

展开从原则上提供了对这些不同近似的修正项³⁾。

液晶 Maier-Saupe 模型^[5]的哈密顿量为^[4]

$$H = -\frac{1}{2} \sum_{ij} J_{ij} \sum_{\mu=1}^3 Q_{i\mu} Q_{j\mu}. \quad (3.3)$$

在(2.1)式中,令 $\{A\} = Q_{ij}$, $\{\bar{A}\} = Q_{ii}$, $i \neq j$, $[B] = (\theta_j, \varphi_j)$. 有关定义见文献[4]. 把(2.1)式展开到一阶,如文献[4]所示,得

$$\langle Q_{ii} Q_{jj} \rangle = \langle Q_i \rangle_0 S + \beta \Delta_1 \left(\sum_k J_{ki} \langle Q_{ii} Q_{ki} \rangle - J_0 S^2 \right). \quad (3.4)$$

利用文献[4]的(21)–(24)式,可得

$$G_i(\mathbf{k}) = \frac{x/g(x)}{1 - \beta \Delta_1 J_{\mathbf{k}}} \times \left[\bar{\Delta}_1 + \left(N \delta_{\mathbf{k},0} \frac{g(x)}{x} - \frac{1}{1-x} \right) \cdot (\langle Q_i \rangle_0 - S) S \right], \quad (3.5)$$

$$x \equiv \beta \Delta_1 J_0. \quad (3.6)$$

以上二式与文献[4]中的(25)式比较,主要是(3.5)式右边的第二项有所改变,但文献[4]的其他公式和内容仍然是正确的。

感谢舒昌清同志有益的讨论。

参 考 文 献

- [1] M. Suzuki, *Phys. Lett.*, **19**(1965), 267.
- [2] 林磊, 科学通报, **23**(1978), 715.
- [3] Lin Lei (林磊), *Phys. Rev. Lett.*, **43**(1979), 1604; in *Liquid Crystals*, ed. S. Chandrasekhar, Heyden, London, (1980), 355–360.
- [4] 张昭庆、冯克安、林磊, 物理学报, **29**(1980), 807.
- [5] W. Maier, A. Saupe, *Z. Naturforsch.*, **13A**(1958), 584; **14A**(1959), 882; **15A**(1960), 287.
- [6] J. S. Smart, *Effective Field Theories of Magnetism*, Saunders, London, (1966).

1) 详细推导和有关关联函数的计算, 参看刘家冈硕士论文, 中国科学院物理研究所, (1981).

快离子导体的阻抗谱研究

赵宗源 陈立泉

(中国科学院物理研究所)

1981年4月9日收到

一、引 言

表征快离子导体的基本电学参量是离子电导率和电导激活能. 文献中对同一种材料所报道的数据往往互相矛盾, 一个重要原因是测试方法的差异. 因此, 如何精确测定电学参量就成为快离子导体材料研究的关键.

Bauerle^[1] 首先把导纳谱法用于 ZrO_2 (掺杂 Y_2O_3) 的研究, 其后 Armstrong 等人先后用阻抗谱法研究了 $RbAg_4I_5$ ^[2] 和 $\beta-Al_2O_3$ ^[3,4] 以及一系列其它的快离子导体材料.

本文将简要介绍阻抗谱法基本原理, 然后用 Lisicon 单晶和 $K_2Si_2O_5$ 多晶样品实验研究为例来说明, 并与其他方法获得的结果进行对比.

二、基本原理

若在被测样品体系两端加一微扰电压信号 $E_0 \sin \omega t$, 则回路中产生的电流为 $I_0 \sin(\omega t + \theta)$, 样品体系的阻抗是复数:

$$\dot{Z} = \frac{E_0 \sin \omega t}{I_0 \sin(\omega t + \theta)} = Z_1 + jZ_2, \quad (1)$$

这里 $\omega = 2\pi f$, f 是微扰信号频率, t 是时间, θ 是电流与电压间的相位差. 复数阻抗可以很方便地在复数平面上表示清楚.

下面考虑几种特殊样品体系等效电路的阻抗在复数平面上的表示(即阻抗谱).

1. 当被测样品体系等效于一纯电阻时,

$\theta = 0, \dot{Z} = R$, 在任何频率下用实轴上的一点来表示纯电阻, 见图 1(a).

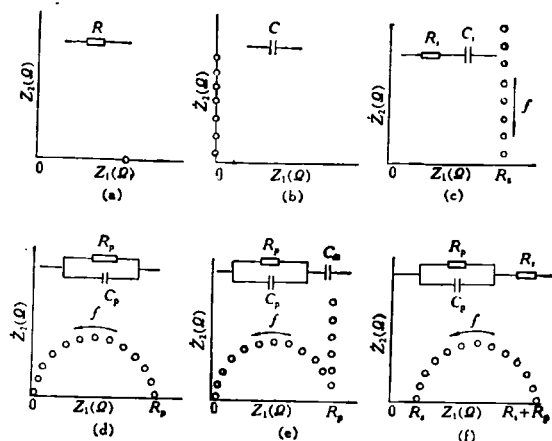


图 1 几种样品体系的等效电路及其阻抗谱 (箭头表示频率增加的方向)

2. 如果被测样品体系等效于一纯电容, $\theta = \pi/2, \dot{Z} = 1/j\omega C$, 则阻抗谱为一条与虚轴重合的直线, 如图 1(b) 所示 ($\dot{Z}_2 = 1/\omega C$).

3. 如果被测样品体系的等效电路为电阻 R_s 和电容 C_s 的串联组合, 复数阻抗为 $\dot{Z} = R_s - j \frac{1}{\omega C_s}$, 其阻抗谱如图 1(c) 所示.

4. 如果被测样品体系的等效电路为电阻 R_p 和电容 C_p 的并联组合, 其阻抗为

$$\dot{Z} = \frac{R_p}{1 + \omega^2 C_p^2 R_p^2} - j \frac{\omega C_p R_p^2}{1 + \omega^2 C_p^2 R_p^2}. \quad (2)$$

可以证明其阻抗谱是直径等于 R_p , 圆心在 $(R_p/2, 0)$ 处的半圆, 如图 1(d) 所示. 半圆顶点的频率 ω^* 与 C_p 的关系为

$$\omega^* = \frac{1}{R_p C_p}. \quad (3)$$

因而, 由阻抗谱可以获得 R_p 和 C_p 的数值.

5. 一般被测样品体系比较复杂, 快离子导体样品可以是单晶, 也可以是多晶, 电极与样品界面的情况也各不相同. 因此, 等效电路往往是各种电阻与电容的串、并联组合. 图 1(e) 和 (f) 示出了两例较复杂的等效电路及其阻抗谱. 它们的复数阻抗分别为

$$\dot{Z} = \frac{R_p}{1 + \omega^2 C_p^2 R_p^2} - j \left(\frac{\omega C_p R_p^2}{1 + \omega^2 C_p^2 R_p^2} \right)$$

$$+ \frac{1}{\omega C_{d1}}); \quad (4)$$

$$\dot{Z} = R_s + \frac{R_p}{1 + \omega^2 C_p^2 R_p^2} - j \frac{\omega C_p R_p^2}{1 + \omega^2 C_p^2 R_p^2}. \quad (5)$$

快离子导体多晶样品体系的等效电路应如图 2 所示, 复数阻抗为

$$\dot{Z} = (1/R_b + j\omega C_b)^{-1} + (1/R_{gb} + j\omega C_{gb})^{-1} + (1/R_{ct} + j\omega C_{d1})^{-1}, \quad (6)$$

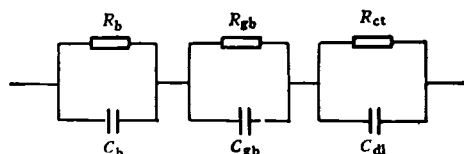


图 2 多晶样品体系的等效电路

其中 R_b 和 C_b 分别为体电阻和体电容. R_{gb} 和 C_{gb} 分别为晶界电阻和晶界电容. R_{ct} 和 C_{d1} 分别为电极与样品界面的迁越电阻和双层电容.

实验时, 用阻抗电桥测量各频率下样品体系阻抗的实部和虚部, 然后根据被测样品体系的情况选择合适的等效电路来解析出各种参量的数值, 或者采用极限简化法来解析出欲求的电化学参量.

三、实验例证

1. Lisicon 单晶的阻抗谱研究

用 Scheinwiderstands-Messbrücke R-277 型阻抗电桥, 信号电压 77mV, 在温度 50—235℃, 频率 1kHz—1.6MHz 之间测量了烧金浆电极的 $\text{Li}_{12.55}\text{Zn}_{1.86}(\text{GeO}_4)_{4.07}$ 固溶体单晶 (即 Lisicon) b 方向的阻抗谱. 由图 2 的等效电路知道, 对于单晶样品, R_{gb} 和 C_{gb} 等于零, 因金电极为离子闭锁电极, 故 R_{ct} 很大, 可视为开路. 这样此样品体系可用图 1(e) 的等效电路来考虑, 但是 Lisicon 单晶的低频介电常数可能很小, 因而时间常数 $\tau = C_p R_p$ 远小于 10^{-6} s, 我们测量的最大频率才 1.6 MHz, 因而不可能得出高频部分的阻抗谱半圆, 只得出由于双层电容所引起

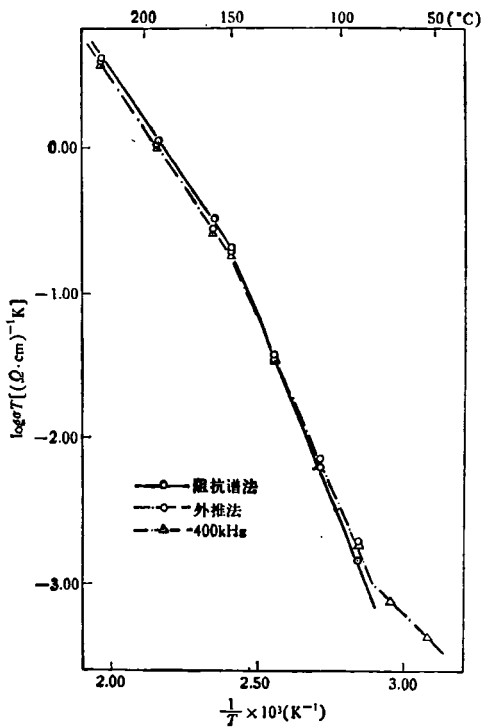


图3 Lisicon 单晶 *b* 方向电导率与温度的关系

表1 三种方法得到的电导率和激活能

| 处理方法 | 电导率 $(\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$ | | | | 激活能 (eV) | |
|--------|-------------------------------------|------------------------------|------------------------------|------------------------------|--------------|-------|
| | $\sigma_{79^\circ\text{C}}$ | $\sigma_{119^\circ\text{C}}$ | $\sigma_{190^\circ\text{C}}$ | $\sigma_{235^\circ\text{C}}$ | 80—142—142°C | 235°C |
| 阻抗谱 | 4.00×10^{-6} | 9.33×10^{-5} | 2.37×10^{-3} | 8.05×10^{-3} | 0.96 | 0.53 |
| 400kHz | 4.98×10^{-6} | 9.02×10^{-5} | 2.16×10^{-3} | 7.30×10^{-3} | 0.93 | 0.53 |
| 文献[5] | 5.18×10^{-6} | 9.10×10^{-5} | 2.35×10^{-3} | 7.63×10^{-3} | 0.92 | 0.52 |

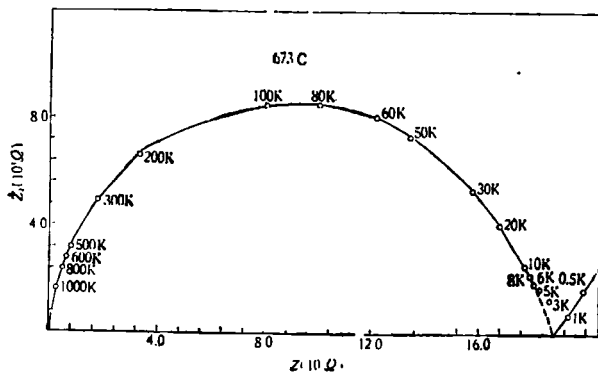


图4 $\text{K}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ 多晶的阻抗谱

的直线部分。直线与实轴的截距就是样品的体电阻,考虑几何因子后,即可求得不同温度下的总电导率,从而可作出总电导率随温度的变化关系(图3)。

作为比较,分别将文献[5]的结果和固定频率 $f = 400\text{kHz}$ 的测试数据标于图3中。同时将三种方法所得的电导率和电导激活能列于表1中。

2. $\text{K}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ 多晶的阻抗谱研究

将 $\text{K}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ 粉末在 $12\text{t}/\text{cm}^2$ 的压力下压成直

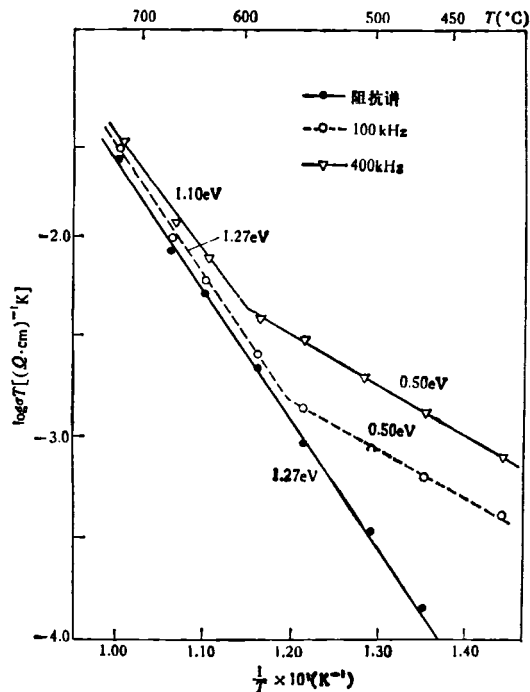


图5 $\text{K}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ 多晶电导率与温度的关系

径为 12 mm, 厚度为 2—3.5 mm 的圆片, 在 750°C 经 10 小时退火, 用金箔电极。测试仪器和装置同前例。在温度 $470\text{—}727^\circ\text{C}$, 频率 $0.1\text{ kHz—}1.2\text{ Hz}$ 范围内测量 $\text{K}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ 多晶的复数阻抗。

多晶样品体系的等效电路应如图2所示。但我们采用金箔电极, $R_{ct} \rightarrow \infty$, 样品在高温下长时间退火, 而且在较高温度下进行测量, 因此 R_{gb} 和 C_{gb} 的影响可以忽略, 这样可以用图1(e)所示的等效电路来表示样品体系, 作出的阻抗

谱示于图 4. 对于采用闭锁电极的快离子导体样品体系, 通常 $C_{dl} \gg C_p$, 当频率足够高时, $\frac{1}{\omega C_{dl}} \rightarrow 0$, 这时等效电路取图 1(d) 的形式, 其阻抗谱是一个半圆, 其直径为 R_p . 当频率较低时, $\frac{1}{\omega C_p} \rightarrow \infty$, 等效电路近似于图 1(c), 其阻抗谱应为一条在实轴上截距等于 R_p 的直线. 我们实验得到的阻抗谱是半圆与直线的组合, 直线与实轴夹角约为 45° , 这可能是由于样品的粗糙界面造成的. 阻抗谱法所获得的电导率与温度的关系如图 5 所示, 为了比较, 也标出了固定频率 $f = 100 \text{ kHz}$ 和 400 kHz 测得的数据.

四、结 论

由 Lisicon 单晶和 $\text{K}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ 多晶两个实例可以看出, 通过分析阻抗谱可以精确测定出基本的电学参量, 但是需要在每个温度下测量阻抗随频率的变化, 然后进行数据处理. 如果没有数据自动采集和处理系统, 是相当费时间的, 有

(上接第 383 页)

参 考 文 献

[1] C. W. F. Everitt, *Dict. Sci. Biogr.*, Charles Scribner's Sons, New York, Vol. 9 (1974), 198—230.
 [2] J. C. Maxwell, *The Scientific Papers of James Clerk Maxwell*, J. Hermann, Paris, Vol. 1 (1927), 155—229.
 [3] A.-M. Ampère, *Théorie Mathématique des Phénomènes Électro-Dynamiques, Uniquement Dédite de L'expérience*, Blanchard, Paris, (1958).
 [4] M. Faraday, *Phil. Trans.*, 123(1832), 125—162.
 [5] M. Faraday, *Phil. Trans.*, 129(1838), 1—40.
 [6] M. Faraday, *Phil. Trans.*, 142(1852), 137—159.
 [7] K. H. Wiederkehr, *Wilhelm Weber Stellung in der Entwicklung der Elektrizitätslehre*, Wiss. Verlag. M. B. H., Stuttgart, (1967).
 [8] W. Thomson, *Camb. Math. J.*, 3(1842), 71—84.

时对于如何选择一个好的等效电路来描述被测样品体系也存在一定困难. 对于新材料探索, 经常有很多待测样品, 为了节省时间可以在某一固定频率下 (如 400 kHz) 进行测量, 初步筛选出较好的材料, 但所得数据并不能完全表征材料的性能, 如图 5 中在 100 kHz 和 400 kHz 下测量的电导率对数与温度的关系曲线都有拐点, 这并不能说明 $\text{K}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ 在这个温度下发生相变. 用阻抗谱法得到的电导率对数与温度的关系是一条直线, 表明在研究的温度范围内样品不发生相变, 这与热力学研究结果是一致的, 因此对于精确测量仍需要采用阻抗谱法.

参 考 文 献

[1] J. E. Bauerle, *J. Phys. Chem. Solids*, 30-12 (1969), 2657.
 [2] R. D. Armstrong, T. Dickinson and P. M. Willis, *Electroanal. Chem. and Interfacial Electrochem.*, 48-1(1973), 47.
 [3] R. D. Armstrong and R. Mason, *ibid.*, 53(1974), 389.
 [4] J. H. Kennedy, J. R. Akridge and M. Kleitz, *Electrochimica Acta*, 24(1979), 781.
 [5] 陈立泉、王昌庆、王连忠、肖超亮、毕建清, *物理学报*, 29-5 (1980), 661.
 [9] W. Thomson, *Kelvin's Mathematical and Physical Papers*, Camb. Univ. Press, London, Vol. 1 (1882), 76—80.
 [10] Ref. [2], p. 156.
 [11] J. C. Maxwell, *A Treatise on Electricity and Magnetism* (1873), 3rd. ed., Clarendon Press, London, Vol. 1(1904), 79.
 [12] M. Faraday, *Experimental Researches in Electricity*, Bernard Quaritch, London, Vol. 3 (1855), 407—443.
 [13] Ref. [2], pp. 451—513.
 [14] *ibid.*, p. 492.
 [15] T. K. Simpson, *ISIS*, 57(1966), 411—433.
 [16] H. Hertz, *Electric Waves*, MacMillan & Co. Ltd., London, 2nd. ed., (1900), 1—2.
 [17] Ref. [2], pp. 526—597.
 [18] *ibid.*, p. 527.
 [19] J. C. Maxwell, *A Treatise on Electricity and Magnetism* (1873), 3rd. ed., Clarendon Press, London, Vol. 2 (1904), 437.
 [20] Ref. [11], p. XI.