

螺旋晶体

施仲坚 应崇福

(中国科学院声学研究所)

1981 年 1 月 5 日收到

提 要

本文报道关于铌酸锂螺旋晶体的实验事实。这种螺旋晶体就像一根具有一定取向的直晶棒被弯曲盘卷在一个圆柱面上,它不是自发地而是受人工控制形成的。文中并就此螺旋晶体作了一些讨论。

一、引 言

本文报道的是一种形状如螺旋线的铌酸锂单晶体,暂称之为螺旋晶体。这里的螺旋线在几何上指的是圆柱螺旋线这种特定的空间曲线,在螺旋线上任一点的曲率和挠率均为不等于零的常数,在物理上它就像一根按一定取向生长的直单晶棒被规则地盘卷在一个圆柱面上。显然,如果晶棒的直径足够小,已可被视为丝,用机械方法把它盘卷在一个直径足够大的圆柱上是不难的;反之若晶棒的直径较大,要把它盘卷在一个直径较小的圆柱面上,却是一件十分困难的事。因为单晶体的范性形变受其强度的制约,特别是离子晶体是极不易产生范性形变的。

利用导模技术和浮力提拉单晶炉,我们曾经生长出一些具有特殊形状诸如平板形和管形的铌酸锂单晶^[1]。近来,我们研究出一种复合导模技术生长出一些螺旋线的铌酸锂单晶体,其曲率和挠率以及晶棒的直径可以用人工来控制,即这种螺旋晶体不是自发形成的,也不是无规的。Addamiano 曾观察到一些自发生成的圈形晶体^[2,3],材料为 GaAs 和 ZnS,形状无规,尺度微小,圈的直径约只有一至二毫米。我们获得的铌酸锂螺旋晶体多数虽只有一圈左右,但它是圆柱螺旋线上的一部分,其典型的尺寸:圆柱的直径为 15 毫米,螺距为 5 毫米,晶棒的直径为 2 毫米,总长约为 50 毫米。

文中报道了这种螺旋晶体的晶相鉴定和生长取向的基本参量,并就有关结构模型的一些问题进行了讨论。

二、螺旋晶体

螺旋晶体如图 1 所示,它们是按照预定的尺寸形成的。晶体实物的几何精度取决于实验器械的加工精度。图 1 中晶体的直线部分是籽晶,其截面为方形;弯曲部分是螺旋晶体,其截面为圆形。这种螺旋晶体外形的数学形式是圆柱螺旋线,其参数方程为



图1 铌酸锂螺旋晶体

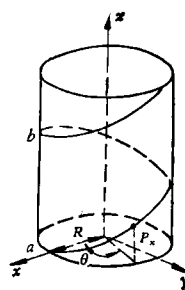


图2 圆柱螺旋线

$$x = R \cos \theta, y = R \sin \theta, z = K\theta, \quad (1)$$

其中 R 为圆柱的半径, K 为圆柱底面旋转角 θ 和螺旋线上某一点 $P_x(x, y, z)$ 沿母线所走过的路径间的比例系数. 其图解如图 2 所示. 图 1 的实物是图 2 中约自 a 至 b 的一个周期. 所得的螺旋晶体, 透明不裂, 其表面上有生长条纹和生长脊, 晶脊的走向随外形而改变. 经测定, 其组份和密度数据与籽晶的偏差在实验误差范围之内, 见表 1. 我们还按图 3 中所示的阴影区 $a, b \cdots f$ 等取其六个部位, 用 X 射线衍射仪分别测定其点阵参数, 精

表1 铌酸锂螺旋晶体的组份和密度

	螺旋晶体	籽晶
$\text{Li}_2\text{O}(\%)$	9.5	9.6
$\rho (10^3 \text{ 千克/米}^3)$	4.67	4.64

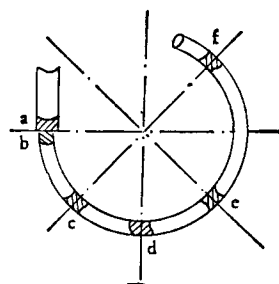


图3 螺旋晶体点阵参数测定的部位

表2 铌酸锂螺旋晶体的点阵参数 (22°C)

样品来源	晶系 点阵参数	菱形		六角		
		a_R	α_R	a_H	c_H	α_H
a		5.496	55°54'	5.156	13.839	119°49'
b		5.505	55°48'	5.151	13.897	119°57'
c		5.507	55°50'	5.158	13.898	120°2'
d		5.496	55°50'	5.143	13.877	119°54'
e		5.500	55°45'	5.149	13.890	120°12'
f		5.509	55°51'	5.159	13.901	120°13'
Abrahams ^[4]		5.494	55°52'	5.148	13.863	—

度为千分之二, 所得结果列于表 2. 数据表明, 在测定的精度内, 它们的结构是相同的, 测定时, 在每一阴影区中, 取样是随机的. 因此我们得到的第一个结论是: 一支人工生长的螺圈形铌酸锂单晶体已经形成.

最后进行结构取向的测定. 图 4 是螺旋铌酸锂单晶在籽晶 $(11\bar{2}0)$ 面里的投影示意图, 籽晶的取向预先给定, 如图 4 所示. 测定的

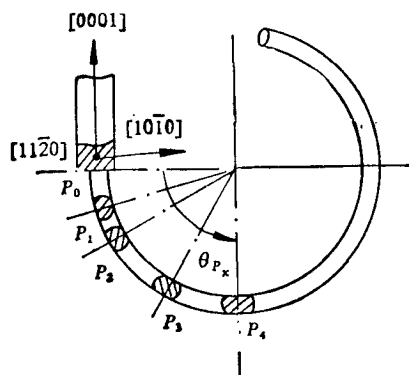


图 4 螺旋晶体结构取向测定的部位

部位是图 4 中的五个阴影区 P_0 至 P_4 , 其中 P_0 在籽晶上. 首先, 测定一支螺晶的 $[0001]$ 走向, 但实验得不到明显的衍射峰, 使这项测定变得十分困难, 其原因将在下节讨论. 接着, 测定另一支螺晶的 $(11\bar{2}0)$ 取向情况. 实验中, 欲测平面是以 P_0 处为基准面一起磨制出来的; 然后依次测定了磨制面上相应于各欲测部位的 $(11\bar{2}0)$ 面衍射角. 今将各点衍射方位与 P_0 处衍射方位的差值即夹角列于表 3. 表 3 中的实验值与计算值基本相符. 基

于对晶体外形和结构取向的了解, 我们得到第二

个结论是: 一支晶面取向随外形按柱面螺旋线规律逐渐变化的铌酸锂螺旋晶体已经形成.

表 3 铌酸锂螺旋晶体 $(11\bar{2}0)$ 取向的测定

测定部位 P_x		P_0	P_1	P_2	P_3	P_4
相应的 θ_{P_x}		0	$\frac{\pi}{10}$	$\frac{\pi}{6}$	$\frac{\pi}{3}$	$\frac{\pi}{2}$
衍射方位差	实验的	10'	34'	1°48'	5°30'	8°55'
	理论的	0'	1°54'	3°7'	6°2'	8°33'

三、取向分析

这里将进行表 3 中理论值的分析. 今取螺旋晶体上某一点 P_x 附近的段元, 如图 5 所示. P_x 点的伴随三面形由图 5 中的虚线表示, 它有三个特征向量, 即切线 t 、主法线 n 和从法线 b . 实验是这样设计的, 籽晶与螺旋晶体的接触处为 P_0 点, 具有

切线 $t|_{P_0} \perp (0001)$,

主法线 $n|_{P_0} \perp (10\bar{1}0)$,

从法线 $b|_{P_0} \perp (11\bar{2}0)$.

为分析方便, 取 (1) 式的向量形式, 即

$$r = Re(\theta) + K\theta k, \quad (2)$$

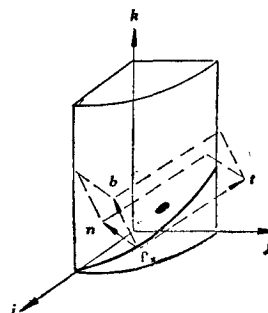


图 5 螺旋晶体上某一 P_x 点处的微分几何特性

$$\mathbf{e} = \mathbf{i} \cos \theta + \mathbf{j} \sin \theta, \quad (3)$$

于是

$$\mathbf{t} = \frac{R}{\sqrt{R^2 + K^2}} \mathbf{e} \left(\theta + \frac{\pi}{2} \right) + \frac{K}{\sqrt{R^2 + K^2}} \mathbf{k}, \quad (4)$$

$$\mathbf{n} = -\mathbf{e}(\theta), \quad (5)$$

$$\mathbf{b} = -\frac{K}{\sqrt{R^2 + K^2}} \mathbf{e} \left(\theta + \frac{\pi}{2} \right) + \frac{R}{\sqrt{R^2 + K^2}} \mathbf{k}. \quad (6)$$

这应当是螺旋晶体形成过程中三个特征向量的变化规律。我们来看向量 $\mathbf{b}$ 的变化规律，把 (3) 式代入 (6) 式可得

$$\mathbf{b} = -\frac{K}{\sqrt{R^2 + K^2}} \left[\mathbf{i} \cos \left(\theta + \frac{\pi}{2} \right) + \mathbf{j} \sin \left(\theta + \frac{\pi}{2} \right) \right] + \frac{R}{\sqrt{R^2 + K^2}} \mathbf{k}. \quad (7)$$

因为

$$\sin \left(\theta + \frac{\pi}{2} \right) = \cos \theta, \quad \cos \left(\theta + \frac{\pi}{2} \right) = -\sin \theta, \quad (8)$$

并令

$$\frac{K}{\sqrt{R^2 + K^2}} = K_0, \quad \frac{R}{\sqrt{R^2 + K^2}} = R_0. \quad (9)$$

则 (7) 式变成

$$\mathbf{b} = -K_0[-\mathbf{i} \sin \theta + \mathbf{j} \cos \theta] + R_0 \mathbf{k}. \quad (10)$$

在特殊的情况下，

$$\begin{aligned} \mathbf{b} &= -K_0 \mathbf{j} + R_0 \mathbf{k} & \text{当 } \theta = 0, \\ \mathbf{b} &= K_0 \mathbf{i} + R_0 \mathbf{k} & \text{当 } \theta = \pi/2, \\ \mathbf{b} &= K_0 \mathbf{j} + R_0 \mathbf{k} & \text{当 } \theta = \pi, \\ \mathbf{b} &= -K_0 \mathbf{i} + R_0 \mathbf{k} & \text{当 } \theta = 3\pi/2. \end{aligned} \quad (11)$$

这些结果可用图 6 表示。这是向量 $\mathbf{b}$ 在螺晶中的变化概貌。

进一步求 P_x 处与 P_0 处从法线的夹角。

因为

$$\cos(\widehat{\mathbf{b}_{P_0}, \mathbf{b}_{P_x}}) = \frac{\mathbf{b}_{P_0} \cdot \mathbf{b}_{P_x}}{|\mathbf{b}_{P_0}| |\mathbf{b}_{P_x}|}. \quad (12)$$

所以

$$(\widehat{\mathbf{b}_{P_0}, \mathbf{b}_{P_x}}) = \arccos \frac{K_0^2 [\sin \theta_{P_0} \sin \theta_{P_x} + \cos \theta_{P_0} \cos \theta_{P_x}] + R_0^2}{\sqrt{K_0^2 (\sin^2 \theta_{P_0} + \cos^2 \theta_{P_0}) + R_0^2} \sqrt{K_0^2 (\sin^2 \theta_{P_x} + \cos^2 \theta_{P_x}) + R_0^2}}. \quad (13)$$

由于 $\theta_{P_0} = 0$ ，并 $\sin^2 \theta + \cos^2 \theta = 1$ ，最后得

$$(\widehat{\mathbf{b}_{P_0}, \mathbf{b}_{P_x}}) = \arccos \frac{K_0^2 \cos \theta_{P_x} + R_0^2}{K_0^2 + R_0^2}. \quad (14)$$

实验时，圆柱的直径为 15 毫米，螺距为 5 毫米，取这些原始数据和表 3 中的各 θ_{P_x} 值，进行数值计算，便可求得表 3 中的理论值。表 3 中实验值与理论值的差异，主要是在实际样品磨制操作时引起的误差。

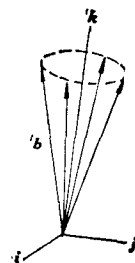


图 6 螺晶中向量 $\mathbf{b}$ 的变化规律

四、讨 论

根据上面得到的结果,从晶体学的角度,可以提出一些有趣的问题.首先是关于螺旋晶体的结构模型,结构单元似乎应按图 7 所示的模型堆砌起来,即晶胞的取向随螺晶的形成而逐渐地改变.这样,一支宏观尺度的弯曲晶棒,其内外侧的形变会有相当大的差异,各层的形变亦各不相同.那么,晶胞有否畸变呢?若按畸变晶胞堆砌的模型来估算文中给出的实例,可以估算出六角点阵 C_H 参数的应变为 $\Delta C_H/C_H \approx 10^{-1}$,这是一个相当可观的量,即使是保守的估算亦应有 5% 的应变.表 2 中的实测值是从各取样区中随机取样测定得到的值,可知,在实验的精度内并没有观察到这个畸变.于是我们似乎可以否定螺旋晶体的结构模型是由畸变的晶胞堆砌而成的.

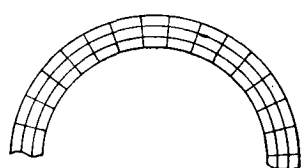


图 7 螺旋晶体结构的物理模型

根据位错理论,当晶体中存在一个刃型位错,就可使晶体产生弯曲.若取刃型位错的平均位移为基本平移量,其值为 3 埃,则可以估算出螺旋晶体的位错密度为 10^{14} 厘米 $^{-2}$,这个数值比以往熟知的范性形变晶体中的位错密度还要大两个数量级.这有待实验来判断.上面曾提到在进行法平面取向测定时所遇到的困难,是否就是由于这个高刃型位错密度所造成.

此外,螺旋晶体的应变能如何估算,它与晶格能是否相容,螺旋晶体是否应该并如何引入应变应力及断裂强度,这些都是值得探讨的问题.按习惯,固体的表面能是由液体的表面张力用外推法求解的.我们曾测定过铈酸锂熔体的表面张力^[1],于是不难求得铈酸锂晶体的表面能为 196 达因/厘米.若取铈酸锂晶格中的原子间距为 3 埃,则按 Polanyi 理论可以粗略地估算出铈酸锂晶体的断裂强度为 1.5×10^3 千克/毫米 2 .因此,一支直径为 2 毫米,长为 50 毫米取向一定的铈酸锂直晶棒,要弯成如图 1 所示的实物是不可能的;然而我们通过生长毕竟已形成了这种螺晶.其强度机制又是什么,这一系列问题均需进一步探讨.

我们还初步观察到了铈酸锂螺旋晶体较复杂的压电活动性,其详情及其可能的用途将进一步研究.

我们还初步观察到了铈酸锂螺旋晶体较复杂的压电活动性,其详情及其可能的用途将进一步研究.

本工作中样品组份的分析得到物理研究所张干南同志的协助,晶胞参数测定得到生物物理研究所奚士琪和伍伯牧同志的协助,取向测定得到北京无线电元件八厂黄钟和孔晓娟同志的协助,特此致谢.

参 考 文 献

- [1] Z. J. Shi, Z. G. He and C. F. Ying *Ultrasonics*, **18**(1980), 57.
- [2] A. Addamiano, *Nature*, **179**(1957), 493.
- [3] A. Addamiano, *J. Crystals Growth*, **11**(1971), 351.
- [4] S. C. Abrahams and J. L. Bernstein, *J. Phys. Chem. Solids*, **28**(1967), 1685.

SPIRAL CRYSTALS

SHI ZHONG-JIAN YING CHONG-FU

(Institute of Acoustics, Academia Sinica)

ABSTRACT

The object of this article is to present the experimental facts about the spiral crystals. The spiral crystal is just like a straight crystal bar with definite orientation coiled on a cylindrical surface. It is not formed spontaneously, but is formed under control. Some problems on spiral crystal are discussed.