

编者按 下面发表的“静电场作用下 α -磷酸锂单晶中子衍射的增强”一文,是在批林批孔的大好形势下的可喜收获。这是中国科学院原子能研究所继以前(1960—1961年)对石英在压电振荡下中子衍射增强的研究工作(见作者所附文献[10])后,在利用中子衍射研究晶体物理性能方面作出的新成果,也是他们和物理研究所大力协同的成绩。我国在生长出大块磷酸锂单晶后,正在广泛深入实践的基础上进一步开展有关的研究。除已发表的(见文献[1,9])及本文外,其他成果将在本刊继续报道。

静电场作用下 α -磷酸锂单晶 中子衍射的增强*

杨 桢 程玉芬 牛世文

(中国科学院原子能研究所)

李 荫 远

(中国科学院物理研究所)

提 要

在实验中观察到,沿 α -磷酸锂(LiIO_3)单晶的 z 轴向施加不大的电压(1/4 cm厚的晶片加电压1V),就能使某些晶面的中子衍射强度显著增大;同一晶片上加电压1500V时衍射强度增到七倍左右。与此同时,还观察到衍射峰摇动曲线变宽和强度变化的弛豫过程,低频交变电场和压电谐振也能导致衍射束增强,但不如直流场的作用明显。

α -磷酸锂单晶是一种非铁电性的电极性晶体^[1,2],其空间群为 $C_6^2(P6_3)$,每单胞中包含两个分子式,晶格参数和原子位置已经较可靠地测定过^[3-5]。近年来, α -磷酸锂单晶被广泛用来制作激光技术中的倍频器^[6]。在不同物理条件下试验各种晶体的中子衍射强度可能造成的影响时观察到,沿 α -磷酸锂的 z 轴方向加上不大的直流电压,就可以使它的某些晶面的中子衍射强度显著增大,这值得从理论和实验方面进一步探讨。以下简介我们所进行的工作和一些初步分析。

一、实验设备和观察到的现象

我们用的设备是原子能研究所重水反应堆旁的中子晶体谱仪^[7]和中子衍射仪^[8]。前者入射在样品上的中子束为堆谱(“白光”),后者则为经过氯化钠单晶一次衍射后引出的

* 1974年12月5日收到。

能量单一 ($\lambda_n = 1.08 \text{ \AA}$) 的中子束. 作为试验的 α -磷酸锂是物理研究所制备的单晶^[9], 常用的几种样品情况见表 1. 电场是由刷在晶片两侧的胶体石墨电极¹⁾加上电压后形成的.

表 1 样 品 情 况

样 品 编 号	切 割 形 式	厚 度 (mm)	面 积 (cm ²)
1	π [平行于(00 l)面]	2.5	~ 10
2	π [平行于(00 l)面]	4.5	~ 6
3	γ [平行于(0 k 0)面]	4.6	0.7×1.5

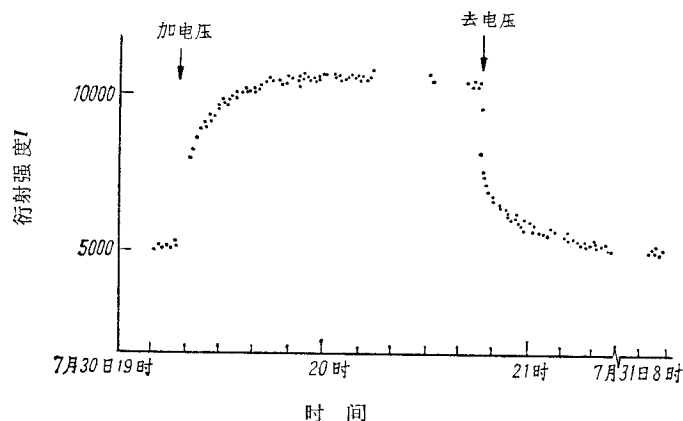
在上述条件下,我们进行了以下几组实验:

1. z 向电场对 (002) 晶面衍射强度²⁾的影响

我们首先观察到,晶体 (002) 面的中子衍射强度对沿 z 晶轴方向的静电场非常敏感,因而对这一现象作了比较系统的观察. 仪器主要用中子晶体谱仪,样品为 1 号,中子束入射在晶片的正极面上,衍射束能量 $\sim 29 \text{ MeV}$. 为避免空气湿度对晶体表面导电率的影响,试验都是在使用 P_2O_5 为干燥剂的干燥气氛里进行的;试验时的环境温度约 $28.5\text{--}29.5^\circ\text{C}$.

在这样的条件下观察到的现象有:

(1) 衍射束增强效应 不大的外加直流电压就能使衍射强度显著增大. 例如对 1 号样品施加 $+1 \text{ V}$ 电压³⁾时,衍射强度(指峰值,下同)增大约 13%;施加 $+6 \text{ V}$ 电压时,强度增大一倍(图 1). 对同样的电压而言,正向引起的效应比反向大;对同一方向但不同大小的电压而言,增强比(I/I_0)对电压的关系曲线在 $0\text{--}15 \text{ V}$ 之间迅速上升,以后逐渐平缓(见图 2 和图 3). 在所试的最大电压为 $\sim +1500 \text{ V}$ 时,衍射峰的强度增大约七倍.

图 1 (002) 衍射强度随电压 ($+6 \text{ V}$, $\sim 5 \mu\text{A}$) 的变化

(2) 摇动曲线 在不同方向的各种电压下,分别测定了样品的衍射峰摇动曲线. 在每种情况下,峰的位置(角度)在仪器精度范围内 ($0.5'$) 都看不出变化,但其半宽度随着衍射强度的增大都普遍地展宽(图 4,表 2).

- 1) 作为对比,也试用过真空蒸铝的电极,中子衍射实验结果和石墨电极基本一致.
- 2) 在本试验条件下,除了 (002) 面外,尚有少量 (004) 面的贡献.
- 3) 在晶体正极上加正电压为“正向”(+) ,加负电压为“反向”(-) .

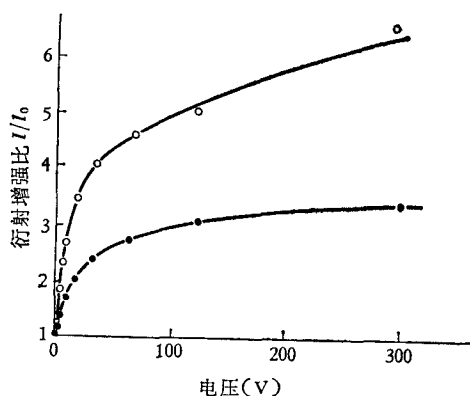


图2 衍射峰值强度增大的比例 (I/I_0)
与所加电压的关系(高压部分)
○——正电压; ●——负电压

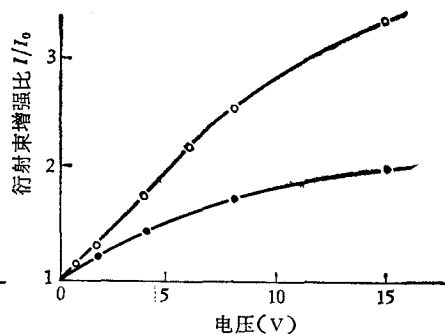


图3 衍射峰值强度增大的比例 (I/I_0)
与所加电压的关系(低压部分)
○——正电压; ●——负电压

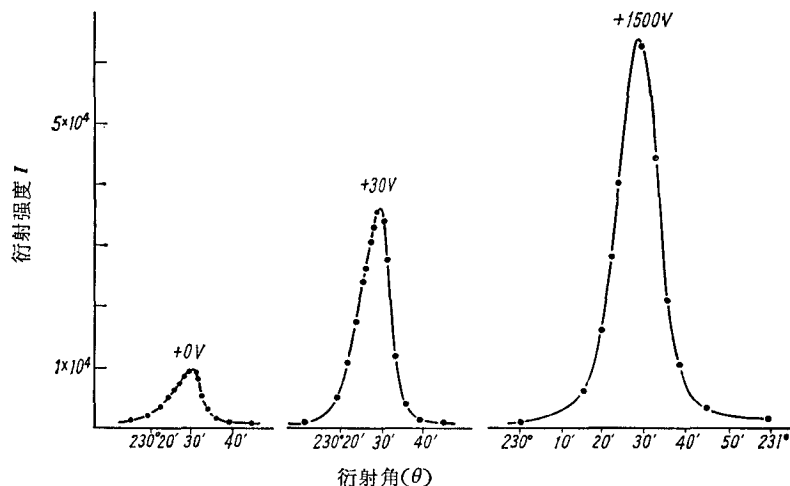


图4 摆动曲线峰值上升和半宽度加大情况(1号样品)

表2 摆动曲线半宽度的变化(单位: 分)

电压 极性 \ 宽度	0V	30V	305V	~ 1500V
正向	8.16 ± 0.4	8.7 ± 0.4	9.2 ± 0.4	11.6 ± 0.4
反向	8.16 ± 0.4	8.3 ± 0.4	9.2 ± 0.4	9.9 ± 0.4

(3) 增强比例随衍射束能量的变化 在恒定的电压 (+8V) 下测定了衍射束增强程度和衍射中子能量之间的关系,发现在所测的范围 ($0.75-1.7 \text{ \AA}$) 内, 增强的比例随衍射中子波长的变长而加大(图5)。

(4) 弛豫时间的测定 我们观察到,当改变晶体上的电压时,其衍射强度的变化一般都不是瞬时的,而是先经历一段弛豫过程,然后再逐步达到新的稳定值。其中最简单的过程是电压自零升到一定值和自一定值降到零时的强度变化(见图1)。对不同极性、不同电压 (30—1500V) 的几组弛豫过程作了分析,发现它们大致可以用 $a_1 e^{-\lambda_1 t} + a_2 e^{-\lambda_2 t}$ (即两组指数函数)来表示,其中“快”成分的弛豫时间约 1.5—2.5 分钟,“慢”成分的弛豫时间约

9—12 分钟, 与电压和正反向的关系不大, 而当电压不是自零起, 而是从某一数值增为另一数值时, 引起的衍射强度变化的过程则较复杂(图 6 和图 7), 其规律尚待进一步探索。

除以上几个试验外, 为了验证这些效应, 我们还更换了样品, 并在衍射仪上作了相应的测量, 试验中同样观察到衍射束的增强和弛豫时间等效应, 摇动曲线的加宽较晶体谱仪上更为明显。这些都说明了我们观察到的是这种晶体的规律性的现象。

2. z 向和 y 向电场对不同晶面的影响

为了更进一步探明问题, 我们又利用衍射仪和晶体谱仪定性地观察了沿晶体 z 向和 y 向[垂直于 $(0k0)$ 组晶面的方向]的静电场对各个不同晶面的影响, 包括:

z 向对 (002) 晶面: 衍射强度显著增大;

z 向对 (004) 晶面: 同样观察到衍射增强, 增强率和 (002) 晶面接近;

z 向对 (011) 晶面: 同样观察到衍射的增强, 增强率略小于 (002) 晶面;

z 向对 (010) 晶面: 无影响¹⁾;

z 向对 (100) 晶面: 无影响;

y 向对 (010) 晶面: 无影响。

此外我们还观察到 y 向电场对 $l \neq 0$ 的几个面 $(011, 002)$ 等都能引起一些强度变化, 但不如 z 向电场的效应大。这是由 y 向电场引起的还是由其 z 向的微小分量引起的, 尚待进一步确定。但总的可以看出, 衍射束因外场而变化主要出现在 $l \neq 0$ 的 (hkl) 衍射面, 且对 z 向电场较灵敏。

3. 压电振荡的实验

α -磷酸锂是压电晶体, 从我们在 1960—1961 年间所作的压电振荡能导致石英晶体的衍射强度显著增大的实验^[10]来看, 压电振荡也有可能改变 α -磷酸锂的中子衍射强度。为

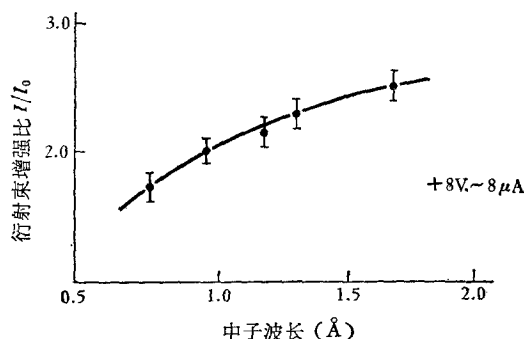


图 5 衍射强度增大的比例 (I/I_0) 与衍射束能量间的关系

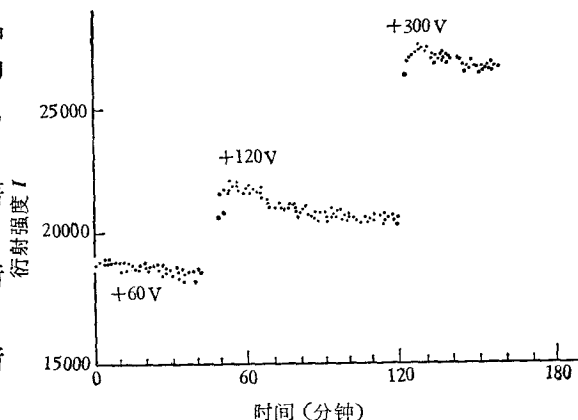


图 6 衍射强度变化的过渡现象(负压)

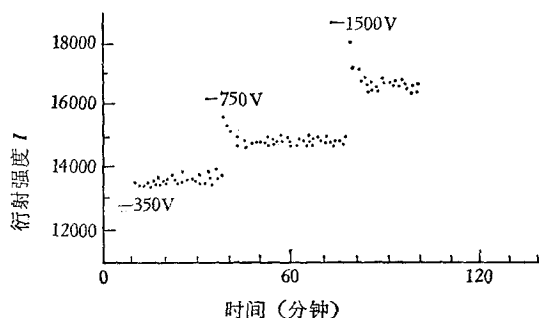


图 7 衍射强度变化的过渡现象(反向电压)

1) “无影响”的标准为: (1) 平均场强加到 1000 V/cm 以上(个别到 5000 V/cm 以上)时, 衍射强度计数的差别在统计误差范围以内(约 1—2%, 个别到 0.5% 以内); (2) 正、反向电压均试过。

此, 选用了沿 z 向的、平均场强可达 $\sim 1800\text{V/cm}$ 、频率为 1.52 MC 的高频激励, 使单晶产生压电共振, 然后在晶体谱仪上观察 (002) 面中子衍射强度的变化, 得出衍射强度的增强约与振荡功率成正比, 在振荡功率 $\sim 0.5\text{ W}$ 时, 衍射束增强约 50% . 也就是说, 效应是有的, 但不如静电场明显. 此外, 还注意到, 在不产生压电共振的频率 (例如 1.2 MC) 上, 高频电场也可以引起衍射强度的少量 ($\sim 5\%$) 增强.

4. 低频交变电场的试验

由于高频电场和正、反向的静电场都能导致衍射强度增强, 我们估计低频的交变电场也应当引起一些效果. 初步在衍射仪上用 2 号样品施加 50 Hz , 300 V (r.m.s) 交变电压, 结果 (002) 衍射强度增强约一倍. 这方面的实验 (例如 I/I_0 与频率的关系等等) 目前正在进行中.

5. 其他晶体对比实验

为了判明对静电场的这种反应是 α -磷酸锂所独有的还是通常晶体的共性, 我们选择了氯化钠、石英、未单畴化和单畴化了的铌酸锂¹⁾等不同类型的晶体作了对比测量. 同样取 z 向电场和 (001) 组面的衍射, 平均场强一般加大到 $\sim 2000\text{—}5000\text{ V/cm}$, 但都未看到衍射强度的变化. 值得注意的是, 单畴化的铌酸锂晶片在室温下与磷酸锂的电极性是极为类似的.

6. 介电性能试验

α -磷酸锂具有一些颇为特别的介电性质, 我们进行了这方面的实验, 得出它的 z 向直流电压下表现的电容特别大, 例如 1# 样品加 $+30\text{ V}$ 电压约 1 小时后, 其储电量可达到 $1000\mu\text{C}$ (微库仑)/ cm^2 以上, 然后在几天的时间内慢慢释出. 此外还观察到一些介电后效现象. 与之类似的性质国外也有所报导 (例如文献[6, 11—14]).

二、初步分析

从客观事物规律性的一般认识来判断, 我们认为, $l \neq 0$ 的几个 (hkl) 中子衍射强度在 z 向静电场作用下的增强与这一晶体的介电性质之间应存在着某种联系. 邻近电极的晶体表面层和晶体内部在电场作用下极化的微观过程以及其引起中子衍射增强的机制, 尚有待于认真的探讨.

一些可以排除的设想是:

(1) 可能认为直流场在 α -磷酸锂上通过某种微观机制产生了高频电磁振荡, 与由于 α -磷酸锂很强的压电性能因而产生了超声振荡, 引起中子衍射的增强. 这一猜测从能量的角度完全可以排除: 以 1 号样品上加 $+6\text{ V}$ 电压为例, 此时电流仅 $5\mu\text{A}$, 输入功率仅 $\sim 3 \times 10^{-5}\text{ W}$, 这样小的功率即使 100% 转变为机械能, 也比压电振荡试验中产生 50% 衍射增强需要的 0.5 W 功率小了四个量级.

(2) 温度的改变可能引起衍射强度变化. 在上面的例子中, 输入功率约为 $3 \times 10^{-5}\text{ W}$, 引起的温度上升极微弱, 而观察到的衍射强度增加一倍. 我们特地作过温度改变对

1) 铌酸锂晶体的样品是由物理研究所提供的.

衍射强度的影响, 室温下晶体温度升高 $\sim 5^\circ\text{C}$ 时, (002) 衍射强度约增强 7%. 这一温度效应似乎是与文献 [6] 在 1000 Hz 测 α -磷酸锂的 ϵ_c 所观察到的温度系数较大 ($\sim 29/^\circ\text{C}$) 相关联的.

(3) 晶体嵌镶结构的改变可能引起衍射强度变化. 这一猜测被 $l=0$ 的衍射峰强度不受影响所排除. (002) 增强时, (010) 和 (100) 强度不变, 后二者都与 (002) 垂直且互成 120° , 嵌镶结构的改变势必使它们同时都增强或减弱.

参 考 文 献

- [1] 李荫远、范海福、贾寿泉, 物理, **2** (1973), 1; 或中国科学(外文版), **16** (1973), 130.
- [2] J. G. Bergman *et al.*, *J. Appl. Phys.*, **40** (1969), 2860.
- [3] A. Rosenzweig, B. Morosin, *Acta Cryst.*, **20** (1966), 758.
- [4] J. L. de Boer *et al.*, *Acta Cryst.*, **21** (1966), 841.
- [5] А. Эмиралиев и др., *Кристал.*, **18** (1973), 1177.
- [6] F. R. Nash *et al.*, *J. Appl. Phys.*, **40** (1969), 5021.
- [7] 张焕乔, 物理学报, **19** (1963), 477.
- [8] 安万寿、张焕乔等, 物理学报, **17** (1961), 222.
- [9] 中国科学院物理研究所磷酸锂晶体研究小组, 物理, **1** (1972), 28.
- [10] 杨楨、张焕乔、周友朴, 物理学报, **23** (1974), 447.
- [11] A. W. Warner *et al.*, *J. Acoust. Soc. Am.*, **47** (1970), 791.
- [12] E. Sailer, *Phys. Stat. Sol.*, (a) **4** (1971), K173.
- [13] G. Arlt *et al.*, *Phys. Stat. Sol.*, (a) **3** (1970), K243.
- [14] H. Nagerl, S. Saussuhl, *Phys. Stat. Sol.*, (a) **3** (1970), K203.

后记 在撰写本文过程中, 我们看到 L. Sedlakova *et al.*, *Phys. Stat. Sol.*, (a) **22** (1974), K223. 上刊出的 *KDP* 单晶片在静电场作用下 (18°C) 观察到 220 中子衍射峰增强的简单报道: 外加 z 向电压 3,300V 于 3mm 厚的晶片上, 该衍射峰仅增强 60%, 电压 600V 方始出现可以察觉的影响. 我们还不能肯定, 这一现象在本质上与本文中用 α -磷酸锂单晶观察到的是否属同一类型.