

非晶离子导体 $B_2O_3-0.7Li_2O-0.7LiCl-xAl_2O_3$ 晶化过程的正电子湮没寿命谱和 扫描电子显微镜研究

苏 昉 郁 伟 中

(中国科学技术大学基础物理中心) (清华大学物理系)

戴 道 扬 赵 宗 源

(中国科学院物理研究所)

1984年1月24日收到

提 要

传统的粉末压片样品严重影响了正电子湮没寿命谱及电子显微镜测量的准确性和重复性。本文克服了以上困难,制出大片非晶离子导体样品,得到了晶化过程正电子湮没寿命谱及扫描电子显微镜研究的新结果。

非晶离子导体 $B_2O_3-0.7Li_2O-0.7LiCl-xAl_2O_3$ 的实验结果发现: Al_2O_3 组分不同对非晶态样品在室温下的正电子平均寿命无较大影响。完全晶化后,正电子平均寿命均有很大降低。而在晶化过程初期,对 $x = 0.15$ 的样品,正电子平均寿命有显著的反常增高,它与电导率的反常增高发生在同一温度范围内。

一、引 言

文献[1—3]发现一系列非晶锂离子导体在晶化过程初期离子电导率反常增高,并用非晶母体与微晶的两相界面效应作了初步的微观解释。

为了帮助深入探讨离子电导率增高的微观机理,我们应用对空位型缺陷浓度极为敏感的正电子湮没寿命谱,以及扫描电子显微镜、微差热分析等,对晶化过程做了较系统的研究。

二、实 验 方 法

1. 样品制备

以往传统的方法是将非晶小粒研磨成细粉,再压成圆片去测电导。这种方法制出的样片不适于做对缺陷很敏感的正电子湮没实验,因为每批样片研磨的粗细程度及压力大

小实际上很难完全相同,这些制备中产生的差异将大大影响实验结果的准确性和重复性。为克服此缺点,我们改革模具,改进工艺,用白金坩埚直接制备出克分子比分别为 $x = 0.05; 0.10; 0.15$ 的三种大块非晶 $B_2O_3-0.7Li_2O-0.7LiCl-xAl_2O_3$ 圆片样品,其直径为 20 mm 以上,厚 2mm,详见文献[4]。

2. 正电子寿命谱测量

为了和晶化过程中 Li^+ 离子导电特性作对比,本应把一对样品依次升温到 308℃ 至 680℃ 范围内的各点热处理温度上进行测量。但是因为非晶态的晶化过程,不仅受热处理温度高低的影响,而且还与在该温度下停留的时间长短有关(特别是在较高的温度下),而在每一点温度下测量正电子寿命谱需两小时之久,各点热处理温度的时间累积效应将促进晶化,从而影响测量结果的准确性。所以,我们先制备出大批样片,并用正电子湮没寿命谱筛选,挑出初始状态相同的样片,再分别加热到不同的热处理温度并停留三十分钟,然后都回到室温下进行测量,从而消除了以往测量中存在的温度-时间累积效应。

所有样品的测量都是在 ORTEC-583-7010 正电子湮没寿命谱仪上进行的, ^{60}Co 瞬发谱的时间分辨率实测为 284ps。所用的正电子源是 ^{22}Na ,源强约 40 μC ,源和样品的安排采用常用的“夹馅”结构。所有样品的测量均在 $20.5 \pm 0.5^\circ C$ 进行。总计数为 10^6 。为避免各次开机调试的差异,所有样品都在一次开机后连续测完。我们采用国际通用的 POSITRONFIT 程序对寿命谱进行了三寿命自由拟合,并通过测标准 Si 片进行了源修正。

3. 扫描电子显微镜观测

为了对照分析晶化过程,将测完正电子寿命谱的二十对样品又用扫描电子显微镜二次电子象观测。没有采用传统的磨光腐蚀方法,因为正电子的热化仅在十至数百微米的表层内,随后发生的扩散湮没基本不影响注入深度,若用金相砂纸抛光,势必磨掉表层,反而使电子显微镜观测不到湮没发生的环境。故我们改用电子显微镜直接观测每对样片的表面、同时观测其断面互相对照的方法。

所有样品都用 DX-3A 型扫描电子显微镜观测。实验条件是阳极电压为 24kV,束流为 110 μA 。

三、实验结果和分析

1. 晶化过程中正电子平均寿命的变化

正电子平均寿命 $\bar{\tau}$ 等于各寿命成分的加权平均值。 $\bar{\tau}$ 不太受寿命谱成分细节变化的影响,就不同数据处理方法得到的结果而言,通常这一参数更为可靠。

对非晶离子导体 $B_2O_3-0.7Li_2O-0.7LiCl-0.15Al_2O_3$,我们取十对样品,分别升到不同的热处理温度,即产生不同程度的晶化。然后在同一室温下测得正电子平均寿命随热处理温度变化的关系,如图 1。图 1 中实验点表示十对样品两次重复测量正电子寿命的平均值。因为样片面积比正电子源大得多,源不可能前后两次恰好夹在同一位置,大块非晶圆片上的密度不一定很均匀,故两次的寿命值略有差异,取平均值画出关系曲线。在 380—

450℃ 范围内, $\bar{\tau}$ 不仅没有继续下降(如虚线所示),反而有显著上升,远大于实验误差范围。

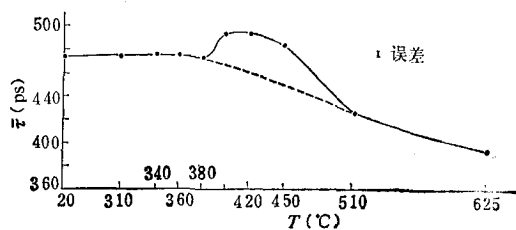


图 1

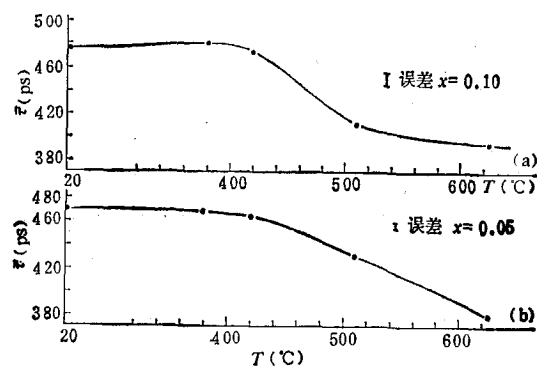


图 2

对非晶离子导体 $B_2O_3-0.7Li_2O-0.7LiCl-xAl_2O_3$ ($x = 0.10; 0.05$) 的各五对样片,测得其正电子平均寿命 $\bar{\tau}$ 与热处理温度的关系,见图 2(a), (b). 图 2(a) 中 $\bar{\tau}$ 在 380—420℃ 温度范围内只有微弱的升高. 图 2(b) 中 $\bar{\tau}$ 在 300—420℃ 温度范围内都很平坦,完全看不出变化。

2. 扫描电子显微镜观测结果

肉眼直接观察,晶化过程中无色透明的非晶片,逐渐变成毛玻璃片,最后变成白瓷状的多晶片. 为了帮助分析正电子寿命谱,必须了解析出微粒的尺度. 我们用扫描电子显微镜观测所有样片的表面及断面,得到不少有价值的信息,见图 3—7 (见图版 I—II)

图 3(a) 是 4# 非晶样品的表面, (4#—10# 样品的组分,热处理条件已在图上注明) 虽刚到 360℃ 发现表面已有许许多多、大小差不多的微粒析出,颗粒度约 $5\mu m$ 图 3(b) 是 4# 非晶样品的断面,在靠近表面的表层(深度约 30—130 μm) 有大大小小的“微粒”析出,改用 3500 倍观测,取统计平均算出颗粒度约 3 至 15 μm 不等. 但在此温度下电导率没有发生明显变化,这是因为文献[1]测量的是体电导率,而表面一层微粒极薄,故对体电导率仍无明显的影响。

图 4 是 5# 样品断面. 图 4(a) 先大面积看,发现 380℃ 在离表面更深处(深约 260 μm) 有结石. 图 4(b) 用 3500 倍细看,析出的结石周围全是海绵状网络结构,其空洞约 $3 \times$

$10^3 \text{ \AA}$.

图 5 是 6# 样品断面,发现 400°C 时在表面至深 $320\mu\text{m}$ 的表层内有许多析出物,可见晶化过程是随温度升高由表及里逐渐深入的。

图 6 是 9# 样品断面,发现 510°C 时已明显改变为许多颗粒密堆。改用 3500 倍细看,颗粒度约 $0.6-0.8\mu\text{m}$ 。

图 7 是 10# 样品断面,发现 625°C 时密堆的颗粒度小于或等于 $1\mu\text{m}$,并未增大,但亮度增白,说明相变后结晶程度大大加强。

3. 微差热分析结果

从电子显微镜结果发现有相变,而差热分析可测准相变点温度,故我们用 LCT-1 型中温微量差热天平重做 $x = 0.15$ 的非晶样品晶化过程的微差热分析和热重分析,得图 8。放热峰表明晶化温度为 430°C 。在 563°C 有吸热峰,表明在该温度还有新的相变。由此结果可进一步说明电镜结果:图 5 到图 6 的结构剧变因晶化引起,图 7 反映的结构变化由新的相变引起。

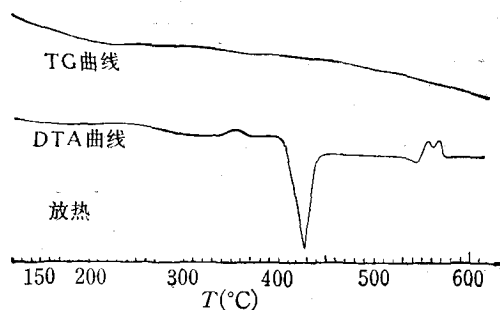


图 8 非晶离子导体 $B_2O_3-0.7Li_2O-0.7LiCl-0.15Al_2O_3$ 晶化过程中的差热分析 (DTA) 曲线及热重 (TG) 曲线

4. 分析

为什么晶化过程初期 (360°C) 电子显微镜已观测到表面及表层有许多微粒,而正电子平均寿命谱上却无变化?

根据 Brandt^[5] 对表面态湮没成份所作的详细研究,若把晶界看成完全的正电子吸收体,假设晶界为球形,则得到如下公式:

$$I_s = 1 - \exp \left[- \frac{3.3}{R} \left(\frac{0.1D_+}{\lambda_f - \lambda_s + \kappa} \right)^{\frac{1}{2}} \left(1 - \frac{\lambda_s}{\lambda_f} \right) \right]$$

式中, I_s 为晶界湮没所占的比例, R 为晶粒半径(单位为 μm), D_+ 为正电子扩散系数(单位为 $\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$), λ_f 为自由态正电子湮没率(单位为 ns^{-1}), λ_s 为晶界湮没正电子的湮没率(单位为 ns^{-1}), κ 为晶粒内其他缺陷对正电子的捕获率(单位为 ns^{-1})。由该式可看出: R 越小、 D_+ 越大,则表面成分越强烈。对一组假定参数 $D_+ = 1-0.001(\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1})$ 进行计算所得 $I_s - R$ 曲线表明: 当 $R < 1\mu\text{m}$ 时, I_s 值有较大的增加,正电子在晶界湮没问题必须考虑。而当 $R \geq 5\mu\text{m}$ 以后,晶界湮没成份一般很小。从晶界并非完全的正电子吸收体来

看,该公式对 I_s 的估计还可能偏高. 这和我们的结果是一致的,虽然在 360°C 电子显微镜观测到 $4^\#$ 样品表面及表层析出微粒,但都较大(见图 3),其尺寸为 $3-15\mu\text{m}$,故对正电子平均寿命应无重大影响.

进一步晶化(高于 380°C)时,正电子平均寿命 $\bar{\tau}$ 开始反常增高. 从电子显微镜结果(图 4)看,这是由于体内更多微粒析出造成大量的海绵状网络结构,从而极大增加界面面积及缺陷浓度所致.

四、讨 论

1. Al_2O_3 组分不同,对非晶 $\text{B}_2\text{O}_3-0.7\text{Li}_2\text{O}-0.7\text{LiCl}-x\text{Al}_2\text{O}_3$ 在室温下正电子平均寿命无较大影响.

由图 1, 2 可见,对非晶锂离子导体 $\text{B}_2\text{O}_3-0.7\text{Li}_2\text{O}-0.7\text{LiCl}-x\text{Al}_2\text{O}_3$, 当 $x = 0.05; 0.10; 0.15$ 时,在室温下 ($20.5 \pm 0.5^\circ\text{C}$) 其正电子平均寿命几乎相等(在 473ps 左右). 这说明在完全非晶状态下,虽然 Al_2O_3 成分越多,越容易形成非晶^[4],但对非晶内部的缺陷浓度却无重大影响,故室温下正电子平均寿命亦无较大差异.

2. 完全晶化后,正电子平均寿命均有很大下降.

由图 1, 2 可见,非晶锂离子导体 $\text{B}_2\text{O}_3-0.7\text{Li}_2\text{O}-0.7\text{LiCl}-x\text{Al}_2\text{O}_3$, 对 $x = 0.05; 0.10; 0.15$, 经过 625°C 热处理完全晶化后,其正电子平均寿命 $\bar{\tau}$ 均有很大下降(在 390ps 左右). 这说明非晶态是无序结构,内部的缺陷浓度很大,故 $\bar{\tau}$ 亦较高. 而晶化后变成完全多晶^[1], 是有序排列,内部的缺陷浓度大大降低,故正电子平均寿命亦随之大为下降.

3. 晶化过程初期,正电子平均寿命发现有反常增高.

从图 1, 2 看到,在晶化过程初期,对 $x = 0.15$ 的非晶样品,正电子平均寿命 $\bar{\tau}$ 有显著的反常增高;对 $x = 0.10$ 的非晶样品, $\bar{\tau}$ 仅有很微弱的反常增高;对 $x = 0.05$ 的非晶样品, $\bar{\tau}$ 已完全看不出升高了. 这说明在非晶离子导体 $\text{B}_2\text{O}_3-0.7\text{Li}_2\text{O}-0.7\text{LiCl}-x\text{Al}_2\text{O}_3$ 的晶化过程中,当 Al_2O_3 含量较多时,造成晶化初期的缺陷较多,以致正电子平均寿命反常增高. 而且 $\bar{\tau}$ 的反常增高,与以前测的电导率反常增高^[1]十分相似,都发生在同一温度范围内. 此问题的微观机理较复杂,待另文讨论.

参 考 文 献

- [1] Su Fang, *Solid State Ionics*, **7**(1982), 37.
- [2] 王刚、李子荣、陈立泉、王连忠, *物理学报*, **32**(1983), 1104.
- [3] 陈立泉、王连忠、车广灿、王刚, *物理学报*, **32**(1983), 1177.
- [4] 苏昉、陈立泉, *物理学报*, **32**(1983), 1376.
- [5] W. Brandt, *Appl. Phys.*, **5**(1974), 1.

**POSITRON LIFETIME SPECTRA AND SCANNING ELECTRON
MICROSCOPE INVESTIGATIONS DURING THE CRYSTAL-
LIZATION PROCESS OF AMORPHOUS IONIC
CONDUCTOR $B_2O_3-0.7Li_2O-0.7LiCl-xAl_2O_3$**

SU FANG

(Centre of Fundamental Physics, University of Science and Technology of China, Hefei)

YU WEI-ZHONG

(Department of Physics, Tsinghua University)

DAI DAO-YANG ZHAO ZONG-YUAN

(Institute of Physics, Academia Sinica)

ABSTRACT

The traditional pressed powder-samples spoil seriously the accuracy and reproducibility in measurement of positron lifetime spectra and scanning electron microscopy. This paper has overcome the above difficulties by preparing large amorphous disk-samples, and obtained new result of positron lifetime spectra and scanning electron microscopy during the crystallization process.

According to our experiments on amorphous ionic conductor $B_2O_3-0.7Li_2O-0.7LiCl-xAl_2O_3$, we find that the mean lifetime of positron at room temperature is not affected by content variation of Al_2O_3 , mean lifetime of positron decreases greatly after full crystallization. Moreover, during the beginning of the crystallization process mean lifetime of positron of sample of $x=0.15$ exhibits a notable anomalous enhancement, which occurs within the same temperature range while the anomalous enhancement of ionic conductivity appears.