

α -LiIO₃ 晶体的电子辐照效应

李方华 樊汉节 高俊杰
(中国科学院物理研究所) (天津大学)

1980年8月15日收到

提 要

用透射电子显微镜观察了电子辐照对 α -LiIO₃ 晶体结构的影响。 α -LiIO₃ 经 100 keV 能量中等强度的电子束辐照后,最初转变为 γ -LiIO₃, 继而转变为 Li₂O 和另一种新的、可能是非化学比的 Li—O 化合物,称之新产物 X。若用强电子束进行辐照,则 α -LiIO₃ 迅速熔化。此时减弱电子束或停止辐照,均能使熔融物质凝固成上述新产物 X, 新产物 X 在电子束辐照下逐渐转变为 Li₂O 和金属锂。从新产物 X 转变为 Li₂O 的相变有一定程度的可逆性。此外发现,在电子束辐照下, α -LiIO₃ 单晶的结构变化有明显的各向异性。

α -LiIO₃ 晶体具有优良的非线性光学和压电性能,是良好的激光倍频材料和高效的超声换能探头材料。我国科学工作者曾生长出光学均匀性良好的大块单晶^[1],并研究了它的一系列特殊性质^[2],特别是在静电场作用下所产生的多种现象,如中子衍射增强现象^[3,4]、透射光异常现象^[5,6,7]以及其导电和介电行为^[8],也研究了静电场对 α -LiIO₃ 单晶喇曼光谱的影响^[9]。 α -LiIO₃ 是电极性晶体,其电导有很强的各向异性。

α -LiIO₃ 属六角晶系,空间群为 $P6_3$, 晶胞参数 $a = 5.481 \text{ \AA}$, $c = 5.171 \text{ \AA}$ ^[10]。在 240—250°C 转变为正交晶系的 γ -LiIO₃, 在 300—360°C, γ -LiIO₃ 转变为 β -LiIO₃, 430°C 时熔化^[11,12]。

我们用透射电子显微镜观察了 α -LiIO₃ 在电子辐照下的相变行为,以及电子辐照效应的各向异性现象。

一、试样制备和电子显微镜观察

将水溶液法生长的大块 α -LiIO₃ 单晶置玛瑙乳钵中研碎,分别放入无水乙醇和丙酮中悬浮分散,再将悬浮液滴在有碳支持膜的铜网上,在空气中自然干燥。晶体也重新溶解于蒸馏水中,再把水溶液滴在碳支持膜上,在红外灯下烘干。如此制得的试样置于透射电子显微镜中观察电子显微象和选区电子衍射花样。电子显微镜镜筒的真空度是 5×10^{-7} torr, 电子的加速电压为 100 kV。用金的电子衍射花样来校准电子衍射照相机长度。

无论是用乙醇或丙酮悬浮分散方法,或者是用水溶液再结晶方法制备的试样,均可给

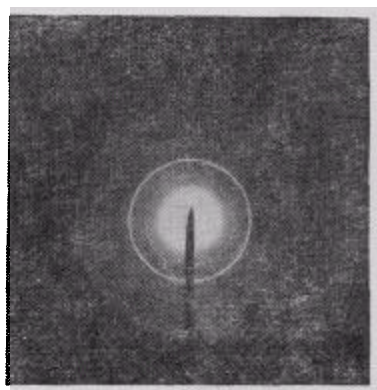


图1 α -LiIO₃ 多晶电子衍射花样

出单晶和多晶两种电子衍射花样,而且晶体仍为 α 相,并未因再结晶而出现 β 相。

α - LiIO_3 多晶的电子衍射环不很连续(图 1),试样中的晶粒较大。单晶电子衍射花样往往有六角对称性[图 5(b)],且有相当强的二维衍射效应。当试样绕平行于试样平面内的轴倾转时,衍射斑点的分布无明显变化,说明晶体易沿(0001)晶面解理成很薄的晶片。但是,也能得到[0001]晶轴平行于试样平面的晶体,其电子衍射斑点分布在矩形的网格上[图 6(b)],说明晶体也可以沿平行于 c 方向的晶面解理。

二、电子辐照下的相变

从 α - LiIO_3 出发[图 1和图 3(a)],经中等强度的电子束辐照约十分钟后,部分 α - LiIO_3 转变为 γ - LiIO_3 。辐照约四十分钟后, γ - LiIO_3 消失,电子衍射花样上出现两组衍射环,一组十分明锐的属于 Li_2O ,另一组估计属于另一种 Li-O 化合物,暂名为新产物 X (图 2)。与此同时 α - LiIO_3 的衍射强度继续减弱,而且试样对电子的透明度增强,试样中晶粒变细[图 3(b)]。辐照约一小时后, α - LiIO_3 的衍射花样完全消失, Li_2O 和 X 的衍射强度增强。 Li_2O 和新产物 X 的相对衍射强度随试样上不同的观察区而不同,说明试样中 Li_2O 和新产物 X 的相对含量随试样上的不同区域而略异。

若一开始就用强电子束辐照 α - LiIO_3 试样,被辐照区域很快就呈熔融状态,电子衍射花样为弥散的衍射环(图 4)。在此情形下将电子束减弱,试样乃凝固[图 3(c)]成新产物 X 。已凝固的试样再受电子束辐照约十五分钟后, X 逐渐向 Li_2O 转变。此后随着辐照时间的增长, Li_2O 的衍射强度不断增强, X 的衍射强度逐渐减弱,并出现金属锂的弱衍射。最后,金属锂的衍射最强, Li_2O 次之,新产物 X 消失,出现弥散的衍射环。在整个辐照过程中未见 β - LiIO_3 。

有趣的是,新产物 X 向 Li_2O 的转变有一定程度的可逆性。当电子束增强时, X 向 Li_2O 转变,但在辐照过程中瞬间内减弱电子束或暂停辐照,则 Li_2O 向 X 转变。当电子束再增强时, X 又向 Li_2O 转变。可是,当 X 完全转变为 Li_2O 后,即使长时间停止辐

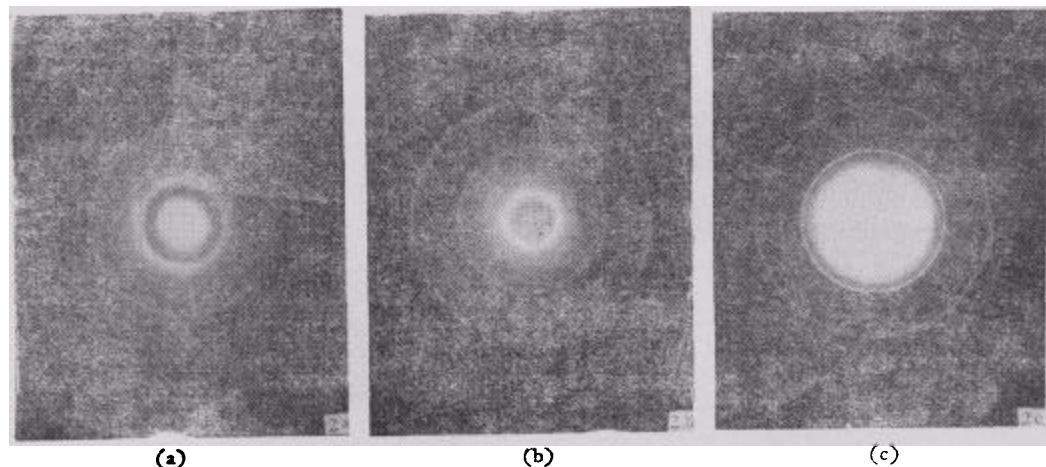
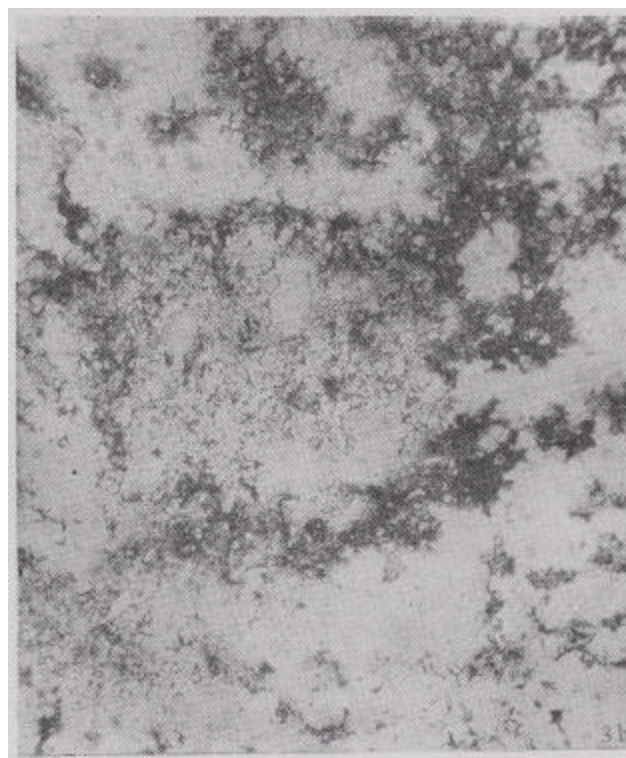


图 2 α - LiIO_3 经电子束辐照(a)四十分钟后、(b)、(c)一小时后的电子衍射花样
(b)与(c)对应于试样的不同区域,显见 Li_2O 和 X 的相对衍射强度随试样中的不同区域而不同

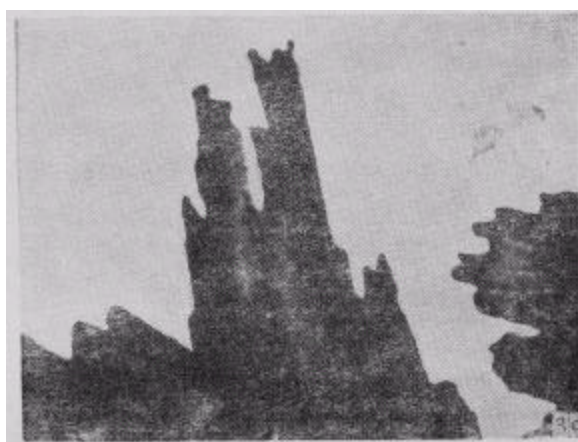


(a) α -LiIO₃, 在电子束辐照前的电子显微象 $\times 27000$



(b) α -LiIO₃, 经电子束辐照一小时后的电子显微象 $\times 16000$

图 3



(c) α -LiIO₃ 经强电子束辐照熔融后再结晶的电子显微象 $\times 8000$

图 3

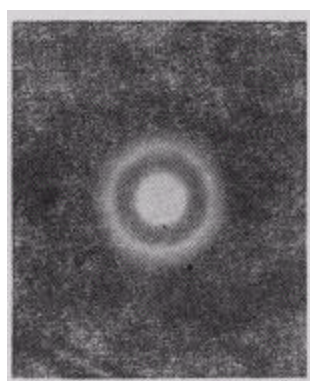


图 4 α -LiIO₃ 经强电子束辐照熔融后的电子衍射花样

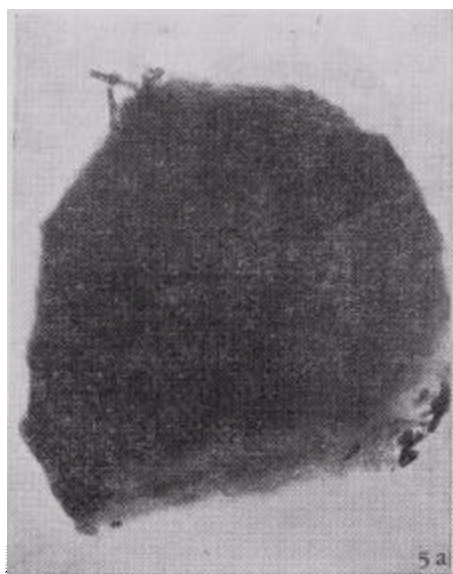


图 5 α LiIO₃ 单晶的 (a) 电子显微象, $\times 13500$ 和 (b) 电子衍射花样, 入射电子束平行于 c

照,亦不再转变为 X.

三、电子辐照的各向异性

α - LiIO_3 单晶试样在电子辐照下的结构变化有明显的各向异性. 当入射电子束平行于 $[0001]$ 时,即使电子辐照长达一小时以上,电子衍射花样始终保持其六角对称性不变(图 5). 但是,当入射电子束垂直于 $[0001]$ 时,以同样强度的电子束辐照数分钟后,电子衍射花样即发生明显变化,规则的点状衍射花样逐渐模糊,出现衍射环,经分析证明,在被观察试样中形成了有择优取向的 Li_2O 和新产物 X(图 6).

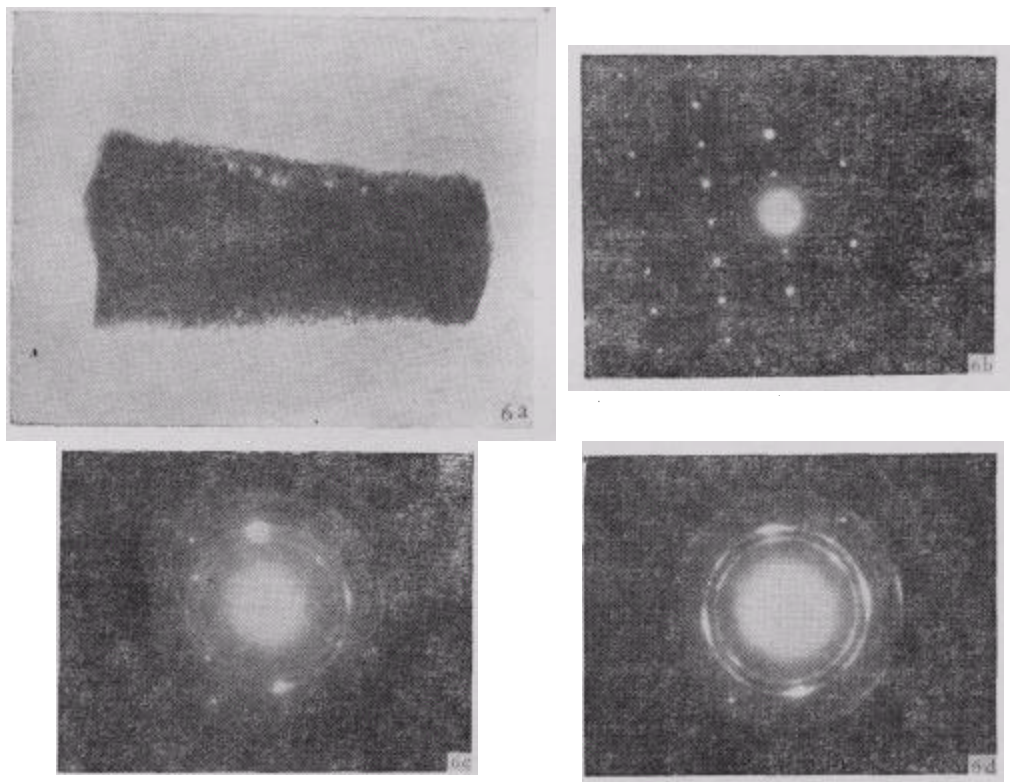


图 6 α - LiIO_3 单晶的 (a) 电子显微象, $\times 37000$ 和 (b) 电子束辐照前, (c) 电子束辐照数分钟后, (d) 电子束辐照十余分钟后的电子衍射花样,入射电子束垂直于 c

四、讨 论

1. 电子束对 α - LiIO_3 进行辐照可产生相当强的热效应,致使 α - LiIO_3 转变为 γ - LiIO_3 , 甚至熔化,试样温度应高达摄氏二百至四百度以上. 在中等强度的电子束辐照下, α - LiIO_3 尚未来得及全部转变为 γ - LiIO_3 , 更未能转变为 β - LiIO_3 之前,试样温度应约为摄氏二百多度的情形下, LiIO_3 晶体中的碘在高真空下挥发,致使晶格瓦解,形成 Li_2O 和新产物 X. 特别是 α - LiIO_3 单晶经电子束辐照后转变为有择优取向的多晶 Li_2O 和新产物 X, 更证实了这种相转变是伴随晶格瓦解而产生的.

2. 新产物 X 可能是一种新的 Li—O 化合物,而且可能是非化学比的氧化物。试样在高真空中受电子束辐照会失氧。根据上述实验结果,新产物 X 在电子束辐照下向 Li_2O 转变, X 中的氧含量应高于 Li_2O 。当试样经受长时间辐照,温升较高的情形下,暂停辐照片刻或减弱辐照的电子束时,部分 Li_2O 可以氧化而变为 X,于是使 X 与 Li_2O 之间的相变有一定的可逆性。但是长时间停止辐照后,试样温度下降, Li_2O 也就不可能再氧化而成 X。

3. $\alpha\text{-LiIO}_3$ 电子辐照效应各向异性的由来尚有待进一步研究。

李荫远先生热情关心本工作,本所碘酸锂晶体研究小组提供了 $\alpha\text{-LiIO}_3$ 晶体,中国科学器材公司电镜服务站在电子显微镜观察上给予大力支持和帮助,作者一并表示感谢。

参 考 文 献

- [1] 中国科学院物理研究所碘酸锂晶体研究小组,物理, **1** (1972), 28.
- [2] 许政一、李永津、李荫远,物理, **8** (1976), 6.
- [3] 杨楨、程玉芬、牛世文、李荫远,物理学报, **24** (1975), 6.
- [4] 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.
- [5] 麦振洪,物理学报, **24** (1975), 385.
- [6] 顾本源、毛镇道、成希敏、谢安云,物理学报, **26** (1977), 293.
- [7] 赵世富、顾本源、张安东、许政一,物理学报, **28** (1979), 304.
- [8] 朱镛、张道范、成希敏,物理学报, **26** (1977), 115.
- [9] 杨华光、李晨曦、顾本源,物理学报, **28** (1979), 509.
- [10] A. Rosenzweig, B. Morosin, *Acta Cryst.*, **20** (1966), 758.
- [11] S. Matsumura, *Mat. Res. Bull.*, **6** (1971), 469.
- [12] 中国科学院物理研究所晶体学室相图与相变研究组,物理学报, **26** (1977), 199.

THE EFFECT OF ELECTRON IRRADIATION ON α -LITHIUM IODATE CRYSTAL STRUCTURE

LI FANG-HUA GAO JUN-JIE FAN HAN-JIE

(Institute of Physics, Academia Sinica)

ABSTRACT

The electron irradiation effects on the crystal structure of α -lithium iodate ($\alpha\text{-LiIO}_3$) have been observed by TEM. Under the irradiation of medium-intense electron beam with energy 100 KeV, $\alpha\text{-LiIO}_3$ transforms into $\gamma\text{-LiIO}_3$ at first and then into Li_2O and an other new type of Li—O compound which is probably a nonstoichiometric one and referred to as X compound. If the irradiation is carried out with more intense electron beam, $\alpha\text{-LiIO}_3$ crystal melts quickly. In that case, either a decrease in intensity of electron beam or a break in irradiation leads to recrystallization of the melted substance in the form of X compound which gradually transforms into Li_2O and metal Li under subsequent electron irradiation. The phase transformation from X compound into Li_2O is reversible to certain extent. Besides, it is found that the electron irradiation effects on the structure of α -lithium iodate monocrystal is clearly anisotropic.