

α -碘酸锂的介电和导电行为*

朱 镛 张道范 成希敏

(中国科学院物理研究所)

提 要

在沿 c 轴方向 (以下简称 c 向) 加静电场的作用下, 测试频率为 10 kHz 时, 测量了 α -碘酸锂的表观介电系数 ϵ'_c 和 ϵ''_c 随同号电压 V_+ 和异号电压 V_- 变化的特征曲线, 确定了晶体中不存在类似于半导体的肖脱基阻挡层。当静电场加在 c 向上后, ϵ'_c 变化的弛豫过程, 与静电场作用下中子衍射强度增加的弛豫过程相似。实验观察到, 这一晶体导电的载体主要是锂离子, 并近似地具有在 c 向上一维导电性的特点。测出了 c 向电阻率 ρ_c 与 V_+ 和 V_- 的特征曲线。

α -碘酸锂是一种非铁电性的有极晶体^[1,2], 由于具有大的非线性光学系数和压电系数^[3,4], 不易受光损伤^[5], 因而被广泛地用做激光技术中的倍频晶体, 并用来试制高频宽带压电换能器^[6,7]。最近, 实验上观察到, 在静电场作用下, α -碘酸锂单晶某些晶面的中子衍射强度显著增大^[8,9]。本文对 α -碘酸锂单晶在静电场作用下的低频介电行为和它的导电机理进行了研究。

实验用的 α -碘酸锂是我们生长小组从 pH 值为 7 的碘酸锂水溶液中生长出来的单晶^[10], 无色透明, 具有良好的光学品质。样品是垂直于单晶的 c 轴和 a 轴切割的小平片, 经过 X 光定向, 细磨, 清洁处理后在一对主面上蒸镀上金电极以供研究其介电和电导行为。

一、 α -碘酸锂的介电性能

α -碘酸锂的 c 向电阻率约为 $10^8(\Omega \cdot \text{cm})$, 它介于电介质和半导体之间。在低频下 α -碘酸锂有大的表观介电系数^[11], 有人认为在 α -碘酸锂单晶中的异常介电行为是由于存在阻挡层^[12]。为了弄清这一问题, 我们做了在 α -碘酸锂的 c 向上, 加不同直流偏压时, 其表观介电系数的变化, 以及样品厚度改变时, 其表观介电系数的变化等实验。测量介电系数的频率为 $f = 10\text{kHz}$, 测量电压的幅值为 $V_m = 0.5\text{V}$ 。

1) 不同直流偏压下 α -碘酸锂 c 向表观介电系数

图 1 为测量线路示意图, 其中 L_0 为扼流圈, C_0 为隔直电容器, C_x 为待测单晶样品, V_m 为可变直流电源。样品表观介电系数的变化用 CO-11 型电容电桥测量。图 2 给出厚

* 1976年4月13日收到。

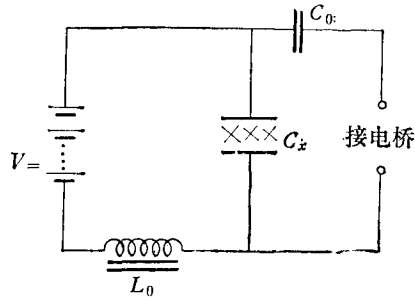


图 1 测量不同直流偏压下, 表观介电系数的线路图
 $L_0 = 340H$; $C_0 = 0.17\mu t$

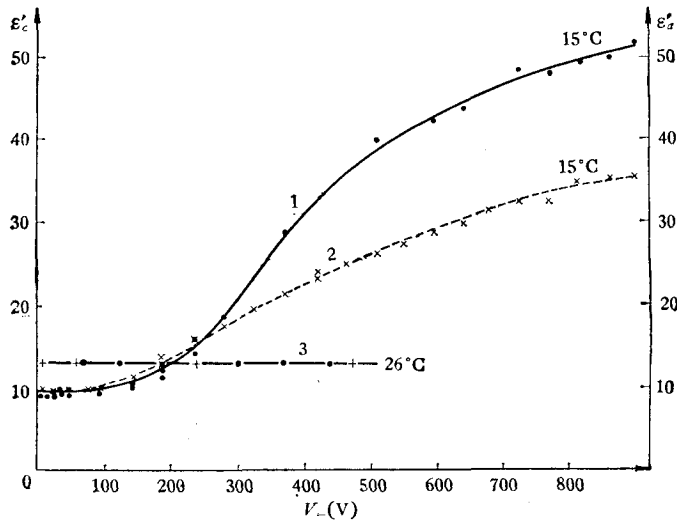


图 2 (a) 不同温度下直流偏压与表观介电系数的关系
 曲线 1 为 $\epsilon'_c(V_+)$; 曲线 2 为 $\epsilon'_c(V_-)$; 曲线 3 为 ϵ'_c

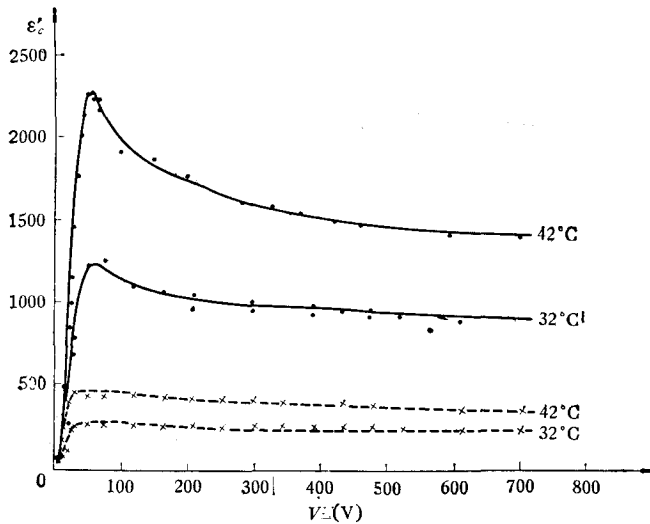


图 2 (b) 不同温度下直流偏压与表观介电系数的关系
 实线为 $\epsilon'_c(V_+)$; 虚线为 $\epsilon'_c(V_-)$

为 2.2 mm 面积为 4.9 cm² 的样品在三个不同温度下 ϵ'_c 与 $V_{=}$ 的关系曲线。可以看到, C 向表观介电系数随电压增加而增加。在 32°C 和 42°C 时, 样品在较低的直流偏压下, ϵ'_c 就开始急剧地随电压增加而增加, 达一个峰值后再下降。对同一温度, 当偏压增加时, 同号电压¹⁾ 下测得的 ϵ'_c 比异号电压下测得的 ϵ'_c 要高二至三倍。 c 向样品的介质损耗角的正切 $\text{tg}\delta$, 随偏压的变化趋势与 ϵ'_c 相似。

在 26°C, 对 α -碘酸锂的 a 轴方向 (以下简称 a 向) 施加不同直流偏压时, a 向的介电系数 ϵ'_a 不变。

2) 不同厚度样品的表观介电系数

我们从同一条件下生长的一批 α -碘酸锂单晶中, 在二块晶体上垂直于 c 轴切下厚度为 9.64 mm, 4.64 mm, 2.19 mm 和 1.40 mm 的四块样品, 在 10 kHz 下测出的表观介电系数 ϵ'_c 是随样品的厚度改变而变化的。对于不同的温度, 其变化的程度是不一样的。如果将测出的表观介电系数取倒数 $1/\epsilon'_c$, 对样品的厚度 d 的倒数 $1/d$ 作图, 则得到的是直线关系, 见图 3。随着温度上升, ϵ'_c 值增加, 但 $1/\epsilon'_c$ 对 $1/d$ 的直线斜率下降。

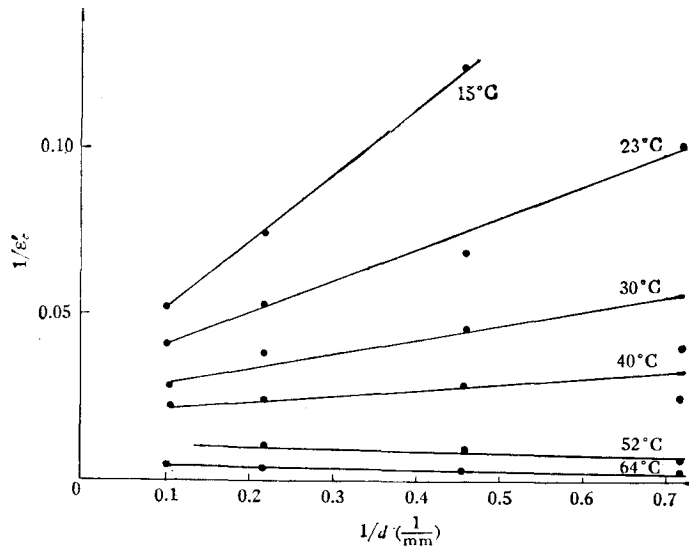


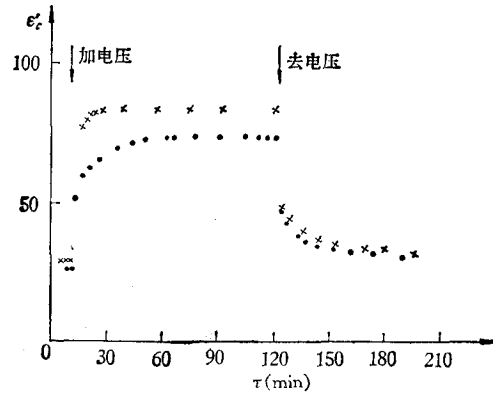
图 3 不同温度下 $1/\epsilon'_c$ 与 $1/d$ 的关系

3) 加恒定直流偏压时, 表观介电系数随时间的变化

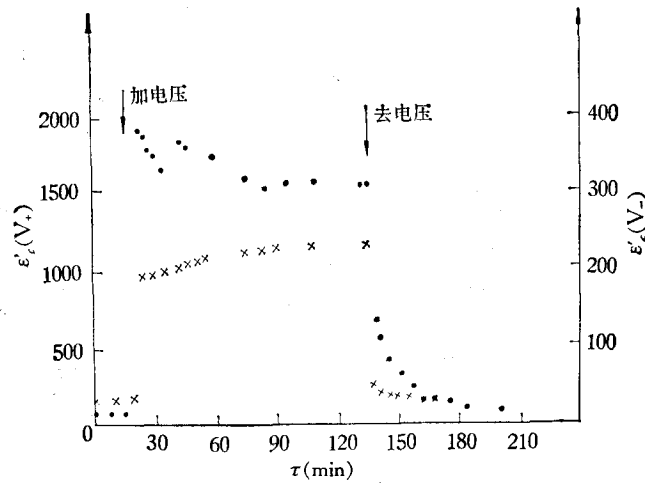
实验中发现, 在 α -碘酸锂单晶的 c 向施加恒定直流偏压时, 观察到其表观介电系数的增加不是瞬时的, 而是先经历一段弛豫过程, 然后才达到稳定值。测量线路同图 1。图 4 是厚为 2.14 mm, 面积为 4.9 cm² 的样品在 30°C 时分别施加 6 V 和 135 V 直流偏压所得的实验结果。这与静电场作用下 α -碘酸锂单晶中子衍射强度增强的弛豫过程十分相似。一般加异号电压时, ϵ'_c 达到稳定值的弛豫时间要比加同号电压时为短。我们在不同的样品上都观察到了这一现象。图 4 中示出 ϵ'_c 随 t 的变化, 这反映了加直流电场后晶体

1) 晶体的正极性面上加正电压称为同号电压, 用 V_+ 表示; 加负电压为异号电压, 用 V_- 表示(下同)。在文献 [8] 中同号电压称为正向电压, 异号电压称为反向电压。

内部电场重分布的过程。实验数据不能简单地以 $e^{t/\tau}$ 的形式表达。这与中子衍射增强有何内在关系,尚待进一步探讨。而在晶体的 a 向上未看到介电系数随时间变化的弛豫现象,这与在 a 向上加静电场未观察到中子衍射强度增强可能有关。



(a) 6V



(b) 135V

图4 加恒定直流偏压表观介电系数随时间 t 的变化
 \times 为 $\epsilon'_c(V_-)$ 的结果; \bullet 为 $\epsilon'_c(V_+)$ 的结果

二、静电场下的电导性能

1) 电导性质及其输运比的确定

在 α -碘酸锂晶体中,碘酸属于较强的酸,锂是碱金属元素,很可能锂离子为电流主要载体,且其输运比接近 100%。

我们作了以下的实验观测。在 α -碘酸锂的 c 向加直流电压的实验中发现,当升高样品的温度,并较长时间通电后,在样品与直流电源阴极相连的这一面上,金电极的颜色由

黄变黑¹⁾。经化学分析确定,这一面上析出了锂,说明了在直流电场下晶体中产生了电解现象。进一步的定量实验指出:在阴极析出锂的同时,在样品与阳极相连的那一面上锂的含量低于正常的 α -磷酸锂晶体中的锂含量。由于锂离子很轻等原因,因此采用过去惯用的称量方法^[13]有困难。我们对一块 α -磷酸锂晶体的 c 向通电量为11.404C,然后在阴极面附近取了四层样品(每层厚约15—25 μm),采用原子吸收光谱的方法和化学分析的方法分别分析四层取样中锂的含量和碘酸根的含量,测得第一层中的锂含量较正常的 α -磷酸锂多出0.708 mg;第二、三层中锂的含量较正常的 α -磷酸锂偏高,但已在实验误差内;而第四层的锂和碘酸根的含量已为正常 α -磷酸锂晶体中的含量。如只考虑第一层中析出的锂,用法拉第电解定律检验通过晶体的电量与析出锂量是否全部相符,得出的锂离子电导的运输比为86%。考虑到此实验方法的某些局限性以及我们对实验数据的分析,我们认为锂离子在电导输运比中肯定高于80%。

需要指出的是, α -磷酸锂长时间通电后,并不是沿着外加电场方向在阴极面上析出锂,而是沿着晶体的 c 向析出锂。图5示出一块电极面的法线与晶体 c 轴成 30° 夹角的样品,沿法线方向加直流电场到样品上,通电量为5.85C,发现与阴极相连的一面上金电

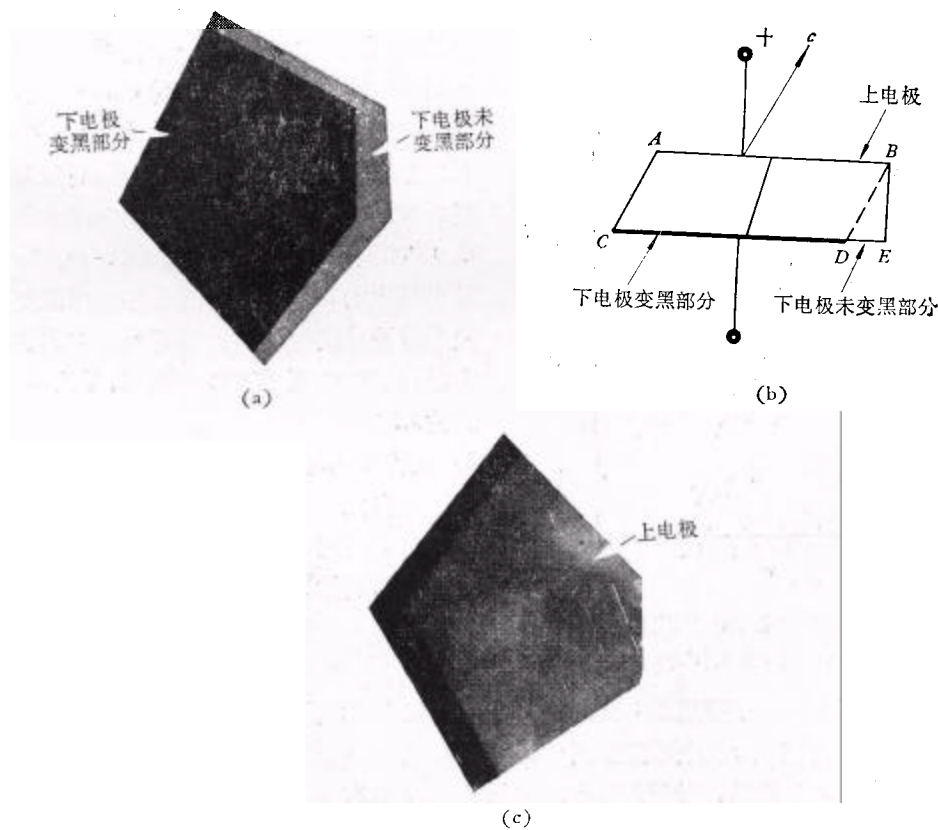


图5 加直流电场与晶体 c 轴成 30° 夹角时,析出锂的示意图
(a), (b), (c)分别为晶体的仰视、正视、俯视图

1) 在撰写本文过程中,我们看到 O. Г. Влох 等人^[14]也已观察到此现象,但未对电导输运比作测定。

极变黑部分(即析出了锂),却是样品的阳电极面沿着 c 向在阴极面上的投影. 这是由于在室温下 α -碘酸锂的 c 向电导率要比 a 向大得多的缘故. 用 15V/cm 的直流电场在 30°C 下测得 c 向和 a 向的电导率分别为

$$\sigma_c \doteq 3 \times 10^{-9} (\Omega \cdot \text{cm})^{-1},$$

$$\sigma_a \doteq 1 \times 10^{-14} (\Omega \cdot \text{cm})^{-1}.$$

由此可见, α -碘酸锂晶体近似地具有(在 c 向上)一维导电性的特点.

2) 电导率与温度的关系

为了比较晶体 c 向正负极性对电导性能的影响,我们在一块晶体垂直于 c 轴的同层面上,取下二块相同尺寸的厚 4mm , 面积 1.76cm^2 的样品. 在相同温度下,分别施加同号和异号电压,场强为 12V/cm . 在室温下加电压至贯穿电流稳定后,大约以 $1^\circ\text{C}/\text{min}$ 的升温速率升至 160°C 左右. 测出 σ_c 随 T 的变化.

图 6 示出 $\log \sigma_c$ 与 T^{-1} 的关系. 从图中可看出,晶体电导随温度变化服从指数规律. 在 c 向加同号电压或加异号电压只影响其电导的数值大小,从关系式 $\sigma = \sigma_0 e^{-u/kT}$ 算出,

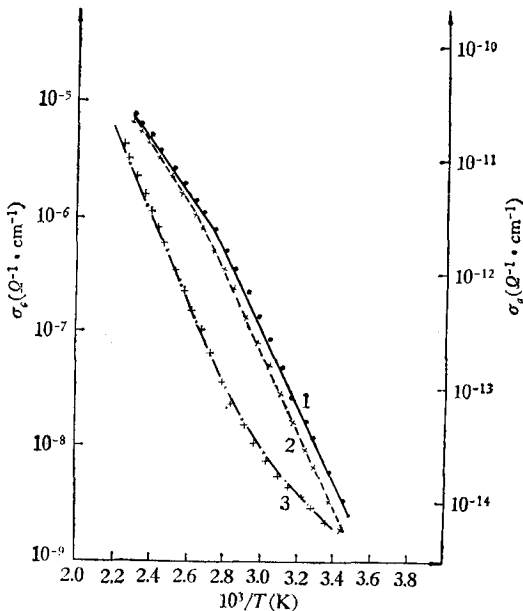


图 6 α -碘酸锂的电导率与温度的关系
曲线 1 为 $\sigma_c(V_+)$; 曲线 2 为 $\sigma_c(V_-)$; 曲线 3 为 σ_a .

图 7 示出厚 2.5mm , 面积 2.54cm^2 的 a 向样品在 13°C 下 ρ_a 与 E 的关系, 及厚 3.8mm , 面积 1.8cm^2 的二块 c 向样品在四个不同温度下分别施加同号和异号电场时,其 ρ_c 与 E 的关系. 对于 a 向样品,在场强低于 70V/cm 时,电阻率 ρ_a 随电场强度增加而增加;当场强高于 70V/cm 时, ρ_a 保持不变. 对 c 向样品,随场强增加,电阻率 ρ_c 先下降,然后又随场强增加而上升. 对同一温度,在较高场强时,同号场强下测得的电阻率要比同样幅值的异号场强下测得的电阻率要小. 随温度的升高, ρ_c 随 E 的变化变缓. 到 74°C 且场强较高时,加同号场强的样品的电阻率 ρ_c 已不随场强的增加而变化了.

激活能 u 的数值是相等的. 对于不同的样品,在多次实验过程中都发现 $\log \sigma_c \sim 1/T$ 曲线中,在 94°C 附近有一个转折点. 从室温至 94°C 范围内,激活能为 0.66eV 左右;从 94°C 至 160°C 范围内,约为 0.44eV . 对不同的样品,测出的数据有些不同:从室温至 94°C 范围内,激活能为 $0.57\text{—}0.66\text{eV}$;从 94°C 至 160°C 范围内为 $0.44\text{—}0.48\text{eV}$. 对于晶体的 a 向,测得的电导率与温度的关系也服从指数规律. 根据图 6 中的数据算出,从 70°C 至 175°C 范围内,激活能 E_a 约为 0.73eV .

3) 直流电场与晶体电阻率的关系

在室温下,分别测量了 α -碘酸锂晶体 a 向和 c 向的电阻率 ρ_a 和 ρ_c . 发现它们不遵从欧姆定律,而是直流场强的函数. 在晶体的 c 向,施加幅值相等的同号和异号电场,其 ρ_c 的数值又不相等.

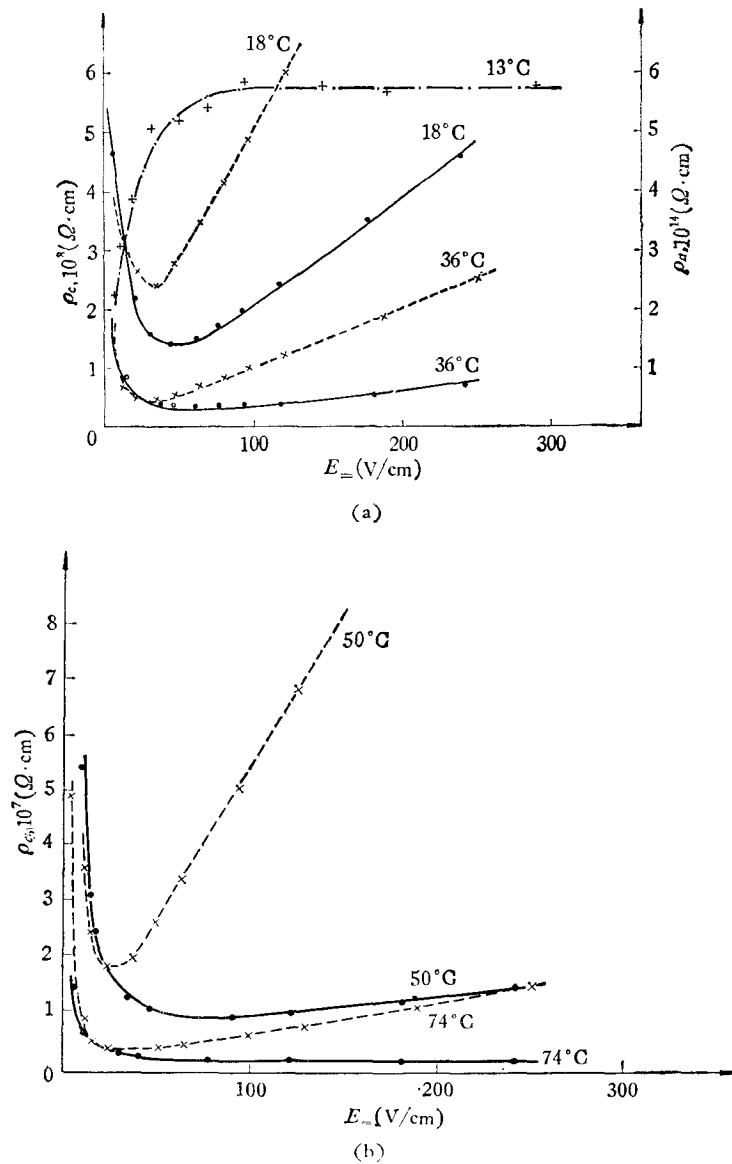


图7 不同温度下电阻率与直流场强的关系
 ——为 $\rho_e(V_+)$;为 $\rho_e(V_-)$; - - - 为 ρ_s

三、讨 论

对于上述的实验结果,我们有以下几点看法:

1) 根据晶体的表观介电系数随所加的直流偏压的升高而升高,样品的厚度改变时其表观介电系数发生变化,以及晶体中的离子电导的性质,可以认为, α -碘酸锂与金红石不同,它不存在着类似于半导体的肖脱基阻挡层^[15].但空间电荷层对 α -碘酸锂的介电行为起着主要作用^[16].

2) 图 5 (b) 中, 晶体加电场后, $ABCD$ 内的锂离子在电场驱动下, 不断地移动到 CD 处. 而 BDE 中的锂离子在电场驱动下, 虽能沿 c 向向 DE 移动, 但由于沿 c 向不构成电流回路, 即没有 c 向的连续电流, 而 a 向的电流又极小, 可以略去(因为 $\sigma_a \ll \sigma_c$). 因此, 不象 $ABCD$ 内那样能产生电解现象, 所以在 D 处有黑(析出了锂)-黄(金电极)分明的界限.

3) 图 7 中 α -碘酸锂在低电场下随着场强的增加, c 向的电流急增, ρ_c 下降. 电场继续增加, 在电极附近空间电荷的积累致使晶体内部产生极化电场, 它与外加电场方向相反, 从而使流过晶体的电流减小, 即 ρ_c 随场强增加而增加. 由于电极附近存在空间电荷层, 对晶体内的电场分布起很大的影响. 因此, 对 α -碘酸锂的 c 向所测得的电阻率应为表观电阻率. 当温度升高时, 锂离子热运动能量增大, 移动的几率也增加, 锂离子不能较长时间地被固定在陷阱-阻塞区或阴极表面层内, 因此空间电荷容易消散. 从图 7 中可看到, 在 74°C 且场强增加时, ρ_c 基本上不变.

4) α -碘酸锂晶体 a 向的介电与导电行为与一般电介质相类似.

5) 由于在样品表面上附着锂电极的工艺有困难, 因而这一实验中采用了蒸金电极. 除了在升高温度、加高电压的实验条件外, 在室温附近所观察到的贯穿电流一般为 10^{-3}A 的量级. 因此, 金电极阳极面不可能补充锂离子的问题是不严重的. 其次, 金电极和锂电极与晶体之间的接触电势差必然不相等, 但其大小还是同一个量级的, 故本实验中用金电极样品测出的各类曲线与如果用锂电极或者铝电极测出的都不会有重要的差别.

6) 实验中所测得的数据, 随样品不同而有所差异, 这可能是由于离子晶体中所含杂质不同而引起的. 对于同一块晶体, 重复测量时, 也与其历史条件有关. 这是由于采用金电极, 不能补充晶体中析出的载流子——锂所造成的. 如果将实验过的晶体的二电极短路, 加热消除内部残存的极化电场, 再将晶体二电极磨去, 重新蒸上新电极后, 晶体的初始性能就可基本上重新出现.

以上是对实验结果的初步看法, 较详尽的理论分析工作见另一文^[6].

参 考 文 献

- [1] 李荫远、范海福、贾寿泉, 物理, **2** (1972), 1.
- [2] J. G. Bergman *et al.*, *J. Appl. Phys.*, **40** (1969), 2860.
- [3] S. Haussühl, *Phys. Stat. Sol.*, **29** (1968), K159.
- [4] F. R. Nash *et al.*, *J. Appl. Phys.*, **40** (1969), 5201.
- [5] A. Ashkin *et al.*, *Appl. Phys. Lett.*, **9** (1966), 72.
- [6] A. W. Warner *et al.*, *J. Acoust. Soc. Am.*, **47** (1970), 791.
- [7] 北京钢铁研究院探伤组, 物理学报, **25** (1976), 82.
- [8] 杨楨、程玉芬、牛世文、李荫远, 物理学报, **24** (1975), 1.
- [9] 中国科学院原子能研究所 α -碘酸锂研究小组, 物理学报, **25** (1976), 129.
- [10] 中国科学院物理研究所碘酸锂晶体研究小组, 物理, **1** (1972), 28.
- [11] E. Sailer, *Phys. Stat. Sol.*, (a) **4** (1971), K173.
- [12] H. Thomann, *Z. Für. Ang. Phys.*, **32** (1972), 311.
- [13] Г. И. 斯卡那维, 电介质物理, p. 248.
- [14] О. Г. Влох и др., *Кристаллография*, **20** (1975), 430.
- [15] R. A. Parker, J. H. Wasilik, *Phys. Rev.*, **120** (1960), 1631.
- [16] α -碘酸锂的导电和介电特性的理论分析 (待发表).

THE BEHAVIOURS OF THE DIELECTRIC CONSTANT AND ELECTRICAL CONDUCTIVITY OF α -LiIO₃ SINGLE CRYSTALS

ZHU YONG ZHANG DAO-FAN CHENG XI-MIN

(Institute of Physics, Academia Sinica)

ABSTRACT

The characteristic curves, measured with a 10 kHz signal of the apparent dielectric constants ϵ'_c and ϵ''_c , were obtained for a bias electrostatic potential of various voltages applied on an α -LiIO₃ single crystal z-cut plate, the potential being either in the homogeneous or in the heterogeneous direction relative to the crystal's electrical polarity. Results show that there do not exist Schottky barrier layers in the crystal. A relaxation phenomenon of ϵ'_c as the result of application of the bias d-c field was observed similar to that which had been detected in the case of the enhancement of neutron diffraction. It was experimentally verified that the current carriers in this crystal are chiefly, if not entirely, lithium ions, and that the conductivity may be approximately described as one-dimensional along the c-axis. The characteristic curves of ρ_c against V_+ (homogeneous direction) and V_- (heterogeneous) were also obtained.