

α -LiIO₃ 准一维离子电导空间电荷 沉积线的直观显示

刘 键 谢居山 冯尚婷

张光寅 吴仲康

(南开大学物理系)

1986年10月9日收到

提 要

为了研究 α -LiIO₃ 在直流电场作用下,离子输运与其光学、电学性质的关系,我们设计并完成了电荷沉积线的静电染色显示^[1]和针状电极作用下电荷沉积线的生长与分布情况的光学观测实验。直接显示出间隙 Li⁺ 和 Li 空位都存在各自的沉积线,证实了我们以前报道的光栅亮线^[2]是带电荷的实体;整个生长层为富集 Li⁺ 区;直观地证实了 α -LiIO₃ 离子管道输运与电荷沉积是完全一致的和 α -LiIO₃ 的准一维电导特性。

一、引 言

十多年来,我国物理学家对准一维离子导体^[3] α -LiIO₃ 在直流或低频电场作用下的各种效应作出了卓有成效的、系统的实验和理论研究^[4],其中以中子衍射选择性增强^[5]和与 c 方向正交的广角光衍射带^[6] 二者的发现最为突出。文献[7]针对后者进行了理论工作,提出准一维(平行于 c 轴)离子输运过程引起的空间电荷涨落形成体位相型光栅的模型,发展且完成了系统完整的推导,从而得出实验事实的各个特征表现和衍射强度分布的详尽解释。我们于1983年以来,先后用偏光显微镜观测到在加直流电场后沿 c 轴方向光栅线的发生和增长以及去掉电场后的消失过程^[2];并用电子显微镜观测了负电极面上金属 Li 斑的增长和非均匀分布^[8]。

本文报道了我们工作中的下列新成果:

1) 用表面着色法显示了光栅线是带电荷的实体,即文献[4]和文献[7]中提出的光栅线为电荷沉积线是可靠的;2) 带负电荷的 Li 空位的沉积线的光学反差太小,可以在偏光显微镜下观察到但不便于拍摄照片,但也被表面着色法清楚地显示出来;3) 晶体生长,层区域的 Li⁺ 沉积线的密度明显地较高,着色法显示出的整个区域属正电荷区;4) 当外电场电极之一为针状接触点时,两旁电荷沉积线局限于内部,尽管加电场作用时间很长它们也不能到达针状电极的一面,直观地证实了管道输运与电荷沉积的一致性和 α -LiIO₃ 电导的准一维性。

二、静电染色实验观察与分析

将 α -LiIO₃ 单晶样品 a, b 面用少许无水乙醇擦净, 以防止表面导电。然后按文献[2]中的步骤首先观察离子沉积线。所用样品 c 向厚度 $d = 6.0\text{mm}$, 被观察的 a 面经光学抛光, 沿 c 向加同号电压 $V_+ = 2.5\text{kV}$ 。所用静电染色剂有两种, 一种是天津复印技术研究所提供的蓝色染料静电油墨, 它具有负电性, 颗粒度为 $0.1\mu\text{m}$; 另一种是静电复印机使用的黑色碳颗粒油墨, 它具有正电性, 颗粒度为几个微米。当晶体加电场数分钟后, 通过正交检偏可观察到晶体内部出现文献[2]中所描述的亮条纹, 此时去掉施于晶体上的电场, 并立即将少量(1, 2 滴)静电染色剂滴到晶体被观察面 (a 面)上, 在起偏检偏相互平行的条件下, 即可观察到晶体表面上的静电染色条纹, 见图 1(见图版 I) 和图 2(见图版 II)。从实验所拍照片可以看到, 无论是正电染色条纹还是负电染色条纹, 其染色线都是严格沿 c 向分布的, 染色线的分布及粗细也不均匀, 而且有些正电(指染色剂电性)染色线正极端较粗, 见图 2。

染色实验是根据正负电荷相互吸引这一基本物理规律设计的, 这样, 如果晶体内靠近表面存在电性与静电染色剂电性相反的电荷沉积线束, 那么就可以在这一微区域着色。所以, 从本实验结果可以断定, 在 c 向静电场作用下, α -LiIO₃ 中存在两种电异性载流子, 染色线把晶体被观察面内部表面附近电荷累加后的沉积线束区域直观地显示出来, 从染色线的取向可明显地看出 α -LiIO₃ 空间电荷沉积是沿 c 向的, 即沿着扩散通道输运过程中, 产生离子沉积线。

关于 α -LiIO₃ 一维通道电导和空间电荷在时间与空间上的起伏现象, 李荫远在文献[9]中已作了明确的论述。当晶体沿 c 向加上电场时, α -LiIO₃ 中的间隙 Li^+ 将沿 c 向“管道”从一间隙位跳到下一间隙位, 不断向阴极输运, 于是在阴极面上有些 Li^+ 可能被中和析出, 在文献[8]中已有实验证明并给出了扫描电子显微镜形貌像。未能析出的间隙 Li^+ 将沉积于通道上; Li 空位也会沿自己的“管道”向阳极输运, 阳极上由于没有 Li 注入, Li 空位又不可能全部跑到晶体表面上, 因此, Li 空位在阳极附近也会产生沉积线, 它们以阳极为发端, 沿 c 向向阴极生长。所有空间电荷沉积线都具有电性, 间隙 Li^+ 的沉积线具有正电性, Li 空位的沉积线具有负电性。由于沉积线的出现是随机的, 某一区域有可能集聚成沉积线束, 染色剂中荷电微粒被吸附于反号电荷的沉积线附近。这一实验结果与静电计测量 α -LiIO₃ 中正负电极间的电位分布^[10]以推断出有正负两种载流子的论断是完全吻合的, 并且更为直观。

晶体内另一可着色的地方就是晶体生长层宏观缺陷处, 晶体在生长过程中形成一种平行于 $\{10\bar{1}1\}$ 面的层状缺陷^[11], 加电场后, 偏光显微镜下呈一平行很好的层状结构条纹^[12], 阻止了离子沿“管道”的正常输运。由实验观察结果可知, 几乎所有“管道”在生长层处都产生电荷沉积, 见图 3(见图版 I)。晶体中的载流子富集于此, 促使局部晶格畸变增大, 因而在生长层处应有明显的线性电光效应。经过反复观察实验证明, 晶体生长层处的亮条纹区与染色图[图 4(见图版 II)]是完全对应的; 生长层是负电染色的, 这意味着生长层亮条纹区是富 Li^+ 区, 即空位的沉积线密度在此远低于 Li^+ 沉积线的密度。

三、沿 c 向针状电极静电场作用下 α -LiIO₃ 单晶电导特性的观察

为了研究 α -LiIO₃ 的一维物理性质,我们把施加在 α -LiIO₃ 单晶垂直 c 向的一个面不涂导电胶,改用针状钨电极,其针尖经测距显微镜测量直径约 $40\mu\text{m}$,使针状电极轻压于晶体面上;另一面涂有导电胶作成面电极。使晶体加同号电压且针状电极为正, $V_+ = 700\text{V}$,晶体切样 c 向厚度 $d = 2.5\text{mm}$ 。在正交检偏情况下,用光显微镜可看到沿 c 向的亮条纹,以阴极的发端向阳极延伸,接近阳极时,只在针电极附近某一区域出现,见图 5 (见图版 II);不同空间条纹的呈现时间,生长速度各不相同,正对针状电极沿 c 向的直线附近条纹先出现且生长较快;离这条线越远,条纹出现的越晚,且生长缓慢;条纹的分布情况类同于针电极与面电极所形成的电场电力线沿 c 向分量的分布情况。

同样条件下,样品上加同号电压,但针电极为外场负端,约 2 分钟后,交叉检偏,在探针接触点附近,可观察到向外场阳极端延伸的直亮条纹。移动样品台上的平动装置,观察到条纹出现区达 2mm 。顺探针接触点沿 c 向观察条纹最亮;横向观察离接触点越远,条纹越弱,且接触点左右条纹亮度不对称。随着加电场时间增长,条纹区略有扩展,15 分钟后可扩展到 4mm 。针电极触点附近原来抛光面逐渐出现圆圈状雾点,中心最黑,这是 Li 的析出物^[8],条纹区的扩大也正是针尖电极面积不断扩展和金属 Li 的扩散所形成的。

我们还用 He-Ne 激光束沿 a 向通过晶体,在针状电极作用下,观测了样品 $c \leftrightarrow o$ 光衍射带,将激光束投射到针状电极触点对应的阴极面附近,加电场 2 分钟后,即出现衍射带。将激光束沿横向扫描,针状电极左右 2mm 区域有衍射带,左边约为 0.5mm ,右边约为 1.5mm ,不对称,这与在偏光显微镜下观察到的亮线相对应。条纹区与衍射区在空间分布与生成速度上都是一一对应的,充分说明电荷沉积线就是形成广角衍射带的光栅线。

针状电极电场作用下,晶体内电场分布情况大体上为一立体圆锥形。由电场矢量关系可知,尽管在垂直于 c 向的方向存在电场分量,但实验中始终未能观察到偏离 c 向的条纹,所以,这简单实验再次肯定了 α -LiIO₃ 的一维物理特性,且将其直观显示出来。

晶体内存在沿 c 向的一维离子输运管道,它的方向是由晶体本身决定的,与外电场无关。注意到 α -LiIO₃ 具有较碱金属卤化物更甚的散形结构,间隙 Li^+ 为其电导的主要载流子,从针电极实验所得照片定性看出,亮条纹的生长速度大体上与 c 向场强分量有一定比例关系。

李荫远教授对本工作给予重要指导,特此致谢。

参 考 文 献

- [1] 唐燕生等,物理,12(1983),738.
- [2] 张光寅、刘 键、冯尚婷,物理学报,33(1984),710.
- [3] 朱 镛等,物理学报,26(1977),115.
- [4] Li Yin-yuan (李荫远), Advance in Science of China Physics, Vol. 1 (Science Press, 1985), pp. 45—78.
- [5] 杨 楨、牛世文、程玉芬,中国科学,(7)(1979),649; Scientia Sinica, 22(1979), 1000.
- [6] 杨华光、李晨曦、许政一,物理学报,30(1981),928.

- [7] 顾世杰、李荫远,物理学报,**32**(1983),888; *Chinese Phys. (AIP)*, **4**(1984), 260.
- [8] Zhang Guang-yin, Liu Jian, Feng Shang-ting, *Chinese Phys. Lett.*, **2**(1985), 83.
- [9] Li Yin-yuan, *Chinese Phys. Lett.*, **1**(1984), 49.
- [10] 张安东等,物理学报,**29**(1980),1158; *Chinese Phys. (AIP)*, **1**(1981), 923.
- [11] 顾本源等,物理学报,**26**(1977),293.
- [12] 杨华光,物理学报,**29**(1980),1039.

DIRECT DISPLAY OF THE ACCUMULATION OF SPACE CHARGES IN ONE-DIMENSIONAL IONIC CONDUCTOR α -LiIO₃

LIU JIAN XIE JU-SHAN FENG SHANG-TING ZHANG GUANG-YIN WU ZHONG-KANG

(Department of Physics, Nankai university, Tianjin)

ABSTRACT

The optical and electric properties of α -LiIO₃ and its quasi one-dimensional ionic transportation are closely correlated. A great deal of information of the ionic transportation can be obtained by studying the optical and electric phenomena. Here two experiments have been designed and carried out. We have proved that the accumulative lines of space charges are produced by the interstitial Lithium ions and cation vacancies also the bright lines of grating which we recently reported are charge carriers. The whole growth layer are rich of positive charges. It can be sure that the ionic tube transportation is identical with the accumulation of space charges.