

α -LiIO₃ 单晶体在静电场作用下 点阵常数的变化*

易 孙 圣 梁 敬 魁
(中国科学院物理研究所)

提 要

本文用 X 射线双晶衍射平行排列 ($n, -n$) 的方法, 观察了 α -LiIO₃ 单晶体生长过程点阵常数 a 与 c 不规则的不均匀性以及静电场作用下 c 的起伏现象。观测出在静电场作用下 a 与 c 的变化和沿电场方向晶体表面层存在点阵常数的梯度。从而, 证明了 $l \neq 0$ 的晶面在静电场作用下, 中子衍射的增强是由于在 z 轴向点阵常数 c 存在梯度的观点。同时, (010) 晶面中子衍射强度在同样静电场作用下不增强的实验事实, 从本实验结果, 可以认为是点阵常数 a 原有的不均匀性较大, 掩盖了 a 的梯度所致。

一、引 言

我们在文献 [1] 中, 用 X 射线双晶衍射平行排列 ($n, -n$) 的方法, 研究了在静电场作用下, 对于 α -LiIO₃ 单晶体的不同晶面, 它的双晶衍射曲线的半高宽 W 、最大反射系数 $k_B(0)$ 以及积分反射能力 R 在不同充电方式时随场强和加电压时间的变化过程, 并提出了在静电场作用下, IO₃⁻ 离子基团沿 z 轴移动和绕 z 轴转动的机理, 这就解释了双晶衍射曲线在电场作用下的变化。为了进一步探明在静电场作用下 α -LiIO₃ 单晶体的一些异常物理现象^[2-7], 本文用文献 [1] 的方法和设备观察了在静电场作用下 α -LiIO₃ 点阵常数 a 与 c 的变迁过程。

二、实 验 结 果

1. 点阵常数的不均匀性

我们用文献 [1] 的方法磨制 α -LiIO₃ 晶体时, 发现有的晶体较易获得双晶衍射曲线半高宽 W 为 15'' 左右的试样, 如 (00 l) 晶面; 但有的晶体虽经反复加工抛光都很难获得 W 小于 30'' 的试样, 尤其是 ($h00$) 晶面。我们设想, 这可能是由于晶体点阵常数的不均匀性所致。因此, 我们检查了沿晶体生长方向点阵常数的变化, 晶体的不同位置是相应于不同的生长时间的。

* 1976 年 7 月 13 日收到; 1977 年 9 月 21 日收到修改稿。

在我们的测试方案中,一般情况是,晶体被辐射和观察的高度是 10mm. 当检查点阵常数的均匀性时,我们增加了一个高度为 1.5mm 的附加铅皮光阑. 移动铅皮光阑的位置,就可以让 X 射线辐射到晶体的不同位置上去,从而可以观测晶体在不同位置的双晶衍射曲线的半高宽 W 和点阵常数相对变化.

我们用上述方法检查了大量晶体的点阵常数 a 与 c 的均匀性. 使用双晶谱仪测量的精确度为 $\pm 0.5''$. 所观察的晶面是 (006) 与 (300), MoK α 辐射. 因而,对于点阵常数 c 的变化, Δc 测量精确到 $\pm 3 \times 10^{-5} \text{\AA}$, 而对于 a 的变化, Δa 测量精确到 $\pm 6 \times 10^{-5} \text{\AA}$. 从大量的数据中可以看到: 在测量点阵常数 c 时,对于 W 为 10—20'' 的晶体,一般地说,不同位置点阵常数的差异为 $11—17 \times 10^{-5} \text{\AA}$, 其双晶衍射曲线半高宽 W 的差异 ΔW 则为 3—5'', W 愈大,则 ΔW 愈大. 但是,在测量点阵常数 a 时,在不同位置点阵常数 a 的差异,有的超过 $231 \times 10^{-5} \text{\AA}$, 一般地说为 $173 \times 10^{-5} \text{\AA}$. ΔW 多为 15'' 以上. 实际差异肯定还要大些,因为所用的光阑高度为 1.5mm, 所测结果是这部分的平均值. 我们还看到, a 与 c 的变化都是没有规则的. 在同样情况下, a 比 c 出现更大的不均匀性. 我们认为,这些不均匀性是晶体生长过程中生长条件的变化所决定, 它与 IO₃⁻ 基团在晶格中的分布是密切相关的.

2. 晶体点阵常数 c 在静电场作用下的起伏现象

在静电场作用下,我们观察到多数样品无论沿 z 轴加电压,或沿 x 轴加电压,在晶体的正极面和负极面点阵常数 c 在充电和放电时都随时间出现起伏现象. 现将这一现象描述如下.

(1) 将晶体 B 固定在未施加电压时的平行位置,即反射最大值的位置,然后施加不同的电压,在计数器上观察衍射强度随时间的变化. 为了检查记录结果的正确性,我们在 X 射线管的另一窗口用另一个探头监视射线源的稳定性,并用放射源检查记录系统的正常运转. 所得结果表明: 我们所观察到的确系由于充电和放电而引起的在平行位置上反射强度的起伏变化.

(a) 如沿晶体的 z 轴施加异号¹⁾电压,而观察 (006) 的负极面,则图 1 是具有代表性的计数器记录照片.

从实验结果可以看出: 当固定晶体 B 于平行位置时,反射强度在一定的电压范围内随时间发生起伏,这反映着点阵常数 c 的起伏. 但必须指出,在小于或大于某一电压时,观察不到这种现象. 对于 Zc-901-6 样品,起伏现象发生在 180—630V 的范围内. 如表 1 所示,起伏间隔时间随电压升高而缩短,衍射强度随电压升高而下降,这反映点阵常数 c 的变化随电压而增大. 但起伏的幅度开始时较小,而后增加,并趋于不变.

随着电压的升高,充电电流加大,而达到最大值上升所需的时间随之减小(估计这时点阵常数 c 未发生变化). 但是还必须指出: 当加 +900V 时,起伏现象消失,充电电流这时反而减小,同时上升至最大值所需的时间增加.

(b) 如沿晶体的 z 轴施加同号电压而观察 (006) 正极面,当固定晶体 B 于未充电前

1) 外加电压的极性与晶面极性相同的,充电方式称同号充电,如正极面加正电压. 外加电压的极性与晶面极性相反的充电方式称异号充电,如正极面加负电压.

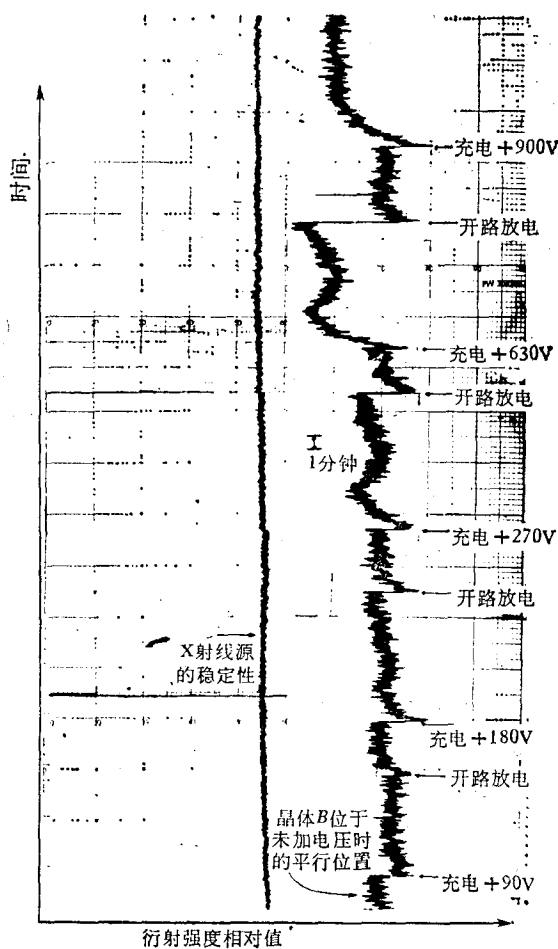


图1 点阵常数 c 在电场作用下的起伏现象

为1260V时,其起伏间隔时间缩短到1.2min.这时如开始放电,则反射强度迅速(约10sec)恢复到原来的数值,后又迅速(约20sec)降到最小值,继而又慢慢(约2.5min)恢复到原来的数值,并保持平衡状态不变.当第二次再充电时,同样观察到这一现象,但其间隔时间比第一次短,幅度也小.根据点阵常数随电场变化的实验结果,我们认为:这是由于充、放电过程中点阵常数 c 的起伏所造成的.开始充电时 c 迅速增加,使晶体不处于平行位置,反射强度下降,继而 c 缩小,反射强度又增加,开始第二间隔的起伏……,最后保持平衡状态.放电时,点阵常数 c 减小,达原始数值,强度达最大值,这时点阵常数继续缩小,强度又下降,到最小值时, c 又开始逐渐增加到原来的状态,因而反射强度又逐渐恢复到原来状态,并保持平衡不变.

对于晶体的(006)正极面,如试样Xc-2,在 x 轴向电场的作用下,同样观察到与晶体负极面相同的反射强度的起伏现象.但相应的点阵常数 c 的变化其趋势与负极面恰恰相反,即充电时 c 缩小.

(2) 这种在电场作用下平行位置反射强度随时间的起伏,这一实验事实证实了我们

的平行位置时,则在静电场作用下,结果与异号充电的负极面情况相似.在一定的电压范围内,同样观察到反射强度的起伏现象,但反射强度的下降速度比异号充电的负极面快.同时有时难以观察到开始阶段反射强度的上升现象.其原因可能有二:第一,同号充电的充电电流大,因而产生的变化过程快;第二,晶体正极面施加正电压时,点阵常数 c 的变化远比负极面大,因而偏离未加电压时的平行位置大.

(c) 如沿 x 轴施加电压,则(006)晶面的正极面和负极面在充、放电过程中都可以观察到在固定晶体 B 于未充电前的平行位置时反射强度随时间的起伏现象.

以Xc-1样品为例,如(006)负极面施加到720V电压,而两极间距为17.1mm,则可明显地观察到平行位置反射强度的起伏现象.第一间隔时间为4.3min,第二间隔时间为9min.不但起伏间隔时间愈来愈长,同时起伏的幅度愈来愈小.随着充电电压的升高,起伏间隔时间缩短.当充电电压

表1 Zc-901-6* 的(006) 负极面在正电压作用下平行位置反射强度的起伏现象

充 电 前 计 数 器 读 数	外加电压 (V)	充电电流 (μ A)	上升至最大 值所需时间 (sec)	充电后计数 器最大读数	放电后强度 变化过程	起 伏 间 隔 (min)	起伏范围 (计数器读数)
70	+90	4	~30	77.5	73→77→70	未观察到起伏现象	
70	+180	8	~20	80	69→78→70	7.5	70—73
70	+270	10	~10	79	66→77→70	7.0	65—72
70	+360	12	很短	78**	63→77→69	6.5	63—69
69	+450	13	很短	77**	60→76→69	6.0	60—66
69	+630	15	很短	76**	55→76→69	5.5	55—61
69	+900	10	~10	79	60→77→70	起伏现象消失	

* 晶体厚度为 2.46mm.

** 计数器时间常数选用 2sec, 上升时间短, 读数可能偏低.

的假定,即反射强度的变化是由于点阵常数 c 的起伏所造成的. 当反射强度下降时,我们发现这时晶体 B 不是处于反射强度最大值的平行位置. 如加异号电压于 Zc-901-6 样品,其负极面反射强度降到最小值时,这相应于平行位置向高角度移动 2—3°,而后随时间反射强度又增加,反射强度最大值的位置又逐渐向接近于未充电前的平行位置移动. 对于不同情况点阵常数 c 的起伏范围见表 2.

表2 静电场作用下点阵常数 c 的起伏

电场施加方向	样 品 号	观 察 晶 面	充 电 方 式	起伏相应的 角 度 范 围	点阵常数 c 的起伏 范围 (10^{-3} Å)
沿 z 轴方向	Zc-901-6	(006) 负极面	异 号	+2—3°	-11—17
	Zc-7-4	(006) 正极面	同 号	-5—6°	+28—33
沿 x 轴方向	Xc-1	(006) 负极面	观察面 $\perp$ 电极面	-10—12°	+55—66
	Xc-2	(006) 正极面	观察面 $\perp$ 电极面	+4—5°	-22—28

(3) 无论在 z 轴向或是 x 轴向施加电场,大部分样品的(006)晶面的正极面或负极面都可以观察到晶体点阵常数 c 的起伏现象.但他们发生起伏的相应电压范围是不同的,而且起伏的幅度与间隔时间也不尽相同. 因此,我们认为:在电场作用下,凡有出现点阵常数膨胀或缩小的晶面,首先发生点阵常数的起伏,而后逐渐趋于该电压下的平衡态. 这种现象反映了 α -LiIO₃ 晶体的本质. 为什么有一部分样品没有观察到这种现象,只是由于它们在所加电压范围内,起伏的幅度小,间隔时间太长或太短,以致我们用一般计数器的精度观察不到而已. 一般说来,完整性好的晶体易于观察,因为它们发生起伏的相应电压高,范围大.

3. 晶体点阵常数在静电场作用下的变化

(1) 点阵常数 c 的变化

(a) 沿 z 轴加电压观察(006)晶面在四种情况下所引起的点阵常数 c 的变化是: 当

观察面施加负电压时,无论是正极面还是负极面,都观察不到 c 的变化. 当观察面施加正电压时,对于不同的样品 c 的变化程度是不一样的,这与晶体初始的完整性以及经受电压作用的程度等有关. 在正电压作用下,正极面总是膨胀,负极面总是缩小. 从表 3 可见,负极面 c 值的缩小约为 $11\text{--}28 \times 10^{-5} \text{\AA}$, 正极面 c 值的膨胀约为 $17\text{--}33 \times 10^{-5} \text{\AA}$.

表 3 在正电压作用下,点阵常数 c 的变化

晶体极面	负 极 面				正 极 面			
样 品 编 号	Zc-901-4	Zc-101-1	Zc-901-6	Zc-7-2 ₄	Zc-902-3	Zc-902-5	Zc-902-6	Zc-902-8
(006) 晶面 $k_B(0)$ 位移	+2"	+3"	+2"	+5"	-3"	-5"	-6"	-6"
点阵常数 c 的变化 Δc ($10^{-5} \text{\AA}$)	-11	-16	-11	-28	+17	+28	+33	+33

(b) 沿 x 轴加电压,电极状态见文献 [1], 我们分别观察了 (006) 正极面和负极面加电压对点阵常数 c 的影响,电场在观察面上的分布虽有畸变,但电场的作用仍可作定性讨论.

实验表明:沿 x 轴方向观察不到 c 的梯度,但在电场作用下,晶体的正极面 c 缩小 $11\text{--}28 \times 10^{-5} \text{\AA}$, 负极面 c 膨胀 $28\text{--}72 \times 10^{-5} \text{\AA}$, 即沿 z 轴存在 c 的梯度. 从半高宽 W 在电场作用下只加宽约 2" 情况来看,其梯度是不大的.

(2) 点阵常数 a 的变化

(a) 沿 x 轴加电压,观察 (300) 晶面. 当观察面施加负电压时,晶体的点阵常数 a 观测不到变化. 当观察面施加正电压时, a 缩小,不同样品的波动范围为 $58\text{--}115 \times 10^{-5} \text{\AA}$.

(b) 沿 z 轴加电压,无论是同号充电还是异号充电, a 都是缩小,不同晶体的差异大于不同充电方式, a 的缩小范围为 $46\text{--}230 \times 10^{-5} \text{\AA}$. 同时沿电场方向产生 a 的梯度,无论同号充电还是异号充电, a 的缩小都是接近晶体的正极面比接近晶体的负极面为多. 不同样品所存在的梯度也有差异. 一般地说,每 mm a 的变化约为 $5 \times 10^{-5} \text{\AA}$. 表 4 是沿 z 轴加电压所引起的 a 的变化的一个例子.

表 4 点阵常数 a 的不均匀性和随电场的梯度

电极 ↓ 负 极 面		$k_B(0)$ 衍射角 $\theta = \theta_0 + \Delta\theta$			
晶体位置		A	B	C	D
同号充电 (V)	0	θ_0	$\theta_0 + 3''$	$\theta_0 - 5''$	$\theta_0 - 12''$
	2070	$\theta_0 + 14''$	$\theta_0 + 18''$	$\theta_0 + 12''$	$\theta_0 + 7''$
电场引起 a 的变化 ($10^{-5} \text{\AA}$)		-162	-173	-197	-220
异号充电 (V)	0	θ_0	$\theta_0 + 3''$	$\theta_0 + 7''$	$\theta_0 + 7''$
	4000	$\theta_0 + 7''$	$\theta_0 + 12''$	$\theta_0 + 19''$	$\theta_0 + 23''$
电场引起 a 的变化 ($10^{-5} \text{\AA}$)		-81	-104	-139	-185

4. 电极面与观察面一致, 电场方向沿 z 轴观察点阵常数 c 的梯度

如在 z 轴方向施加电压, 而观察 (006) 晶面在四种情况下所引起的 c 的变化, 则可以看出其基本规律是: 同号充电时, 晶体的正极面 c 膨胀, 负极面观察不到 c 的变化。异号充电时, 负极面 c 缩小, 而正极面观察不到 c 的变化。但必须指出, 在观察晶体不同极性的晶面时, 用的是不同的晶体。为了证实沿电场方向 c 的梯度的存在, 我们还从双晶衍射曲线半高宽的加宽方面加以探讨。

α -LiIO₃ 晶体加电压后, 如果 c 随深度的变化是连续的, 即如果沿电场方向存在着 c 的梯度, 则它的衍射强度分布曲线可以看成是许多衍射峰的迭加(相应于点阵常数的梯度分布), 这些重叠峰的轮廓形成了变宽线。可以证明, 对于 (00 l) 晶面组, 由于电场产生了 c 的梯度而引起的衍射线的加宽, 其变化取决于 $\lg \theta$ 。

因为
$$2c \sin \theta_{00l} = l\lambda,$$

所以
$$\Delta \theta_{00l} = -\frac{\Delta c}{c} \lg \theta_{00l}.$$

由于同一电场对同一晶体所产生的点阵常数的变化 $\Delta c/c$ 是相同的, 因而对于同一晶面组的不同晶面, 就有下列关系:

$$\Delta \theta_{004}/\Delta \theta_{002} = \lg \theta_{004}/\lg \theta_{002}.$$

对于 α -LiIO₃ 晶体, MoK α 辐射, $\theta_{004} = 15.95^\circ$, $\theta_{002} = 7.90^\circ$, 因而 $\Delta \theta_{004}/\Delta \theta_{002} \approx 2$ 。

如果衍射线加宽是由于微晶尺寸效应所引起的, 亦即假如它们是由于相干散射区域的尺寸减小所致, 则可得出下列关系式^[8]:

$$\Delta \theta_{004}/\Delta \theta_{002} = \cos \theta_{002}/\cos \theta_{004}.$$

对于 α -LiIO₃ 晶体, MoK α 辐射, 则 $\Delta \theta_{004}/\Delta \theta_{002} \approx 1$. 因此, 可以很容易地从 $\Delta \theta_{004}/\Delta \theta_{002}$ 这个比值来判断是否存在 c 的梯度。

为了排除不同晶体先后充电可能带来的影响, 我们用同一块晶体放在样品台上观察 (004) 和 (002) 晶面时晶体不取下来, 以确保 X 射线所辐射的晶体位置基本相同。在充电前, 我们分别测量 (004), (002) 这两条衍射线的双晶衍射曲线的半高宽 W , 而后施加电压, 充电至平衡状态, 然后分别测量它们的 W 的加宽值 $\Delta \theta$ 。表 5 是具有代表性的中等程度完整性晶体的 (004), (002) 正极面在正电场作用下半高宽的加宽值 $\Delta \theta$ 。样品厚度为 3.52mm, 晶体充电后经长时间放电。

表 5 在正电压作用下 (004), (002) 正极面半高宽的加宽 $\Delta \theta$

$\Delta \theta$ 外加电压 (V)	晶面	(002)	(004)	$\Delta \theta_{004}/\Delta \theta_{002}$
+22.5		3"	5"	1.7
+45		5"	11"	2.2
+90		9"	21"	2.3

从表 5 可见, $\Delta \theta_{004}/\Delta \theta_{002}$ 比值在实验误差范围内, 并考虑到样品经历对半高宽可能造成的影响, 接近于 2, 因而可以认为, α -LiIO₃ 在 z 轴向电场的作用下, 沿 z 轴产生着 c 的梯度。

三、讨 论

在 z 轴向施加电场时,如同号充电,则点阵常数 c 正极面膨胀,负极面观察不到变化.如异号充电,则正极面 c 观察不到变化,负极面缩小.但无论是同号充电还是异号充电,点阵常数 a 都总是缩小的,同时沿电场方向存在着梯度.实验还表明:当电场作用在 z 轴向时,无论用何种方式充电,晶体正极面的 c 总是比负极面的大,而正极面的 a 总是比负极面的小.

沿 x 轴施加电场时,在我们所采用的电极形状和电场分布情况下,晶体的正极面 c 缩小,负极面 c 膨胀,沿 z 轴略有 c 的梯度,但沿 x 轴观测不到 c 的梯度.对于 a ,当观察面施加负电压时, a 观察不到变化,施加正电压时, a 略缩小,沿 x 轴产生 a 的梯度,但其梯度远比晶体在生长过程中 a 的不均匀性小.

在电场作用下,由于产生了点阵常数的梯度(特别是沿 z 轴充电时),使晶体所能反射的角度范围加宽,积分强度增加.这与沿 z 轴充电, α - LiIO_3 单晶 (00 l) 晶面中子衍射强度明显增加,以及沿 x 轴向加电场时, $l \neq 0$ 的晶面中子衍射强度也有些增加的实验结果是一致的.因为中子衍射仪的几何宽度大,而且入射波长范围也宽,所以它观察的峰值强度实际是相应于双晶摄谱仪的积分反射能力.至于沿 z 轴加电场或沿 x 轴加电场时,在双晶摄谱仪中同样观察到 a 的梯度的存在,为什么中子衍射观察不到 $l = 0, h, k \neq 0$ 的衍射面在电场作用下强度的增加呢?我们认为:这是由于 a 在生长过程中的不均匀性大于加电场所产生的 a 的变化.即晶体的不均匀性掩盖了电场所产生的影响,因而用一般衍射方法观察不到变化.

我们认为:在电场作用下,沿电场方向产生点阵常数梯度的原因与 IO_3^- 离子基团在电场作用下沿 z 轴移动和绕 z 轴转动以及在晶胞中不均匀分布密切相关.

参 考 文 献

- [1] 梁敬魁、易孙圣,物理学报, **27** (1978), 126.
- [2] 杨 桢、程玉芬、牛世文、李荫远,物理学报, **24** (1975), 6.
- [3] 中国科学院原子能研究所 α -碘酸锂研究小组,物理学报, **25** (1976), 129.
- [4] 麦振洪,物理学报, **24** (1975), 385.
- [5] 顾本源、毛镇道、成希敏、谢安云,物理学报, **26** (1977), 293.
- [6] 朱 镛、张道范、成希敏,物理学报, **26** (1977), 115.
- [7] 李铁成、许政一,物理学报, **26** (1977), 500.
- [8] K. W. James, The Optical Principles of the Diffraction of X-Rays, London (1954).

VARIATION OF LATTICE CONSTANTS IN THE α -LiIO₃ SINGLE CRYSTAL UNDER THE ACTION OF AN ELECTROSTATIC FIELD

YI SUN-SHENG · LIANG JING-KUI

(*Institute of Physics, Academia Sinica*)

ABSTRACT

The irregular variation of lattice constants of the α -LiIO₃ single crystal originated in the growth process and the fluctuation phenomena of lattice constants under the action of an electrostatic field were investigated by an X-ray double-crystal spectrometer in the $(n, -n)$ arrangement.

The results obtained support the view point that the enhancement of neutron diffraction intensity of the $l \neq 0$ reflection under the action of an electrostatic field along z -axis is due to the existence of a gradient of lattice constant c .