

研究简报

低能离子轰击后铌酸锂晶体表面层的性质

冯 锡 淇

(中国科学院上海硅酸盐研究所)

任 琮 欣

(中国科学院上海冶金研究所)

李 川 陈光梦

(复旦大学物理系)

1982年8月2日收到; 1983年8月9日收到修改稿

提 要

从实验中观察到, 低能离子轰击后的铌酸锂晶体表面层在 $3500\text{--}6500\text{\AA}$ 之间出现至少两个光吸收峰, 表面的相对暗电导率增加两个数量级. 这表明离子轰击后的铌酸锂中产生了附加的光吸收和电导激活中心. 在离子轰击过程中, 由于某些原子基团和原子的优先溅射, 在表面层中造成相当大的化学计量比偏离, 它直接影响晶体的光学和电学性质. XPS (X射线电子能谱) 测试结果证实, 这一表面层的构成符合铌酸锂缺陷结构的空位模型. 讨论了附加激活中心的成因, 并据此解释了 Ar^+/O^+ 混合离子轰击铌酸锂晶体所得到的结果.

铌酸锂 (LiNbO_3) 是一种人们熟知的功能晶体材料, 对于它在压电、电光、倍频和全息存储等方面的性能已进行广泛的研究; 而且它也是正在急速发展中的集成光学技术中最重要的基础材料之一. 近年来, 离子束注入, 离子束刻蚀等微加工技术开始用于 LiNbO_3 晶体的表面加工, 如超高频换能器、表面波器件、集成光波导等等. 作为一种多组分的化合物, 在离子刻蚀过程中, 由于离子轰击所造成的某些原子基团或原子的优先溅射, 将导致表面层化学计量比偏离. 先前的许多研究工作表明, LiNbO_3 的某些性质强烈地依赖于它的化学计量比, 了解这一非化学计量比表面层的性质不仅对于提高上述功能器件的质量是必不可少的, 而且它也为提供了一条探索 LiNbO_3 晶体中高密度点缺陷的产生及其相互作用的途径.

一、实验方法和设备

使用一致熔化组分 LiNbO_3 单畴晶体, 熔体组分为 $\text{Li}_{0.946}\text{NbO}_{2.973}$. 晶片平面垂直于 c 轴, 经研磨抛光后在 LK-1 型离子刻蚀机中进行低能离子轰击溅射. 条件为: (1) Ar 离子能量 600eV , 法向入射, 束流 $0.5\text{mA}/\text{cm}^2$, 两面各刻蚀 40min ; (2) $70\%\text{Ar} + 30\%\text{O}_2$ 混合气体, 其余条件同 (1); (3) $50\%\text{Ar} + 50\%\text{O}_2$ 混合气体, 其余条件同 (1).

测量了不同处理条件下晶片的透射特性,表面暗电导和损耗角正切.分述如下:

透射特性 使用 Beckman5270 型分光光度计,光阑孔径 $\phi 7\text{mm}$,波长 $2800-11000\text{\AA}$,晶片厚 0.4mm .

表面暗电导 由于难于对离子轰击后晶体表面层的厚度作出估计,因而仅测定了不同处理条件下表面电导的相对变化,晶片垂直于 c 轴,厚 0.4mm . 电极间距 0.8mm ,长 4.8mm . 电导测试用 ZC-36 型高阻计,样品置于暗盒中.

损耗角正切 测试样品与热释电探测器的管芯相同,片厚约 $50\mu\text{m}$. 详见文献^[1].

参照文献[1]的方法,在 NP-1 型能谱仪中测量了不同处理 LiNbO_3 的 XPS 谱. 样品经清洗后送入样品室,真空度为 $5-9 \times 10^{-9}\text{Torr}$,X 射线源为 MgK_α 辐射, $h\nu=1253.6\text{eV}$. 采用表面沾污碳作能量定标. 根据 XPS 谱线积分强度与相应元素浓度的关系,对上述不同气氛中刻蚀的 LiNbO_3 样品中的 O 和 Nb 的相对浓度比进行了分析.

二、实验结果

离子刻蚀后 LiNbO_3 晶片略呈暗灰色,经空气中热处理后 (620°C , 16h) 恢复原状. 在 Ar^+/O^+ 混合气氛中刻蚀时,随着氧含量增加,刻蚀后晶片颜色加深的程度相应减弱. 在 $50\%\text{Ar} + 50\%\text{O}_2$ 中刻蚀的晶体透明度几乎不变. 刻蚀后透射特性的变化见图 1 和

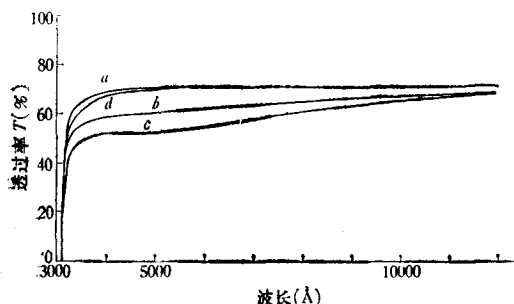


图 1 离子刻蚀以及真空高温处理后 LiNbO_3 晶体的透射特性 a 为本征 LiNbO_3 ; b 为 Ar 离子刻蚀样品; c 为真空中 600°C 热处理 1h 后; d 为离子刻蚀后在空气中热处理 5h 后

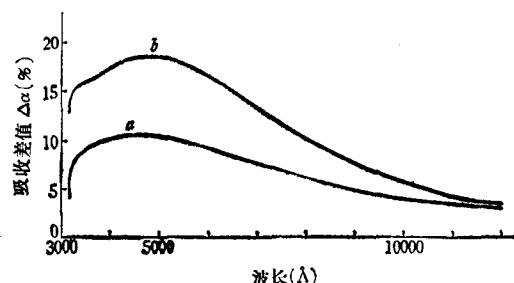


图 2 LiNbO_3 晶体在不同处理条件下的吸收差值谱 a 为离子刻蚀和本征样品的差值; b 为真空热处理与本征样品差值

表 1 不同 Ar/O 比的离子刻蚀样品表面电导的变化

处理条件	晶片外观	表面暗电阻		刻蚀后表面电导增量 $\frac{\Delta U}{U} = \frac{R_i^{-1} - R_o^{-1}}{R_o^{-1}}$
		R_o (未刻蚀区) (Ω)	R_i (刻蚀区) (Ω)	
100% Ar 离子刻蚀	略带暗灰	6.0×10^{13}	5.0×10^{11}	119
70% $\text{Ar} + 30\%\text{O}_2$ 离子刻蚀	浅 灰	4.3×10^{13}	1.1×10^{12}	3
50% $\text{Ar} + 50\%\text{O}_2$ 离子刻蚀	近无色透明	6.0×10^{13}	3.0×10^{13}	1

1) 内部资料

图 2. 在可见光短波区出现了宽吸收带, 若按高斯线型分解, 它至少由两个以上的吸收峰组成, 波长范围为 $3500-6500\text{\AA}$. 图中同时给出 LiNbO_3 在 600°C 真空中热处理后的附加吸收带, 两者十分相似. 离子刻蚀样品经空气中热处理后透射特性基本复原.

离子刻蚀后 LiNbO_3 晶片的表面暗电导大大增加, 表 1 列出不同 Ar/O 比离子刻蚀条件下表面电导的相对变化.

离子轰击对 LiNbO_3 薄片损耗角正切的影响, 我们已在文献 [1] 中详述, 本文从略.

XPS 测量结果如下:

(1) 不同处理条件下 Li 浓度 $[\text{Li}]$ 和浓度比 $[\text{O}]/[\text{Nb}]$ 的变化见表 2. 可以看出, 晶体表面层中氧缺位浓度随轰击气氛中氧含量的增加而略有升高.

表 2 不同处理条件下各组分的相对变化

处理条件	Ar 轰击	Ar ⁺ + O ⁺ 轰击		未轰击样品	空气中热处理恢复
		70%Ar + 30%O ₂	60%Ar + 40%O ₂		
Li 谱线	消失		消失	清晰	消失
$[\text{O}]/[\text{Nb}]^{1)}$	0.81	0.79	0.78	1.00	1.01

1) 取未处理 LiNbO_3 样品的相对浓度为 1.00

(2) 图 3 表明 LiNbO_3 晶片在 Ar^+ 轰击后 Nb_{3d} 谱线产生化学位移, 表明 Nb^{4+} 的产生. 停止轰击数小时后 Nb_{3d} 线逐渐回复, 稳定后谱线略有加宽, 而 O_{1s} 谱线自停止轰击后并无变化. 这说明 Nb^{5+} 的变价存在逆过程. 当轰击停止, Nb^{4+} 浓度迅速降低, 趋于稳定, 而这一过程对氧浓度并无影响.

三、实验结果的解释和讨论

离子刻蚀是低能离子轰击固体所引起的表层原子的溅射过程. 由于 LiNbO_3 中各原子间键能的差异, 因此离子轰击时晶体表面层将不可能按晶体原有的化学计量比进行溅射, 从而使得在入射离子平均投影射程内的晶体表面层的组分发生变化. 这种变化已由上节的 XPS 测试结果所证实: Li_{1s} 峰趋于消失, O_{1s} 谱线强度减弱, 以及 Nb^{4+} 的产生. 因而轰击后 LiNbO_3 晶体表面层的构成定性符合 Fay 所提出的缺陷结构的空位模型^[2]:

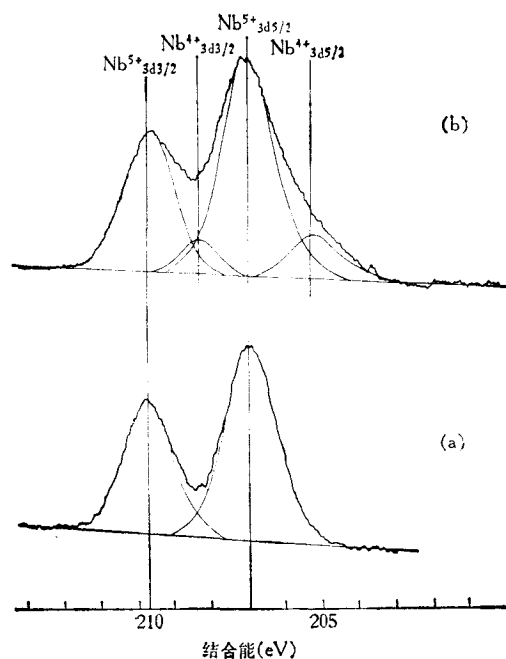
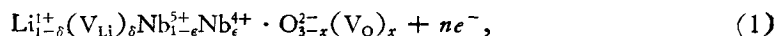


图 3 LiNbO_3 的 Nb_{3d} 谱线

(a) Ar^+ 轰击前; (b) Ar^+ 轰击后

式中 $2x = \delta + e + n$, (V_{Li}) 和 (V_O) 分别为锂和氧空位, e^- 为导带电子. 这与经真空至高温热处理而形成的还原性 $LiNbO_3$ 晶体相同^[2]. 在对 $LiNbO_3$ 中的电子过程进行分析后, 我们认为可能存在如下的动力学过程: 离子轰击使部分氧原子逸出晶体, 带正电的氧缺位与近邻 Nb^{5+} 离子一起形成高电势的正电性点缺陷. 它们俘获因离子轰击而激发的电子 (电子自陷), 构成变价铌离子-单离化氧缺位络合物, 即 $Nb^{4+}-(V_O)^-$, 它相当于一种位于单离化氧缺位附近的 Nb^{4+} 小极化子. 这样, 与之相应的光吸收的峰值和宽度以及附加电导的激活能将取决于被陷载流子从晶格中一个到另一个相应晶格位置之间的转移或跳跃 (hopping), 它们的大小与氧缺位在晶格中所处的离子环境有关. 事实上, $LiNbO_3$ 中小极化子的存在已在 X 射线辐照和真空还原处理 $LiNbO_3$ 中得到证实^[3,4]. 这样, 就不难理解上文所述的 Ar^+/O^+ 混合轰击 $LiNbO_3$ 所得到的结果: 处于晶格中不同位置的氧缺位具有不同的离子环境, 因此, 离子轰击后光吸收和电导的变化并不正比于总的氧缺位浓度. 它取决于所形成的小极化子的类型和浓度.

参 考 文 献

- [1] R. Courths *et al.*, *Appl. Phys.*, **21**(1980), 345.
- [2] H. Fay *et al.*, *Appl. Phys. Lett.*, **12**(1968), 89.
- [3] O. F. Schirmer and D. Von der Linde, *Appl. Phys. Lett.*, **33**(1978), 35.
- [4] P. Nagels, *The Hall Effect and It's Applications*. Edited By C. L. Chien and C. R. Westgate, (1980), p. 253.

THE PROPERTIES OF THE SURFACE LAYER OF $LiNbO_3$ CRYSTAL AFTER LOW-ENERGY ION BOMBARDMENT

FENG XI-QI

(Shanghai Institute of Ceramics, Academia Sinica)

REN CONG-XI

LI CHUAN CHENG GUANG-MENG

(Shanghai Institute of Metallurgy, Academia Sinica) (Department of Physics, Fudan University)

ABSTRACT

We observed experimentally that at least two optical absorption peaks appear between 3500—6500 Å after bombardment of $LiNbO_3$ crystal surface by low-energy ion. Also the relative dark conductivity increase by two order of magnitudes, the fact suggests that the additional optical absorption and conductiviting active center creates after ion-bombardment. During bombardment, owing to the prior sputtering of some atom and atom groups in the crystal, a substantial deviation of stoichiometry occur in the surface layer, which has a direct effect upon the optical and electrical properties of $LiNbO_3$ crystal.

The measurements of XPS (X photoelectron energy spectroscopy) prove that the structure of this surface layer conforms to the vacancy model of $LiNbO_3$ defect structure. We propose a possible mechanism of the formation of this kind of active center in $LiNbO_3$. By this model, we can explain qualitatively the result obtained from $LiNbO_3$ crystals after bombardement by the mixed ions of Ar^+/O^+ .

LiKSO₄ 的 无 公 度 相

解思深 梁敬魁 李荫远

(中国科学院物理研究所)

1983年4月2日收到

提 要

本文用多晶X射线衍射配合差热分析的方法研究了LiKSO₄室温以上的相变。发现当温度在熔点以下到675℃之间,晶体结构与 α -K₂SO₄的高温相同构, α 相最可能的空间群为 $P6_3/mmc$ 。在 $T_i = 675^\circ\text{C}$ 以下出现调制结构,类似K₂WO₄,K₂MoO₄等的无公度相;参数 κ 的值由0.492(640℃)而随温度变化。在470℃出现整合相变 $\kappa = 0.500$,整合后的结构为室温相的超点阵。然后在439℃转变为室温相(空间群为 $P6_3$)。

一、引 言

LiKSO₄是一种热晶体^[1]。在室温时,属于六角晶系,其空间群为 $P6_3$ ^[2,3],我们称之为F相¹⁾。LiKSO₄的相变研究工作已有很多^[4-6]。Schröder^[6]的工作表明LiKSO₄在436℃由六角晶系转变为正交晶系,随后又在673℃由正交晶系转变成六角晶系。但是,高于436℃时LiKSO₄的晶体结构仍然是未知的,甚至连高温相的晶体衍射数据也未见报道。本所杨华光同志的光学实验中²⁾,LiKSO₄单晶在479—675℃一段内观察到的现象不是一个属于任何空间群的晶体所应有的。其次Schröder报道过的高温六角对称相很可能与 α -K₂SO₄^[7]和K₂MoO₄, K₂WO₄^[8]等的高温相同构(其可能的空间群为 $P6_3/mmc$)。根据以上两个线索,本文作者之一(李荫远)提出了LiKSO₄在高温 α 相($P6_3/mmc$)与室温F相($P6_3$)之间应该有一个调制结构(I相)的设想。已经有过报道^[8] K₂WO₄, K₂MoO₄和Rb₂WO₄的 α 相在降温时均出现I相,然后再转变为其他的公度相。本文的实验工作证实了这一设想。

二、实验结果

1. 相变温度系用CR-G型微差热分析仪测定。所用样品为LiKSO₄单晶研磨成的粉末。控温、测温、示差均用Pt-PtRh电偶;升降温速度为10℃/min。相变温度均经同样条件下石英晶体相变点573℃作过校正,准确度为 $\pm 2^\circ\text{C}$ 。图1是升温过程的差热分析曲线。由图1可知,439℃的热效应峰远大于675℃的热效应峰。相变温度是两次升降

1) 文献报道, LiKSO₄在 -20°C 和 -90°C 附近再次发生相变,但这些相变温度下的结构尚未有明确的结论^[4,5]。

2) 杨华光,内部交流。

温的平均值,所得结果与 Schröder 的数据相符.

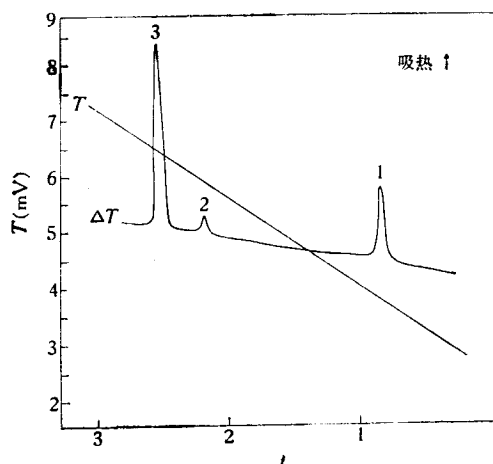


图 1 LiKSO_4 差热分析的升温曲线

热峰 1 对应 439°C ; 热峰 2 对应 675°C ; 热峰 3 对应熔点

应该指出, LiKSO_4 在 439°C 和 675°C 温度均发生可逆性相变. 但是在降温速度低于 $2^\circ\text{C}/\text{min}$ 时, 439°C 相变放热峰变得十分宽而弥散; 而相同条件下升温吸热峰仍保持比较明锐. 提高降温速度到 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 时, 则出现了如同吸热峰一样明锐的放热峰. 在放热峰形状随降温速度有较大变化的同时, 相变温度的变化则不甚显著.

2. X 射线所用的试样系将单晶研成细于 325 目的粉末. 在 Guinier-Lenné 单色聚焦高温相机上进行 X 射线衍射分析. $\text{CuK}\alpha$ 辐射. 粉末试样包封在厚为 $6\mu\text{m}$ 的 Al 箔或 Ni 箔中, 使试样在升温过程不至于脱落. 照相温度在 540°C 以下, 用 Al 箔包的样品的衍射中未发现 Al 以外的其他衍射线; 相反, Ni 箔在高温时略有氧化. 为了证实高温下衍射花样的变化与 Al 箔和 Ni 箔无关, 在高温照相前后均摄取了室温的衍射照片, 证实了相变的可逆性和高温下 Al 与 Ni 箔均不与 LiKSO_4 发生化学反应. 试样温度控制的精确度为 $\pm 5^\circ\text{C}$.

我们用 Guinier-Lenné 相机摄取了 695°C , 690°C , 640°C , 540°C , 470°C , 440°C , 430°C , 370°C 和室温 (20°C) 下的衍射照片. 衍射线的位置用 Al 或 Ni 的点阵常数和相应的膨胀系数校正^[9].

在温度超过 675°C 以上到熔点之间, 观察到存在着 LiKSO_4 的高温相 (α 相). α 相属六角晶系, 由于对 (hhl) 型衍射线, 只有 $l = 2n$ 时才会出现. 可知, 高温结构 α 相的可能空间群为 $P6_3/mmc$, $P6_3mc$ 和 $P\bar{6}_2c$. 从衍射线的位置和强度分布特点来看, 高温 α 相与室温 F 相 ($P6_3$) 十分接近, 再考虑到上述三个空间群的等效点系, α 相的可能空间群只有 $P6_3/mmc$ 或 $P6_3mc$ 的选择. 考虑到 439°C 时的热效应峰远大于 675°C 的热效应. 675°C 对应着调制结构的出现, 可以认为 439°C 热效应峰应包括 SO_4^{2-} 根离子四面体沿 C 向的反转, 因此似乎可以认为 α 相具有 $P6_3/mmc$ 空间群的可能性大, 当然这一论断尚待进一步的肯定.

温度下降到 675°C 后, LiKSO_4 为具有调制结构的 I 相, 这时 I 相的衍射线分为基本

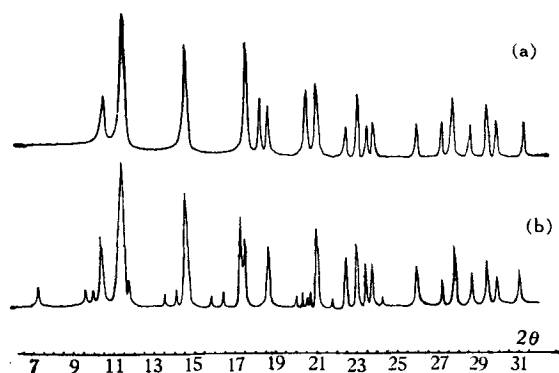
线(主线)和卫星线(伴线)。对于代表平均结构的基本线,其衍射强度较高,并可用六角晶系来标定指数。I 相的基本线的消光条件对于 (hhl) 晶面,只出现 $l = 2n$ 的衍射线。即 I 相的“平均结构”的基本单胞对称性与 α 相相同。对于微弱的卫星线,必须增加两个额外的衍射指数 m, n 来描述,其相应的倒格矢如下:

$$\mathbf{R} = h\mathbf{a}^* + k\mathbf{b}^* + l\mathbf{c}^* + \kappa(m\mathbf{a}^* + n\mathbf{b}^*);$$

或有下列 $\sin^2\theta$ 的关系式,

$$\begin{aligned} \sin^2\theta = & \sin^2\theta_{hkl} + \kappa^2(m^2 + n^2 + mn)\sin^2\theta_{100} \\ & + 2\kappa\left(hm + kn + \frac{hn + km}{2}\right)\sin^2\theta_{100}. \end{aligned}$$

观察到 $(m, n) = \pm(1, 0), \pm(1, \bar{1}), \pm(0, 1)$; κ 是一非整数参变量,当温度 $T = 640^\circ\text{C}$ 时, $\kappa = 0.492$ 。 κ 随温度降低而增加,当温度降到 $T = 470^\circ\text{C}$ 时, κ 值变为 0.500, 实验测量的准确度为 ± 0.002 。 LiKSO_4 的不同相状态的衍射角的计算值与观察值的符合程度见表 1。由表 1 可知微弱的卫星线只出现在 $(h0l)$ 型晶面的衍射。图 2 是 LiKSO_4 的 470°C 的具有调制结构的 I 相的 Guinier-Lenné 衍射相与室温相的比较。



(a) 室温 F 相 (b) 470°C 具有调制结构的 I 相

图 2 LiKSO_4 的 Guinier-Lenné 衍射照片的显微光度计扫描曲线 ($\text{CuK}\alpha$)

当温度下降到 470°C 时,发生了由无公度相(I)到公度相(C)的整合(lock-in)转变,此时 $\kappa = 0.500$;当温度继续下降到 440°C 时, κ 仍保持 $1/2$ 。公度相(C相)是单胞为 F 相单胞四倍的超结构相, $a' = 2a, c' = c$ 。应该指出,降温到略高于 440°C ,通过较大的放热峰后, SO_4^{2-} 根沿 z 轴翻转到取向一致。在 440°C 的 Guinier-Lenné 衍射照片上出现 $(221), (223)$ 等 (hhl) 型 $l \neq 2n$ 的衍射线。说明这时空间群在经过 SO_4^{2-} 四面体沿 z 轴取向的无序-有序转变后由 $P6_3/mmc$ 转变为 $P6_3$,但其单胞仍然为基本单胞的四倍($z = 8$)。继续降温到 430°C ,超结构线消失,转变为空间群为 $P6_3$ 的 F 相($z = 2$)。F 相一直保持到室温稳定存在。

必须指出,强度较大的 (110) 线在 $470-675^\circ\text{C}$ 温度范围发生劈裂现象。劈裂后双线相距为 $0.13 \pm 0.02^\circ$,它与温度没有明显的关系。这一现象类似于 TiNi(Fe) 合金调制结构中 (110) 线的劈裂^[10]。其原因可能是由于 $[100]$ 和 $[010]$ 轴之间夹角与 120° 有微小的差别。

表 1

<i>I</i>	<i>h'k'l'</i>	440(°C)		<i>I</i>	<i>hkl</i>	<i>mn</i>	640(°C)		<i>I</i>	<i>hkl</i>	695(°C)	
		<i>d</i> _{obs} (Å)	$\Delta\theta$				<i>d</i> _{obs} (Å)	$\Delta\theta$			<i>d</i> _{obs} (Å)	$\Delta\theta$
<i>w</i>	101*	6.312	+0.04	<i>w</i>	101	$\bar{1}0$	6.353	+0.09				
<i>f</i>	200	4.524	-0.02	<i>f</i>	100	00	4.571	0.00	<i>f</i>	100	4.608	+0.01
<i>w</i>	002	4.333	-0.01	<i>w</i>	002	00	4.383	+0.01	<i>w</i>	002	4.422	+0.01
<i>vs</i>	201	4.010	-0.02	<i>vs</i>	101	00	4.058	+0.02	<i>vs</i>	101	4.092	+0.03
<i>f</i>	102*	3.910	0.00	<i>f</i>	102	$\bar{1}0$	3.965	+0.08				
<i>f</i>	112*	3.338	0.00	<i>f</i>	102	$\bar{1}1$	3.363	-0.03				
<i>m</i>	211*	3.194	+0.05	<i>m</i>	101	01	3.218	-0.03				
<i>vs</i>	202	3.128	-0.03	<i>vs</i>	102	00	3.162	0.00	<i>vs</i>	102	3.191	+0.02
<i>w</i>	301*	2.878	-0.07	<i>w</i>	101	10	2.888	-0.02				
<i>w</i>	103*	2.755	0.00	<i>w</i>	103	$\bar{1}0$	2.782	+0.03				
<i>s</i>	220	2.617	0.00	<i>s</i>	110**	00	2.626	-0.08	<i>s</i>	110	2.653	-0.03
<i>m</i>	221	2.502	-0.02									
<i>w</i>	203	2.435	-0.02	<i>w</i>	103	00	2.464	+0.03	<i>w</i>	103	2.472	-0.06
<i>w</i>	400	2.267	+0.01	<i>w</i>	200	00	2.285	-0.01	<i>w</i>	200	2.309	+0.07
<i>w</i>	222	2.239	-0.01	<i>w</i>	112	00	2.256	-0.04	<i>w</i>	112	2.272	-0.04
<i>f</i>	401	2.185	-0.04						<i>w</i>	201	2.230	+0.03
<i>f</i>	004	2.164	-0.05	<i>w</i>	{ 201 004	{ 00 00	{ 2.212 2.187	{ 0.00 -0.03	<i>w</i>	004	2.201	-0.03
				<i>f</i>	103	10	2.095	+0.03				
<i>w</i>	402	2.007	-0.01	<i>w</i>	202	00	2.025	-0.02				
<i>w</i>	204	1.959	+0.03	<i>w</i>	104	00	1.977	+0.02	<i>w</i>	104	1.988	-0.03
				<i>f</i>	201	$\bar{1}\bar{1}$	1.947	-0.03				
<i>w</i>	223	1.942	+0.02									
<i>f</i>	313*	1.887	+0.02	<i>f</i>	203	$\bar{1}1$	1.915	+0.02				
				<i>f</i>	203	00	1.798	-0.03				
				<i>w</i>	105	$\bar{1}0$	1.710	-0.16				
<i>f</i>	420	1.713	+0.01	<i>f</i>	210	00	—					
<i>w</i>	{ 421 224	{ 1.668 1.668	{ +0.03 +0.03	<i>w</i>	{ 211 114	{ 00 00	{ 1.686 1.686	{ -0.15 +0.02	<i>w</i>	{ 211 114	{ 1.697 1.697	{ -0.15 -0.01
				<i>f</i>	{ 105 203	{ 0 $\bar{1}$ $\bar{1}\bar{1}$						
<i>w</i>	205	1.618	-0.04	<i>w</i>	105	00	1.634	-0.04				
<i>w</i>	422	1.587	-0.10	<i>w</i>	212	00	1.604	-0.06	<i>w</i>	212	1.618	-0.01
<i>f</i>	404	1.563	-0.07	<i>f</i>	204	00	1.582	+0.02				
				<i>f</i>	105	01	1.563	-0.02				
<i>f</i>	600	1.507	-0.07	<i>f</i>	300	00	1.519	-0.09				

* 表示超结构C相的超结构衍射线, *h'k'l'* 表示点阵常数 *a'* 为F相的点阵常数 *a* 加倍后的衍射指数。

** 表示出现劈裂。

三、讨 论

LiKSO₄ 晶体在 670°C 到 440°C 温度范围内存在着无公度相 I 和公度相 C, 而 C 相有 SO₄²⁻ 四面体沿 *z* 方向无序和有序两种状态, 与 Schröder 的结果不同。我们因看不到 Schröder 的衍射数据, 无法比较。但是, 我们将 LiKSO₄ 的 I 相作为正交晶系, 用点阵常

数 $a = 8.589 \text{ \AA}$, $b = 9.592 \text{ \AA}$, $c = 10.550 \text{ \AA}$ 可将全部衍射线加以指标化. 从指标化的优值, 应该出现的衍射线与实际衍射线数目的比较以及晶体密度判断, 我们认为这一结果是不合理的. 但对当时 Schröder 的结论也就不难理解了.

分子式为 M_2XZ_4 ($\text{M} = \text{K}^+, \text{Rb}^+, \text{Cs}^+ \dots$, $\text{XZ}_4 = \text{SO}_4^{2-}, \text{SeO}_4^{2-}, \text{BeF}_4^{2-}, \text{ZnCl}_4^{2-}, \text{ZnBr}_4^{2-}, \text{MoO}_4^{2-}, \text{WO}_4^{2-} \dots$) 的晶体均观察到调制结构^[12]. 他们可分为两种类型, 一为 K_2SeO_4 代表的 $\alpha \rightarrow \beta \rightarrow \text{I} \rightarrow \text{F}$, 研究工作已做得比较多. β 相和 F 相分别属于空间群 $Pnam$ 和 $Pna2_1$ ^[11,12]. 另一类为 K_2MoO_4 , Rb_2WO_4 等, 他们出现 $\alpha \rightarrow \text{I} \rightarrow \text{C}$; C 为正常相, 其对称性因化学成份不同而异^[8]. 就我们所知而言, LiKSO_4 是分子式为 $\text{M}_1\text{M}_{11}\text{XZ}_4$ 的晶体中第一个被发现存在 I 相者, 它属于 K_2MoO_4 的类型. 我们认为还将有其他 $\text{M}_1\text{M}_{11}\text{XZ}_4$ 类型的晶体也存在 I 相.

根据我们的实验数据, 当 $440^\circ\text{C} \leq T \leq 470^\circ\text{C}$ 时, κ 已改变到 $1/2$, 相当于调制波矢量 $\{k^*\}$ 在布里渊区边界的 M 点. 这时 I 相已整合转变为单胞为 α 相四倍的公度相 C. C 相的出现是通过 κ 值连续变化还是通过突变的方式, 有待于进一步的确定. 值得注意的是多数无公度相, 如在 K_2SeO_4 等中观察到的, 其整合相变点 T_0 , 调整参数 κ 不连续地突变为简单分数, 属一类相变^[2], 而在 LiKSO_4 中在 470°C 附近并未发现热峰. 在 $\alpha \rightarrow \text{I}$ 的相变点 675°C 出现微弱的热峰 2, 这表明与一般 $\text{P} \rightarrow \text{I}$ 相为二类相变有所不同. 我们设想在 $\alpha \rightarrow \text{I}$ 时 SO_4^{2-} 的取向出现了部份有序, 而在 439°C 才变为取向有序的结构.

我们的同事已在使用中子衍射和中子非弹性散射进一步研究这一课题, 不久将有报道.

感谢黄玉珍同志提供所用晶体, 沈中毅同志参加有益的讨论.

参 考 文 献

- [1] R. Ando, *J. Phys. Soc. Jap.*, **17**(1962), 937.
- [2] A. J. Bradley, *Phil. Mag.*, **49**(1925), 1225.
- [3] 古元新, 物理学报, **32**(1983), 1196.
- [4] M. L. Bansal *et al.*, *Solid State Comm.*, **36**(1980), 1074; C. H. A. Fonseca *et al.*, *Solid State Comm.*, **46**(1983), 221.
- [5] 孟庆安、曹琪娟, 物理学报, **31**(1982), 1405; **32**(1983), 525.
- [6] K. Schröder, University of Technology, Goteberg, Sweden, (1975).
- [7] A. J. Berg, F. Tuinstra, *Acta Cryst. B*, **34**(1978), 3177.
- [8] A. J. Berg, F. Tuinstra, J. Warczewski, *Acta Cryst. B*, **39**(1973), 586.
- [9] D. E. Gray, *Amer. Institute of Physics Handbook*, 3th ed., McGraw-Hill book Company, (1972) p.4—120, p.4—126.
- [10] M. B. Salaman, M. Meichle, C. M. Wayman, M. Hwang, S. M. Shapiro, "AIP Conference Proceeding No. 53, Modulated Structures-1979", ed. J. M. Cowley *et al.*, 223.
- [11] R. Blinc, *Phys. Rep.*, **79**(1981), 331.
- [12] M. Iizumi *et al.*, *Phys. Rev. B*, **15**(1977), 4392.

THE INCOMMENSURATE PHASE OF LiKSO_4

XIE SI-SHEN LIANG JING-KUI LI YIN-YUAN

(Institute of Physics, Academia Sinica)

ABSTRACT

The phase transitions of LiKSO_4 have been investigated by means of X-ray powder diffraction and thermal analysis above room temperature. It is established that the crystal structure of LiKSO_4 between the melting point and 675°C is isostructural with the high temperature phase of $\alpha\text{-K}_2\text{SO}_4$ and its space group is probably $P6_3/mmc$. Cooling below $T_i=675^\circ\text{C}$, there appears an incommensurately modulated structure analogous to the incommensurate phase in K_2WO_4 , K_2MoO_4 , etc. The parameter κ changes with temperature from 0.492(640°C) to 0.500(470°C). At 470°C , I $\rightarrow$ C phase transition (lock-in) takes place, after which the crystal structure becomes the superstructure lattice of the room temperature phase. At 439°C the superstructure disappears yielding to the room temperature phase ($P6_3$).