

# 不同电极对 $\alpha$ -LiIO<sub>3</sub> 离子输运特征的 影响的光学显微观测\*

刘 键 高忠诚 张春平 田建国 张光寅

(南开大学物理系, 天津 300071)

(1998 年 1 月 22 日收到; 1998 年 7 月 10 日收到修改稿)

介绍了用偏光显微镜对  $\alpha$ -LiIO<sub>3</sub> 特性的观察. 研究了五种不同电极界面状态的八块晶体样品在  $c$  向静电场作用下晶体的电导、空间电荷的沉积和分布. 观察到由于  $\alpha$ -LiIO<sub>3</sub> 的空间电荷的输运形成的彩色准直条纹. 此彩色条纹与光折变型光栅的衍射带之间有对应关系. 而不同的电极界面状态对  $\alpha$ -LiIO<sub>3</sub> 晶体的电导和离子输运有明显的影响.

PACC: 7200; 6630

## 1 引 言

60 年代以来, 固体物理学家逐渐开展了固体电解质与电极界面阻抗的研究工作, 1978 年 Bottelberghs 有个较全面的总结<sup>[1]</sup>, 尔后, 这方面的研究工作进展不大, 对界面化学状态(可逆或不可逆)和物理状态(如喷镀或涂布加工方式、表面处理等)所产生的不同效果更是关注不够. 1986 年我们曾定性观察到电极化学状态的差异对  $\alpha$ -LiIO<sub>3</sub> 中离子输运引起的光栅线的发育具有明显的影响. 在准一维离子导体  $\alpha$ -LiIO<sub>3</sub> 空间电荷沉积分布通过电光效应引起介电常量涨落表现为光折变型光栅的实验和理论研究基础上<sup>[1-11]</sup>, 我们开展了不同电极界面状态对  $\alpha$ -LiIO<sub>3</sub> 的离子输运和空间电荷沉积的影响的研究, 观察到了一些新的现象并给出了初步的解释.

## 2 实验与结果

### 2.1 样品

实验所用 8 块样品由四川大学提供, 它们都是从同一块晶体上切割下来的, 构型为 L 型, 切成直角六面体, 各面经光学抛光,  $a$  面为通光面,  $c$  面镀上不同电极, 其规格见表 1.

### 2.2 晶体内空间电荷输运、沉积、分布的光学观测

将样品的  $a$  面作为通光面, 在晶体  $c$  向上通过不同的电极加上不同数值的同号(相

\* 高等学校博士学科点专项科研基金资助的课题.

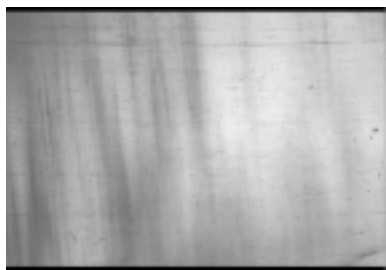
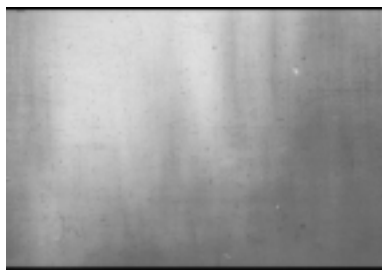
对于晶体固有极性)和异号直流电压,电压值分别为 0.5, 1.0 和 2.0 kV, 然后置于偏光显微镜下观察,在检偏和起偏正交情况下,放大倍数为 200 倍时,可以清楚地看到沿  $c$  向的细直线状彩色条纹,它们的出现、发育、涨落等情况都随电极界面状态和外加电场方向和强度而异.

表 1 晶体正负极表面状态 and  $c$  向厚度

晶体样品		1 <sup>#</sup>	2 <sup>#</sup>	3 <sup>#</sup>	4 <sup>#</sup>	5 <sup>#</sup>	6 <sup>#</sup>	7 <sup>#</sup>	8 <sup>#</sup>
所镀	晶体阳极	Al	Al	Al	Li	Li	Li	Al	C
电极	晶体阴极	Li	Li	Li	Al	Li	Li	Al	C
$c$ 向厚度/mm		5.1	5.0	4.8	4.9	5.0	5.0	4.7	5.0

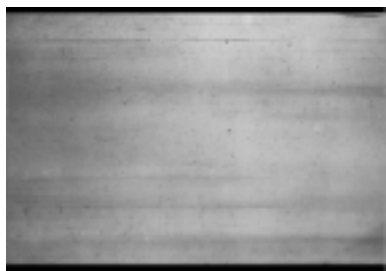
## (1) 加同号电压

a. 负极镀 Li 的样品的条纹先由负极作为发端,向正极方向发育生长,条纹多但反差低,最后连成一片如图 1 中的照片所示.除负极镀 Li 的 1<sup>#</sup>, 2<sup>#</sup> 和 3<sup>#</sup> 样品外,总是生长层作为发端的彩色条纹最早出现(一般加电场后 3 min 钟左右即出现),而且条纹生长速度快、反差高、较粗,如图 2 中的照片所示.

图 1 1<sup>#</sup>样品加电压  $V_t=1500$  V, 加电压后 22 min 时阴极附近的彩色条纹照片(200 $\times$ )图 2 7<sup>#</sup>样品加电压  $V_t=1500$  V, 加电压后 63 min 时生长层附近的彩色条纹照片(200 $\times$ )

b. 正极镀 Li 的 4<sup>#</sup>, 5<sup>#</sup> 和 6<sup>#</sup> 样品,其亮条纹从负极生长开始到条纹到达正极的时间比其他电极界面状态的样品要短几乎二分之一,其中镀有碳电极的 8<sup>#</sup> 样品的条纹发育速度最慢,如图 3 中的照片所示.

c. 4<sup>#</sup> 样品,由负极发端的彩色亮条纹生长快,条纹反差高,色彩最鲜明,如图 4 中的

图 3 8<sup>#</sup>样品加电压  $V_t=1500$  V, 加电压后 29 min 时阴极附近的彩色条纹照片(200 $\times$ )图 4 4<sup>#</sup>样品加电压  $V_t=1500$  V, 加电压后 26 min 时阴极附近的彩色条纹照片(200 $\times$ )

照片所示。

d. 当电场强度增高时(加 1.0, 2.0 kV 电压), 所有条纹的出现时间提前, 但呈现时间与外加场强之间未发现定量的依赖关系; 发育生长加快, 条纹亮度提高, 条纹大体上趋于稳定的时间变短, 具体时间因样品而异, 以 3<sup>#</sup> 样品为例, 在 0.5 kV 电压下, 条纹趋于稳定的时间约为 35 min, 在 1.5 kV 电压下, 则为 17 min.

### (2) 加异号电压

a. 加异号电压时, 所有样品出现直亮条纹的时间是加同号电压时的 2—3 倍, 去电场后条纹消失时间也变短. 表 2 列出不同电极状态下去电场后条纹消失的弛豫时间.

表 2 不同电极界面时亮条纹消失弛豫时间/min

晶体样品	1 <sup>#</sup> (Al <sup>+</sup> -Li <sup>-</sup> )			4 <sup>#</sup> (Li <sup>+</sup> -Al <sup>-</sup> )			5 <sup>#</sup> (Li <sup>+</sup> -Li <sup>-</sup> )			7 <sup>#</sup> (Al <sup>+</sup> -Al <sup>-</sup> )			8 <sup>#</sup> (C <sup>+</sup> -C <sup>-</sup> )		
	0.5	1.0	2.0	0.5	1.0	2.0	0.5	1.0	2.0	0.5	1.0	2.0	0.5	1.0	2.0
电压/kV	0.5	1.0	2.0	0.5	1.0	2.0	0.5	1.0	2.0	0.5	1.0	2.0	0.5	1.0	2.0
同号电压/kV	19	17	10	26	21	24	18	21	21	40	39	42	24	63	61
异号电压/kV	5	3	2	15	10	14	2	5	8	24	28	28	6	11	7

b. 所有样品所产生的以阴极和生长层作为发端的条纹, 生长缓慢、反差低、色彩变淡, 其中以 8<sup>#</sup> 样品最为明显.

c. 在晶体的阳极附近首先发现生长层条纹, 生长速度快且反差高, 然后在距阳极较远处生长层依次出现条纹, 发育延伸方向朝向外电场正极; 在 4<sup>#</sup> 样品中, 我们观察到几条以晶体阳极作为发端的直亮条纹.

d. 对同一样品施以不同大小和方向的电场, 所观察到的条纹出现区域以及条纹生长速度都有较好的重复性. 去电场后总是以生长层作为发端的条纹很快消失, 以阴极作为发端的条纹由近晶体的阳极端开始逐渐变暗、缩短直至全部消失.

## 3 讨 论

1. 晶体内由于离子输运电荷沉积产生电荷密度涨落  $\delta\rho(r) = \delta\rho(x, y)$ <sup>[7]</sup>, 伴随着晶格畸变导致晶体空间密度起伏, 致使这些区域折射率不均匀, 使入射光发生色散, 在起偏和检偏正交情况下, 可观察到条纹呈彩色, 尽管不同样品、同一样品不同部位、不同电极界

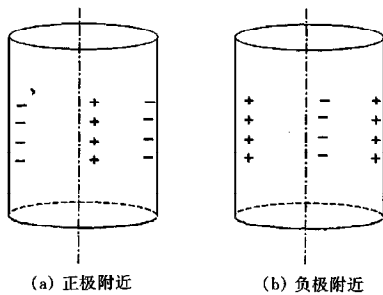


图 5 晶体内局域空间电荷密度涨落模型

面状态、不同直流电场作用下, 彩色直条纹呈现时间和疏密程度不同, 但它们基本相似, 严格地沿  $c$  向走向, 在横向形成明显彩色衍射带, 无疑这些现象再一次证明关于  $\alpha$ -LiIO<sub>3</sub> 管道电导模型<sup>[8]</sup>的正确性. 我们还观察到除亮条纹布局处以外其它地方是不透光的, 说明那些不透光的地方没有电荷密度涨落, 即不存在介电常量的起伏. 因此空间电荷密度涨落是局域性的, 可设想存在如图 5 所示的局域性空间电荷涨落模式, 在某一局域区域内的电场只局限在一小圆柱体内, 其线

度与亮条纹的线度近似,在晶体中有许多这样的各自分离的局域区,这些局域区内的折射率的改变而形成间距不等的类位相光栅.当光通过这些光栅后就形成清晰的亮条纹.观察到的空间电荷局域区是微米量级,而离子导电通道是埃量级,所以每条类位相光栅约包含有  $10^4$  以上的离子导电通道,当此局域区线度大到与波长可比较时,光栅色散效应就充分显示出来.

2. 空间电荷沉积产生了所观测到的彩色直亮条纹.空间电荷沉积效应如此明显,证明电极/晶体界面是非欧姆接触.在文献[11]中我们已报道了在  $c$  面上蒸镀透明电极在电场阴极端相连的电极面上 Li 析出的扫描电子显微镜形貌象;而在电场的阳极端  $\alpha$ -LiIO<sub>3</sub> 表面的显微形貌象如图 6 中的照片所示.电极表面不是一个理想的二维表面,电极表面高低不同,电极/晶体表面接触点非常不均匀,电极表面是自相似的,应该用分数维模型<sup>[12-14]</sup>描述其电导性质.加电场后,在电极/晶体界面之间存在有法拉第过程与无电荷迁移过程,即所谓近似阻塞电极过程.



图 6 晶体阳极端面显微形貌象(300×)

3. 晶体的不同电极界面状态对其导电性质、电荷输运与沉积有明显影响,这主要来源于离子注入、离子扩散、界面阻抗以及接触电动势等原因.所有负极镀 Li 的样品(1<sup>#</sup>, 2<sup>#</sup>和 3<sup>#</sup>样品)彩色直亮条纹总是首先由晶体负极性端作为发端发育生长,这可能是由于早在未加电场前 Li 即扩散到晶体负极性端的晶格中形成 Li<sup>+</sup>(Li 的电离能很低,容易丢失外层电子,而且 Li<sup>+</sup>的半径 0.06 nm 小于晶格常量 0.548 nm, Li<sup>+</sup>的浓度在晶体负极端面明显高于其他区域,一旦有电场作用, Li<sup>+</sup>即向晶体端面迁移,并形成电荷沉积线.对于正负两端都镀 Li 的 5<sup>#</sup>和 6<sup>#</sup>样品,由负极和由生长层作为发端的条纹出现时间相差很小,这是由于两极附近都存在 Li<sup>+</sup>的扩散,致使晶体内部离子浓度梯度变低的缘故.

对于正极镀 Li 的 4<sup>#</sup>, 5<sup>#</sup>和 6<sup>#</sup>样品,亮条纹发育生长明显加快,这是由于 Li 在电场作用下,解离成 Li<sup>+</sup>并不断向晶体内部注入所造成的,电场越高注入越快,晶体内有丰富的 Li<sup>+</sup>,输运过程中受阻形成电荷沉积线,也可能迁移到负极端面析出,特别是 4<sup>#</sup>样品,在同号电压作用下负极性端的条纹反差高、彩色明显,正是由于 Li<sup>+</sup>的大量沉积形成的暗背景造成的.在异号电压作用下 Li<sup>+</sup>沉积到正极附近.

4.  $\alpha$ -LiIO<sub>3</sub> 晶体在  $c$  向施加电场后,内部载流子间隙锂和锂空位将分别向外场的阴极和阳极方向迁移,由于靠近晶体两端面附近的电势梯度大于晶体中间部分<sup>[15]</sup>,载流子的迁移速率要比中间大,电极阻塞形成载流子在端面附近富集,这些运动受阻不能析出的正负电荷形成极化电场,其方向与外场方向相反,使载流子的迁移速率随时间增长而下降,观察到的亮条纹生长速度越来越慢,最后趋于某种稳定的动力学平衡状态.当外加电压提高时,载流子迁移加快,空间电荷的沉积与析出趋于平衡的时间也加快,沉积量加大,所观察到的彩色直亮条纹趋于稳定的时间变短,亮条纹反差高,反之亦然.

外加电场方向改变了晶体的体电介质阻抗,在电极界面状态等其它条件不变情况下,

加同号电压时的电导  $\sigma_{c+}$  将大于加异号电压时的电导  $\sigma_{c-}$ , 因此, 空间电荷的沉积速度将随外加电场方向变化.

以上讨论尚未涉及界面阻抗、晶体自发电动势等因素, 我们将继续开展这方面的研究.

中国科学院物理研究所李荫远教授对此工作给予了指导, 四川大学王 锈教授等为实验提供样品, 在此一并表示感谢.

- [1] D. H. Bottelberghs, in "Solid Electrolyte", ed. P. Hagenmuller and W. Vangool (Academic Press, New York, 1978), Chap. 10.
- [2] Zhang Guang-yin, Liu Jian, Feng Shang-ting, *Acta Physica Sinica*, **33**(1984), 710(in Chinese).
- [3] Yang Hua-guang, *Acta Physica Sinica*, **29**(1980), 1039(in Chinese).
- [4] Yang Hua-guang *et al.*, *Acta Physica Sinica*, **30**(1981), 928(in Chinese).
- [5] Yang Hua-guang *et al.*, *Acta Cryst.*, **A37**(1981), Suppl., C148.
- [6] Xu Zheng-yi, *Acta Physica Sinica*, **31**(1982), 615(in Chinese).
- [7] Gu Shi-jie, Li Yin-yuan, *Acta Physica Sinica*, **32**(1983), 888(in Chinese).
- [8] Y. Y. Li, *Chin. Phys. Lett.*, **1**(1984), 49.
- [9] Liu Jian, Xie ju-shan, Zhang Guang-yin, *Acta Physica Sinica*, **36**(1987), 1197(in Chinese).
- [10] Zhang Guang-yin, Liu Jian, Feng Shang-ting, *Chin. Phys. Lett.*, **2**(1985), 83.
- [11] Y. Y. Li, *Advance in Science of China Physics* (Science Press, 1985), Vol. 1, p. 45.
- [12] L. Le Mehaute *et al.*, *Solid State Ionics*, **9810**(1983), 17.
- [13] S. H. Liu, *Phys. Rev. Lett.*, **55**(1985), 529.
- [14] L. Nyikos *et al.*, *Electrochim. Acta*, **30**(1985), 1533.
- [15] Zhang An-dong, Zhao Shi-fu, Xie An-yun, Xu Zheng-yi, *Acta Physica Sinica*, **29**(1980), 1158(in Chinese).

# OPTICAL MICROSCOPIC STUDY OF THE INFLUENCE OF DIFFERENT ELECTRODES ON THE IONIC TRANSPORT CHARACTER OF $\alpha$ -LiIO<sub>3</sub> \*

LIU JIAN GAO ZHONG-CHENG ZHANG CHUN-PING TIAN JIAN-GUO ZHANG GUANG-YIN

(*Department of Physics, Nankai University, Tianjin 300071*)

(Received 22 January 1998; revised manuscript received 10 July 1998)

## ABSTRACT

This paper presents an account of our observation on characters of the  $\alpha$ -LiIO<sub>3</sub> by using a polarization microscope. The conduction of crystal, the deposition and distribution of the space charges were studied for eight crystal specimens under the actions of the DC electric field in *c*-direction with five different electrode interface states. The colored quasi-straight bright lines were observed that formed through the transport of the space electric charges of  $\alpha$ -LiIO<sub>3</sub>. There are a correspondence relation between it and the diffraction band of the photo-refractive grating in the crystals, and the different interface states have exerted obvious influence on the ionic transport and crystal conduction in  $\alpha$ -LiIO<sub>3</sub>.

PACC: 7200; 6630

---

\* Project supported by the Doctoral Program Foundation of Institution of Higher Education of China.