

铌酸锂单晶的内旋转和电子态

朱梓英 李景德

(物理学系)

摘 要

将铌酸锂单晶在各种温度下出现的结构参数和物性参数异常现象同氧八面体内旋转理论进行了对比,单纯从晶格动力学角度不足以解释实验现象。用正电子湮灭寿命谱技术在20—85°C范围对晶体中的电子态探测的结果表明,存在着自由态和捕获态两种湮灭机构。捕获态的长寿命和相对成份在75°C附近出现异常,可以解释为价电子态在转变过程中的弛豫效应。

关键词 正电子, 铌酸锂, 氧八面体, 内旋转, 弛豫

一、铌酸锂单晶的结构参数和物性参数异常

LiNbO₃单晶由15K至熔点以下的温度范围内,结构参数和物性参数共出现16次异常的变化^[1]。除比熔点略低的温度上晶体发生铁电相变,其空间群发生变化外,在其他奇异点上未发现对称性有变化,而只是晶格常数出现突变^[2]。许多作者集中研究了在75°C附近晶体的性质^[3],发现超声吸收、光折射、弹性常数、X射线衍射、穆斯堡尔谱等都有异常变化;晶体电阻,介电常数和热电系数也发现异常^[1]。这些异常变化虽然都很小,但从各种测量的精度来看是完全可靠的。已经查明,物性的异常转变具有弛豫现象。由于弛豫时间随温度上升而指数减小,故早期的结构分析容易查明较高温度上格子常数的突变。在室温下,弛豫时间已长达1小时数量级,测量变得困难。作者曾在室温至液氮范围测量晶体的格子常数变化,弛豫效应使得数据的重现性很差,无法得到各个低温奇异点附近的可靠结果。

一个晶体有如此之多的奇异点是很引起兴趣的问题。固态相变的传统标著为对称性的变化,但上述许多奇异点上晶体的对称性不变。因此,这些奇异点是否能称为相变,曾经引起争议。同时,传统地把两相共存作为一级相变的标著而没有附加的修饰来说明共存的时间。若将铌酸锂从高于75°C急冷至0°C恒温保存,则弛豫效应将使转变点两侧

本文于1987年2月收到

的结构保持共存数天才能全部转变为稳定的较低温结构。能否认为这个转变属于一级相变，值得探讨。看来关于相变的理论和概念有必要作进一步的发展和补充。

二、氧八面体的内旋转模

由钙钛矿结构容易了解LiNbO₃的晶体结构^[4]。图1为立方ABO₃结构中的氧八面体，用粗线将九个氧八面体连成了一个三方晶胞，其长轴沿立方系[111]方向。用六方坐标系更容易说明铌酸锂的结构，六方系的c_H轴就是这个三方晶胞的长轴，故c_H = 2√3a。其中a为立方系格子常数。图2A为垂直于c_H轴的六方系晶胞投影。沿c_H轴看见的氧八面体的上底和下底都是与投影面平行的正三角形，六个氧位于两个正三角形的顶角上。B原子位于八面体的中心，A原子与氧共面。实线正三角形表示六方坐标为z的一层氧八面体；黑圆点表示与上三角形共面的A原子，斜划线圆点为与下三角形共面的A原子。虚线正三角形表示中心位于(z + 1/6)上的一层氧八面体。第一层八面体的上三角形和第二层八面体的下三角形共面，并且有一个公共的氧在这两种三角形的每个连结顶点上。如果保持c_H轴方向结构不变，而令相邻的两层八面体以相反方向绕各自的c_H轴作如图中箭头标明方式旋转相等的角度ω，则当ω = 30°时便得到氧八面体的紧密堆积结构。对于各种温度下铁电相的LiNbO₃，0 < ω < 30°；同时，锂和铌离子还沿c_H方向作微小位移，出现自发极化P_s。

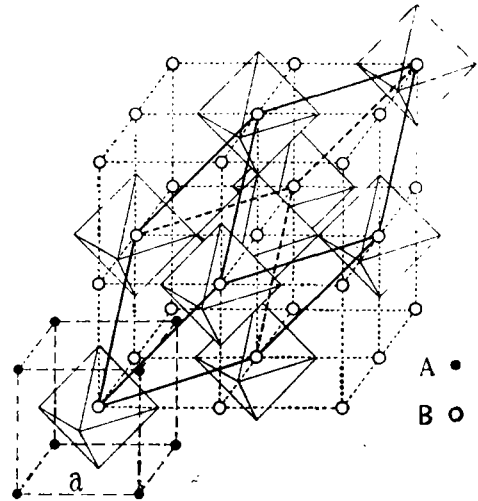


图1 ABO₃的O_h¹结构中的氧八面体
Fig.1 Oxygen octahedra in the O_h¹ structure of ABO₃

图2B是经过上述内旋转的结果，这时六方系的a_H轴长因内旋转而减小了，晶体出现横向收缩。设氧八面体内部结构参数不

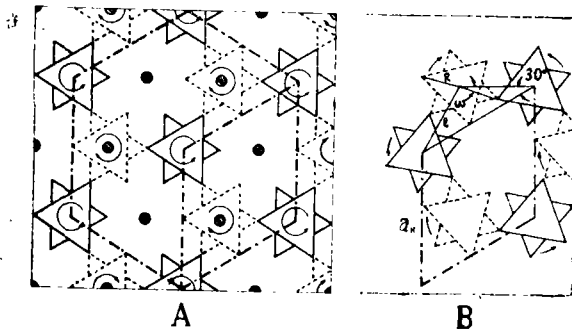


图2 氧八面体绕c_H轴的内旋转
Fig.2 Internal rotation of the oxygen octahedra about c_H axis

变, 其上、下底正三角形中心到顶角的距离记为 R , 相邻两层八面体中心的投影最小距离记为 l , 则由图 1 和 2 得到

$$l = 2R \cos \omega, \quad a_H = \sqrt{2} a \cos \omega, \quad (1)$$

和
$$c_H/a_H = \sqrt{6}/\cos \omega. \quad (2)$$

铈酸锂在室温下 $\omega = 24.50^\circ$, 高温 PE 相 $\omega = 22.43^\circ$, 在铁电相的每个转变点上 ω 约突变 0.1° [6].

作者以精确到0.2%的测量证明, 在 75°C 附近的奇异点上, 晶体的 P_s 及其对温度的一次微商都是连续的. 因此, 在转变过程中锂和铈离子没有跳变式位移, P_s 不是转变的序参量. 若按照软模理论, 可认为晶体有一个内旋转模, 氧八面体在平衡位置的内旋转振动角 $\Delta\omega$ 可作为这个模的简正坐标. 由于振动过程中相邻两层八面体的内旋转方向相反, 而 c_H 方向一个格子周期内有偶数(六)层八面体, 因此振动过程中晶体的总角动量恒等于零. 这是作为一个内旋转模的必要条件, 但是, 模的软化不能解释弛豫现象. 此外, 值得注意的是在12次室温以上的突变中, 至少有三次(1023、1223、1408K)出现 a_H 减小, 有三次(693、953、1023K)出现轴比 c_H/a_H 增大; a_H 和 c_H/a_H 随温度的变化不是单调的[2]. 从而, 也排除了从振动量子数跃迁来解释为数众多的这些奇异点的可能性.

三、正电子寿命谱研究

正电子湮灭技术对铁电体和反铁电体的相变研究是非常灵敏的[6]. 一些作者认为这是唯一的能够提供铁电晶体中关于电子结构信息的有效手段[7]. 实验表明, 湮灭过程甚至是主要取决于晶体中的价电子态[8].

本文采用美国Canberra公司生产的40系列快、慢符合正电子湮灭寿命谱仪. 以厚 $1.2\mu\text{m}$ 镍箔为衬底, 强度为 $30\mu\text{Ci}$ 的 ^{22}Na 放射源置于两片铈酸锂 z 切片样品中成馅饼式. 样品厚 1.5mm , 直径 20mm , 两面经光学抛光. 用 ^{60}Co 放射源测得其瞬发谱的半峰值处的全宽度, 推知谱仪的平均分辨率为 330ps . 在每个恒温点上记录的总累计数为 10^6 . 图3给出了 40°C 上的原始数据, 可以清楚地看出寿命谱中有两个主要成份. 图中实直线标明了短寿命 τ_1 成份的贡献, 虚直线为长寿命 τ_2 成份. 从第350道以后的点分布看, 还应该有一个寿命更长的 τ_3 成份. 因此采用国际标准的Positronfit去卷积解谱程序[9]对实验数据进行自由拟合, 得出三种成份的寿命和相对强度.

样品在不同温度下的所有实验结果表明, 寿命 τ_3 很长; 其强度 I_3 很小, 只有1.3%左右. 这是源效应之故, 不予讨论. 图4给出了两个主要成份的解谱结果, 各曲线的数字标明了相应的成份, 图中 40 至 80°C 的共八个恒温值上的测量是连续进行的, 共持续了五昼夜. 然后将样品和设备原样放置不动, 经过约一个月后再用同样方法测量 20 和 30°C 上的数据. 所有结果给出一组偏差令人满意的曲线.

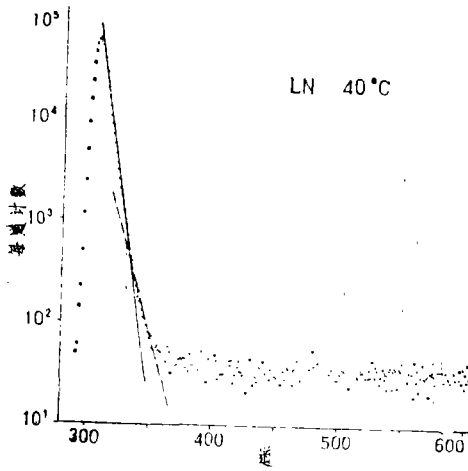


图3 LiNbO₃单晶中的正电子寿命谱
Fig.3 The life-time spectrum of positron in LiNbO₃ single crystal

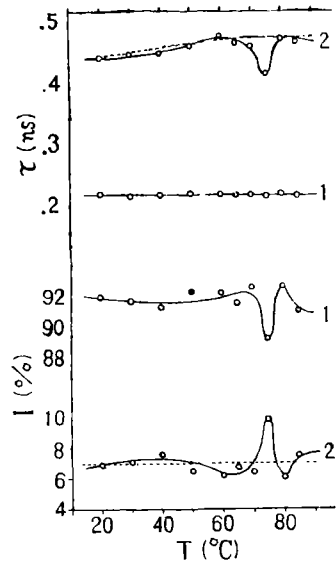


图4 LN的正电子寿命谱中的两种成份
Fig.4 Two components in the life-time spectrum of positron in LN

四、结果和讨论

图4表明,寿命 τ_1 为0.215ns,几乎与温度无关。与有关的报导^[6-8]比较, τ_1 应是正电子在晶体中处于自由态的湮灭结果, τ_2 则是正电子处于捕获态的湮灭。 τ_2 曲线在奇异点75°C附近发生了明显的异常,其强度 I_2 相应地出现峰值。如果略去这种异常,如图中虚线所示,则 τ_2 只随温度微弱地变化;而 I_2 则固定等于7.0%。这说明在转变点两侧, τ_2 成份由同一种机构提供。可以解释为晶体中的缺陷,例如正离子空位对正电子的捕获。因为近年来虽已查明在RS、KDP、TGS等类铁电晶体中可以形成稳定的正电子素,但在ABO₃型铁电体中正电子素不可能存在,故束缚态只能是缺陷捕获^[7],这与虚线给出 I_2 为恒定值也相一致。同时,虚线给出的 τ_2 值长达0.455ns左右,说明束缚态正电子所在位置上晶体电子波函数的值很小,从而支持正离子空位的束缚。

在异常点附近实验的 τ_2 和 I_2 值(图4实线)显著偏离虚线,可作如下解释。晶体的价电子态发生了变化,这种变化是局部地逐渐发展的。在转变过程中,已转变的部份和未转变的部份的边界形成了以价电子云畸变形式出现的新的缺陷。缺陷中局部电位变负的地方成为新的捕获正电子的势阱。这种势阱中价电子云密度比正离子空位上要高,故新捕获态的寿命比其他温度上的 τ_2 小,而 I_2 则变大。在转变点附近 τ_2 实线向下弯,相应地 I_2 出现峰值是转变不能像软模理论所描述的那样瞬时同步完成的结果。一旦转变完成,晶体中各部份的价电子态回复均匀,附加的新缺陷消失,寿命谱的第二种成份也回复正常。正电子方法是十分灵敏的。各种宏观手段只能在转变点附近很窄的温度范围内感知物性的异常^[1,3]。而从图4的 τ_2 曲线看到,事实上在65至80°C的广阔温度范围,已可觉察到晶体的电子结构出现变化,这与宏观测量所发现的弛豫现象相一致。

铌酸锂在75°C附近的内旋转问题是王业宁等人提出来的^[6]。我们据此描述为内旋转模，正电子技术提供的信息表明，内旋转模由一个平衡位置过渡到另一平衡位置，是晶体中价电子态变化的结果，而不是由于模的软化。自从出现软模概念以来，对固态相变的研究较多地侧重于核和离子实的运动而或多或少地忽视了电子结构的变化。正电子方法的发展无疑将会使问题的认识深化。

参 考 文 献

- [1] 黄学雄、陈芝芬、李景德、杜仲廉、沈文彬, 无机材料学报, 1(1986), 3, 217.
 [2] И. Г. Исмаиладзе, В. И. Нестеренко и Ф. А. Миришли, Кристаллография, 13(1968), 33.
 [3] 朱劲松、杨向红、瞿亚、王业宁, 光学学报, 5(1985), 1, 78.
 [4] H. Megaw, *Acta Cryst.* 24 (1968), 583; *A3*(1975), 161.
 [5] Wang Yening et al., *Ferroelectrics, Letts.*, 6(1986), 1, 1.
 [6] N. K. Dave and R. J. Leblanc, *Phys. Letts.*, *A63* (1977), 2, 115.
 [7] I. Portalsky and T. Troev, *Ferroelectrics*, 67(1986), 199.
 [8] M. Bertolaccini, A. Bisi, G. Gambarini, L. Zappa, *J. Phys. C, Solid St. Phys.* 4(1971), 734.
 [9] P. Kirkgaard and M. Eldrup, *Computer Phys. Commun.*, 7(1974), 401.

Internal Rotation and Electron States in LN Single Crystal.

Zhu Ziyang Li Jingde

Abstract

Positron annihilation technique gives unique information for electronic structure of ferroelectric crystals. Anomalous change of property and structure parameters was compared with the theory of internal rotation of oxygen octahedra in lithium niobate single crystal. The experimental results can not be explained from the viewpoint of lattice dynamics. In temperature range of 20 to 85°C, the life-time spectrum of positron in LN has two major components. The anomaly of τ_2 and I_2 shows that the state of valence electrons has a transition in the vicinity of 75°C.

Keywords Positron, Lithium niobate, Oxygen octahedra, Internal rotation, Relaxation