

# $\alpha$ -碘酸锂晶体基础研究综述

许政一 李永津 李荫远

(中国科学院物理研究所)

碘酸锂( $\text{LiIO}_3$ )晶体在常温常压下有二种稳定存在的异型体: 一种叫  $\beta$ - $\text{LiIO}_3$ , 空间群为  $C_{4h}^1(P4_2/n)$ <sup>[1]</sup>, 点阵常数  $a=9.733 \text{ \AA}$ ,  $c=6.157 \text{ \AA}$ , 属于中心对称类型; 另一种叫  $\alpha$ - $\text{LiIO}_3$ , 其空间群为  $C_6^2(P6_3)$ <sup>[2]</sup>, 点阵常数  $a=5.482 \text{ \AA}$ ,  $c=5.171 \text{ \AA}$ , 是电极性晶体.

$\alpha$ - $\text{LiIO}_3$ 不但作为一种优良的光学非线性材料<sup>[3,4]</sup>在国内外被广泛地应用, 而且在我国将它用于超声探伤和超声测厚技术<sup>[5]</sup>取得了良好的结果, 并且以在静电场作用下的一系列特殊性质而引人注目. 我国科学工作者对  $\alpha$ - $\text{LiIO}_3$  晶体作了深入的多方面的基础研究, 现将结果概括如下:

## 一、 $\alpha$ - $\text{LiIO}_3$ 的绝对构型和旋光性

$\alpha$ - $\text{LiIO}_3$  各原子在单胞中的位置已被定出<sup>[2,6]</sup>. 根据  $\alpha$ - $\text{LiIO}_3$  的结构, 它应该存在两种绝对构型. 利用晶体中碘原子对 X 射线的反常散射效应进行 X 射线衍射分析, 定出了  $\alpha$ - $\text{LiIO}_3$  的两种绝对构型<sup>[8]</sup>——D型和L型结构, 如图 1 所示. 图 1 中标出各原子在六次轴方向的坐标, 以  $c$  为单位.  $C_6$  结构有旋光性, 测得其旋光性为左旋者在图中标为 L 型; 其旋光性为右旋者标为 D 型<sup>[8]</sup>.

由图 1 可知, 不论何种绝对构型其结构对  $c$  轴的两个方向是不对称的, 晶体具有显著的电极性. 对  $\alpha$ - $\text{LiIO}_3$  而言, 外加电场不能使其电矩反向, 属于非铁电型的电极性晶体. 通过定绝对构型也就定出了晶体的正负极性端<sup>[8]</sup>.  $\alpha$ -

$\text{LiIO}_3$  具有颇大的电矩<sup>[9,10]</sup>, 平常由于晶体两端分别附着空气中的大量带异号电荷的离子和微粒, 以及晶体内部的带异号电荷的点缺陷较多地集中于晶体两端面, 其电矩不显示出来. 在无外电场时, 只在热电效应<sup>[11]</sup>, 晶体的正负  $c$  向生长速率不同和晶体极性电动势(实验事实及这一名词的引入见本文第四节)等方面才表现出其电极性. 另一方面, 所有与外加  $c$  向静电场有关的性质, 晶体电极性对之均有显著影响(详见本文第二、第四节).

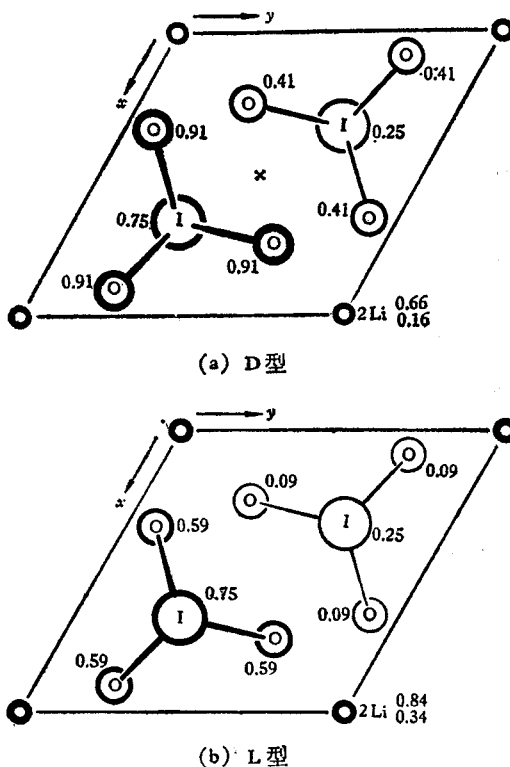


图 1  $\alpha$ - $\text{LiIO}_3$  两种绝对构型的  $xy$  面投影<sup>[8]</sup>

## 二、水溶液法生长 $\alpha$ -LiIO<sub>3</sub> 单晶的研究

在室温至 80℃ 的范围内分别测定  $\alpha$ -LiIO<sub>3</sub> 和  $\beta$ -LiIO<sub>3</sub> 在水中的溶解度和过溶解度, 结果如图 2 所示<sup>[12]</sup>.

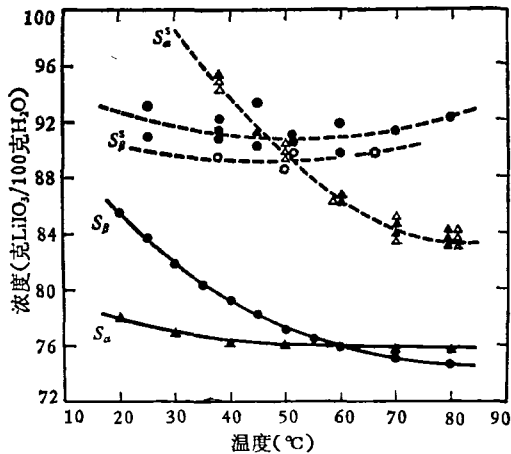


图 2  $\alpha$ -和  $\beta$ -LiIO<sub>3</sub> 在水溶液中的溶解度和过溶解度曲线<sup>[12]</sup>

---表示过溶解度曲线  
—表示溶解度曲线

	$\alpha$ -LiIO <sub>3</sub>	$\beta$ -LiIO <sub>3</sub>
pH = 7	▲	●
pH = 4	△	○

根据图 2 很容易解释在实验中观察到的种种现象。例如, 在室温至 90℃ 间的某一温度下蒸发碘酸锂的水溶液均有可能析出  $\alpha$ -或  $\beta$ -LiIO<sub>3</sub> 自发结晶。温度高于 60℃ 时易析出  $\alpha$  相晶体, 低于 60℃ 易析出  $\beta$  相晶体。当温度高于 60℃, 在快蒸发下, 一旦出现了  $\beta$ -杂晶, 它增殖极快, 致使  $\alpha$ -LiIO<sub>3</sub> 晶体停止生长甚至溶解; 这时若降温至 60℃ 以下,  $\beta$ -晶体开始溶解, 而  $\alpha$ -晶体恢复生长。溶液的酸性越强, 越易自发形成  $\beta$ -晶体等等<sup>[12]</sup>。

$\alpha$ -LiIO<sub>3</sub> 晶体的生长形态为六方双锥 {10 $\bar{1}$ 1} 与六方柱 {10 $\bar{1}$ 0} 两个单形的聚形(图 3)。晶体的生长率有显著的各向异性, 通常  $R_{+c} > R_{-c} > R_a$ , 其中  $R_{+c}$ ,  $R_{-c}$  分别代表晶体正、负极性方向生长率,  $R_a$  代表  $a$  向生长率。当温度为 70℃, 溶液的酸度为 pH=7, 晶种静止生长时, 三者的比例约为:  $R_{+c}:R_{-c}:R_a \approx 20:4:1$ 。实验说明生长

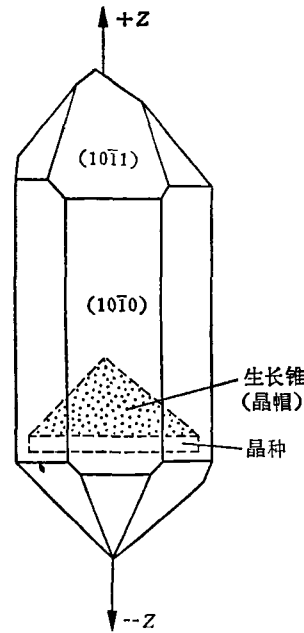


图 3  $\alpha$ -LiIO<sub>3</sub> 晶体的生长形态<sup>[13]</sup>

率之比随溶液的 pH 值、温度和杂质等条件的变化而不同。酸性愈强, 前述三个方向的生长率愈接近<sup>[13]</sup>。同时正极性端不仅具有生长率大的特点, 而且也表现为被水浸蚀快。 $c$  切片用金刚砂加水细磨后, 正极性端面显得明亮光滑, 而负极性端面灰暗粗糙, 因而很容易分辨切片的哪一端是正极性端<sup>[8]</sup>。

根据以上讨论, 并经多次实验证明, 生长优质大块  $\alpha$ -LiIO<sub>3</sub> 单晶比较理想的工艺条件是: 用高纯度的原料, 配制饱和水溶液, 在 70℃ 至 90℃ 的温度下恒温慢蒸发获得高质量的初始晶种。经挑选过的晶种置于 pH = 2.5—3.5 的饱和溶液中恒温 70℃ 蒸发, 因这时  $R_a$  较大, 能大幅度地扩大横截面积, 然后将扩大了晶种垂直于  $c$  向切割作为籽晶片, 悬挂于接近中性的饱和溶液中, 并作周期性正反向转动, 恒温 70℃ 控制蒸发, 使籽晶片之 [0001] 方向自由生长。由于在较高温度下溶液的粘度低, 晶体的楔化度小等优点, 这样能够培育出外形完整重达一公斤以上的光学质量良好的大块单晶体<sup>[13]</sup>, 为基础研究提供了优越的条件。

实验过程中发现  $\alpha$ -LiIO<sub>3</sub> 负极周缘常有孪生晶体长出(图 4)。天然界的矿物属六方晶系

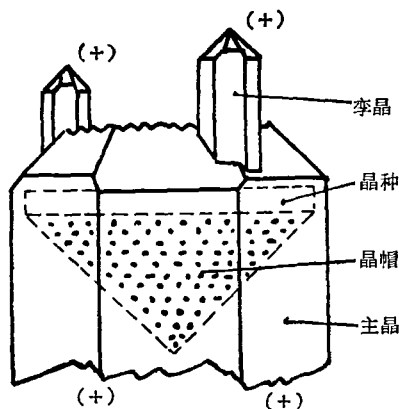


图4  $\alpha$ -LiIO<sub>3</sub> 负极端出现的李晶<sup>[8]</sup>

者,孪生现象极为罕见,所知者只有磁黄铁矿的孪生晶体一种. 因此  $\alpha$ -LiIO<sub>3</sub> 孪生现象的发现及其形成机制的探明,对于认识孪晶形成的规律是值得重视的问题.

经测定发现主晶体和孪生晶体的旋光性总相反. 根据绝对构型与旋光性的对应关系,  $\alpha$ -LiIO<sub>3</sub> 的孪生应为反构型电孪生. 根据  $\alpha$ -LiIO<sub>3</sub> 两种构型的原子位置,可以绘制出孪生结构图,如图5所示<sup>[8]</sup>.

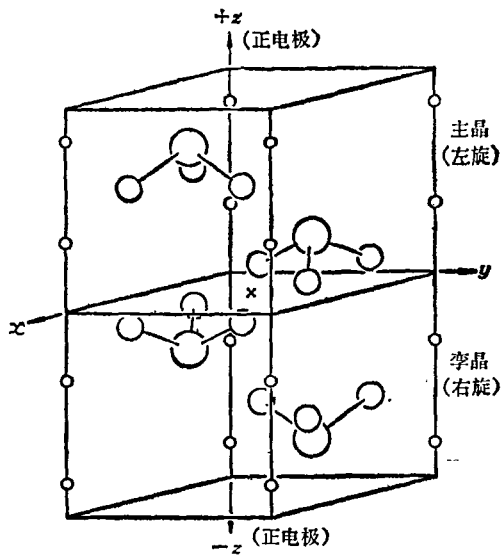


图5  $\alpha$ -LiIO<sub>3</sub> 的光、电孪生结构示意图<sup>[8]</sup>

为了探明孪生晶体的成因,将经过严格检查无孪生的籽晶片按不同方向悬挂于溶液中使其生长,得到了表1中所列的结果.

以上事实说明,孪晶是由溶液中与主晶体

表1 晶体负极性表面的生长

负极朝向	晶种片数	晶种运动方式	电孪生数目
朝上	4	转动	多
侧向	4	静止	1
朝下	5	转动	0

构型相反的微晶落在主晶体负极周缘上发展而成的<sup>[14]</sup>.

仔细分析图5中原子间的距离,在孪生边界处存在应变,这就说明了电孪生为何不能自发成核. 类似可知同构型电孪生其边界应变比反构型电孪生大得多,因而难于实现<sup>[14]</sup>.

在以生长实用大单晶为目的的实验中,只要用一玻璃片将籽晶的负极性面遮盖,即可达到避免孪生晶体出现的目的.

### 三、碘酸锂晶体相变的研究

固态的碘酸锂具有相当复杂的多形性和重建型相变的问题,其中  $\alpha$  相和  $\beta$  相在不同条件下,各自从水溶液中长出后,都能长期在室温下稳定存在. 较高温度段内和不同的升降温过程中,还出现其他的过渡相. 对碘酸锂作差热分析,结果如图6所示<sup>[15-17]</sup>.

结合在  $\gamma$  相存在的温度范围的低温限上下,对碘酸锂进行不同时间的热处理,然后作物相分析,可以得到下列结论:

1. 常压下  $\gamma$  相没有稳定存在的温度区间,它是  $\alpha \rightarrow \beta$  转变过程中的一个过渡相.  $\alpha \rightleftharpoons \gamma$  是可逆相变.  $\gamma \rightarrow \beta$  这一不可逆相变过程需要一定时间,温度愈高时间愈短. 若存在  $\beta$  相晶种也可加快  $\gamma \rightarrow \beta$  相变,即  $\beta$  相晶核有自催化作用<sup>[15-17]</sup>.

2. 不可逆相变  $\gamma \rightarrow \beta$  的转变温度是不固定的. 例如,它和试样的升温速度以及热经历有关,试样经三次熔化  $\rightleftharpoons$  室温的循环后,其相变点从 305°C 升高到 360°C<sup>[17]</sup>.

3. 充分熔化后的碘酸锂冷至 396°C 凝固为另外的新相—— $\delta$  相,  $\delta$  相在继续冷却时逐渐变为  $\alpha$  相,但在未转变为  $\alpha$  相之前,再度升温

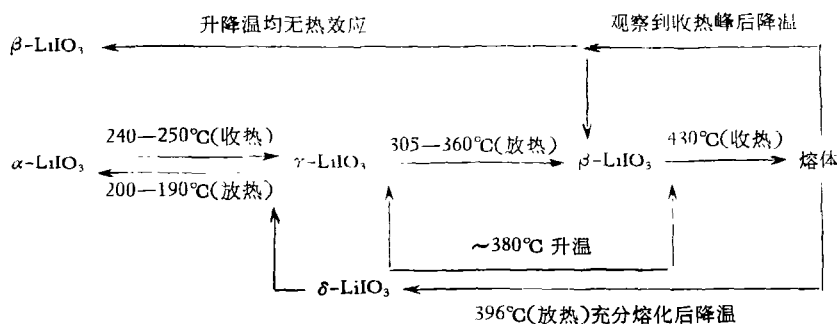


图6 碘酸锂差热分析结果

时则变为  $\beta$  相<sup>[17]</sup>。  $\delta$  相的出现可以理解为熔体中原有类  $\beta$  相的细微集团被破坏的结果。

#### 四、 $\alpha$ - $\text{LiIO}_3$ 的电性质

对  $\alpha$ - $\text{LiIO}_3$   $c$  切样品,在垂直  $c$  轴的面上蒸镀金电极<sup>1)</sup>,长时间通电后发现负电极变黑。经化学分析,证明析出了锂,锂离子导电对电导的贡献至少大于85%<sup>[18]</sup>。 $\alpha$ - $\text{LiIO}_3$  的  $c$  向电导比  $a$  向电导大五个数量级以上(参阅图7)<sup>[18]</sup>,所以可以把它看作一维导体。

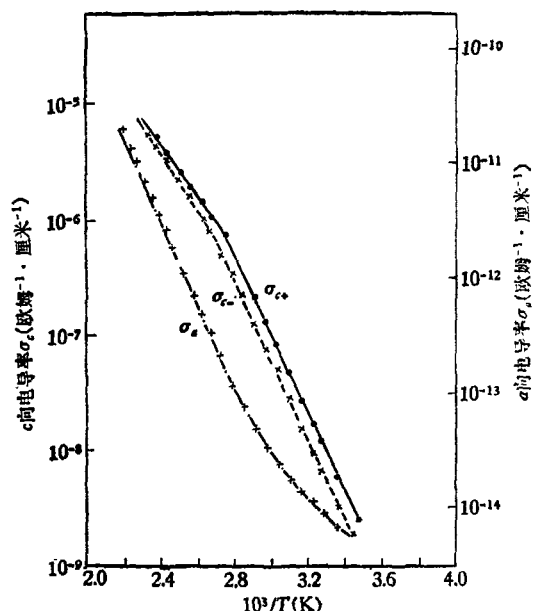


图7  $\alpha$ - $\text{LiIO}_3$  的电导率与温度的关系<sup>[18]</sup>

因为  $\alpha$ - $\text{LiIO}_3$  为电极性晶体,当在样品上垂直  $c$  轴的两面上加直流电压时要区分两种情况:当在晶体的正极性端加低电位时,称为加

异号电压(以下用下标“-”表示之);当在晶体正极性端加高电位时,称为加同号电压(以下用下标“+”表示之)。凡与外加  $c$  向静电场相关的晶体的性质,定性上和外加电压的极性(即同号电压还是异号电压)无关;定量上则显著依赖于外加电压的极性<sup>[18-20]</sup>。这是因为晶体正负极性表面很不一样,因而电荷在两表面的势能不同,两表面间产生一电动势,我们称之为晶体极性电动势。国外早就观察到未加外电压时联结晶体正负极性端就有  $10^{-11}$  安短路电流不断流过,但未说明其来源<sup>[21]</sup>。它就是晶体极性电动势引起的<sup>2)</sup>。另一方面由于表面势垒不同,外加电压的极性影响电流的大小<sup>[22]</sup>。

$\alpha$ - $\text{LiIO}_3$  的表观电导率  $\sigma$  和温度的关系与其他离子导体相同(图7)。 $c$  向电导激活能  $E_\sigma$  不因外加电压的极性而改变,但随样品不同而有差别,例如在室温,激活能在 0.57—0.66eV 范围内变化<sup>[18]</sup>。 $c$  向表观电阻率  $\rho_c$  是外加电压的函数,不满足欧姆定律(图8)。图中每一条曲线上存在一电压  $V_m$ ,该处之  $\rho_c$  极小,当  $V > V_m$ ,  $\rho_c$  即与外加电压  $V$  成线性关系,亦即电流不再随外加电压之增加而增加<sup>[18]</sup>。

在离子导体中, $\alpha$ - $\text{LiIO}_3$  是属于电导率较高者,因此其载流子和电场的空间分布应集中于电极附近。实验测得的电位分布确实如此(图

- 1) 第四节至第六节中的实验,凡样品制备有电极者均为金电极,第七节中除作 X 射线双晶衍射实验的个别样品用金电极外,其余样品用铝电极。
- 2) 晶体极性电动势应普遍存在于铁电的和非铁电的电极性晶体的正负端之间,其条件为  $P_5 \approx 0$ 。朱镛、张道范也测得了成极的  $\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x}(\text{NbO}_3)_2$  的晶体极性电动势。

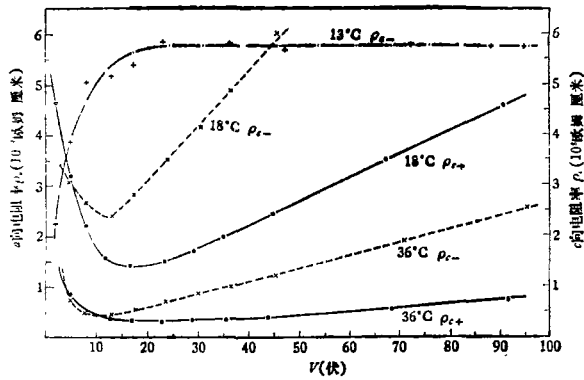


图8 不同温度下电阻率与直流电压的关系  
(根据 [18] 的数据画出)

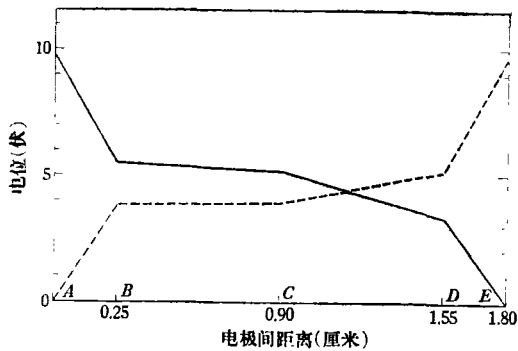


图9  $\alpha$ -LiIO<sub>3</sub> 样品中的电位分布<sup>[23]</sup>  
A, B, C, D, E 为电极位置  
A, E 分别为晶体正、负极性端

9)<sup>[24]</sup>. 空间电荷达到稳定分布有个弛豫过程, 后面我们将看到, 所有因外加直流电场而改变的各种性质, 其改变也有弛豫过程, 它们主要是空间电荷分布弛豫过程的反映<sup>[24]</sup>.

假设 (1) 载流子的输运可用 Debye-Hückel 方程描写; (2)  $\alpha$ -LiIO<sub>3</sub> 的电导率较高, 所以电极处部分堵塞 (即载流子有一定几率穿过表面沉积于电极); (3) 电场集中于电极附近, 便可以导出表观电导率的表达式, 从而能够解释图 8 所反映的  $\alpha$ -LiIO<sub>3</sub> 电导率特性<sup>[22]</sup>.

$\alpha$ -LiIO<sub>3</sub> 的低频介电常数  $\epsilon'_{33}$  由于外加直流偏压而增大, 去掉偏压后  $\epsilon'_{33}$  恢复原来值, 且  $\epsilon'_{33}$  的增大和恢复均有一弛豫过程 (图 10)<sup>[18]</sup>. 利用文献 [25] 导出的结果可对此作定性解释<sup>[22]</sup>.

随着直流偏压增大至  $V'_m$ ,  $\epsilon'_{33}$  达极大值 (图 11). 实验结果表明  $V'_m = V_m$ <sup>[18]</sup>. 理论也可以证明此结论<sup>[22]</sup>.

物理

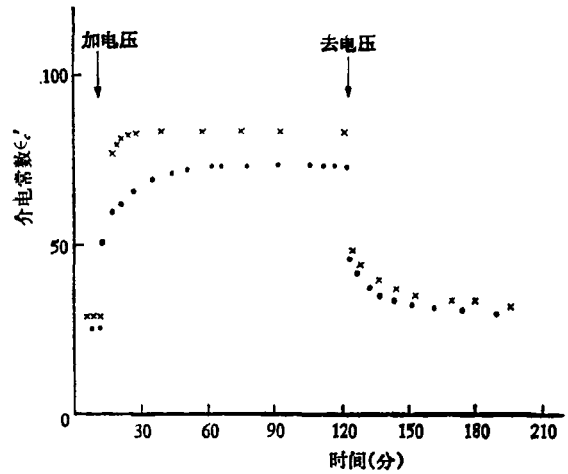


图10 加上和撤去恒定直流偏压后表观介电常数  $\epsilon'_{33}$  (即  $\epsilon'_c$ ) 的变化<sup>[18]</sup>

● 为加同号 6 伏 × 为加异号 6 伏

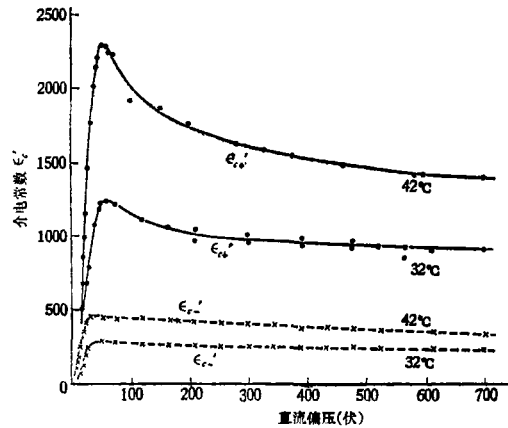


图11 不同温度下表观介电常数  $\epsilon'_{33}$  随直流偏压的变化<sup>[18]</sup>

国外的实验发现<sup>[21, 27]</sup>  $\alpha$ -LiIO<sub>3</sub> 在一定低频段内介电常数随频率减小而急剧增加, 同时介电损耗  $\epsilon''_{33}$  随  $\epsilon'_{33}$  线性增加. 文献 [26] 根据温度较低时, 上述现象出现的频段也移向更低频率这一事实, 指出以上极化特性是由离子迁移过程引起的, 并称之为离子迁移极化. 文献 [28] 对离子迁移极化问题作了进一步的讨论.

## 五、晶体缺陷的观察

对我们生长出的  $\alpha$ -LiIO<sub>3</sub> 晶体作分析, 发现其中含有大量点缺陷. 根据质谱分析<sup>1)</sup>, 晶体

1) 由黄槐成同志分析.

中含多种杂质,主要含有  $5 \times 10^{-6}$  的 K,  $10^{-6}$  的 Ca,  $3 \times 10^{-5}$  的 Cr,  $10^{-6}$  的 B,  $10^{-5}$  的 Mg,  $10^{-6}$  的 Fe,  $10^{-5}$  的 Ti,  $10^{-6}$  的 S 等等. 顺磁共振证明,在  $\alpha$ -LiIO<sub>3</sub> 中 Fe<sup>2+</sup> 取代格位 Li<sup>[29]</sup>. 根据离子半径判断,一些阳离子杂质也可能取代格位 Li 或间隙 Li. 高价杂质取代 Li<sup>+</sup> 必然伴生大量的 Li 空位.

由红外吸收光谱分析得知,晶体中还含有浓度为  $10^{-5}$  到  $10^{-4}$  的氢键.

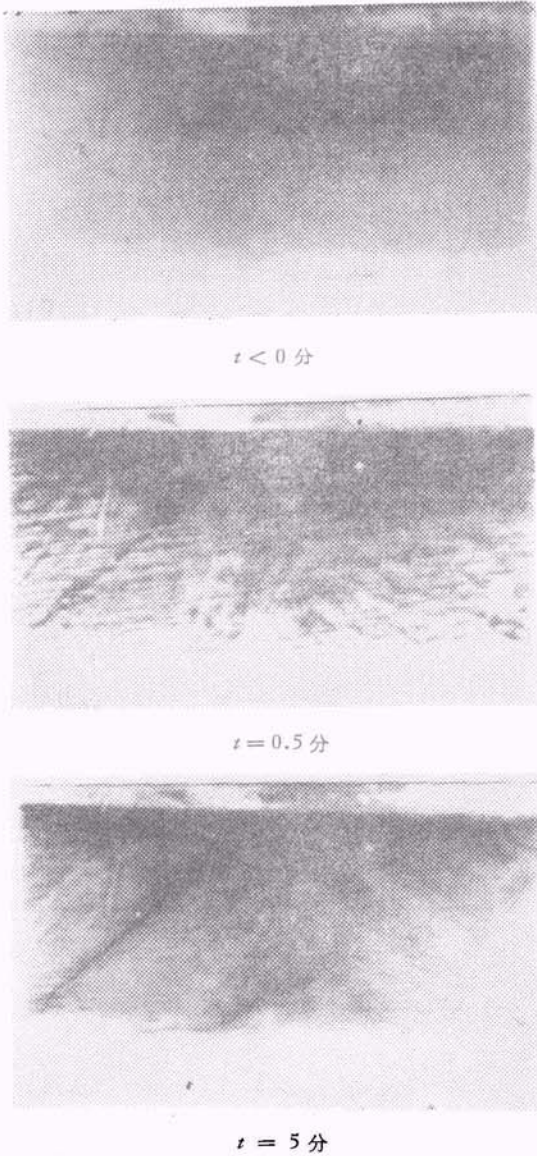
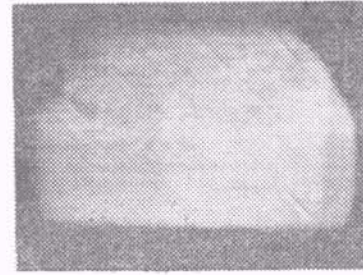
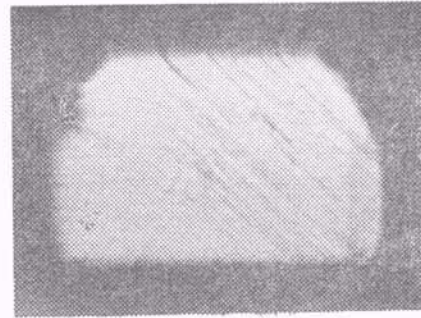


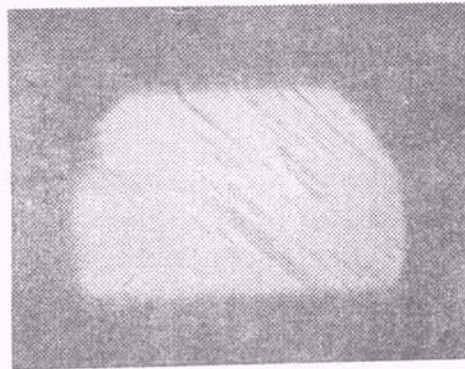
图 12 异号 1800 伏电压作用下  $\alpha$ -LiIO<sub>3</sub> 准周期缺陷的 X 射线形貌观察<sup>[30]</sup>  
(样品  $c$  向厚 15mm,  $t = 0$  时加电压. 照片加大了反差,后面的照片亦如此)



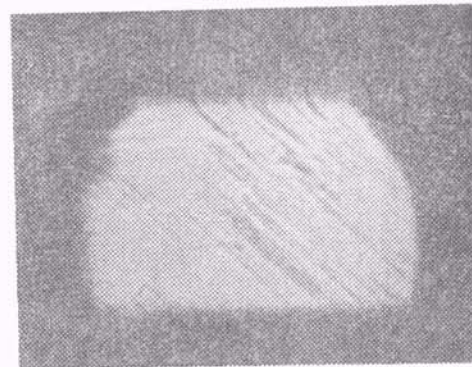
$t < 0$  秒



$t = 60$  秒



$t = 90$  秒



$t = 120$  秒

图 13 加异号电压 1550 伏(样品  $c$  向厚 1.2cm) 前后准周期缺陷的显微镜观察<sup>[31]</sup>  
 $t = 0$  时加电压,  $c$  轴方向沿长边



根据电导性质分析,  $\alpha$ -LiIO<sub>3</sub> 的载流子最可能是间隙锂离子和锂空位<sup>[22]</sup>。

除了点缺陷外, 晶体中还存在着与生长面平行的准周期分布的缺陷(生长层, 滑移面等等), 主要有两类: 一类与六角锥面(10 $\bar{1}$ 1)平行, 一类与六角柱面(10 $\bar{1}$ 0)平行。

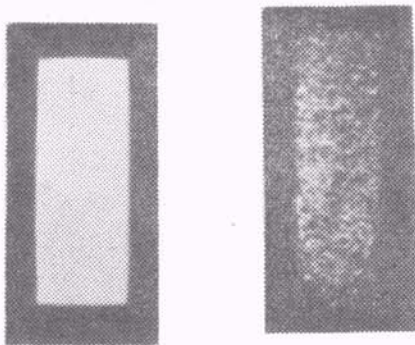
当不加电场时, 用 X 射线形貌照相方法观察不到样品中的准周期缺陷。但当加上适当的直流电压后, 准周期缺陷就逐渐明显(图12)<sup>[30]</sup>。显然, 这是由于带电点缺陷在静电场作用下迁移, 而在运动过程中于准周期缺陷处富集的结果。

将样品置显微镜下, 用偏振锥光照明, 可以观察到准周期缺陷。加静电场后, 缺陷扩展(见图13)<sup>[31]</sup>。

利用窄束 X 射线作  $\alpha$ -LiIO<sub>3</sub> 不同部位的双晶衍射, 测量不同部位的平均晶格参数有空间起伏,  $\frac{\Delta c}{c} \sim \frac{1}{5} \times 10^{-4}$ , 而  $\frac{\Delta a}{a} \sim \frac{1}{5} \times 10^{-3}$ 。它表明晶体中缺陷的分布是不均匀的<sup>[32]</sup>。加电场后, 各部位晶格参数出现梯度。

## 六、静电场作用下 $\alpha$ -LiIO<sub>3</sub> 的光衍射增强现象

使均匀的激光束透过  $\alpha$ -LiIO<sub>3</sub> 晶体两抛光的  $a$  面, 得到一均匀的透射象。但若加上  $c$  向静电场, 则透射象出现枝蔓状条纹(图14), 去掉电场条纹又消失。条纹的出现和消失有弛豫过



(a) 0 伏 (b) 异号 4 千伏  
图 14  $c$  向静电场对晶体透射象的影响<sup>[19]</sup>  
(样品  $c$  向厚 9.64mm)

程。实验证明, 这些条纹的出现不是由样品吸收光造成的, 且与入射光的偏振态无关<sup>[19]</sup>。在样品后置一透镜, 则在透镜焦平面上得到透射象的傅利叶频谱(图15)<sup>[33]</sup>。由图15可知上述现象实际上是在  $c$  向电场作用下光衍射增强的结果<sup>[31]</sup>。加  $a$  向静电场无上述效应。

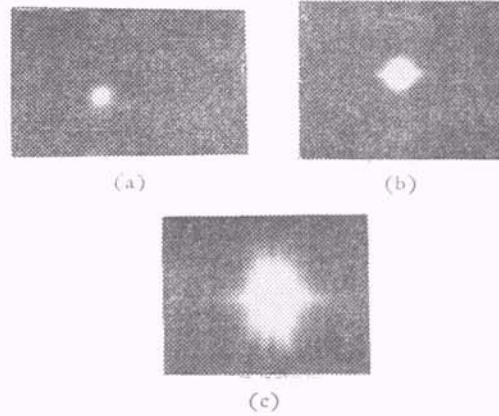


图 15 透射象的空间频谱<sup>[33]</sup>  
(a) 无晶体, (b) 有晶体不加电压  
(c) 加异号电压 3 千伏(样品同图 14)

透射象的傅利叶空间频谱是线状谱。谱线取向对外加电压的不同极性和大小以及对不同的温度和样品都是大同小异。外加电压愈高, 频率上限也愈高(即星芒更长)<sup>[33]</sup>。

利用空间滤波方法, 可对光衍射增强作定量测量。因为未加电场时光衍射较弱, 所以可以定义加电场后增强了的衍射光强对透过晶体总光强之比为衍射效率, 测得衍射效率与外加直流电压成正比, 比例系数因电压极性而不同<sup>[33]</sup>。

静电场作用下的光衍射增强现象有“低温冻结效应”, 即把样品降到低温, 再加静电场, 光衍射不再增强; 但当升温到  $-25^{\circ}\text{C}$  时, 静电场的作用逐渐显示出来; 当在室温下加静电场, 逐渐冷却至低温, 在低温下仍保持室温时已增强了的衍射光强; 在低温下去掉电场, 衍射光强仍保持比该温度未加电场时的衍射光强大得多的值, 直到较高温度下电场的影 响才完全消失(图16)。外加不同极性的电压, 其结果类似<sup>[24]</sup>。

“低温冻结”效应实际上是低温下弛豫时间

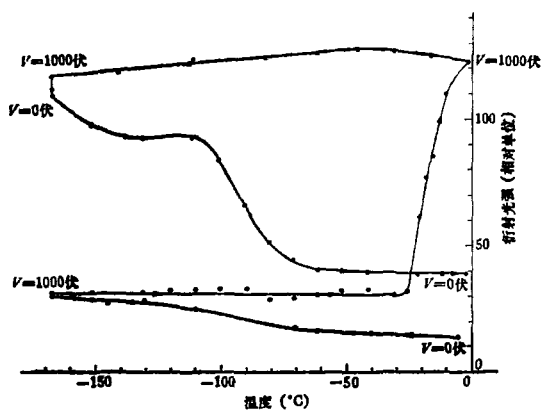


图 16 静电场作用下光衍射增强现象的“低温冻结”效应<sup>[24]</sup>。图中箭头表示温度改变的方向

过长的反映。例如，在  $-16.2^{\circ}\text{C}$  下对一样品加同号一千伏电压（样品  $c$  向厚 0.94 厘米），经 800 分钟后其衍射光强才达到稳定<sup>[24]</sup>。

切一块样品，使其只有一种取向的准周期缺陷（图 13），加电场后，其空间频谱为一条与准周期缺陷垂直的直线。根据衍射知识，光栅的频率谱线与光栅刻纹垂直。结合第五节所述的用 X 射线形貌照相和显微镜观察到的静电场引起晶体准周期缺陷的变化，可以判定：静电场引起的空间电荷（包括载流子、杂质离子、空位等等）在晶体准周期缺陷处富集，使每一种取向的准周期缺陷变成了一个空间光栅。将  $\alpha\text{-LiIO}_3$  样品看作由六个按六角锥排列的空间光栅所组成的复合光栅，算出其空间频率谱线取向，和实验基本上一致<sup>[31]</sup>。

所以静电场作用下光衍射增强现象实际上是一种准周期宏观缺陷的空间电荷缀饰。所谓低温冻结效应，就是低温下空间电荷迁移率太小，因而样品在低温下仍基本上保持冷却前样品中的空间电荷分布的结果<sup>[22,24]</sup>。

### 七、静电场对 $\alpha\text{-LiIO}_3$ 单晶的中子衍射和 X 射线双晶衍射的影响

对  $\alpha\text{-LiIO}_3$  样品加  $c$  向静电场，(002) 和 (011) 面中子衍射增强（图 17），摆动曲线加宽。在低直流电压下，摆动曲线峰值增强倍数正比于电压，比例系数因电压极性而不同，当电压较

高时，增强趋于饱和。摆动曲线的加宽也随外加电压增加而增大。且中子衍射仪测得的摆动曲线加宽较中子晶体谱仪测得者更显著。对不同样品，增强倍数有数量级的差别。入射中子波长愈长，增强效应愈强。(100) 面中子衍射不受静电场影响。静电场引起的中子衍射增强具有弛豫过程<sup>[20]</sup>。

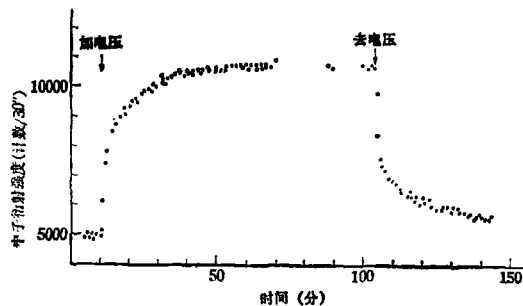


图 17 在同号 6 伏电压作用下  $\alpha\text{-LiIO}_3$  (002) 面中子衍射增强（样品  $c$  向厚 2.5 毫米）<sup>[20]</sup>

中子衍射摆动曲线的峰值位置不受静电场影响，用双晶中子衍射，在准至  $1''$  的精度内未发现峰值位置有改变<sup>[34]</sup>。

中子双晶衍射峰值在加  $c$  向静电场后仍然增强<sup>[34]</sup>。

自  $-20^{\circ}\text{C}$  至  $70^{\circ}\text{C}$ ，中子衍射增强倍数基本上不随温度改变，而在低温下，有和光衍射增强现象完全类似的“低温冻结”效应<sup>[35]</sup>。

对一块  $c$  向较长的样品，用较窄入射中子束作衍射，在不同部位都观察到中子衍射增强（图 18）<sup>[35]</sup>。

X 射线双晶衍射在加直流电场后大部分衍射峰增强，但也有少数减弱，且其峰有位移。加

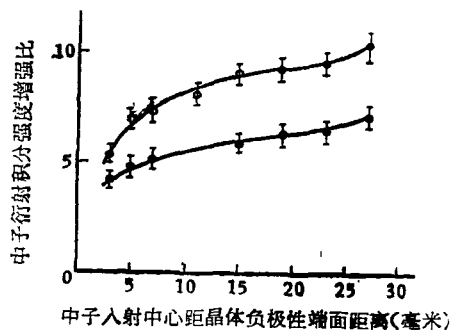


图 18 晶体不同部位的衍射增强比<sup>[35]</sup>  
(002) 面衍射， $\square$ ——同号 100 伏， $\circ$ ——异号 100 伏



$c$  向静电场后, (006) 面的衍射增强比 (004) 面的增强显著, (004) 面的衍射增强又比 (002) 面显著<sup>[32, 36]</sup>.

KDP 在室温下和 TGS 在居里温度附近分别加  $c$  向和  $b$  向静电场后, 中子衍射也有增强<sup>[37-39]</sup>. 它们是由非均匀电场造成的非均匀压电效应引起的<sup>[40]</sup>. 但这种非均匀压电效应不是  $\alpha$ -LiIO<sub>3</sub> 的中子衍射增强的主要原因. 第一, 对  $\alpha$ -LiIO<sub>3</sub> 只需要很低电压就能引起中子衍射显著增强, 而  $\alpha$ -LiIO<sub>3</sub> 的压电系数和室温下的 KDP 是同量级的; 第二, 非均匀压电效应引起中子衍射增强, 必然同时引起摇动曲线峰位置的移动; 第三, 不同样品中子衍射增强有数量级的差别<sup>[40]</sup>.

静电场作用下  $\alpha$ -LiIO<sub>3</sub> 中子衍射增强是由于空间电荷对宏观尺度缺陷的缀饰引起的. 由于空间电荷在生长层边缘或其他宏观缺陷附近富集引起了局部晶格参数畸变, 放宽了 Bragg 条件, 导致了中子衍射增强, 由于它是晶体中点缺陷的重新分布, 所以整个样品的平均晶格参数不变, 摇动曲线峰值位置不变<sup>[41]</sup>. 而对 X 射线双晶衍射只是样品中约 40 微米的表面层起作用, 因此峰值位置有移动<sup>[36]</sup>.

对完整晶体说来, 晶格参数的空间梯度只能引起双晶衍射摇动曲线峰值强度的减弱.  $\alpha$ -LiIO<sub>3</sub> 的中子和 X 射线双晶衍射峰值强度所以可能增强, 是由于  $\alpha$ -LiIO<sub>3</sub> 中原来就含有相当多的缺陷, 而且在不同样品中它们的分布是不相同的. 所以, 在未加电场时, 作实验的两块样品并不是各部位都满足消去几何线宽的要求. 当加上电场后, 一块样品晶格参数变化的结果, 使得两块样品有更多的部位满足了消去几何线宽的条件, 因而双晶衍射峰值强度增强. 当然也可能使两块样品更偏离消去几何线宽的要求, 加电场后 X 射线双晶衍射峰值强度减弱就是属于这种情况<sup>[41]</sup>.

根据中子衍射增强所要求的晶格参数改变, 估计引起这些变化的点缺陷浓度, 表明对中子衍射增强起主要作用的该是杂质离子及伴随产生的 Li 空位<sup>[41]</sup>.

物理

从以上物理过程出发, 并利用 Bragg 条件, 可以定性解释前面所述的有关中子衍射增强的各种现象<sup>[41]</sup>.

在较低的直流电压下(对  $c$  向厚 2.5 毫米的样品, 加 1.5 伏电压),  $\alpha$ -LiIO<sub>3</sub> 的中子衍射增强效应<sup>[20]</sup>和低频介电常数增强效应<sup>[18]</sup>就很显著. 且两者增强的弛豫行为也完全相同<sup>[24]</sup>. 但要观察到光衍射增强效应需要加高得多的直流电压(例如对  $c$  向厚 2 厘米的样品, 加 60 伏电压, 衍射光强刚能从噪声背景中分辨出来)<sup>[31]</sup>, 且其弛豫行为和前两者也不相同<sup>[21]</sup>. 其原因是空间电荷对少数准周期缺陷或其他宏观缺陷缀饰都能引起中子衍射增强和低频介电常数增强, 而要观察到光衍射增强, 要求大部分准周期缺陷都被空间电荷缀饰, 以形成空间光栅, 后者显然需要加较高的电压. 非准周期的宏观缺陷被空间电荷缀饰只对中子衍射和低频介电常数的增强有贡献, 而对光衍射不起作用, 只增加了些光的无规散射. 因此后者的弛豫行为和前两者不同是不难理解的<sup>[41]</sup>.

除了上述现象外, 还观察到静电场对  $\alpha$ -LiIO<sub>3</sub> 的喇曼光谱的影响<sup>[42]</sup>, 以及由外静电场引起的宏观形变受到样品加电场的经历的影响<sup>[3]</sup>等等一些复杂的现象. 这些现象大概也和  $\alpha$ -LiIO<sub>3</sub> 晶体中的带电点缺陷的迁移密切相关.

## 八、对固体物理学和晶体学某些领域的推进

综上所述, 我国科学工作者对  $\alpha$ -LiIO<sub>3</sub> 不满足于能生长出光学位品良好的大块晶体, 进行了大量的基础研究工作. 除前面已指出的各项工作所取得的成果和新的发现外, 还应指出这些工作在以下几个方面对于固体物理学和晶体学的一些领域所起的推动作用:

### 1. 加深了对电极性晶体的认识

属于十个极性点群的晶体, 其自发极化  $P_s$

1) 根据吕大炯、高建国、陈万春等同志的观测.

的大小很悬殊,但主要看其能否通过外加电场使  $P_s$  转向而分为两类:铁电晶体和热电晶体。前者观察到极化电矩随电场变动的电滞回线和铁电畴的变化,研究起来比较方便,并且研究成果和认识的深度远远超过后者。热电晶体传统上是指  $P_s$  不随外电场倒向的电极性晶体,但是铁电晶体也有热电效应,因此我们在前面引入非铁电型的电极性晶体这一名称,和铁电型电极性晶体名称合用,以代替传统上不够合理的分类。从结构上看,两类晶体之间的差别也很明显。如  $\alpha$ -LiIO<sub>3</sub>,  $P_s \rightarrow -P_s$  时要求 D 型结构变为 L 型(图 5),有关的原子位移  $\Delta z \sim \frac{1}{2}c$ , 只有结构重建才能使  $P_s$  倒向,这将不可能通过加外电场来实现(铁电体则只需有  $\Delta z \ll c$  的原子位移)。温度升高时,这类晶体并不出现顺电相,而是出现重建型相变或直至熔融。由于外电场不能对它的电矩施加多大影响,非铁电型电极性晶体的研究工作一直没有多大的发展。它们之中,如自然界存在的单晶电气石和异极石都是结构和组分相当复杂的硅酸盐<sup>[43]</sup>,除了在博物馆中陈列和观察到热电效应外,几乎没有作过多少科学研究;实验室生长的纤锌矿类(点群 6 mm)单晶 BeO<sup>[44]</sup>和 ZnO<sup>[45]</sup>,只在热电效应、绝对构型和晶体生长习性等方面进行了与电极性有关的研究。 $\alpha$ -LiIO<sub>3</sub> 单晶体是非铁电型的电极性晶体中生长得较成功的一种,为多方面的研究工作提供了合适的样品。在我们的工作中,的确观察到了晶体电极性的一系列特征,提出了晶体极性电动势的概念,解释了正负端短路时的自发电解电流,并用这一电动势以及两极性端表面位垒的差异,来说明在同号电压和异号电压的作用下晶体的介电性质、透射光的衍射增强、中子衍射增强等多种现象定性相似而定量地差别颇大的理由。这些是对电极性晶体从来不曾作出过的研究成果,在这一领域内深化了认识,并对铁电体物理研究也有一定的影响。

## 2. 推进了离子迁移极化的研究

空间电荷极化(它包含离子迁移极化)的概

念虽然早已提出<sup>[46]</sup>,但是对于  $\alpha$ -LiIO<sub>3</sub> 低频介电常数对频率和温度的异常行为的本质<sup>[3, 27, 47]</sup>国外没有给出明确的论断。我国科学工作者确认了这是离子迁移极化的特性。指出弛豫时间  $\tau$  的连续谱相当于载流子元激发寿命的谱分布,从而扬弃了  $\tau$  的某种分布来源于非单一势垒的旧说<sup>[48]</sup>。这些论断并不限于对  $\alpha$ -LiIO<sub>3</sub> 特性的解释,对离子迁移极化理论具有普遍性的意义。

## 3. 多方面地观察了在静电场作用下产生的空间电荷缀饰现象

通过在直流偏压场作用下  $\alpha$ -LiIO<sub>3</sub> 的光衍射增强、中子衍射增强和介电常数增加诸现象的深入研究,发现它们都是加偏压场后,晶体中的空间电荷在生长层边缘和其他宏观尺度缺陷周围富集的结果。按照研究晶体缺陷惯用的名词,这就是空间电荷对宏观尺度缺陷产生了缀饰作用,间接反映为光衍射增强、中子衍射增强和介电常数增加等现象。

用显微镜和 X 射线形貌法不但可直接观察到空间电荷对生长层和其它宏观尺度缺陷的缀饰,而且可以观察到缀饰过程(弛豫过程)。在晶体学中,空间电荷对宏观尺度缺陷的缀饰是一种特殊类型的缀饰。和其他缀饰方法比较起来,它有以下特点:(1)方法特别简便;(2)去掉电场后即能基本恢复缀饰前的情况;(3)通常的缀饰方法大都限于观察位错,而此方法则可用于观察另一些缺陷,例如生长层;(4)不只可用显微镜观察空间电荷对宏观尺度缺陷的缀饰,而且缀饰后可以用多种间接方法进行观察。

## 参 考 文 献

- [1] J. Liebertz, *Z. Phys. Chem.*, **67**(1969), 94.
- [2] A. Rosenzweig, B. Morosin, *Acta Cryst.*, **20**(1966), 758.
- [3] F. R. Nash, J. G. Bergman, G. D. Boyd, E. H. Turner, *J. Appl. Phys.*, **40**(1966), 5201.
- [4] G. Nath, H. Mehmanesch, M. Gsänger, *App'l Phys. Lett.*, **17**(1970) 286.
- [5] 北京钢铁研究院探伤组,《物理学报》, **25**(1976), 82.
- [6] J. L. DeBoer, et al., *Acta Cryst.*, **21**(1966), 841.
- [7] А. Эмиральев А. Г Кочаров И. И Ямзин В. А. Любимиев *Кристаллография*, **18** (1973), 1177.

- [ 8 ] 李荫远、范海福、贾寿泉,《中国科学》, 1期(1973), 96; 外文版 *Scientia Sinica*, **16** (1973), 130.
- [ 9 ] S. K. Kurtz, *Laser Handbook*, Vol. 1, 923, edited by F. T. Arechi, F. O. Schulz-Dubois (1972).
- [10] R. Liminga, S. C. Abrahams, *J. Appl. Cryst.*, **9**(1976), 42.
- [11] E. H. Turner, *J. Appl. Cryst.*, **9**(1976), 52.
- [12] 中国科学院物理研究所磷酸锂晶体研究小组,《物理学报》, **24** (1975), 91.
- [13] 中国科学院物理研究所磷酸锂晶体研究小组,《物理》, **1**(1972), 28.
- [14] 李荫远、范海福、贾寿泉,《物理》, **2**(1973), 1.
- [15] S. Matsumura, *Mat. Res. Bull.*, **6**(1971), 469.
- [16] H. Arend et al., *Mat. Res. Bull.*, **7**(1972), 869.
- [17] 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.
- [18] 朱 镛、张道范、成希敏,《物理学报》, **26** (1977), 115.
- [19] 麦振洪,《物理学报》, **24**(1975), 385.
- [20] 杨楨、程玉芬、牛世文、李荫远,物理学报, **24**(1975), 6.
- [21] E. Sailer, *Phys. Stat. Sol.*, (a) **4**(1971), K173.
- [22] 李铁城、许政一,《物理学报》, **26** (1977), 500.
- [23] 张安东、赵世富、谢安云、许政一,《 $\alpha$ -LiIO<sub>3</sub> 的电导机制和低温电性质》, 待发表.
- [24] 赵世富、顾本源、张安东、许政一,《静电场作用下  $\alpha$ -LiIO<sub>3</sub> 单晶的光衍射增强现象的弛豫行为和“低温冻结”》, 待发表.
- [25] E. Fatuzzo, S. Coppo, *J. Appl. Phys.*, **43**(1972), 1457.
- [26] 李铁城、于淦,《中国科学》, 2期(1978), 150; 外文版 *Scientia Sinica*, **20** (1977), 742.
- [27] A. W. Warner et al., *J. Acoust. Soc. Amer.*, **47**(1970), 791.
- [28] 李荫远、李铁城、许政一,《 $\alpha$ -LiIO<sub>3</sub> 离子迁移极化的进一步讨论》, 待发表.
- [29] V. O. Martirosyan, et al., *Phys. Stat. Sol.*, (b) **72** (1975), 441.
- [30] 古元新等,《X射线形貌法观察空间电荷缀饰的  $\alpha$ -LiIO<sub>3</sub> 单晶的缺陷》, 待发表.
- [31] 顾本源、许政一、赵世富、张安东,《静电场作用下空间电荷对  $\alpha$ -LiIO<sub>3</sub> 单晶中准用期层状缺陷的缀饰——光衍射增强现象》, 待发表.
- [32] 易孙圣、梁敬魁,《物理学报》, **27** (1978), 314.
- [33] 顾本源、毛镇道、成希敏、谢安云,《物理学报》, **26** (1977), 293;《物理学报》, **26** (1977) 第5期插页.
- [34] 杨楨、牛世文、程玉芬,《静电场作用下  $\alpha$ -磷酸锂单晶中子衍射增强的异常现象》, 待发表.
- [35] 中国科学院原子能研究所  $\alpha$ -磷酸锂研究小组,《物理学报》, **25**(1976), 129.
- [36] 梁敬魁、易孙圣,《物理学报》, **27** (1978), 126.
- [37] L. Sedlakova et al., *Phys. Stat. Sol.*, (a) **22** (1974), K223.
- [38] L. Sedlakova et al., *Phys. Stat. Sol.*, (a) **27** (1975), 309.
- [39] 杨楨、程玉芬、牛世文,《物理学报》, **27**(1978), 226.
- [40] 许政一,《物理学报》, **27**(1978), 700.
- [41] 许政一、李铁城、顾本源,《静电场作用下  $\alpha$ -LiIO<sub>3</sub> 中子衍射增强现象的理论解释》, 待发表.
- [42] 杨华光、李晨曦、顾本源,《静电场对  $\alpha$ -LiIO<sub>3</sub> 单晶喇曼光谱的影响》, 待发表.
- [43] G. Donnay, R. Barton Jr., *Carnegie Institute Washington Yearbook*, **65**(1965—1966), 299.
- [44] e.g. D. K. Smith et al., *J. Electrochem. Soc.*, **111**(1964), 78.
- [45] e.g. G. Heiland, H. Ibaeh. *Solid State Comm.*, **4**(1966), 353.
- [46] A. R. Von Hippel, *Dielectrics and Wave*, 1954.
- [47] W. Otaguro et al., *Phys. Rev.*, **B4**(1971), 4542.
- [48] H. Fröhlich, *Theory of Dielectrics*, (1949), §12.

## 空 间 物 理 学

陈 哲 明

认识空间和征服空间是人类由来已久的愿望。空间是一个规模宏大的天然物理实验室。它包含着数目巨大的各种分子、原子、离子,具有不同能量的质子和电子,从极低频到  $\gamma$  射线这样宽广的频谱的电磁波、各种类型的磁流波和声重波,太阳和银河宇宙线、微流星、气溶胶以及磁场、电场和重力场。在空间,存在着波的激

物理

发、波-粒相互作用、粒子沉降、光化与电离反应,大气热力动力过程等重要的物理现象。对这些复杂的物理现象的研究,构成了近代自然科学理论研究的一个重要方面;空间物理学成为近代天体物理学、高能物理学、等离子体物理学、力学、原子和分子物理学、地球物理学以及其它自然科学基础学科的交汇点,成为一门进展迅