

# 静电场作用下 $\alpha$ -LiIO<sub>3</sub> 单晶中子 衍射增强现象的理论解释\*

许政一 李铁城 顾本源  
(中国科学院物理研究所)

## 提 要

本文根据(1)在偏振锥光下,用显微镜观察到  $\alpha$ -LiIO<sub>3</sub> 单晶中层状缺陷在静电场作用下的变化<sup>[1]</sup>; (2)静电场对  $\alpha$ -LiIO<sub>3</sub> 单晶的X射线形貌象的影响<sup>[2]</sup>; (3)用X射线双晶衍射测得  $\alpha$ -LiIO<sub>3</sub> 单晶晶格参数的不均匀性<sup>[3]</sup>,指出  $\alpha$ -LiIO<sub>3</sub> 单晶在静电场作用下中子衍射增强现象<sup>[4-6]</sup> 是由于晶体中的空间电荷(载流子、杂质离子和空位)在宏观尺度缺陷处富集,造成晶格参数有一定梯度。我们对通常计算中子布喇格散射截面的玻恩近似,引入消光修正,得到畸变晶格中子衍射强度公式,可以解释文献[4-6]中观察到的各种现象。

实验发现,  $\alpha$ -LiIO<sub>3</sub> 单晶在  $c$  向静电场作用下, (002) 面中子衍射显著增强<sup>[4-6]</sup>; 其 (002 $n$ ) 面X射线双晶衍射也发生明显变化<sup>[7]</sup>。

对于KDP<sup>[8,9]</sup>和TGS<sup>[10]</sup>,在强静电场作用下观察到了类似的中子衍射增强现象。它们是由非均匀的压电效应和非均匀的电致伸缩引起的,但这一机制不是  $\alpha$ -LiIO<sub>3</sub> 单晶中子衍射增强的主要原因<sup>[2,11]</sup>。

本文提出了解释  $c$  向静电场作用下  $\alpha$ -LiIO<sub>3</sub> 单晶中子衍射增强的微观机制,据此算得的增强倍数和实验一致。此微观机制并可统一解释静电场作用下  $\alpha$ -LiIO<sub>3</sub> 单晶的其它一系列奇特的性质<sup>[1,2,7,12,13]</sup>。

## 一、微观过程及其实验证明

文献[3]中用窄X射线入射束作双晶衍射,测得在  $\alpha$ -LiIO<sub>3</sub> 单晶的不同部位的晶格参数有差异。各部位的偏差为  $\Delta c/c \sim 2 \times 10^{-5}$ ,  $\Delta a/a \sim 2 \times 10^{-4}$ 。由于各部位测出的晶格参数本身就是平均结果,实际的晶格参数空间涨落肯定比上述结果还要大。众所周知,晶体的晶格参数的空间变化是由晶体中的缺陷引起的。

$\alpha$ -LiIO<sub>3</sub> 是离子导电晶体<sup>[13]</sup>,存在着较高的载流子密度。根据文献[14]的分析,这些载流子最可能是间隙离子 Li<sup>+</sup> 和 Li 空位。 $\alpha$ -LiIO<sub>3</sub> 中的另一种缺陷是杂质和伴生的 Li 空位。根据质谱分析<sup>[1]</sup>,我们的  $\alpha$ -LiIO<sub>3</sub> 单晶样品中含有多种杂质,主要含有  $3 \times 10^{-5}$  的 Cr,  $10^{-6}$  的 B,  $10^{-5}$  的 Mg,  $10^{-6}$  的 Fe,  $10^{-6}$  的 Ni,  $10^{-5}$  的 Ti 等等。这些杂质的离子半径有的和 Li 离子相近,有的更小。因此这些杂质可能取代格位 Li, 或者处于 Li<sup>+</sup> 的间隙位。

\* 1978年7月28日收到。

1) 由黄槐成同志分析,所列数据是浓度。

杂质和空位引起晶格参数的相对变化约为杂质和空位浓度量级<sup>[45]</sup>, 即为  $5 \times 10^{-5}$  量级, 与前面指出的  $\Delta c/c$  量级相符。  $\alpha$ -LiIO<sub>3</sub> 的弹性各向异性是不大的<sup>[46]</sup>, 因而杂质和空位引起的  $\Delta a/a$  也应为同一量级, 而实验结果表明  $\Delta a/a$  约比  $\Delta c/c$  大一个量级, 这是由其它因素引起的。

$\alpha$ -LiIO<sub>3</sub> 单晶中还存在着许多宏观缺陷<sup>[2]</sup>。 其中有一类是与晶体的六个生长面 (101)<sup>[47]</sup> 大体平行的准周期性宏观层状缺陷。  $\alpha$ -LiIO<sub>3</sub> 单晶的光学均匀性是十分良好的, 这些宏观缺陷通常难于观察到。 在显微镜下, 用偏振锥光照明, 有时可以隐约地看到部分缺陷(文献 [1] 中所示未加静电场时的晶体缺陷照片是经过多次翻拍, 大大增强了反差后印出的)。 当加上  $c$  向静电场, 不论是在显微镜下<sup>[2]</sup>或是 X 射线的形貌观察<sup>[2]</sup>, 都可以看到这些宏观缺陷逐渐明显起来。 X 射线形貌图中衬度的变化是晶格参数改变的直接反映。 而偏振锥光下的显微镜照相上的反差变化表示折射率的改变, 也是晶格参数变化的间接反映。

$\alpha$ -LiIO<sub>3</sub> 单晶中最可能的间隙位是  $x = y = 1/2$ ,  $z$  的  $6c$  空位。 间隙离子导电的一种可能机制是一个间隙离子跃入一正常格位, 而将该正常格位的离子撞入另一间隙<sup>[48]</sup>。 这样的导电机制不可能造成电导的强烈各向异性<sup>[43]</sup>。 因此  $\alpha$ -LiIO<sub>3</sub> 单晶中, 间隙离子参与电导的方式应和上述过程不同, 而是从一个间隙直接跃入另一间隙。 这相当于间隙 Li<sup>+</sup> 在一沿着  $c$  轴方向而略有曲折的管道中运动。 另一种可能导电方式是 Li<sup>+</sup> 沿  $c$  轴方向不断跃入 Li 空位。 这种方式实际上也可看作是一种管导输运。 这种管道输运很可能在宏观缺陷处受到堵塞, 于是载流子在该处富集。 半径和 Li<sup>+</sup> 相近的杂质离子, 也可能在电场下发生运动(可能因杂质的表面阻挡势垒更高, 它不能作为一种对稳定电流有贡献的载流子)。 这些杂质也由于同样的原因可以在宏观缺陷处富集。 空间电荷在宏观缺陷处富集, 就引起该处晶格参数的改变, 从而宏观缺陷在显微镜下或 X 射线形貌图中显示出来。 而晶格参数空间起伏的增加, 放宽了布喇格条件, 造成中子衍射增强。

## 二、畸变晶格的衍射理论

在 X 射线(或中子)衍射较强情况下, 运动学衍射理论(玻恩理论)不能给出衍射强度的知识。 要计算衍射强度需用动力学理论, 即考虑光(或中子)波场与物质的相互作用。 这种动力学理论极其复杂, 只对一些简单的特殊情形(如平行晶片的反射情况和透射情况)得到了明确的结果<sup>[49]</sup>。 文献 [20] 考虑了 X 射线(或中子束)在晶面间的多次反射和每次反射后强度的衰减(相当于速率方程近似), 可以算得衍射强度。 在平行晶片的反射和透射情况下和动力学理论的结果相同。

我们对玻恩近似作简化的消光效应修正, 略去对中子的吸收, 得到了畸变晶格衍射强度的理论公式, 用它计算  $\alpha$ -LiIO<sub>3</sub> 单晶加静电场前后的衍射强度, 可定性解释文献 [4—7] 中加  $c$  向静电场后有关中子衍射的各种现象和 X 射线双晶衍射的一些现象。

在玻恩近似下, 微分散射截面为

$$\left(\frac{d\sigma}{d\Omega}\right)_{\text{coh}} = \left| \sum_i F_i(\kappa) e^{i\kappa \cdot R_i} \right|^2, \quad (1)$$

其中

$$F_i(\boldsymbol{\kappa}) = \sum_d b_d e^{i\boldsymbol{\kappa} \cdot \mathbf{r}_{id}} \quad (2)$$

为结构因子,  $b_d$  为第  $d$  个原子的中子散射长度,  $\boldsymbol{\kappa} = \mathbf{k} - \mathbf{k}'$ ,  $\mathbf{k}$  为入射中子波矢,  $\mathbf{k}'$  为衍射中子波矢.

当由于缺陷的无规分布而使原子发生无规位移时, 可以证明其对微分散射截面也只贡献一个与 Debye-Waller 因子相类似的因子.

因此, 以后我们将  $\mathbf{R}_i$  表示微观大宏观小范围内第  $i$  格点的平均位置, 它是空间坐标的函数,  $\mathbf{r}_{id}$  的意义相类似. 为了计算 (1) 式, 我们将晶体按相干长度分成许多层. 各层间是不相干的, 决定相干长度的公式为

$$l_c = \frac{2\pi c}{k\sqrt{\langle(\Delta c)^2\rangle}} = \frac{\lambda}{\sin\theta_B} \frac{c}{\sqrt{\langle(\Delta c)^2\rangle}}.$$

若取  $\sqrt{\langle(\Delta c)^2\rangle}/c \sim 10^{-4}$ ,  $\theta_B$  取为  $\alpha$ -LiIO<sub>3</sub> 单晶的 (002) 晶面的布喇格角, 波长  $\lambda \sim 1 \text{ \AA}$ , 则  $l_c \sim 5 \mu\text{m}$ . 由于中子的时间相干性很差, 所以实际  $l_c$  值还可能更小. 在此范围内, 我们把晶格参数看成是均匀的, 则 (1) 式可化为

$$\left(\frac{d\sigma}{d\Omega'}\right)_{\text{coh}} = \frac{(2\pi)^3}{V_0} \sum_i |F_i(\boldsymbol{\kappa})|^2 \tilde{N}_i \delta(\boldsymbol{\kappa} - \boldsymbol{\tau}_i), \quad (3)$$

其中  $\tilde{N}_i$  和  $\boldsymbol{\tau}_i$  分别为第  $i$  层的单胞数和倒格矢,  $V_0$  为每一层的体积.

由于相干长度很小, (3) 式中的很多层是由晶格参数相同的块划分出来的, 因而有许多项是相同的. 此外, 考虑到消光效应和不同层之间的多次反射, 在 (3) 式中还必须引入因子  $\xi(N_i)$ . 而在畸变晶体中, 还可能隔了许多晶格参数不同的层后, 又遇到晶格参数相同的层. 可以证明, 在考虑多次反射和略去吸收的条件下, 可以把具有同一倒格矢但位于不同处的层通过平移合并在一起看作一块来讨论. 从物理上看这是很显然的, 因为中间隔开的部分对多次反射不发生影响. 因此 (3) 式可写成

$$\left(\frac{d\sigma}{d\Omega'}\right)_{\text{coh}} = |F(\boldsymbol{\kappa})|^2 \cdot \frac{(2\pi)^3}{V_0} \sum_m N_m \xi(N_m) \delta(\boldsymbol{\kappa} - \boldsymbol{\tau}_m), \quad (4)$$

其中  $N_m$  是倒格矢为  $\boldsymbol{\tau}_m$  的单胞数,  $m$  代表晶格参数不同的层.

将 (4) 式对衍射立体角积分, 并插入

$$\frac{2}{k'} \int_0^\infty s^2 \delta(s^2 - k'^2) ds = 1, \quad (5)$$

对一给定波矢, 可算得总散射截面<sup>[21]</sup>

$$\sigma_c = 2 \frac{(2\pi)^3}{V_0 k} |F(\boldsymbol{\kappa})|^2 \sum_m N_m \xi(N_m) \delta\left(\tau_m^2 - 2k\tau_m \sin \frac{\theta_B}{2}\right). \quad (6)$$

实际上经单色器入射至样品上的中子的波矢具有一定的色宽度和角宽度. 设在  $d\theta$  角内入射, 波矢在  $dk$  范围的中子通量为  $f(k, \theta) dk d\theta$ , 则衍射强度

$$\begin{aligned} I &= \iint \sigma_c f(k, \theta) dk d\theta \\ &= 2 \frac{(2\pi)^3}{V_0} |F(\boldsymbol{\kappa})|^2 \sum_m N_m \iint \frac{\xi(N_m)}{k\tau_m} \delta\left(\tau_m - 2k \sin \frac{\theta_B}{2}\right) f(k, \theta_B) dk d\theta. \end{aligned} \quad (7)$$

设用  $g(\boldsymbol{\tau} - \boldsymbol{\tau}_0)$  来描写晶格参数的分布, 即倒格矢为  $\boldsymbol{\tau}$  的层厚度在总厚度中占的百

分比为  $g(\boldsymbol{\tau} - \boldsymbol{\tau}_0)d\boldsymbol{\tau}$ ,  $\boldsymbol{\tau}_0$  为晶体平均倒格矢, 并以  $\boldsymbol{\tau}$  的连续谱来代替其分离谱, 则有

$$I = \frac{(2\pi)^3}{V_0} |F(\boldsymbol{\kappa})|^2 \iint \frac{N}{k^2 \sin(\theta/2)} \tilde{f}(k, \theta - \theta_B) \tilde{g}(k, \theta - \theta_B) \tilde{\xi}(k, \theta - \theta_B) dk d\theta, \quad (8)$$

其中  $N$  为晶体样品中的单胞总数。由 (8) 式可知, 摇动曲线上一点的强度实际上已是积分强度。

对于确定  $k$  的入射中子, 得到  $I(k)$ 。当入射中子的色宽度  $\Delta k \ll k$  时, 对  $k$  的积分可用中值定理, 并注意  $\tilde{f}$ ,  $\tilde{g}$  都是较  $1/\sin(\theta/2)$  变化快得多的函数, 所以

$$I = I(k)\Delta k = \frac{(2\pi)^3 N \Delta k}{V_0 k^2 \sin(\theta_B/2)} |F(\boldsymbol{\tau})|^2 \mathcal{J}, \quad (9)$$

$$\mathcal{J} = \int_{-\infty}^{+\infty} \tilde{f}(k, \theta - \theta_B) \tilde{g}(k, \theta - \theta_B) \tilde{\xi}(k, \theta - \theta_B) d\theta, \quad (10)$$

其中  $\theta_B$  为与  $k$  对应的布喇格角。积分 (8) 式也可对一确定  $\theta$  先对  $k$  积分, 因而得到  $I(\theta)$ 。由于中子角宽度  $\Delta\theta \ll \theta_B$ , 可由中值定理得到  $I = I(\theta_B)\Delta\theta$ 。两者完全等价。通常  $\tilde{f}$  和  $\tilde{g}$  都可取高斯分布函数:

$$\tilde{f}(k, x) = \tilde{f}_0 \sqrt{\frac{\alpha}{\pi}} e^{-\alpha x^2}, \quad \tilde{g}(k, x) = \sqrt{\frac{\beta}{\pi}} e^{-\beta x^2}. \quad (11)$$

若取  $\tilde{\xi} = 1$ , 即为玻恩近似, 则

$$I \propto \sqrt{\frac{\alpha\beta}{\alpha + \beta}}. \quad (12)$$

当中子衍射的角宽度放宽时,  $\beta$  减小,  $I$  也减小。所以对于衍射增强来说, 消光效应是个重要的因素。

在另一种极端情形, 消光很强, 当  $\tilde{g} = g_0$  时, 衍射即达到极大 (例如反射方式时达到全反射, 透射方式时达到衍射 50%), 则可取

$$\tilde{\xi}(k, x) = \begin{cases} g_0/\tilde{g}(k, x) & \text{当 } \tilde{g} \geq g_0; \\ 1 & \text{当 } \tilde{g} < g_0. \end{cases} \quad (13)$$

从图 1 可知, 随着散射条件放宽 (即  $\tilde{g}$  的宽度增大),  $I$  显著增强。  $g_0$  较小时, 即消光较强时, 衍射增强更显著。图 2 是按 (11) 和 (13) 式给出的  $\tilde{f}$ ,  $\tilde{g}$  和  $\tilde{\xi}$  算出的  $\mathcal{J}(\Delta\theta_B)$ , 随着  $\tilde{g}$  的加宽 (即外加电压增加, 空间电荷富集更显著), 衍射增强逐渐趋于饱和。

(10) 式中  $\tilde{f}$ ,  $\tilde{g}$  两函数的峰值重迭时 [(11) 式即如此], 相应于摇动曲线的峰值。因为从单色器出来的中子, 其通量是  $k$  的函数。当  $k$  的模和方向满足单色器的布喇格条件时, 通量最大。作单晶 (例如  $\alpha$ -LiIO<sub>3</sub>) 衍射实验时, 我们使对应通量最强的  $k$  满足晶体的布喇格条件, 得到摇动曲线的峰值。当晶体转过  $\Delta\theta_1$  角时, 满足晶体布喇格条件的是波矢  $k_1$  的中子。而对  $k_1$  波数来说, 其  $\tilde{f}(k_1, \theta)$  就不再在  $\theta_1$  处达到极大, 而在  $\theta_1 + \Delta\theta_1$  处达到极大。仍以 (11) 式为例, 转过  $\Delta\theta_1$  角度后衍射强度比例于

$$\mathcal{J}(\eta) = \tilde{f}_0 \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\sqrt{\alpha\beta}}{2\pi} e^{-\alpha(x-\eta\Delta\theta_1)^2 - \beta x^2} dx, \quad (14)$$

其中  $\Delta\theta_1 = \eta\Delta\theta_0$ 。当  $\Delta\theta_1$  的移动超过  $\tilde{f}$  的半高宽度  $\Delta\theta_f$  时, 重迭积分非常小, 即中子束入射方向已超过摇动曲线的范围。实际上  $\tilde{f}_0$  也随衍射偏离摇动曲线的峰而减小, 但它只影响计算摇动曲线上各点强度的绝对值, 而关于摇动曲线加宽的定性讨论则可以不考虑  $\tilde{f}_0$ 。

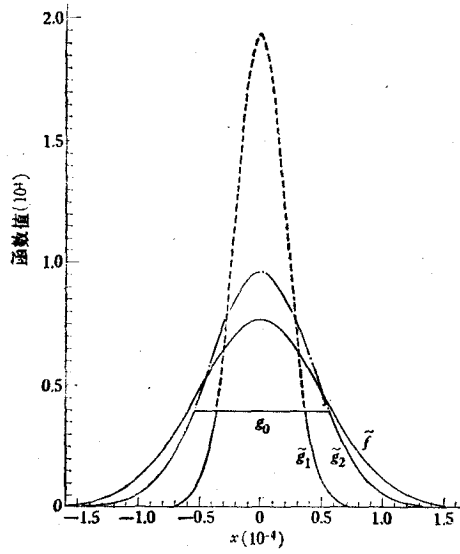


图1 散射条件放宽引起中子衍射增强的示意图(取  $f_0 = 1$ )

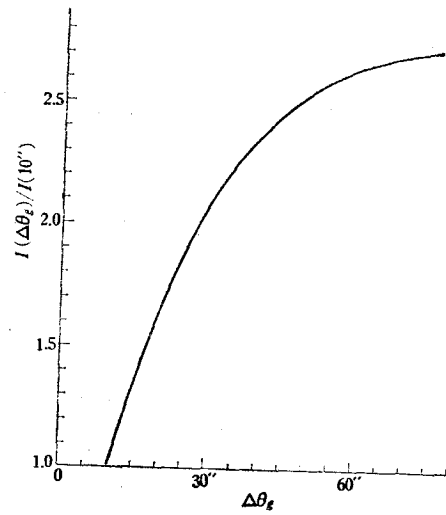


图2 中子衍射强度随着  $g$  的半高宽度  $\Delta\theta_g$  的变化  
(取入射中子角宽度  $\Delta\theta_f = 1'$ ,  $g_0 = 0.1 \sqrt{\frac{\beta}{\pi}} \Big|_{\Delta\theta_g=10''}$ , 将  $\Delta\theta_g = 10''$  的峰值衍射强度归一为 1)

的变化,所以在以下的示意计算中可以令  $f_0$  为 1.

对每一确定的  $\Delta\theta_f$  和  $\Delta\theta_g$  计算重迭积分  $\mathcal{J}(\eta)$ , 任选两个  $\Delta\theta_g < \Delta\theta_g' (< \Delta\theta_f)$ ,  $\eta$  愈大,  $\mathcal{J}(\eta)|_{\Delta\theta_g'}/\mathcal{J}(\eta)|_{\Delta\theta_g}$  也愈大, 即样品转过角度愈大, 因衍射条件放宽引起的中子衍射强度增强比也愈大, 所以摇动线宽度随衍射条件放宽而增大. 图 3 画出的是对一个确定的  $\Delta\theta_f$  和几个不同的  $\Delta\theta_g$ ,  $\mathcal{J}(\eta)/\mathcal{J}(0)$  随  $\eta$  的变化.  $\Delta\theta_g$  愈大, 曲线的半高宽度  $\Delta\eta$

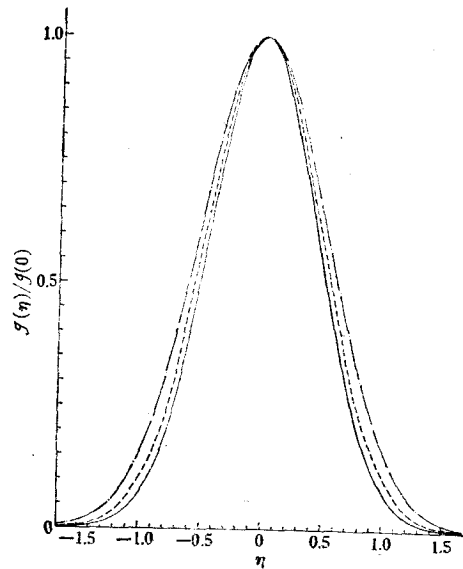


图3 重迭积分  $\mathcal{J}(\eta)$  随  $\eta$  的变化(取  $\Delta\theta_f = 1'$ ,  $g_0 = 0.2 \sqrt{\frac{\beta}{\pi}} \Big|_{\Delta\theta_g=10''}$ )  
——为  $\Delta\theta_g = 10''$ ; ——为  $\Delta\theta_g = 24''$ ; -·-·为  $\Delta\theta_g = 40''$

也愈大, 摇动曲线加宽.

计算证实,  $\Delta\theta_j$  愈大,  $\Delta\eta$  加宽愈不显著. 这和实验结果一致: 用中子衍射仪进行实验时, 摇动曲线加宽较中子晶体谱仪更显著<sup>[4]</sup>.

### 三、静电场引起的 $\alpha$ -LiIO<sub>3</sub> 单晶中子衍射增强

虽然所有宏观缺陷的空间电荷缀饰都对中子衍射增强有贡献, 但晶体中缺陷分布十分复杂, 我们只以层状缺陷被空间电荷缀饰为例进行估算.

在薄的  $\alpha$ -LiIO<sub>3</sub> 样品中, 含有的层状缺陷数目不够多, 不宜用高斯型的统计分布函数来描述. 此外这些层在样品中是倾斜的, 用第二节的理论作具体讨论比较复杂. 以下我们用文献 [20] 的方法计算衍射几率, 估计中子衍射的增强倍数.

设强度为  $I_{in}$  的中子束入射到晶片上, 在  $P$  点被 (002) 晶面衍射, 以  $I_d$  表示衍射中子的强度. 选取直角坐标系  $xyz$ ,  $z$  轴平行于  $c$  轴(见图 4). 采用文献 [1] 的记号,  $\alpha$ -LiIO<sub>3</sub> 单晶中六角锥面形的层状缺陷的面法向是

$$\frac{\mathbf{K}_j}{K_j} = \hat{R} \left[ (j-1) \frac{\pi}{3} \right] \left( \frac{\mathbf{K}_1}{K_1} \right), \quad j = 1, 2, \dots, 6,$$

$$\frac{\mathbf{K}_1}{K_1} = \begin{pmatrix} 0 \\ -\sin \rho \\ \cos \rho \end{pmatrix},$$

其中  $\hat{R}(\theta)$  是绕  $z$  轴转  $\theta$  角的算子,  $\rho = 47.5^\circ$ .

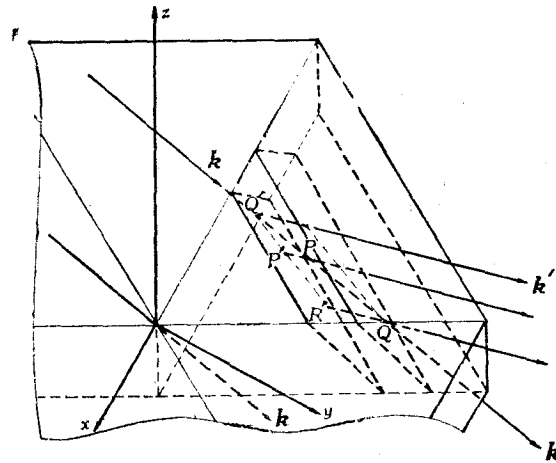


图 4  $\alpha$ -LiIO<sub>3</sub> 样品中层状缺陷对中子的衍射

考虑晶片中厚度为  $\delta$  的某缺陷层, 令  $\mathbf{k}$  的方位角为  $(\theta, \varphi)$ , 并设中子束入射到此层前表面上  $Q'$  点, 透射后与此层后表面交于  $Q$  点, 在  $Q$  点的衍射束延长线与前表面交点为  $R'$ . 可以求得

$$|r_{QQ'}| = \frac{\delta k K_j}{|\mathbf{k} \cdot \mathbf{K}_j|}, \quad |r_{QR'}| = \frac{\delta k' K_j}{|\mathbf{k}' \cdot \mathbf{K}_j|}. \quad (15)$$

在晶片内部某点  $P$  处的衍射强度和透射强度分别以  $I$  和  $I'$  表示, 它们是  $PP'$  (记为  $r$ ) 和  $PQ'$  (记为  $r'$ ) 的函数, 其中  $P'$  为  $P$  点衍射束与前表面的交点.  $I$  和  $I'$  所满足的微分方程为

$$\frac{dI}{dr} = -\sigma I + \sigma I', \quad \frac{dI'}{dr'} = \sigma I - \sigma I', \quad (16)$$

其中

$$\sigma = |F_{[hkl]}|^2 \lambda^3 W(\theta - \theta_B) / (\nu^2 \sin 2\theta_B), \quad (17)$$

$F_{[hkl]}$  为  $[hkl]$  方向的结构因子,  $\nu$  为单胞体积,  $W(\theta - \theta_B)$  是高斯线型

$$W(\theta - \theta_B) = \sqrt{2} \zeta \exp[-2\pi\zeta^2(\theta - \theta_B)^2], \quad \zeta = 0.332\delta\theta_0^{-1}, \quad (18)$$

$\delta\theta_0$  为晶体的物理线宽.

由图 4 中的几何关系, 得到

$$\frac{r'}{r} = \frac{|\mathbf{r}_{OQ'}|}{|\mathbf{r}_{OR'}|} = \frac{|\mathbf{k}' \cdot \mathbf{K}_j|}{|\mathbf{k} \cdot \mathbf{K}_j|} = \gamma_j. \quad (19)$$

将 (16) 式中的  $r$  变换成  $r'$ , 并利用边界条件

$$r' = 0, \quad I = 0, \quad I' = I_{in}, \quad (20)$$

解得晶片中厚度为  $\delta$  的层的衍射几率

$$P(\theta_B, j, \delta) = \frac{1}{1 + \gamma_j} \left\{ 1 - \exp \left[ -\sigma(1 + \gamma_j) \frac{\delta \mathbf{k}' \cdot \mathbf{K}_j}{|\mathbf{k}' \cdot \mathbf{K}_j|} \right] \right\}. \quad (21)$$

假设对一确定波长的中子<sup>1)</sup>, 可略去强度随角度的变化. 这在单色器的物理宽度较晶体的物理宽度为大时, 近似成立. 取  $n_0$  为单位立体角内入射中子流通量. 若晶片中包含法向为  $\mathbf{K}_j/K_j$  的层的数目均为  $M$  (如果包含层数不同时, 计算方法类似), 而  $j = 1, 2, \dots, 6$  各层中的中子衍射非相干, 则中子衍射强度为各层贡献值的简单迭加:

$$I_d = n_0 \sum_{j=1}^6 \sum_{n=1}^M \int_{\Omega} q_{ni} P(\theta_B^{(n,i)}, j, \delta^{(n,i)}) d\Omega. \quad (22)$$

我们将法向为  $\mathbf{K}_j/K_j$  的第  $n$  层标记为  $(n, j)$  层,  $\delta^{(n,i)}$  是  $(n, j)$  层的厚度,  $q_{ni}$  为中子射到  $(n, j)$  层的几率. 需要指出的是  $M$  不一定等于实际观察到的层状缺陷数目, 因为可能有好几层的平均晶格参数相同, 根据上节讨论可知, 可以把这些层并在一起看作一较厚的层.

为估计数级, 以方型分布代替  $\sigma$  中的  $W(\theta - \theta_B)$ .  $\lambda = 1.08 \text{ \AA}$ <sup>[4]</sup>, 根据  $\alpha\text{-LiIO}_3$  单晶的晶体结构数据<sup>[22]</sup>可算得  $|F_{[002]}|^2$  值, 而  $\delta\theta_0 = 10''$ <sup>[3]</sup>. 未加电场时, 若取  $\delta^{(n,i)} = 100 \mu\text{m}$ , 这相应于未加电场时晶体就相当不均匀. 加静电场后, 设此层分成三层, 其中厚  $\delta_i^{(n,i)}$  者为阳离子富集层, 厚  $\delta_v^{(n,i)}$  者为 Li 空位富集层. 取  $\delta_i^{(n,i)} = \delta_v^{(n,i)} = 0.2\delta^{(n,i)}$ , 由 (21) 和 (22) 式, 分别算出加电场前后的中子衍射强度  $I_d^{(0)}$  和  $I_d$ , 得到中子衍射增强比  $\gamma = I_d/I_d^{(0)} = 1.3$ .

另一种特殊情况是晶体在未加电场时均匀性非常好, 取  $\delta^{(n,i)} = 1 \text{ mm}$ , 加电场后仍取  $\delta_i^{(n,i)} = \delta_v^{(n,i)} = 0.2\delta^{(n,i)}$ , 则可算得  $\gamma = 2.7$ .

1) 若入射中子波长有一范围 ( $\Delta\lambda \ll \lambda$ ) 时, 只需对单色中子入射结果作线性迭加.

以上讨论的相当于加静电场后空间电荷只在相应层的边缘富集的情况, 而不考虑空间电荷穿过某些层在另一些层中富集. 静电场较小时可以如此认为. 当静电场较强时, 由于空间电荷穿过一些层在另一些层富集的结果, 不均匀性增大了. 仍以未加电场时晶体均匀性很好的情形为例, 设强电场的作用使厚度 1mm 的层分成了厚度大致相等的十层, 则衍射增强可达 6.3 倍. 以上的估计和实验结果一致<sup>[4]</sup>.

由 X 射线双晶衍射测得  $\alpha$ -LiIO<sub>3</sub> 单晶的物理线宽为  $\delta\theta_0 \sim 10''-20''$ , 即  $5 \times 10^{-5}-10^{-4}$  弧度. 加静电场后观察到中子衍射增强, 必须要求角宽度的放宽为  $\delta\theta_0$  量级. 根据第一节中给出的点缺陷浓度数据, 在外电场作用下点缺陷富集后不难给出  $\delta\theta_0$  量级的晶格畸变  $\Delta c_e/c$ , 其中  $\Delta c_e$  表示外电场引起的晶格参数  $c$  的改变. 这表明我们提出的机制是合理的.

#### 四、对于 $c$ 向静电场作用下 $\alpha$ -LiIO<sub>3</sub> 单晶中子衍射和 X 射线双晶衍射的各种性质的解释

前面我们已经解释了  $c$  向静电场作用下  $\alpha$ -LiIO<sub>3</sub> 单晶 (002) 面中子衍射增强和摇动曲线加宽现象. 以下将逐点解释静电场下  $\alpha$ -LiIO<sub>3</sub> 单晶中子衍射和 X 射线双晶衍射的其他性质.

1.  $\alpha$ -LiIO<sub>3</sub> 是电极性晶体, 外加电压的极性(即是同号电压还是异号电压)不同, 其内部电场分布和空间电荷的富集情况均不同<sup>[2]</sup>, 因而增强倍数不同<sup>[4]</sup>.

2. 由于加电场后, 点缺陷只是改变了空间分布, 总数不变(因电解而析出的载流子数和总数相比可以忽略), 因此平均晶格参数不变, 摇动曲线峰值不因外加直流电压而移动<sup>[6]</sup>.

3. 静电场作用下中子衍射增强有弛豫过程<sup>[4]</sup>, 它也就是空间电荷重新分布的过程. 中子衍射增强效应的低温冻结<sup>[5]</sup>是由于低温下, 空间电荷穿越势垒迁移的几率太小, 因此在低温下基本上保持了较高温度时的空间电荷分布.

4. 由于  $\alpha$ -LiIO<sub>3</sub> 单晶的弹性各向异性不大, 所以电场引起的  $a$  的改变  $\Delta a_e$  和  $\Delta c_e$  是同量级的. 但由于样品中原有的  $a$  的空间起伏  $\Delta a$  较  $\Delta c$  大一个量级, 而  $\Delta c_e$  和  $\Delta c$  同量级, 所以  $\Delta a_e$  的作用被  $a$  原有的不均匀性所掩盖, 观察不到 (100) 面中子衍射的增强<sup>[3,4]</sup>.

5. 当同时考虑各种波长的中子以各种方向入射时, 对确定的中子波长由于  $\Delta c_e$  而放宽的衍射角为

$$\Delta\theta_e = \frac{\Delta c_e}{c} \tan\theta_B,$$

对确定入射方向的中子, 它放宽衍射中子的波长范围为

$$\Delta\lambda_e = \frac{\Delta c_e}{c} \lambda.$$

以上的  $\Delta c_e$ ,  $\Delta\theta_e$ ,  $\Delta\lambda_e$  都表示绝对值, 波长较长的中子, 其布喇格角也较大, 因此在确定电场下(即  $\Delta c_e/c$  一定), 其  $\Delta\theta_e$  和  $\Delta\lambda_e$  也较大, 因而中子衍射增强显著<sup>[4]</sup>. 同理, 对于较大的  $n$ , 对应较大的  $\theta_B$ , 相应的 (002 $n$ ) 面的衍射增强效应较显著.

6. 根据文献 [14] 的分析,  $\alpha$ -LiIO<sub>3</sub> 单晶中载流子浓度应该比杂质浓度低得多. 因此缀饰宏观缺陷的空间电荷可能主要是杂质离子. 杂质空位对的束缚能通常是很小的, 所以从  $-20^{\circ}\text{C}$  升温到  $70^{\circ}\text{C}$ , 中子衍射增强倍数基本上不变<sup>[5]</sup>.

7. 不同样品中杂质含量不同, 其中宏观缺陷的分布也不一样, 所以不同样品中子衍射增强倍数可以有数量级的差别.

8. 由于宏观缺陷的空间电荷缀饰发生在整个样品中, 所以用窄入射中子束在样品不同部位测量, 发现加静电场后中子衍射都增强<sup>[5]</sup>.

9. 对于用两块完全相同的样品做双晶衍射, 当一块晶体晶格畸变时, 双晶衍射只可能减弱, 但用两块  $\alpha$ -LiIO<sub>3</sub> 单晶作双晶中子衍射, 对其中之一块加静电场后, 中子衍射仍然增强<sup>[6]</sup>, X 射线双晶衍射有时也增强<sup>[7]</sup>. 这是由于两块  $\alpha$ -LiIO<sub>3</sub> 样品内的空间电荷, 宏观缺陷分布不相同, 加电场后, 一块样品发生空间电荷在缺陷处富集后, 使得两块样品间有更多的对应部位晶格参数相同了, 从而双晶中子衍射仍增强. 当加静电场后, 两块样品间有更多的对应部位晶格参数不同了, 衍射就减弱, X 射线双晶衍射就观察到强度减弱的情况<sup>[7]</sup>.

10. 加低频电场, 仍能观察到中子衍射增强, 随着频率增加, 离子迁移逐渐跟不上电场的变化, 空间电荷在宏观缺陷处的富集变弱, 中子衍射增强倍数下降. 至 1kHz 时, 已观察不到中子衍射增强<sup>[5]</sup>. 这表明此时离子已完全跟不上电场的变化, 电场不能造成空间电荷在宏观缺陷处富集了.

## 五、 讨 论

以上定性解释了文献 [4—6] 中的主要实验现象. 中子衍射增强现象和光衍射增强现象都是空间电荷缀饰宏观缺陷的反映, 但两者有两个重要差别: 第一, 在作实验时, 后者需加较高的直流电压. 例如前者加  $6\text{Vcm}^{-1}$  的平均静电场, 效应已很显著<sup>[4]</sup>, 而后者加  $30\text{Vcm}^{-1}$  的平均静电场时, 衍射光强刚能从噪声背景中分辨出来<sup>[1]</sup>; 第二是两者的弛豫行为不同<sup>[23]</sup>. 这是由于对中子衍射, 只需要一部分宏观缺陷被缀饰, 就可以观察到中子衍射增强, 但这时只能引起一些光的无规散射. 而要观察到衍射光显著增强, 需要大多数准周期层状缺陷被缀饰, 以形成一空间光栅, 所以要加高得多的直流电压.

观察低频介电常数增强所需加的直流偏压也是很小的<sup>[23]</sup>, 且低频介电常数增强的弛豫行为和 中子衍射增强的弛豫行为完全相同<sup>[23]</sup>. 这是因为  $\alpha$ -LiIO<sub>3</sub> 单晶的低频介电常数是离子迁移极化的贡献<sup>[24]</sup>, 而部分宏观缺陷被空间电荷缀饰就可以增加离子迁移极化, 因此需要加的直流偏压也很小. 两者的弛豫行为相同是因为它们都是同一微观过程——空间电荷缀饰宏观缺陷的反映.

我们感谢李荫远教授的热情指导与关怀.

## 参 考 文 献

- [1] 顾本源、许政一、赵世富、张安东, 中国科学, 1979, 5, 447.
- [2] 参看许政一、李永津、李荫远, 物理, 8(1979), 9.
- [3] 易孙圣、梁敬魁, 物理学报, 27(1978), 314.
- [4] 杨桢、程玉芬、牛世文、李荫远, 物理学报, 24(1975), 6.
- [5] 中国科学院原子能研究所  $\alpha$ -碘酸锂研究小组, 物理学报, 25(1976), 129.
- [6] 杨桢、牛世文、程玉芬, 中国科学, 1979, 7, 649.
- [7] 梁敬魁、易孙圣, 物理学报, 27(1978), 126.
- [8] L. Sedlakova *et al.*, *Phys. Stat. Sol.*, (a)22 (1974), K223.
- [9] L. Sedlakova *et al.*, *Phys. Stat. Sol.*, (a)27 (1975), 309.
- [10] 杨桢、程玉芬、牛世文, 物理学报, 27(1978), 226.
- [11] 许政一, 物理学报, 27(1978), 700.
- [12] 麦振洪, 物理学报, 24(1975), 385.
- [13] 朱镛、张道范、成希敏, 物理学报, 26(1977), 115.
- [14] 李铁城、许政一, 物理学报, 26(1977), 500.
- [15] J. H. Schulman, W. D. Compton, *Colour Centres in Solids* (1962).
- [16] A. W. Warner, D. A. Pinnow, J. G. Bergman, Jr., G. R. Crane, *J. Acoust. Soc. Amer.*, 47 (1970), 791.
- [17] 中国科学院物理研究所碘酸锂晶体研究小组, 物理, 1(1972), 28.
- [18] A. D. Franklin, *Point Defects in Solids*, vol. 1, 1, edited by J. H. Crawford, Jr., L. M. Slifkin (1972).
- [19] B. W. Batterman, H. Cole, *Rev. Mod. Phys.*, 36 (1964), 681.
- [20] W. H. Zachariasen, *Acta Cryst.*, 23 (1967), 558.
- [21] W. Warshall, S. W. Lovesey, *Theory of Thermal Neutron Scattering* (1971).
- [22] A. Эмиралиев, А. Г. Когаров, И. И. Ямзин, В. А. Любимизев, *Кристаллография*, 18(1973), 1177.
- [23] 赵世富、顾本源、张安东、许政一, 物理学报, 28(1979), 305.
- [24] 李铁城、于溥, 中国科学, 1978, 2, 150; *Scientia Sinica*, XX (1977), 742.

## THEORETICAL INTERPRETATION OF THE ENHANCEMENT OF NEUTRON DIFFRACTION IN AN $\alpha$ -LiIO<sub>3</sub> SINGLE CRYSTAL UNDER THE ACTION OF A DC FIELD

XU ZHENG-YI    LI TIE-CHENG    GU BEN-YUAN

*(Institute of Physics, Academia Sinica)*

### ABSTRACT

We have noticed in  $\alpha$ -LiIO<sub>3</sub> single crystals the following experimental facts: (1) Using the conoscopic observation method, it was found the contrast of layer imperfections increasing with the strength of a dc field<sup>[1]</sup>. (2) Changes take place in the x-ray topography under the action of a dc field<sup>[2]</sup>. (3) The grown-in spatial variation of lattice parameters were found and measured by an x-ray double-crystal spectrometer<sup>[3]</sup>. Based on these observations, we infer that space charges (carriers, impurity ions and vacancies) are accumulated at the defects of macroscopic scale, which in turn produces a gradient of lattice parameters under the action of a dc field. We calculated the neutron Bragg scattering cross section for a distorted single crystal using the Born approximation and taking into account the extinction at the same time. Therefrom, the enhancement of diffraction in an  $\alpha$ -LiIO<sub>3</sub> crystal under the action of a dc field were qualitatively interpreted with good agreement.