流	1.096

温度奇异点进行了理论计算^[12]。本文的实验结果一定程度上支持他们的观点。但实验观察到的现象显得更复杂一些。例如非传导态的束缚极化子的存在,以及 38—45℃ 范围传导极化子态的转变等,尚有待于理论的进一步分析。

表面电导比体积电导有更复杂的机构。比较图 4 至图 6 中 3 种材料的 I_{s0} 和 I_{b0} 随温度变化规律的相似性,实验结果支持 I_{s0} 是局域束缚于表面的极化子的跳跃运动所提供。曾经在更低的温度进行测量,定性地发现图 4 中玻璃的 I_{b0} 和图 5 中 LiTaO_3 的 I_{b0} 类似于图 6 中 LiNbO_3 的 I_{b0} , 它随温度变化出现极小值,相应于极化子导电理论预言的迁移率转折^[1],但是置于真空中的高绝缘体在水的冰点以下的电阻测量十分困难。因为样品盒的导线引出端附近凝结了空气中少许的水汽就无法得到可靠的定量结果。

- [1] 李正中,固体理论,高等教育出版社,北京,(1985).
- [2] Y. Wada, *Charge Storage, Charge Transport and Electrostatics With Their Applications* (Elsevier Scientific Publishing Company, 1979), pp. 359—367.
- [3] 雷德铭等,无机材料学报, 5, (3)(1990), 193; 6, (1)(1991), 5.
- [4] 干福熹等,光学玻璃(科学出版社,北京,1982).
- [5] 李景德、陈少芬,无机材料学报, 3(1)(1988), 9.
- [6] A. V. Bune, V. A. Pashkov, *Sov. Phys. Solid State*, 28 (1986), 1701.
- [7] N. Ohnishi, T. Iizuka, *Ferroelectrics*, 7 (1974), 269; *J. Appl. Phys.*, 46 (1975), 1063.
- [8] И. Р. Истанлиадеи др., *Кристаллография*, 13 (1968), 33
- [9] 黄学雄等,无机材料学报, 1, (3)(1986), 217.
- [10] Li Jingde *et al.*, *Ferroelectrics*, 101 (1990), 3.
- [11] R. Gerson *et al.*, *J. Appl. Phys.*, 60 (1986), 3553.
- [12] 吴建斌、王志成,物理学报, 40, (1991), 1303; 1313; 1320.

POLARONS IN HIGH INSULATORS

LI JING-DE LU XIA-LIAN LEI DE-MING

Department of Physics, Zhongshan University, Guangzhou 510275

(Received 11 December 1991)

ABSTRACT

Using a special lock-in amplifier, the surface and volume conductivities of three kinds of high insulators are measured from -20°C to 180°C . Hopping and band conductions of conductive polarons are observed in LiNbO_3 , the transition temperature between the two conductive states is about 38°C . A conductive polaron can be captured by a trap and becomes a bound polaron. The bound polaron is not an electric carrier, but under the action of external field, its position may be changed to give an ultralow frequency polarization effect. There are many ferroelectric screening charges on the surface of LiNbO_3 and LiTaO_3 , however, their conductive currents are not so large as those of glass. But the screening charges supply very large displacement currents. The fact shows that these screening charges are in bound polaron state. The phenomenon of that the displacement current shows anomalous at about 45 , 75 , and 130°C is observed in LiNbO_3 .

PACC: 7780; 7220; 7138