

用会聚束电子衍射测定 $\text{LiZnTa}_3\text{O}_9$, $\text{LiCaTa}_3\text{O}_9$ 的对称性

杨翠英 周玉清 舒启茂 夏鸿昶 陈应平 冯国光

(中国科学院物理研究所)

1983 年 11 月 29 日收到

提 要

本文用会聚束电子衍射方法测定了我们生长的新晶体 $\text{LiZnTa}_3\text{O}_9$ 和 $\text{LiCaTa}_3\text{O}_9$ 的对称性, 得出 $\text{LiZnTa}_3\text{O}_9$ 晶体属三方晶系, 点阵参数 $a = 0.557\text{nm}$, $\alpha = 56.12^\circ$, 点群为 $3m$, 空间群为 $R\bar{3}c$. $\text{LiCaTa}_3\text{O}_9$ 晶体属四方晶系, 点阵参数 $a = 0.778\text{nm}$, $c = 0.783\text{nm}$, 点群为 $4/mmm$.

一、引 言

LiTaO_3 是铁电性光学晶体, 在技术上很有应用价值, 吸引着人们广泛的兴趣. Abrahams 等人^[1,2]测定了它的结构. LiTaO_3 晶体铁电相的点群是 $3m$, 空间群是 $R3c$, 居里点 (664°C) 以上顺电相的点群是 $3m$, 空间群是 $R\bar{3}c$. 为了进一步探索新材料, 我们生长了赝二元系晶体: $\text{LiZnTa}_3\text{O}_9$, $(\text{LiTaO}_3 \cdot \text{Zn}(\text{TaO}_3)_2)$ 和 $\text{LiCaTa}_3\text{O}_9$, $(\text{LiTaO}_3 \cdot \text{Ca}(\text{TaO}_3)_2)$.

我们用会聚束电子衍射^[3]方法测定了 $\text{LiZnTa}_3\text{O}_9$ 晶体的空间群, $\text{LiCaTa}_3\text{O}_9$ 晶体的点群.

二、会聚束电子衍射

会聚束电子衍射即 CBED 技术有两个优点: 1) 空间分辨率高; 2) 能提供丰富的晶体学信息, 尤其是晶体对称性.

CBED 区别于常规选区电子衍射 (SAD) 是用会聚电子束照明, 照射在样品上的面积很小 ($\geq 10\text{nm}$). 如图 1 所示, 在 SAD 模式中, 电子束平行地照射在样品上, 在物镜后焦面上形成布喇格反射点; 在 CBED 模式中, 会聚的电子束照射在样品上, 在物镜后焦面上对应每一个布喇格反射点激发一个衍射盘. CBED 图样是由这样的衍射盘组成.

由于照射面积小, 照射区域中的厚度和取向变化很小, 平均效应小, 高阶劳厄带 (HOLZ) 效应显著. HOLZ 效应即三维衍射效应, 衍射使零阶透射盘部分强度转到高阶衍射盘, 在简单情况下, 透射盘出现细黑线, HOLZ 盘出现细亮线. 这些细线称为 HOLZ 线. HOLZ 线提供更多的晶体学信息.

CBED 取向一般选择高对称晶带轴, 得到主要带轴图. 带轴图中高阶衍射盘内的

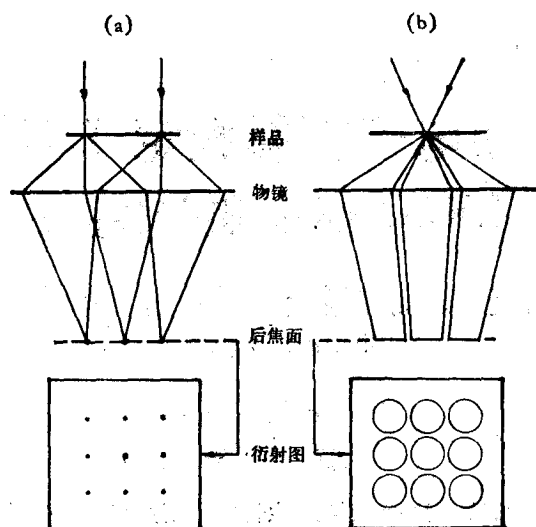


图1 SAD (a) 和 CBED (b) 的光路示意图

HOLZ线形成 HOLZ 环[如图 2(b) (见图版 I)], 一阶 HOLZ 环的半径 G 可以通过简单的几何关系得到, 即

$$G \approx \sqrt{2KH}.$$

此处 K 为电子波矢, H 为在入射电子束方向的倒格面间距, 所以从一阶 HOLZ 环可以直接得到第三维衍射数据。因此一个带轴图给出了全部点阵参数。

CBED 主要带轴图中的 HOLZ 线充分显示晶体对称性, 即在二维投影对称性上增加了三维对称信息。CBED 图样有明场, 全图, 暗场和正负暗场之分。明场指正轴中央透射盘; 正轴透射盘及其周围的衍射盘组成全图; 中心处于布喇格位置的衍射盘 G 称为暗场; 在晶带轴两边的 $\pm G$ 暗场称为正负暗场。CBED 带轴图的对称性总结为 31 个衍射群, 31 个衍射群与 32 个点群有固定关系, 从而可以方便地推出晶体的点群对称性^[4,5]。原则上, 只需拍摄一个带轴的三张 CBED 照片, 即 CBED 全图, $+G$ 暗场和 $-G$ 暗场就可以推出晶体的点群。

CBED 图样还能显示布喇菲点阵消光和滑移面、螺旋轴引起的动力学消光^[6,7], 为测定空间群提供方便。因此 CBED 方法能迅速有效地测定晶体的对称性, 在材料科学和物理学中有广泛的应用。

三、实验方法

1. 晶体生长

我们生长 $\text{LiZnTa}_3\text{O}_9$ 和 $\text{LiCaTa}_3\text{O}_9$ 单晶体是采用常规高频感应加热提拉法 (Czochralski technique)^[8,9] 进行的, 生长系统是由国产 TDK-36AZ 改进型提拉单晶炉、GP-20 型高频发生器 (20kVA, 250kHz) 和自制半自动程序控温装置三部分组成。控温精度为 $\pm 0.5^\circ\text{C}$ 。用 Ir 坩埚盛料并兼做发热元件, 其尺寸为 $\phi 50 \times 30\text{mm}$, 壁厚为 2.5mm, 容积为 50ml。

Ir 锅埋在石英坩埚里的 ZrO_2 粉末中,其上放置 Ir 反射器,而后用烧结 ZrO_2 保温盖盖住。调节 Ir 锅同其周围的感应线圈的纵向相对位置和改变保温条件,能获得这两种晶体生长所需的合适温场。

所用初始原料为国产 Li_2CO_3 , Ta_2O_5 , CaCO_3 或 CaO (纯度均为 99.95% 以上), ZnO (纯度为 99.9%)。首先将这些初始原料加热除去吸附水分,按 $\text{LiZnTa}_3\text{O}_9$ 和 $\text{LiCaTa}_3\text{O}_9$ 化学配比或偏离此配比称量,经研磨 30min 后再机械摇混 24h,在 $1\text{t}/\text{cm}^2$ 下压制成饼,而后将料饼置于硅碳棒炉内在空气中灼烧备用, $\text{LiZnTa}_3\text{O}_9$ 在 500°C 或 900°C 下烧结 3h, $\text{LiCaTa}_3\text{O}_9$ 则在 1100°C 下烧结 10h。多晶样品需经两次这样的处理,而第二次烧结温度要提高 $400\text{--}500^\circ\text{C}$,以保证反应充分。

单晶生长前将炉内抽空至 10^{-4}Torr ,充以 1.1 大气压高纯 N_2 或 N_2 和 CO_2 的混合气体。升温使原料熔化,待温度平衡时,将 Ir 引晶器插入熔体内,而后将其从熔体中提拉出来,调整温度使引晶器内的熔体结晶,通过引晶器和晶核优生取向的控制,可以得到由单一晶核长大而成的单晶体。用所得晶体定向切割可获得定向子晶。实验证明,用定向子晶和上述生长参数能生长出质量较好的 $\text{LiZnTa}_3\text{O}_9$ 和 $\text{LiCaTa}_3\text{O}_9$ 晶体。它们的典型尺寸分别为 $\phi 14 \times 40\text{mm}$ 和 $\phi 12 \times 40\text{mm}$,颜色分别为淡黄色和蓝紫色。在生长过程中,由于 ZnO 易从 $\text{LiZnTa}_3\text{O}_9$ 熔体中蒸发, Li_2O 易从 $\text{LiCaTa}_3\text{O}_9$ 熔体中蒸发,所以 ZnO 或 Li_2O 应适当过量,有利于晶体生长。 $\text{LiZnTa}_3\text{O}_9$ 和 $\text{LiCaTa}_3\text{O}_9$ 的引晶速度分别为 $2\text{--}3.5\text{mm}/\text{h}$ 和 $2\text{--}3\text{mm}/\text{h}$,晶体转速分别为 $30\text{--}40\text{rpm}/\text{min}$ 和 $30\text{--}50\text{rpm}/\text{min}$,生长界面附近熔体一侧的纵向温度梯度为 $15^\circ\text{C}/\text{mm}$ 。

成份分析表明,一般而言,从熔体中提拉生长的 $\text{LiZnTa}_3\text{O}_9$ 单晶中, ZnO 略低于其理想配比成分,而 $\text{LiCaTa}_3\text{O}_9$ 单晶中, Li_2O 略低于其理想配比成分。我们选择接近理想配比成分的晶块做电子显微镜观察。

2. 电子显微镜样品及电子显微镜实验

电子显微镜样品是将上述生长的晶块放在玛瑙研钵中研成 $\phi 0.5\text{--}5\mu\text{m}$ 的小晶块,而后置于备有碳膜的铜网上制备而成。

我们用的是荷兰 Philips EM-400/ZEM-400T 型电子显微镜。这类电子显微镜有物镜/聚光镜系统会聚电子束,能给出很大的会聚角,角度大小视聚光镜光栏尺寸而定,适当选择聚光镜光栏,以使衍射盘之间不相重叠。另外,电子显微镜样品室真空质量较高,碳氢化合物的分压低 (10^{-10}Torr),对样品的污染一般不严重,适合于做 CBED 工作。

用电子显微镜双倾样品台或者旋转样品台,在电子显微镜中选择厚度合适 ($\sim 100\text{nm}$)、完整性较高的小晶块或小区域,调好同心倾动高度,聚焦样品,将电子束会聚在选定的区域,按衍射模式,即得 CBED 衍射图。倾动样品,注意图样的对称性,发现镜面对称后,沿镜面线倾动,即能得到高对称带轴图。带轴图最后对中较麻烦,可移动聚光镜光栏作校正,另外,暗场图样一般也通过移动聚光镜光栏使其在正确布喇格位置。

四、结果和讨论

1. $\text{LiZnTa}_3\text{O}_9$ 晶体对称性的测定¹⁾

通过一系列的倾动,找出了 $\text{LiZnTa}_3\text{O}_9$ 晶体的主要带轴. $\text{LiZnTa}_3\text{O}_9$ 晶体的最高对称带轴是 $3m$. 图 2 [见图版 I] 是其带轴图,其余带轴图都是 m 对称. 图 2 全图对称是 $3m$,明场盘中的 HOLZ 线(图 2(a))是 $3m$ 对称, HOLZ 环(图 2(b))也是 $3m$ 对称,这可以是立方晶系 $[111]$ 或三方晶系 $[0001]$ 方向,从一阶 HOLZ 环半径,可以确定这是三方晶系 $[0001]$ 方向,同时可以得到 c 方向的点阵参数. $\text{LiZnTa}_3\text{O}_9$ 晶体的点阵参数为 $a = 0.557\text{nm}$, $\alpha = 56.12^\circ$ 这些结果都能从一个带轴图得到,显示了 CBED 的优越性.

图 2 中明场和全图的对称性均为 $3m$, 相应的衍射群是 $3m$ 或 6_Rmm_R . 衍射群 $3m$ 和 6_Rmm_R 对应的点群分别是 $3m$ 和 $\bar{3}m^{[4,5]}$. 它们之间的区别在于晶体是否存在对称中心. 测定对称中心,用 CBED 方法简便有效,只需观察 $\pm G$ 暗场间是否有平移对称关系^[10],在 CBED 中用 2_R 表示. 为此,观察 $[1\bar{1}01]$ 带轴图,因为该方向的 $\pm G$ 暗场对称性较 $[0001]$ 方向显示得清楚. $[1\bar{1}01]$ 方向对应点群 $3m$ 和 $\bar{3}m$ 的衍射群分别是 m 和 2_Rmm_R . 图 3 [见图版 I] 是 $[1\bar{1}01]$ 带轴图,其明场对称是 m , 全图对称是 m (图 3(a)), $\pm(11\bar{2}0)$ 暗场对称也是 m (图 3(b), (c)), 其镜面和明场镜平行, $(11\bar{2}0)$ 和 $(\bar{1}\bar{1}20)$ 暗场间互为平移关系,所以对应衍射群是 2_Rmm_R , 而不是 m , 从而点群是 $\bar{3}m$ 而不是 $3m^{[4,5]}$. 这样从两个带轴图的对称性断定 $\text{LiZnTa}_3\text{O}_9$ 晶体的点群是 $\bar{3}m$.

应该指出,图 2 和图 3 的对称性并不完整,如图 2(a) 中明场内的 HOLZ 线强度有些差异;图 3(a) 中也有类似情形,且对称面两边衍射盘内的强度也不完全一样,这微小的不对称是由于小晶块不平或不完整所致,为此需观察一个以上的带轴图,以免误判.

$\text{LiZnTa}_3\text{O}_9$ 晶体的衍射规律如下:一般衍射 hkl 要满足 $-h+k+l=3n$, $h\bar{h}0l$ 衍射要满足 $l=2n(h+k=3n)$, 符合空间群 $R\bar{3}c$ 的衍射规律. 在 c 轴方向的滑移面,可以用 CBED 方法检测. 当滑移面平行于电子束时,其动力学消光在衍射盘内表现为消光线^[6,7]. 正轴 $[0001]$ 方向的衍射没有激发 $(h\bar{h}01)$ 衍射盘,我们绕 $\langle 11\bar{2}0 \rangle$ 方向倾动,使 $(8\bar{8}01)$ 盘受激发[图 4(见图版 II)],盘内出现一消光线,它平行于 $[0001]$ 带轴图的镜面线 m , 从而证明了有一滑移面平行于 c 轴. 这样证实了 $\text{LiZnTa}_3\text{O}_9$ 晶体的空间群是 $R\bar{3}c$.

2. $\text{LiCaTa}_3\text{O}_9$ 晶体对称性的测定

图 5 [见图版 II] 是 $\text{LiCaTa}_3\text{O}_9$ 晶体对称性最高的带轴图. 它给出全图对称性是 $4mm$. 这可能是立方晶系 $[001]$ 方向,也可能是四方晶系 $[001]$ 方向. 进而绕 $\langle 1\bar{1}0 \rangle$ 方向倾动晶体至 $[111]$ 带轴,得 $[111]$ 带轴图[图 6 (见图版 II)]. 图 6 全图对称是 $2mm$, 所以 $\text{LiCaTa}_3\text{O}_9$ 晶体属四方晶系而不属立方晶系. 四方晶系 $\text{LiCaTa}_3\text{O}_9$ 晶体的点阵参数 $a = 0.778\text{nm}$, $c = 0.783\text{nm}$.

$[001]$ 带轴图给出 $4mm$ 全图对称性,明场盘不显示细节(图 5), 其衍射群可能是 $4mm$ 或 $4mm1_R$, 分别对应点群 $4mm$ 和 $4/mmm^{[4,5]}$. 我们可以用 $[111]$ 带轴图的对称性来区分

1) 见 C.Y. Yang, Y.Q. Zhou and K. K. Fung, *Acta Cryst. A*, **39**(1983), 531.

点群 $4mm$ 和 $4/mmm$ 。象 $[001]$ 带轴图一样, $[111]$ 带轴的明场也没有细节。对应于点群 $4mm$ 和 $4/mmm$, $[111]$ 带轴的衍射群分别是 m 和 2_Rmm_R , 它们的全图和明场对称均为 m 。不过忽略了 HOLZ 效应, 投影衍射群分别成为 $m1_R$ 和 $2mm1_R$ 。衍射群 $m1_R$ 和 $2mm1_R$ 分别给出 m 和 $2mm$ 的全图对称性。在图 6 中, 我们看不到 HOLZ 线, 全图的 $2mm$ 对称是投影对称, 所以 $\text{LiCaTa}_3\text{O}_9$ 晶体的点群是 $4/mmm$ 。在这里, HOLZ 效应的出现会增加困难, 单凭全图或明场是不能区分 m 和 2_Rmm_R , 还要用暗场才能区分是哪个衍射群, 但忽略了 HOLZ 效应反而只用全图对称就可以了。

图 5 和图 6 显示的是全图投影对称, 明场没有提供信息, 利用零阶的对称性虽然成功地断定了点群, 但没有高阶衍射, 我们不能确定 $\text{LiCaTa}_3\text{O}_9$ 晶体是简单四方或体心四方。又消光规律不明显, 也难以推断其空间群。这也说明了投影近似的局限性。进一步的工作可以用较厚的样品, 在低温(液氮)条件下进行实验。温度下降, HOLZ 效应迅速增强。在液氮条件下, 一阶 HOLZ 效应会清楚显现, 有利于显示晶体的消光规律, 从而推出空间群。但是温度下降可以使晶体的结构发生变化, 铁电晶体可以有多个相变点, 我们要注意这一点。这时需观察温度下降过程, 在相变点以上观察 HOLZ 效应, 有可能提供空间群信息。

这样, 实验结果表明, 赓二元系晶体 $\text{LiZnTa}_3\text{O}_9$ 继续保持 LiTaO_3 晶体的三方格子, 其点群为 $\bar{3}m$, 空间群为 $R\bar{3}c$, 与 LiTaO_3 晶体的顺电相相同^[1,2]。 LiTaO_3 晶体的居里温度是 664°C , 可见 Zn 原子进入 LiTaO_3 格子后降低了居里温度, 这点是很有意思的。赓二元系晶体 $\text{LiCaTa}_3\text{O}_9$ 则完全改变了 LiTaO_3 晶体的三方格子而成为四方格子。

CBED 工作是在北京市测试中心 Philips EM-400 和中国林业科学研究院综合分析室 Philips EM-400T 上做的。电镜组同志们给予了大力支持。在此一并致谢。

参 考 文 献

- [1] S. C. Abrahams and J. L. Bernstein, *J. Phys. Chem. Solids*, **28**(1967), 1685.
- [2] S. C. Abrahams, W. C. Hamilton and A. Sequeira, *J. Phys. Chem. Solids*, **28**(1967), 1693.
- [3] J. W. Steeds, *Introduction to Analytical Electron Microscopy*, ed. by J. J. Hren *et al.*, New York, Plenum Press, (1979), 387—422.
- [4] B. F. Buxton, J. A. Eades, J. W. Steeds and G. M. Racham, *Philos. Trans. Roy. Soc. Lond. A*, **281**(1976), 171.
- [5] 冯国光, 物理, **12**(1983), 183.
- [6] J. Gjønnes and A. F. Moodie, *Acta Cryst.*, **19**(1965), 65.
- [7] J. W. Steeds and R. Vincent, *Appl. Cryst.*, **16**(1983), 317.
- [8] 中国科学院物理研究所钽铝石榴石研究小组, 物理, **3**(1974), 134.
- [9] 中国科学院物理研究所钽铝石榴石研究小组, 物理, **6**(1977), 271.
- [10] P. Goodman, *Acta Cryst. A*, **31**(1975), 804.

SYMMETRY DETERMINATION OF $\text{LiZnTa}_3\text{O}_9$ AND $\text{LiCaTa}_3\text{O}_9$ CRYSTALS BY CBED

YANG CUI-YING ZHOU YU-QING SHU QI-MAO

XIA HONG-CHANG CHEN YING-PING FENG GUO-GUANG

(Institute of Physics, Academia Sinica)

ABSTRACT

Symmetry determination by CBED has been carried out for $\text{LiZnTa}_3\text{O}_9$ and $\text{LiCaTa}_3\text{O}_9$ crystals, which were first grown in our laboratory. $\text{LiZnTa}_3\text{O}_9$ is rhombohedral with lattice parameters, $a=0.557\text{ nm}$, $\alpha=56.12^\circ$. The point group is $\bar{3}m$ and the space group is $R\bar{3}c$. $\text{LiCaTa}_3\text{O}_9$ is tetragonal with lattice parameters $a=0.778\text{ nm}$, $c=0.783\text{ nm}$. The point group is $4/mmm$.