

$\text{PbZrO}_3\text{-PbTiO}_3$ 系压电陶瓷极化效应的正电子湮没研究

何 元 金

(清华大学工程物理系)

李 龙 士

(清华大学化学与化学工程系)

1982年5月10日收到

提 要

用正电子寿命测量方法研究了锆钛酸铅(简称PZT)压电陶瓷的电场极化效应。发现正电子平均寿命 τ_m 随极化场强 E 的提高而增大。讨论了 τ_m 增大的微观机制,这可能主要归因于内电场增大在能量上有利于正电子形成 qPs 态。同时进行了介电常数、机电耦合系数、压电常数等的测量,并与正电子寿命测量的结果作了对比,认为将正电子作为测量电畴转向程度及电子能量状态变化的一种手段是可能的。正电子寿命测量采用了特殊的单样品法,并就与此有关的数据处理和分析方法进行了若干讨论。

一、引 言

正电子湮没谱(PAS)近年来在固体物理及材料科学中得到越来越广泛的应用^[1,2]。迄今用PAS对压电铁电陶瓷掺杂效应的研究已得到了一些有意义的结果^[3-6]。研究不同极化电压下PZT压电陶瓷畴结构及缺陷结构的变化,对于理解铁电电压电材料性能,弄清老化及断裂过程的机理具有重要意义^[7],但对于压电陶瓷极化过程的正电子湮没研究尚未见诸文献。本工作是将PAS应用于压电陶瓷极化效应研究的初步尝试。

鉴于陶瓷材料微观缺陷较多,样品往往有较大的分散性,表面银电极对 e^+ 测量可能有影响,在本实验中,我们没有采用传统的需要用两块样品的“夹馅”结构,而只用一块样品来测量。这种所谓单样品法便于对每一块样品都以其初始状态为基准来比较不同条件下处理后的变化。

二、实 验

实验材料为普通烧结铋-锰-锆-钛酸铅陶瓷,其分子式为 $\text{Pb}_{0.98}\text{Sr}_{0.02}(\text{Mn}_{1/3}\text{Sb}_{2/3})_{0.05}\text{Zr}_{0.48}\text{Ti}_{0.47}\text{O}_3 + 0.2\text{wt}\% \text{CeO}_2$,样品切成 $\phi 20\text{mm}$,厚1mm的薄圆片,表面被有银电极。样品极化从5kV/cm到40kV/cm。每块样品在极化前和极化后,去银层后及升温退极化后都进

行了正电子寿命测量,即每块样品都作了四种测量,每种测量一般进行两次取其平均值.与这四种测量相对应的样品状态说明列于表 1, e^+ 测量顺序为 $I \rightarrow P \rightarrow D \rightarrow A$. 另外,还对一块表面始终被有银电极的参考样品(简称 PR)在每次极化(场强逐次提高)后进行了 e^+ 寿命测量.

表 1 陶瓷样品的四种状态

状 态	简 称	说 明
初 态	I	样品被有银层,待极化.
极 化	P	在 120°C 硅油中极化 20min
去 银	D	磨去了表面银层的极化过的样品
退 火	A	将 D 态样品退火: 250°C , 保温 60min, 炉冷;又在 375°C 退火 30min, 炉冷.

正电子寿命测量是在 ORTEC 快定时系统上进行的,仪器对 ^{60}Co 瞬发谱的时间分辨本领 (FWHM) 为 300ps, 每个寿命谱总计数累计到 $(5-8) \times 10^5$. 实验所用源-样品几何条件如图 1. 厚约 $1\mu\text{m}$ 的两块 Ni 箔承载的 ^{22}Na 正电子源 (β^+ 源) 是固定在一侧探头上的, 每次测量只更换一块样品. 这种所谓单样品法的不利之处是有用信息的变化量会减小一半, 好处是可减少由两块样品初态及极化、退火等处理过程中变化的不一致带来的分析上的复杂性.

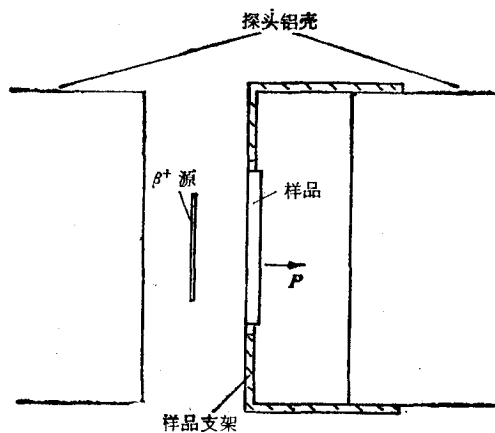
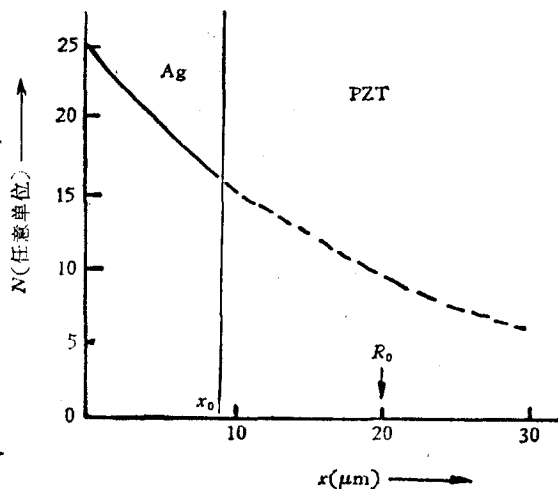


图 1 单样品法几何条件示意图

图 2 正电子数 N 沿深度方向分布

注意,在实际测量中, β^+ 源、样品和探头之间是不留空隙的; P 为样品极化方向 正电子沿 x 方向入射, $x=0$ 为样品表面, x_0 为银层厚度

三、结果与分析

1. 表层银电极对寿命谱的影响

所有寿命谱采用标准 POSITRONFIT 程序进行三寿命成分自由拟合,结果发现有无银电极对寿命谱结构有明显影响. 表 2 给出这两种谱的一个典型拟合结果,其中平均寿命 τ_m 是根据下式计算的:

$$\tau_m = \sum_{i=1}^3 \tau_i I_i, \quad (1)$$

式中 τ_i 和 I_i 分别为第 i 个寿命成分的寿命值和强度. 显然, 由于部分正电子在银层中湮没贡献出短寿命成分, 因而使平均寿命 τ_m 减小. 下面讨论如何由这种 τ_m 的减小估计出 e^+ 在银中湮没所占的强度 I^{Ag} .

根据图 1 几何条件, τ_m 可写为

$$\tau_m = \tau^{\text{Al}} I^{\text{Al}} + \tau^{\text{Ag}} I^{\text{Ag}} + \tau^c I^c + \tau^s I_s, \quad (2)$$

式中 τ^{Al} , τ^{Ag} 和 τ^c 分别表示正电子在纯 Al、纯 Ag 以及陶瓷中的平均寿命, τ^s 为正电子在表面湮没或以其它正电子素 (P_s) 态湮没所对应的寿命, 它相当于表 2 中的 τ_3 ; I^{Al} , I^{Ag} , I^c 和 I_s 分别表示这些寿命值所对应的强度, 它们的和等于 1. 对于无银层样品, $I^{\text{Ag}} = 0$, 这时(2)式可简写为

$$\tau_m^0 = \tau^{\text{Al}} I^{\text{Al}} + \tau^c I^{cc} + \tau^s I_s,$$

其中 τ_m^0 为测量无银层样品所得平均寿命; I^{cc} 为此情况下正电子在陶瓷中湮没所占的比例. 由于正电子在 4π 立体角内基本均匀分布, 可认为以正电子源为分界面的两半空间内正电子数各占 50%, 于是 $I^{cc} = 50\% - \frac{1}{2} I_s = I^{\text{Al}}$, 将这一关系代入上式, 整理并令 $\tau_s = \tau_3$, $I_s = I_3$, 即得

$$\tau^c = \frac{1}{1 - I_3} [2\tau_m^0 - \tau^{\text{Al}} - (2\tau_3 - \tau^{\text{Al}})I_3]. \quad (3)$$

表 2 有无银电极两种情况下的寿命谱典型结果

样品状况	τ_1 (ps)	I_1 (%)	τ_2 (ps)	I_2 (%)	τ_3 (ps)	I_3 (%)	χ^2/ν^*	τ_m (ps)
有 银	111	30.0	251	65.7	2030	1.73	1.112	240
无 银	109	22.1	275	76.2	1860	1.72	1.265	265

* 为拟合度.

另外, 在有银层情况下, 铝壳中湮没强度仍为 $I^{\text{Al}} = 50\% - \frac{1}{2} I_s$; 而陶瓷中湮没强度却减少为 $I^c = 50\% - \frac{1}{2} I_s - I^{\text{Ag}}$, 同样令 $\tau_s = \tau_3$, $I_s = I_3$ 代入(2)式, 整理即得

$$I^{\text{Ag}} = \frac{1}{2(\tau^c - \tau^{\text{Ag}})} [\tau^{\text{Al}} + \tau^c + (2\tau_3 - \tau^{\text{Al}} - \tau^c)I_3 - 2\tau_m]. \quad (4)$$

在(3),(4)式中, τ_m^0 为无银层样品的平均寿命, τ_m 为有银层样品的平均寿命, 它们都可由实验测得. 由于通常 $\tau_3 \gg \tau^{\text{Al}}$, τ^{Ag} , τ^c , $\tau^{\text{Al}} \approx \tau^{\text{Ag}}$, $I_3 \ll 1$, 于是由(3),(4)式可得正电子在银层中湮没所占的强度 I^{Ag} 的简单表达式为

$$I^{\text{Ag}} = \frac{\tau_m^0 - \tau_m}{2(\tau_m^0 - \tau^{\text{Ag}} - \tau_3 I_3)}. \quad (5)$$

由表 2 数据, 令 $\tau_3 \approx 2000\text{ps}$, $I_3 \approx 1.7\%$, $\tau^{\text{Ag}} = 164\text{ps}^{[8]}$, 可得 $I^{\text{Ag}} = 18.7\%$.

由银层厚度亦可估算出正电子在其中湮没所占的强度. 假定正电子在样品中的分布

近似按指数规律衰减(图 2), 则其衰减深度 R_0 可由 Paulin^[9] 经验公式求得

$$R_0 = \frac{\bar{E}^{1.19}}{2.8Z^{0.15}\rho} \text{ (cm)}, \quad (6)$$

式中 $\bar{E} = 0.15 \text{ (MeV)}$ 为 ^{22}Na 发出的正电子的平均动能, Z 为 Ag 的原子序数, ρ 为 Ag 的密度, 这里取为 10.5, 这些值代入(6)式即得 $R_0 = 20.0 \times 10^{-4} \text{ cm}$, 于是

$$I^{\text{Ag}} = \frac{0.5}{R_0} \int_0^{x_0} e^{-\frac{x}{R_0}} dx = \frac{1}{2} (1 - e^{-x_0/R_0}). \quad (7)$$

用称重量法测量得到表 2 所对应样品的银层厚度 x_0 约为 $9 \mu\text{m}$, 代入(7)式即得 $I^{\text{Ag}} = 18.1\%$, 这与前面由(5)式根据寿命谱数据计算所得结果 18.7% 十分一致.

2. 极化对正电子平均寿命 τ_m 的影响

图 3 表示四种状态的陶瓷的 e^+ 平均寿命 τ_m 随极化场强 E 的变化(陶瓷状态说明见表 1). 由图 3 首先可以看出, 极化态曲线 P 始终高于初态 I , 而去银态(保留了极化状态)曲线 D 始终高于退极化态曲线 A . 这表明, 陶瓷经电场极化后, 平均正电子寿命增大. 其次, 曲线 A 的起伏反映了无银样品本身的分散性, 曲线 I 的起伏除了有样品本身分散性这一原因之外, 还有银层厚度不一致造成的影响. 此外, 曲线 P 与 I , D 与 A 之间高度差在数量上与作为比较基点的曲线 A 和 I 的起伏幅度为同一数量级. 因此, 图 3 曲线清楚地表明, 对于陶瓷材料极化过程研究来说, 若不考虑样品的初始状态几乎得不到任何定量的信息. 这也反映出采用单样品法逐步比较的必要性. 很显然, 有意义的只是 τ_m 的增量 $\Delta\tau_m$, 由图 3 数据所得 $\Delta\tau_m-E$ 关系曲线示于图 4, 其中还同时画出了参考样品 (PR) 的 $\Delta\tau_m-E$ 关系.

图 4(a) 和 (c) 所对应的样品都带有银电极, 由于一部分正电子在银中湮没, 造成有用的信息量减小, 所以 (a), (c) 曲线变化幅度比 (b) 为小. 根据同一样品 I 态与 A 态, 或 P 态与 D 态的平均寿命, 利用(5)式可计算出各个样品相应的 I^{Ag} , 结果列于表 3, 它们的

表 3 正电子在银层中湮没所占的比例 (其中 I_{PD}^{Ag} 是由 P, D 态计算的;
 I_{IA}^{Ag} 是由 I, A 态计算的; 令 $\tau_1, \tau_2 = 40 \text{ ps}$)

样品对应的极化电压 (kV/cm)	5	10	15	20	25	30	40	$\bar{I}^{\text{Ag}}$ (平均)
I_{PD}^{Ag} (%)	14.3	18.4	16.0	15.0	11.4	7.9	15.4	13.8
I_{IA}^{Ag} (%)	16.7	20.5	14.8	13.9	8.3	4.6	16.4	

平均值为 $\bar{I}^{\text{Ag}} = 13.8\%$.

由(2)式可知, 陶瓷中正电子平均寿命 τ^c 的实际增量为

$$\Delta\tau^c = \Delta\tau_m / I^c. \quad (8)$$

这里 $\Delta\tau_m$ 为实验测到的 τ_m 增量, I^c 为正电子在陶瓷中湮没所占的比例. 由于采用了单样品法, 最多只有 50% 的正电子进入样品; 若近似令正电子在表面湮没所占的总强度为 2%, 则对于图 4 曲线 (a) 有银层样品, $I^c = 0.5(1 - 2\%) - \bar{I}^{\text{Ag}} = 35.2\%$, 对于曲线 (b) 无银层样品, $I^c = 0.5(1 - 2\%) = 49\%$, 将这两个 I^c 值代入(8)式, 并根据 (a), (b)

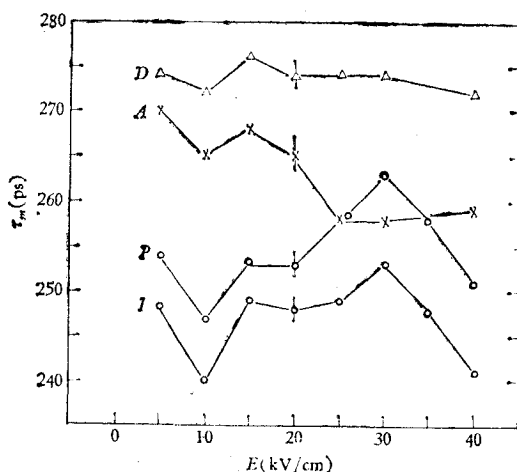
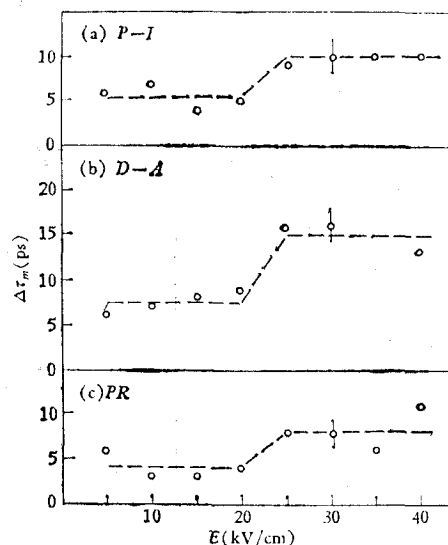


图 3

图 4 正电子平均寿命 τ_m 的增量 $\Delta\tau_m$ 随极化场强 E 的变化

- (a) 为 P 态 τ_m 值减 I 态 τ_m 值;
 (b) 为 D 态 τ_m 值减 A 态 τ_m 值;
 (c) 为参考样品 PR 在不同场强极化后的 τ_m 值减去未极化时的 τ_m 值(样品状态说明见表 1)

曲线对应的 $\Delta\tau_m$ 值,即可推算出陶瓷由于极化造成的平均寿命的实际最大增量分别为 28.4ps 和 30.6ps,可见有银和无银测量得到的结果是一致的,即由于极化,陶瓷中平均正电子寿命 τ_e 最大增量可达约 30ps. 通常平均寿命值的测量误差约为 2—3ps,因此可以认为, PAS 对于探测陶瓷极化过程是敏感的.

图 4 中三条曲线呈现了同一变化趋势,当极化场强增至 23kV/cm 左右, $\Delta\tau_m$ 出现突变,在 25kV/cm 以上, $\Delta\tau_m$ 变化趋于饱和,这一场强很象是陶瓷完成极化过程所必需最小场强的临界点. 有趣的是,由图 4 可看出样品 PR 的这一临界场强值与其它一次完成极化过程的样品的临界场强值一样,也就是说,多次在低场强下极化对于最终完成极化过程似乎没有什么帮助.

图 4 中 $\Delta\tau_m$ 反映的极化过程呈现出一定的阶段性,这似乎表明,在某一临界场强之前,有一部分电畴难于转向,而达到某一临界值之后,这部分难转向的畴才转向,从而呈现饱和趋势. 这种图象与我们所测机电耦合系数 K_p , 压电常数 d_{33} 及介电常数 $\epsilon_{33}^T/\epsilon_0$ 随极化场强 E 的变化规律(图 5)有相似之处,即达饱和值时的场强值很相近,都在 25kV/cm 左右,但不同的是, K_p , d_{33} , $\epsilon_{33}^T/\epsilon_0$ 的变化曲线平滑上升.

3. 正电子平均寿命 τ_m 增大的微观机制

一般来说, τ_m 的增大通常与缺陷、相变及形成正电子素有关.

极化过程中 90° 畴的转向会引起晶格畸变产生较大内应力,从而增加空位及位错等缺陷的浓度,有可能使较多的正电子在缺陷捕获并湮没从而增大 τ_m ,但有两个原因使我们放弃了这一假定. 首先,缺陷(例如 Pb 空位)捕获态的正电子寿命值一般在 300ps 左右,

对应于寿命谱中 τ_2 及 I_2 , 而实验并未观察到 I_2 随极化场强规律性的增大; 其次, 375℃ 的热退火足以消去极化(材料居里点 $T_c \approx 310^\circ\text{C}$), 却不足以消除位错等缺陷, 若是缺陷捕获态起作用, 则图 4(b) 曲线 (D-A) 应近似为一平坦直线. 现在 (b) 表现出与 (a), (c) 相同的规律, 足见造成 τ_m 的增大是退火过程能够消除的因素引起的. 当然, 即使是低温下退火也能消除一部分内应力使缺陷回复, 缺陷捕获效应没有构成 τ_m 变化的主要原因, 可能是因为陶瓷材料中不管极化与否本来就存在着大量空位型缺陷^[5].

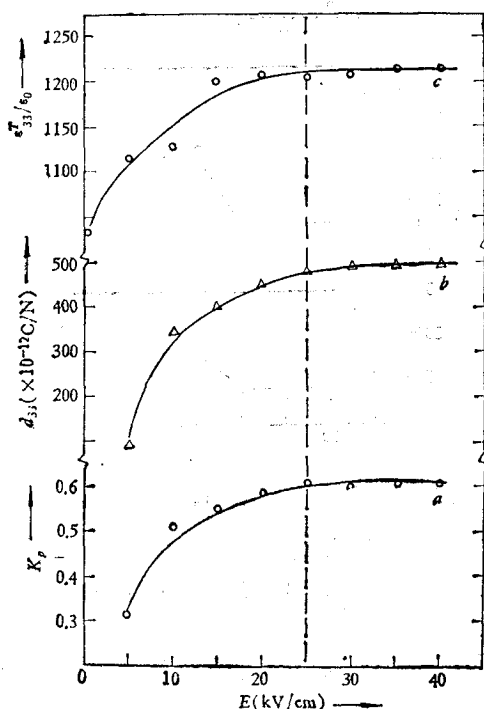


图 5

a 为机电耦合系数 K_p ; b 为压电常数 d_{33} ;
c 为介电常数 $\epsilon_{33}^T/\epsilon_0$ 与极化场强 E 的关系

场致相变也是一个可能导致 τ_m 增大的原因. 实验所用材料化学配比在相界附近的四方相区, 极化可能促成从四方晶系到菱形晶系的转变. 但相变是材料基体性质的改变, 必然会引起自由态正电子寿命 τ_f 的改变, 实验表明, PZT 中相应于四方相到菱面相之间的相变过程, τ_f 值可增大 16%^[5], 然而在本实验中, τ_f 值呈涨落变化, 且变化幅度很小.

另外, 电致伸缩效应会使 PZT 沿极化方向伸长达 0.35% 左右. 但这只能使

τ_f 小幅度地缓变, 不能解释 τ_m 较大幅度的增加.

现在考虑形成正电子素的问题. Kurtz^[10] 等计算了氢化物、卤化物和氧化物中正电子-阴离子复合体 $[A^-, e^+]$ 亲合势和正电子形成 Ps 的亲合势, 发现在大多数情况下, 正电子形成 Ps 态在能量上更为有利. 但在凝聚态物质中似乎用弛豫的正电子素或准正电

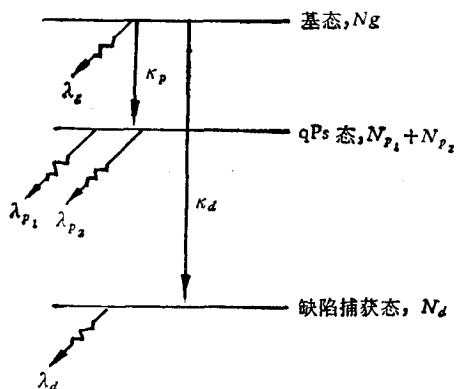
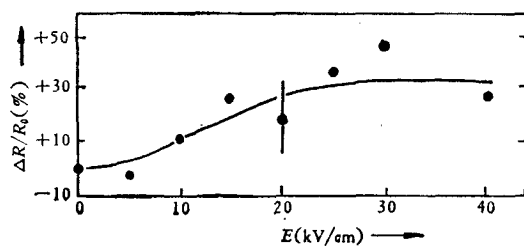


图 6 PZT 陶瓷中正电子状态转换图

图 7 qPs 相对产额 R 的增量与极化场强 E 的关系
 R_0 为各样品对应的初值

子素 (qPs) 来描述 Ps 态更为恰当^[11]. 若 PZT 中能够形成 qPs 态, 则正电子状态转换图将如图 6 所示. 其中 N_g , N_d 分别为处于基态和缺陷捕获态的正电子数, N_{p_1} , N_{p_2} 为 qPs 仲态和正态上的正电子数, κ_p 和 κ_d 分别为 qPs 态和缺陷对正电子的捕获率, λ_g , λ_d , λ_{p_1} , λ_{p_2} 分别为基态, 缺陷捕获态, qPs 仲态和 qPs 正态的正电子湮没率, 且有

$$\begin{aligned}\lambda_{p_1} &= \alpha\lambda_p + \lambda_{\text{pick}}, \\ \lambda_{p_2} &= \alpha\lambda_0 + \lambda_{\text{pick}},\end{aligned}\quad (9)$$

式中 α 为 qPs 的弛豫参数, 这里 α 恒小于 1. $\lambda_p = 8\text{ns}^{-1}$ 为 p -Ps (仲正电子素) 湮没率, $\lambda_0 = 0.0075\text{ns}^{-1}$ 为 o -Ps (正正电子素) 湮没率. λ_{pick} 为正电子与周围介质中电子的拾取湮没率. 由于 $\lambda_{\text{pick}} \gg \lambda_0$, 所以这里 $\lambda_{p_2} \approx \lambda_{\text{pick}}$, 它对应于本实验中的 $\lambda_3 = 0.5\text{ns}^{-1}$. 于是根据捕获模型^[12], 陶瓷中正电子态转换的动力学方程可写为

$$\begin{aligned}dN_g/dt &= -\lambda_g N_g - \kappa_p N_g - \kappa_d N_g, \\ dN_{p_1}/dt &= -\lambda_{p_1} N_{p_1} + 1/4 \kappa_p N_g, \\ dN_{p_2}/dt &= -\lambda_{p_2} N_{p_2} + 3/4 \kappa_p N_g, \\ dN_d/dt &= -\lambda_d N_d + \kappa_d N_g.\end{aligned}\quad (10)$$

令在 $t = 0$ 时所有正电子处于基态, 则由方程组(10)可解得

$$\begin{aligned}\kappa_d &= I_2(\Gamma_1 - \lambda_d), \\ \kappa_p &= \frac{4}{3} I_3(\Gamma_1 - \lambda_{p_2}),\end{aligned}\quad (11)$$

其中 $\Gamma_1 \approx \lambda_1 + \kappa_d + \kappa_p$ 为寿命谱中短寿命成分的湮没率. 定义正电子形成 qPs 态的相对产额 R 为 qPs 态对正电子的捕获率与缺陷对正电子的捕获率之比, 则

$$R = \frac{\kappa_p}{\kappa_d} = \frac{4}{3} \left(\frac{I_3}{I_2} \right) \cdot \frac{\Gamma_1 - \lambda_{p_2}}{\Gamma_1 - \lambda_d}, \quad (12)$$

其中 λ_d 相当于 $1/\tau_2$, λ_{p_2} 相当于 $1/\tau_3$, 这样(12)式右边的量均可由实验测定. 由(12)式得到的不同场强极化后样品的 R 值的相对改变 $\Delta R/R_0$ 示于图 7. 由图中可看出 $\Delta R/R_0$ 值大体上随 E 增大, 这就意味着极化会造成正电子对 qPs 态的亲合势增大, 从而增加了 qPs 的产额.

通常正电子捕获率可写成 $\kappa = \mu C$, 其中 C 为缺陷浓度. 图 7 中相应的 R 值在 3% 左右, 若将 qPs 态也看做一种广义的缺陷捕获态, 则阳离子空位等点阵缺陷的比捕获率 μ_d 必定比 qPs 态的比捕获率 μ_{p_2} 大得多, 否则 R 值不会那样小. 因此, e^+ 点阵缺陷捕获态的能量 E_d 必定比 qPs 态能量 E_{qPs} 低很多. 它们当然都低于正电子基态能量 E_g . 极化会产生一种内电场, 使基态能量 E_g 提高. 由于 qPs 态能量接近于基态能量, 且 qPs 态的偶极矩不大, 内电场使 qPs 态能量提高不甚显著, 因此极化较大地增大了基态与 qPs 态之间的能量差, 从而有利于 qPs 态形成; 相比之下, E_d 本来就比 E_g 低很多, 极化对 E_g 与 E_d 之间差值的影响就较小, 于是造成 qPs 态相对产额 R 的增大. 由于 qPs 态对应最长的寿命, R 增大就造成 τ_m 增大.

当然以上只是对 τ_m 增大的一种可能的解释. 要证实这一点, 可以进一步利用磁猝灭效应严格测定 qPs 态的产额. 特别值得一试的是增加每个谱的测量时间以改善 R 参数的统计精度. 由于电子与正电子只有电荷符号上的差别, 我们这里所定义的正电子 R

参数,有可能成为一个度量极化过程中陶瓷微观电子能量状况变化的参数.

参 考 文 献

- [1] P. Hautojärvi (ed.), *Positrons in Solids*, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, (1979).
- [2] 倪惠玲, 物理, **8** (1979), 543.
- [3] N. Tsuda, S. Shirasaki, T. Akahane, T. Troev and T. Chiba, *J. Phys. Soc. Jpn.*, **44**, (1978), 914.
- [4] N. Tsuda, S. Shirasaki, T. Akahane, T. Troev and T. Chiba, in *Proc. 5th Int. Conf. Positron Annihilation, Japan*, (1979), 479.
- [5] 何元金, 清华大学科学报告, QH 80011 (1980).
- [6] 李龙土、何元金、郁伟中, 物理, **11** (1982), 724.
- [7] 张维平、李从周, 物理学报, **31**(1982), 247.
- [8] R. M. Nieminen and M. J. Manninen, in Ref. [1], Ch. 4, p. 178.
- [9] R. Paulin, in *Proc. 5th Int. Conf. Positron Annihilation, Japan*, (1979), 601.
- [10] H. A. Kurtz and K. D. Jordan, *J. Chem. Phys.*, **75**(1981), 1876.
- [11] A. Dupasquier, in Ref. [1], Ch. 5, 198.
- [12] M. Bertolaccini, A. Bisi, G. Gambarini and L. Zappa, *J. Phys. C, Solid State Phys.* **4**(1971), 734.

POSITRON ANNIHILATION STUDY OF ELECTRIC POLARIZATION EFFECT IN PIEZOELECTRIC CERAMICS OF $\text{PbZrO}_3\text{-PbTiO}_3$ SYSTEM

He Yuan-jin

(Department of Engineering Physics, Tsinghua University)

Li Long-tu

(Department of Chemistry and Chemical Engineering, Tsinghua University)

ABSTRACT

The electric polarization effect in piezoelectric ceramics of $\text{PbZrO}_3\text{-PbTiO}_3$ system (PZT) was examined by positron lifetime measurements. It was found that the mean lifetime τ_m increases with the increase of the electric field E . The micromechanism of the increase of τ_m was discussed, it may be mainly attributed to that the increase of the inner electric field would be energetically in favour of the positrons to form in qPs state. The measurements of the coupling factor K_p , the piezoelectric constant d_{33} , and the dielectric constant $\epsilon_{33}^T/\epsilon_0$ were also carried out and the results were compared with that of positron lifetime measurements. It is suggested that there is a possibility to take positrons as a tool for studying the extent of the domain turning and the changes of the energy situation of the electrons during the polarization.

A special single sample method was used in the present work. Finally, our method of data analyzing was discussed.