

CN9200807

CNIC—00387

IAE—0074

中国核科技报告

CHINA NUCLEAR SCIENCE & TECHNOLOGY REPORT

α -磷酸锂在交变场下中子衍射异常
和电行为的研究

INVESTIGATION OF THE NEUTRON DIFFRACTION
ANOMALY AND ELECTRICAL BEHAVIOUR OF α -LiIO₃
SINGLE CRYSTAL UNDER AC FIELD

(In Chinese)



原子能出版社

北京·1990

中国核情报中心

China Nuclear Information Centre

CNIC—00387

IAE—0074

α -碘酸锂在交变场下中子衍射异常 和电行为的研究

王 光

(胜利油田钻井研究院, 山东)

杨 植

(中国原子能科学研究院, 北京)

摘 要

对 α - LiIO_3 在交变场中的中子衍射异常和导电的性质进行了细致的研究。首次提出并证实了 α - LiIO_3 具有整流效应, 其整流数值随着交变场频率的增大而减小; α - LiIO_3 的整流效应引起在交变场下中子衍射的部分增强; 用玻耳兹曼方程导出了离子弛豫导电关系式, 进而推出了 α - LiIO_3 的理论整流公式, 此式和实验相当符合, 与中子衍射的结果也相一致。

**INVESTIGATION OF THE NEUTRON DIFFRACTION
ANOMALY AND ELECTRICAL BEHAVIOUR OF α -LiIO₃
SINGLE CRYSTAL UNDER AC FIELD**

(In Chinese)

Wang Guang

**(ShengLi Petroleum Administrative Bureau
Research Institute for Drilling Technology ,Shandong)**

Yang Zhen

(Institute of Atomic Energy ,Beijing)

ABSTRACT

A systematic study of the unique neutron diffraction and electric behaviour of α -LiIO₃ single crystal under AC field was reported . A frequency dependent rectification effect was observed and can be explained as the relaxation process in the ionic conduction. Theoretical treatment using Boltzmann equation gives satisfactory agreement with experimental results. The neutron diffraction anomaly can be attributed to the effect of the rectified DC current in the sample.

引言

α -磷酸锂(LiIO_3)是具有旋光、热电、压电、倍频、电光等效应的极性晶体。它的主要用途是用来制作激光中的倍频器。

1974年杨焱等人发现^[1,2]沿 $\alpha\text{-LiIO}_3$ 单晶的 c 轴施加不大的电压(10~100V/cm量级),就能使某些晶面的中子衍射强度显著增加,最高可增加到10倍以上。在交变场下同样出现中子衍射增强现象^[3],中子衍射增强的程度随频率的下降而加大,频率在1kHz以上衍射增强已不明显,见图1。



图1 交变场下中子衍射强度随频率的变化

文献[2]指出:实验所用的低频变场的频率远低于晶体压电振荡的基频,增强比与频率间的变化也不呈现共振特性,因而以为这种衍射增强的机制不属于电压振荡效应^[3]。

文献[4]指出: $\alpha\text{-LiIO}_3$ 电导主要是弗伦克尔缺陷起作用。间隙锂离子和锂离子空位参与导电过程可以看成一种管道运输,这种管道运输很可能在宏观缺陷处受到堵塞,于是载流子在该处富集,半径和 Li^+ 相近的杂质离子也可以在宏观缺陷处富集。空间电荷在宏观缺陷处富集,就会引起该处晶格参数改变,而晶格参数空间起伏的增加,放宽了布拉格衍射条件,造成电子衍射增强^[5]。

文献[5]对直流场下中子衍射增强机制作了理论分析,而对于低频交变场下 $\alpha\text{-LiIO}_3$ 单晶中子衍射的增强方面系统的试验和分析未见报道,低频交变场下中子衍射增强机制没有确切的结论,因而也未能和实验结果作比较。

文献[5]提出了一种设想,认为加低频电场,晶体内部和离子随低频电场来回迁移移动,引起空间电荷在宏观缺陷处富集,使得中子衍射增强。

本文作者认为,交变场下至少还有一种可能引起空间电荷在宏观缺陷处富集, $\alpha\text{-LiIO}_3$ 沿 c 向和反 c 向的电导率不同,加上交变场后,会有整流电流产生,其效果类似于一弱直流场,它同样会引起空间电荷在宏观缺陷处的富集,使得中子衍射增强。

1 实验及分析

作者用图2的实验装置测试了不同单位生长的六个样品,都观察到整流效应。

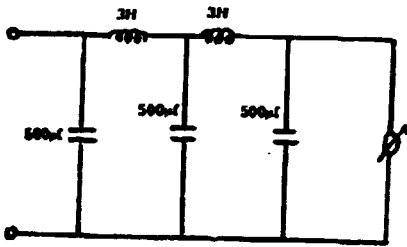


图 2

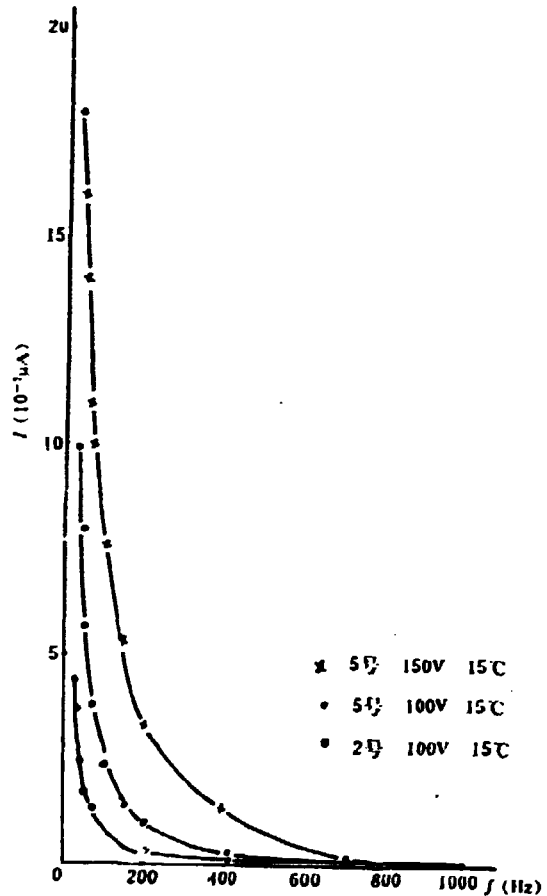


图 3

作者测试了六个样品在不同电压、不同温度下,整流电流 I 随交变场频率 f 的变化关系。这六个样品的数据都有共同的趋向:频率越高,整流越小,频率越低,整流越大;整流电流随着外加交变电压增大而增大,随着温度的增加而迅速增加,如图 3。

因为加直流场会引起 $\alpha\text{-LiO}_2$ 中子衍射增强,而 $\alpha\text{-LiO}_2$ 在交变场下会有整流电流产生,因此肯定会引起中子衍射增强。为了证实整流引起的中子衍射增强的百分比,作者做了下面的实验。

将图 2 的实验装置安装到中子衍射仪上。在测出交变场下 $\alpha\text{-LiO}_2$ 中子衍射增强比的同时,测出 $\alpha\text{-LiO}_2$ 的整流电流,取得 A 组实验数据。然后用直流稳压电源换下图 2 的低频信号发生器,调节直流稳压电源使得通过 $\alpha\text{-LiO}_2$ 的电流分别等同于 A 组的整流电流,这样又测出 B 组数据;比较 A 组和 B 组数据,得到如下结论:整流引起的衍射增强是总衍射增强的一部分,见表 1,表中 η 是整流引起衍射增强的百分比。

由表 1 看出,频率较高时,整流引起的衍射增强比较小,随着频率的降低,整流引起的衍

射增强比增大。频率在 100Hz 以下,整流是引起中子衍射增强的主要原因。频率在 100Hz 以上,引起中子衍射增强的主要原因是文献[5]所指出的离子随交变场的来回迁移移动。

由 $(1-\eta) \frac{I-I_0}{I_0}$ 可求出不同频率下离子随交变场迁移移动而引起的中子衍射增强比,见表 2。

由表 2 看出:在 1000Hz~30Hz 范围内,随交变场迁移移动而引起的中子衍射增强比随频率的降低略有增加。

表 1

$f(\text{Hz})$	1000	700	500	350	200	100	50	30
η	0	3%	12%	21%	28%	46%	50%	74%

表 2

$f(\text{Hz})$	1000	700	500	350	200	100	50	30
$(1-\eta) \frac{I-I_0}{I_0}$	6%	8.6%	11.5%	11.7%	13.7%	14.0%	14.9%	16.6%

2 $\alpha\text{-LiO}_2$ 整流效应的理论解释

$\alpha\text{-LiO}_2$ 之所以能整流是因为 $\alpha\text{-LiO}_2$ 晶体是极性晶体,沿 c 向不对称,当沿 c 向加一交变电场时,由于沿 c 向和反 c 向电导不同而引起整流效应。

但仅 c 向和反 c 向电导不同,并不能使得整流电流随外加交变场频率而变化。作者认为导电电流对外场有一弛豫过程使得整流随频率而变。加外场后,导电电流由零开始,经过一段时间才能达到定值。交变场周期越大,即加定向电场的时间越长, c 向和反 c 向单位时间平均导电电流越大,它们之差即整流电流越大,因此才会产生整流电流随外加交变场的频率而变的效果。

下面先求出加直流场后,电流密度 j 随加直流场时间 t 的变化关系。推导的前提是:

1) 间隙锂离子和锂离子空位的形成能为 0.4~0.5eV,在热平衡状态下,弗伦克尔缺陷对占整个晶体格点数目比仅为

$$\frac{n}{N} = e^{-\frac{E_f}{kT}} = e^{-\frac{0.4-0.5\text{eV}}{25\text{meV}}} \approx 10^{-4}$$

也就是说,间隙锂离子和锂离子空位的数目较小。

2) 由于外加电场不是很大(100~200V/cm)外加电场只是改变锂离子的运动速度,不能改变锂离子的数目。

3) 因为空位的跳跃激活能大,因此相对于间隙锂离子的运动可把锂离子空位看作静止不动的。

4) 间隙锂离子在迁移过程中,周期势的作用只是使锂离子的迁移速度变小,锂离子在周期势中的运动可看作“自由运动”,只是当它遇到空位发生复合时,才发生“碰撞”。间隙离子的平均自由飞行时间就是它的平均寿命

$$\tau = \frac{1}{v_0} e^{\frac{E_f + E}{kT}}$$

由于本文不考虑因缺位而产生的极化的影响,因此间隙离子的空位只在几个周期内才发生作用,才可能产生复合。所以间隙离子和空位的碰撞时间

$$\tau_c \approx \frac{1}{n_0 v_d}$$

由于 $eE \gg 1$ 所以 $\tau_c \ll \tau$

符合玻耳兹曼方程适用的条件,可以用玻耳兹曼方程处理离子导电的弛豫过程。

非定态的玻耳兹曼方程写为:

$$\frac{\partial f}{\partial t} = -v \cdot \nabla f - \frac{eE}{m} \cdot \nabla f - \frac{f - f_0}{\tau(v)} \quad (1)$$

未加电场时,由于晶体的温度是均匀的,所以热缺陷的密度也是均匀的。加电场后,由于 $\alpha\text{-LiO}_2$ 的整流电流小于 10^{-6}A ,即每秒定向运动的离子数小于 10^{13} ,而晶体中的热缺陷数为 $10^{18} \sim 10^{19}$,所以在加交变电场后,仍可把热缺陷密度看作是空间均匀的。

因此有: $\nabla f = 0$

由于 $\alpha\text{-LiO}_2$ 近似为一维导体,方程简化为

$$\frac{\partial f}{\partial t} = -\frac{eE}{m} \cdot \frac{\partial f}{\partial v} - \frac{f - f_0}{\tau(v)}, \tau(v) \text{ 为弛豫时间} \quad (2)$$

由于锂离子的热运动速度远远大于锂离子的定向运动速度,因此对 $\tau(v)$ 起主要作用的是间隙离子的热运动。

为区别不同情况,用下标“0”和“e”分别表示未加外场前的平衡状态和已加电场后达到新的平衡状态的量,而将弛豫过程的量用无下标符号表示。

由于外场较之晶体内场是一个极小的量,即,若 $f = f_0 + f_1$,应有 $f_1 \ll f_0$,

因之,可以略去二阶小量而将(2)式变为:

$$\frac{\partial f}{\partial t} = -\frac{eE}{m} \frac{\partial f}{\partial v} - \frac{f - f_0}{\tau} = -\left(f + \frac{v e E}{m} \cdot \frac{\partial f_0}{\partial v}\right) / \tau \quad (3)$$

为简便计算,令

$$f' = f + \frac{v e E}{m} \frac{\partial f_0}{\partial v} - f_0 \quad (4)$$

则(3)可写为

$$\frac{\partial f'}{\partial t} = -\frac{f'}{\tau} \quad (5)$$

其一般解为

$$f' = c(v) e^{-t/\tau} \quad (6)$$

$$(6) \text{ 代入 } (4), f = f_0 - \frac{v e E}{m} \cdot \frac{\partial f_0}{\partial v} + c(v) e^{-t/\tau} \quad (7)$$

由 $f|_{t=0} = f_0$, 可得

$$c(v) = \frac{v e E}{m} \frac{\partial f_0}{\partial v} \quad (8)$$

由 $f|_{t \rightarrow \infty} = f_0$, 可得

$$\frac{v e E}{m} \cdot \frac{\partial f_0}{\partial v} = f_0 - f_0 \quad (9)$$

将以上结果代入(7)

$$f = f_0 - (f_0 - f_s)(1 - e^{-\frac{t}{\tau}}) \quad (10)$$

由于电流密度为 $j = e \cdot \int v f d v$

简化,令平均碰撞时间 $\bar{v} = \tau$,则由(10)

$$j = e \cdot \int v [f_0 - (f_0 - f_s)(1 - e^{-\frac{t}{\tau}})] dv = e \cdot e^{-\frac{t}{\tau}} \int v f_0 dv + e(1 - e^{-\frac{t}{\tau}}) \int v f_s dv \quad (11)$$

由于

$$e \cdot \int v f_0 dv = j_0 = 0$$

$$e \cdot \int v f_s dv = j_s$$

即可得出

$$j = j_s(1 - e^{-\frac{t}{\tau}}) = \delta \cdot E(1 - e^{-\frac{t}{\tau}}) \quad (12)$$

晶体电导率

下面求解在交变电场下, $\alpha\text{-LiO}_2$ 的整流与频率的关系式。

把所加的交变电场正弦波简化近似为方波,周期是 T ,有效电压为 V 。

令晶体沿 c 向的电阻为 R_1 ,反 c 向电阻为 R_2 。

在交变电场下,离子的定向运动速度比热运动速度小得多,间隙锂离子和锂离子空位的复合主要是热缺陷的热运动的结果。因此沿 c 向和反 c 的平均弛豫时间相同。

加交变电场后,在 $T/2$ 内间隙离子在电场的作用下沿某一方向运动,即沿 c 向运动,经过 $T/2$ 时间,电场变为反 c 方向,在 $T/2$ 到 T 时间内,间隙离子作两种运动,一是间隙离子在电场作用下沿反 c 方向运动,二是间隙离子也可能由于惯性仍沿着 c 向运动,但由于间隙离子运动速度很小,晶体的周期势垒很强,第二种运动相对第一种小得多,可忽略不计。因此在交变电场下, $\alpha\text{-LiO}_2$ 的整流可近似为电场作用下沿 c 向和反 c 向电流之差。由前(12)式,

$$\begin{aligned} \text{整流电流 } I &= \frac{1}{2}(I_1 - I_2) \\ &= \left(\frac{V}{R_1} - \frac{V}{R_2}\right) \cdot \frac{1}{2} \left[1 - \frac{2\bar{v}}{T}(1 - e^{-\frac{T}{2\tau}})\right] \end{aligned} \quad (13)$$

对 $\alpha\text{-LiO}_2$ $E + \frac{W}{2} \approx 0.6 \sim 0.7\text{eV}$ 取 $v_0 = 10^{12}/\text{s}$ 可得 $\bar{v} \approx \tau = 10^{-1} \sim 1(\text{s})$

取合适的 \bar{v} ,用理论值比较如图 4。由图 4 可看出,理论值和实验值在定性上是一致的,都表明整流电流随频率的增大而下降。交变电场频率低于 200Hz,理论值和实验值符合较好,交变电场频率高于 200Hz 时有一些偏差。作者认为偏差是由于把离子的跳跃运动简化为连续运动而引起的,具体的修正见讨论。

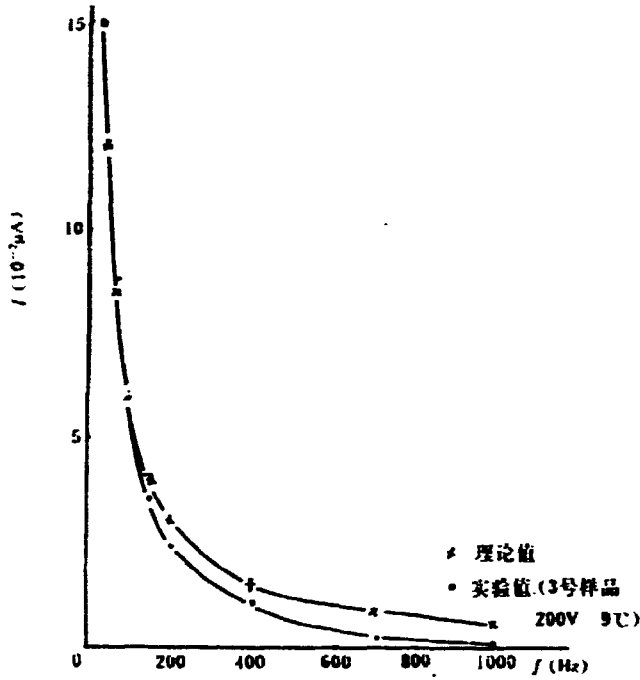


图 4

3 讨论

3.1 在低频和高频交变场下的两个极限情况

在 $T \gg \bar{\tau}$ 时 $I \approx \frac{1}{2} \left(\frac{V}{R_1} - \frac{V}{R_2} \right)$, 直接考虑 $T - \bar{\tau}$ 也可得到同样结论, 经过一个 $\bar{\tau}$ 的时间,

状态趋向稳态, $T \gg \bar{\tau}$ 为稳态, 由 $T \gg \bar{\tau}$ 得 $I \approx \frac{1}{2} (I_1 - I_2) = \frac{1}{2} \left(\frac{V}{R_1} - \frac{V}{R_2} \right)$

在 $T \ll \bar{\tau}$ 时, $I \approx \frac{T}{4\tau} \left(\frac{V}{R_1} - \frac{V}{R_2} \right)$

和实验比较可看出 τ 一般是秒量级, 而 T 最大为 $\frac{1}{30}$ 秒, 因此在我们的范围内是满足 $T \ll \bar{\tau}$ 条件的。

3.2 理论整流公式的修正

$\alpha\text{-LiO}_2$ 之所以整流是因为沿 c 向和反 c 电导不同, 在交变场作用下载流子作定向运动而引起的。要使晶体中的载流子在交变场的作用下, 能定向运动 1 个晶格, 则需要一定的时间记为 t_0 , 如果交变场周期小于 t_0 , 则大多数载流子不会作定向运动, 则没有整流产生。而理论计算把载流子的跳跃运动简化为连续运动。在频率较低时, 交变周期约为几十个 t_0 , 此时作简化是可行的。随着频率增高, T 约为几个 t_0 时, 作简化已出现误差, 当频率小于 1000Hz 时, $T < t_0$ 已没有整流产生。

取 $\tau = 1/1000$ 秒作为 $\alpha\text{-LiO}_2$ 出现整流电流的“阈值”，将原公式修正为

$$I = \frac{T - \tau}{4\tau} \left(\frac{V}{R_1} - \frac{V}{R_2} \right) \quad T > \tau$$

$$I = 0 \quad T < \tau$$

修正后的理论值在 40~1000Hz 范围内和实验值相当符合见图 5。

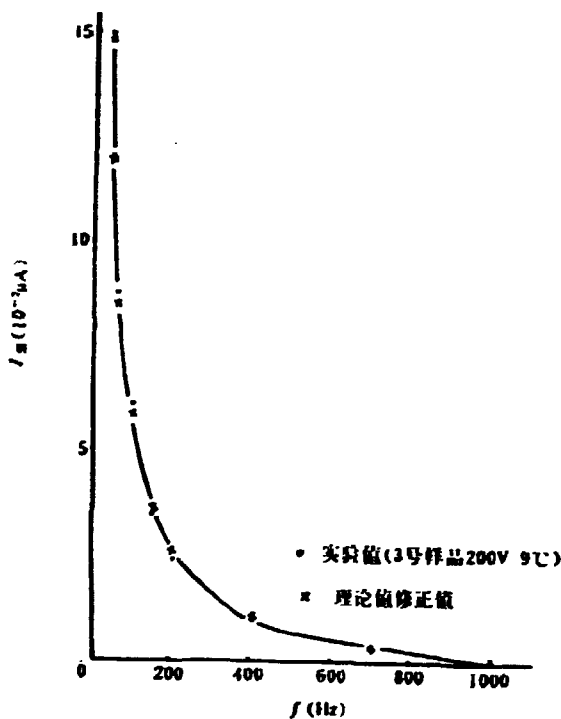


图 5

3.3 用 $J_m(f)$ 曲线证实离子弛豫导电过程

本文提出了离子导电具有弛豫过程，并给出了离子导电弛豫过程的表达式，较好地解释了整流电流随频率的变化关系。反过来，整流电流随频率的变化而变这一事实也给出了离子弛豫导电的实验证明。就作者浅见，离子导电弛豫过程目前无法从实验上测出，因为离子晶体加上直流电场后，电子极化，离子位移极化，极性分子在电场中的取向极化引起的极化电流严重干扰了离子导电电流的测定。而在低频交变电场中，电子极化和离子位移极化具有偶极子极化的特点，在交变电场中对直流没有贡献；极性分子在电场中的取向极化对电流也没有贡献，只剩下由于晶体整流而产生的直流，这样 $J_m(f)$ 曲线直接和离子弛豫导电联系起来，这是用其他实验手段不能做到的。

参考文献

- [1] 杨振宁. 物理学报. 1(1975)6
- [2] 原子能所 \rightarrow LAC 小组. 物理学报. 3(1976)129
- [3] 杨振宁. 物理学报. 23(1974). 447
- [4] 李锐斌. 许政一. 物理学报. 26(1977). 520
- [5] 许政一等. 物理学报. 28(1979). 694

CHINA NUCLEAR SCIENCE & TECHNOLOGY REPORT



书号, 15175-00387

P.O.Box 2103

Beijing, China

China Nuclear Information Centre