

用 ${}^6\text{Li}(n, \alpha)\text{t}$ 反应研究在直流电场作用下 $\alpha\text{-LiIO}_3$ 中锂离子的迁移

杨同华 包宗渝

(中国科学院原子能研究所)

1983年8月6日收到

提 要

利用热中子照射 $\alpha\text{-LiIO}_3$ 单晶产生的 ${}^6\text{Li}(n, \alpha)\text{t}$ 核反应,较细致地研究了 $\alpha\text{-LiIO}_3$ 单晶中 Li 离子在沿 c 向直流电场下的迁移,本方法可以非破坏性地、连续地观察 Li 离子在直流电场下迁移的情况.结果表明,样品中的 Li 离子在电荷量达到 0.1C 时,已渗入铝电极,约 0.3C 时已穿出铝电极,达到电极外表面.还得到了不同电量下, Li 离子在不同深度的相对浓度分布.

一、前 言

测量 $\alpha\text{-LiIO}_3$ 晶体的直流导电特性,探讨 Li 离子在 $\alpha\text{-LiIO}_3$ 中的传输机制对研究 $\alpha\text{-LiIO}_3$ 在直流电场作用下的一些特异性质是有意义的.

近年来有关 $\alpha\text{-LiIO}_3$ 的直流电导的研究已有报道^[1,2],他们直接测量了阴极电解产物,对了解 $\alpha\text{-LiIO}_3$ 的导电机制提供了重要线索.其中文献[2]使用化学分析、光谱分析的方法,对沿 c 轴方向直流电场作用后的 $\alpha\text{-LiIO}_3$ 样品,在阴极附近的 Li 离子的浓度分布进行了测量,在累积电荷量 11.404C 后,取四层样品(每层约厚 10—25 μm)分析其锂离子的含量,得出锂离子含量在阴极附近分布的状况.然而,他们的方法所给出 Li 离子沿深度分布的深度分辨率较差,灵敏度较低,并且破坏了样品.

本文使用 ${}^6\text{Li}(n, \alpha)\text{t}$ 反应研究 $\alpha\text{-LiIO}_3$ 晶体在施加直流电场后电极附近 Li 离子距表面不同位置的浓度分布,深度分辨率有较大改善,不破坏样品,可测量同一样品在不同累积电量下 Li 离子的分布状态和不同深度下的相对浓度,对了解 $\alpha\text{-LiIO}_3$ 的导电过程提供了比较细致的图象.

二、原 理

当 $\alpha\text{-LiIO}_3$ 单晶受到热中子束照射时,中子可以自由地穿入晶体,并有一部分与晶体内部的 ${}^6\text{Li}$ 同位素发生 ${}^6\text{Li}(n, \alpha)\text{t}$ 核反应,生成 2.7MeV 的氚粒子和 2.03MeV 的 α 粒子,由于中子的高穿透性和 ${}^6\text{Li}$ - ${}^7\text{Li}$ 的固定比值,在晶体内部不同部位发生这种反应的数目将与该部位 Li 离子的浓度成正比.由这些反应产生的单能带电粒子中,距晶体表面较近

的一部将有可能穿出到晶体以外；但是由于它们在穿出晶体之前已在晶体内经历了一段距离，经受了一定能量损失，因而离开晶体表面时它的出射能量将有所降低，由于穿出粒子的剩余能量与它们在晶体中穿过的距离在其射程范围内是一一对应的（见（1）式）。因而，沿垂直于晶面方向穿透样品后出射的不同能量的 t 或 α 的数目（即 α 和 t 的能谱）将能反映晶体中距表面不同深度处 Li 离子的浓度。也就是说，利用 ${}^6\text{Li}(n, \alpha)t$ 反应，测量晶体在直流电场下，不同累积电荷量后，自晶面上射出的 α 和 t 的能谱，就可以得到晶体表面附近 Li 离子浓度的变化情况，即晶体内 Li 离子向电极表面的迁移情况。

假设初始能量为 2.7MeV 的氚粒子，在物质中穿出距离 R 后的剩余能量为 E' ，则 R 可以表示为¹⁾

$$R = \int_{2.7}^{E'} \frac{mv^2 dE}{4\pi e^4 Z^2 n \left(\ln \frac{2v^2 m}{\bar{I}(1-\beta^2)} - \beta^2 \right)}, \quad (1)$$

其中 Z 为氚的原子序数。 e , m 分别是电子的电荷和质量。 n 是物质单位体积内的电子数， $\bar{I}$ 为物质的电子平均电离能。 $\beta = v/c$, c 是光速， v 是氚粒子的速度。

利用（1）式算出氚在 $\alpha\text{-LiIO}_3$ 中的穿透深度 R 和剩余能量 E' 的关系如图 1 所示，图 1 中还给出了 2.7MeV 的氚粒子在 Al 和 Si 中的计算曲线以示比较。

实验中利用 Au-Si 面叠型半导体探测器测量 α 和 t 的能谱，用多道脉冲幅度分析器来记录。由于半导体探测器输出信号的脉

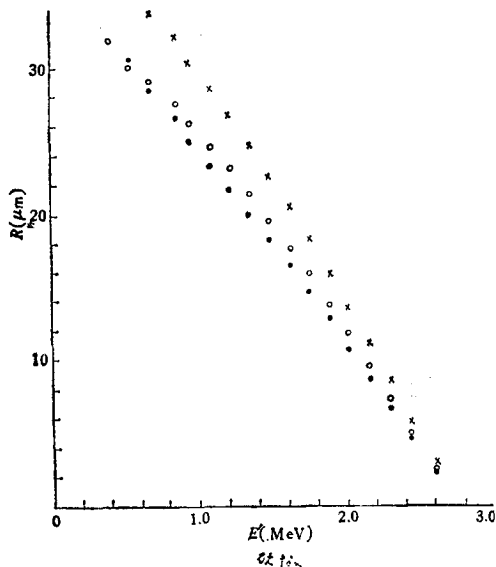


图 1 氚粒子的剩余能量 E' 与其穿透深度 R 的关系
● 为 $\alpha\text{-LiIO}_3$; ○ 为 Al; × 为 Si

冲幅度及相应的多道幅度分析器道数和所探测粒子的能量有很好的线性关系，因此，我们可以得到氚在 $\alpha\text{-LiIO}_3$ 晶体中的穿透深度 R （即 Li 离子所处的位置）-氚的剩余能量 E' -多道分析器的道数间的一一对应关系，如图 4 上横坐标所示。

三、实验安排

实验装置如图 2 所示。

从反应堆水平孔道准直器引出 $\phi 16\text{mm}$ 的一束热中子入射到 $\alpha\text{-LiIO}_3$ 晶体上，由核反应 ${}^6\text{Li}(n, \alpha)t$ 所生成的 α 和 t 的能谱用限流孔为 $\phi 10$ 的 Au-Si 面叠型半导体探测器记录。探测器与样品相距 5cm，以保证记录从晶面垂直出射的带电粒子。探测器输出信号经电荷灵敏前置放大器放大后送入多道脉冲幅度分析器。和待测样品背对背放置的

1) 这种计算可在一般教科书中查到，如梅镇岳，原子核物理学，科学出版社，（1961），第一章。

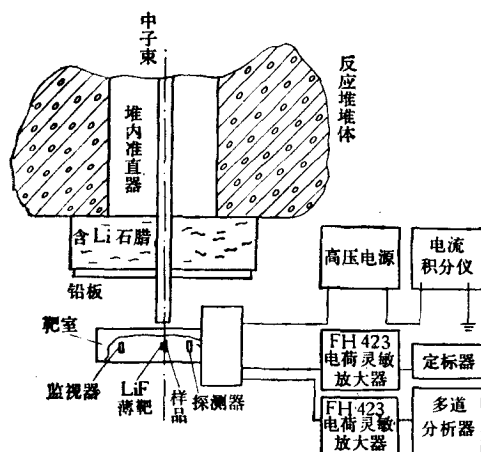


图 2

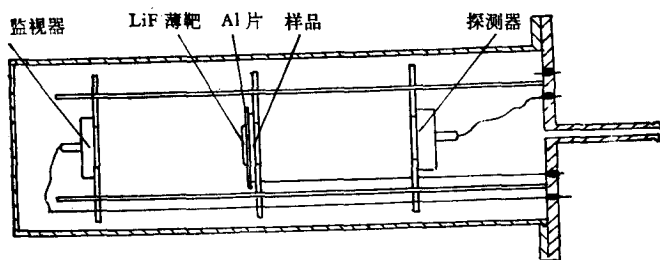


图 3 真空靶室结构

LiF 薄片作为中子通量监视器。

样品和监视器都装在真空靶室内, 真空度约为 $8 \times 10^{-3} \text{ mmHg}$ 。靶室结构如图 3 所示。在靶室外壁四周, 在探测器一端还用聚乙烯和镉片屏蔽, 以减少本底。

样品 $\alpha\text{-LiIO}_3$ 是垂直于单晶 c 轴切割的平片, 经细磨和精洁处理后在一对主面上蒸镀 Al 电极, 电极为 $\phi 12 \text{ mm}$ 的圆形。样品厚约 1.5 mm 。在加热情况下对样品施加直流电场, 加热温度约 70°C , 电流约 $80 \mu\text{A}$, 电压 202.5 V , 使用电流积分仪记录电量值, 当电量积累到 0.1 C 时阴极 Al 电极由白色变黑。

还测量了在不加热情况下, 对晶体施加直流电场后 Li 离子的浓度分布情况, 这时电流 $2 \mu\text{A}$, 电压仍为 202.5 V 。测量表明, 它们与加热充电样品的结果在等电荷量条件下是一致的。

四、实验结果

实验测量了蒸 Al 电极的 $\alpha\text{-LiIO}_3$ 样品在不加电场和积累 0.1 C , 0.3 C , 0.5 C 的直流电量后在热中子照射下, 从样品发射出来的 α 和 t 的能谱, 如图 4 所示。正如原理部分提到过, 这些 α 和 t 的能谱直接反映了 $\alpha\text{-LiIO}_3$ 在直流电场作用下 Li 离子向负电极的迁移情况。

图 4 中两条虚线是用 LiF 薄靶放在待测样品位置测得的 2.7MeV 的 t 粒子和 2.03 MeV 的 α 粒子对应的道数,它们分别是 161.5 道和 118 道.

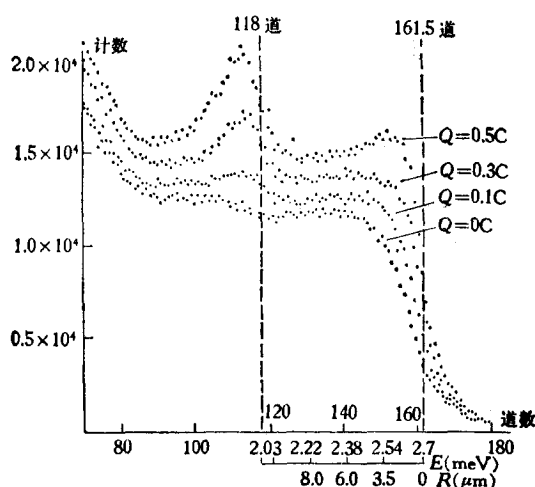


图 4 在不同电量下的 α -LiIO₃ 的 ${}^6\text{Li}(n, \alpha)t$ 反应的 α 和 t 的能谱

由于 2.03MeV 以下 (118 道以下) 的计数是 α 和 t 能谱叠加造成, 分析比较困难. 为计算简便, 只利用了大于 2.03MeV 的氚的能谱. 从图 1 看出, 剩余能量为 2.03MeV 的氚粒子是在晶体内距表面 $10\mu\text{m}$ 处产生的. 因而, 本文研究的只是在外场作用下 α -LiIO₃ 晶体中 Li 离子在负电极附近 $10\mu\text{m}$ 范围内的迁移情况.

五、数据处理、结果和讨论

测量和计算都是相对 $Q = 0$ 的 α -LiIO₃ 样品进行的. 设样品中距电极表面 R 处, 单位面积样品中 Li 离子的总量在施加电场前后分别是 $N_0(R)$ 和 $N_x(R)$, 由于

对施加电场前后样品的测量条件完全相同, 所以相对浓度 $P(R)$ 可表示为:

$$P(R) = \frac{N_x(R)}{N_0(R)} = \frac{I_x(R)}{I_0(R)}, \quad (2)$$

其中 $I_0(R)$ 和 $I_x(R)$ 是图 4 上样品施加电场前后和 R 对应的多道分析器的道计数. 由此, 不同累积电量下, Li 离子向电极的迁移情况如图 5, 图 6 所示.

利用微分方法, 从图 4 中氚能谱的锐下降部分还可以推算出从晶体发射出氚粒子的最大能量及其对应的道数, 如表 1 所示.

表 1 各样品的 ${}^6\text{Li}(n, \alpha)t$ 反应发射出氚粒子的最大能量及对应道数

	α -LiIO ₃				
	LiF 薄靶	$Q = 0$	$Q = 0.1C$	$Q = 0.3C$	$Q = 0.5C$
道数(道)	161.5	159.4	160.8	161.5	161.5
能量(MeV)	2.7	2.67	2.69	2.7	2.7

由表 1 看出, 由未加电场前 ($Q = 0$ 时) 的 α -LiIO₃ 样品的 t 的能谱与 LiF 薄靶相比已位移了 2.1 道, 这是由于 Al 电极对带电粒子的阻挡结果. 由这个位移量, 可以估算出 Al 电极的厚度约为 $0.5\mu\text{m}$.

根据氚能谱的位移 (见表 1) 以及图 4—图 6 可以清楚地看出, α -LiIO₃ 晶体在外场作用下, Li 离子向负极迁移, 而且随电量的增加不但晶体表面 Li 浓度增大, Li 离子开始向电极体内迁移, 在 $Q = 0.1C$ 时, Li 离子渗入 Al 电极 $0.2\mu\text{m}$ 左右. 当 $Q = 0.3C$ 左右时, Li 离子已透过 Al 电极达到了电极外表面了.

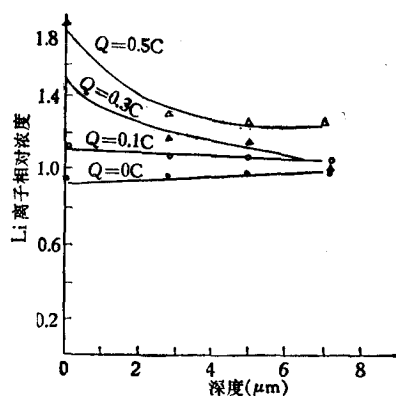


图5 Li 离子相对浓度与深度关系

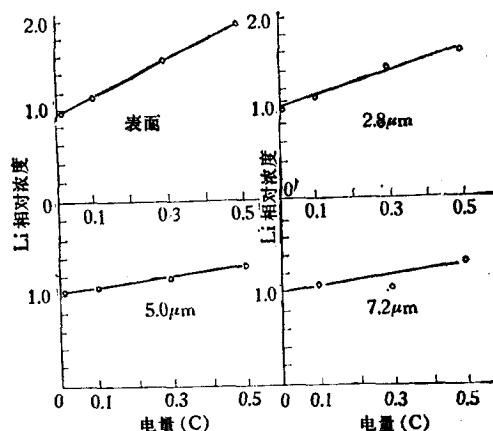


图6 Li 离子浓度与电量在不同深度处的关系

此外,随着电量的增加,在不同深度位置的 Li 离子数目增加速度不一(见图5和图6)。接近阴极表面的锂离子增加速度最快,而当电量 Q 达 0.5C 时,表面 Li 离子的增量已大大超过体内 Li 离子的增量了。

本实验的深度分辨率约为 $2\mu\text{m}$,它主要取决于金硅面垒半导体探测器的能量分辨率。此外,位于样品中越深的 Li 离子的位置精确性愈差,这是因为 Li 离子产生的氚通过厚度较大的样品而产生较大的能散造成的。

浓度测量精度由道计数的统计决定(见(2)式),在本实验中,约为百分之一。

使用 ${}^6\text{Li}(n, \alpha)t$ 反应为研究 Li 离子在直流电场下的迁移提供了较为精确的数据,并且不破坏样品,可以在施加电场过程中研究离子分布状况,这些信息是化学分析方法和光谱分析方法无法提供的,而且测试设备简单,数据处理也较其他核物理方法^[3]容易。但是,由于带电粒子具有一定的射程,因而使得此方法测量的深度范围存在一定的局限。然而,作为测量 Li 离子浓度分布的一种新的方法,可以预期在有关材料的研究上将有用武之地。

感谢勾成同志协助测试工作,程玉芬、阮景辉同志的支持和帮助,杨桢同志对我们的细致指导。

参 考 文 献

- [1] 张安东、赵世富、谢安云、许政一,物理学报, **29**(1980), 1158.
- [2] 朱 镛、张道范、成希敏,物理学报, **26**(1977), 115.
- [3] J. C. Overley and H. W. Lefevre, Radiation Effects on Solid Surfaces, Advances in Chemistry Series 158, American Chemical Society, D. C. Washington, (1976), p. 282.

A STUDY ON MIGRATION OF Li IONS IN α -LiIO₃ SINGLE CRYSTAL UNDER AN ELECTROSTATIC FIELD APPLIED ALONG THE c-AXIS BY ${}^6\text{Li} (n, \alpha)t$ NUCLEAR REACTION

YANG TONG-HUA BAO ZONG-YU

(*Institute of atomic Energy, Academia Sinica*)

ABSTRACT

The detailed information about the migration of Li ions under an DC electric field applied along the c-axis of an α -LiIO₃ single crystal has been obtained by analysing the spectrum of the nuclear reaction ${}^6\text{Li} (n, \alpha)t$ in the single crystal bombarded by thermal neutrons. The migration of Li ions in the crystal can be continuously studied non-destructively by this method. The results show that the Li ions have migrated into Al-electrode when 0.1 Columb of charge is accumulated and have penetrated the Al-electrode at 0.3 Columb. The relative density of the Li ions at various depth in the single crystal have also been measured versus different amount of accumulated charge.