

# 光通过 $\text{LiKSO}_4$ 单晶产生的衍射现象

杨华光 黄玉珍

(中国科学院物理研究所)

## 提 要

观察光通过  $\text{LiKSO}_4$  单晶产生的衍射图像随温度的变化, 结合偏光显微镜的观察, 确定文献[1]观察到的衍射现象是晶体内左右旋孪生畴排列成空间光栅状结构引起的, 衍射图案在  $435^\circ\text{C}$ 、 $673^\circ\text{C}$ 、 $-71^\circ\text{C}$  和  $-84^\circ\text{C}$  发生突然变化, 这是由于在相应温度处发生结构相变。

$\text{LiKSO}_4$  晶体室温相的结构已经测定, 其空间群为  $P6_3$ , 具有旋光性<sup>[2,3]</sup>, 文献[1]曾报道了光通过  $\text{LiKSO}_4$  单晶时, 产生有规律的衍射环和带, 并认为晶体内存在弹性应变, 应变在垂直于  $O$  轴方向存在涨落, 通过弹光效应, 使晶体的介电张量有相应的涨落, 在晶体内形成了波矢垂直于  $O$  轴的体位相光栅, 它产生光的衍射现象, 本文通过观察衍射图案随温度的变化、结合偏光显微镜的观察, 发现水溶液慢蒸发生长的  $\text{LiSO}_4$  单晶体内往往有左右旋孪生畴存在, 它们平行于  $O$  轴排列, 孪生界处存在应力, 由于这种不均匀性, 引起文献[1]中观察到的光学现象。

晶体发生结构相变时, 往往伴随着折射率、双折射率的突然变化, 畴(如铁电畴、铁弹畴、孪生畴等)的产生或消失等, 必将引起光的散射、衍射等现象, 根据这些变化可以得到许多关于相变的信息<sup>[1,4]</sup>。我们观察光通过  $\text{LiKSO}_4$  单晶时产生的衍射图案随温度的变化, 发现从液氮温度至熔点之前的温度范围内, 在  $-84^\circ\text{C}$ 、 $-71^\circ\text{C}$ 、 $435^\circ\text{C}$  和  $673^\circ\text{C}$  处衍射图案发生突然变化。联系前人对  $\text{LiKSO}_4$  晶体结构相变的研究<sup>[4~13]</sup>, 我们确信,  $\text{LiKSO}_4$  晶体在这几个温度处发生结构相变。

## 一、实验装置及考虑

### 1. 样品的制备

$\text{LiKSO}_4$  单晶体从水溶液慢蒸发生长, 垂直于晶体三个主轴方向分别切取厚约 3 mm 的  $a$  切、 $b$  切和  $c$  切样品, 样品的两通光面经 X 射线衍射定向, 准到  $\pm 10'$ , 然后光学抛光。

### 2. 实验布局

用约 0.5 mW、6328 Å 的稳频氦氖激光经过起偏镜起偏后, 通过置于高温或低温恒温器中的样品, 经检偏镜检偏后照射到观察屏上, 观察或照相记录晶体产生的衍射图像及其随温度的变化, 恒温器控温精度  $\pm 0.1^\circ\text{C}$ 。

### 3. 温控考虑

晶体温度的变化按一定程序进行, 在室温之上, 用比较快的变温速率改变温度, 到离衍

射图像发生突然变化温度  $3\sim 5^\circ\text{C}$  处, 恒温半小时以上, 然后以  $0.1^\circ\text{C}/\text{min}\sim 0.005^\circ\text{C}/\text{min}$  的平均变温速率通过突变温度。在室温之下, 以  $0.5^\circ\text{C}/\text{min}$  变温速率通过突变温度。

## 二、实验结果

我们把衍射图像随温度变化的情况及在偏光显微镜下观察到的显微像综述如下:

### 1. $c$ 切样品

将  $c$  切样品置于偏光显微镜下, 在接近正交检偏时, 往往可以观察到由左右旋光部分组成的光孪生畴。图 1(a)、(b) 是  $c$  切样品在不同检偏角度(检偏镜的角度相差约  $30^\circ$ ) 下光孪生的照片( $100\times$ ), 其衬度相反, 转动载物台, 显微像的衬度不变,  $a$  切或  $b$  切的样品在接近正交检偏下观察到的(只有在近正交检偏下才观察到)显微像如文献[1]中图 3 所示, 可以看到许多平行于  $c$  向的条纹, 这是许多平行于  $c$  向柱状的光孪生畴的像, 在晶体内孪生畴形成体光栅, 其波矢均垂直于晶体的  $c$  向。

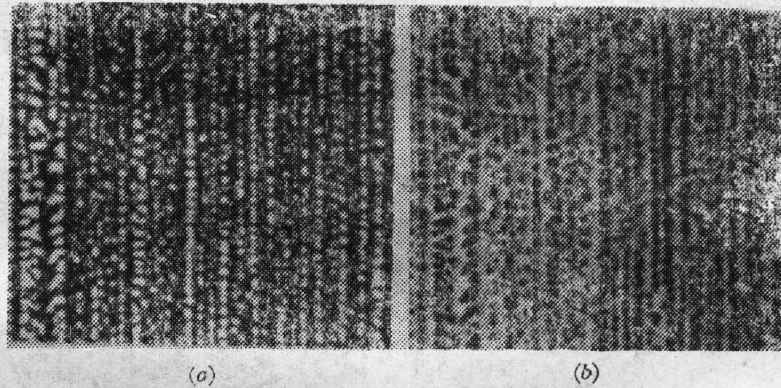


图 1



图 2

图 2(a)、(b) 是一块  $c$  切样品经  $440^\circ\text{C}$  热处理前后在室温下和正交检偏下的显微照片( $15\times$ )。

图 3(a)、(b) 是  $a$  切样品经上述热处理前后的显微照片( $100\times$ )。从照片可以看到, 经历过热处理的样品内由孪生畴形成的体光栅结构已基本消失。样品经降温到  $-95^\circ\text{C}$  后再升温至室温的热处理, 样品内体光栅结构与降温前的情况没有什么明显差别。

将  $c$  切样品置于恒温器中, 激光束接近平行于样品的  $c$  向通过样品, 在室温下, 往往可

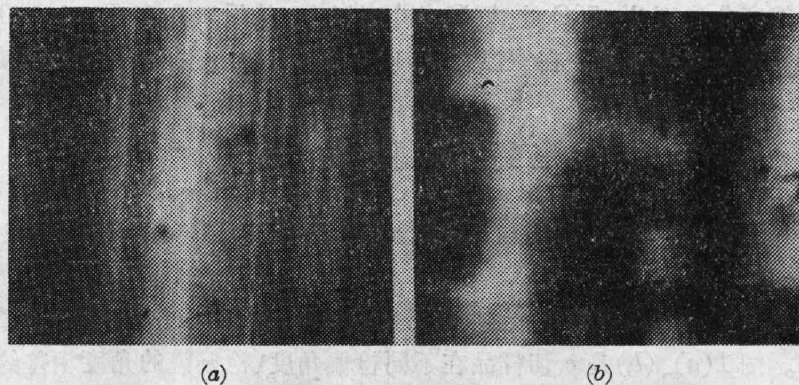


图 3

以观察到偏振面变化  $90^\circ$  的衍射环, 如文献[1]中图 1 所示, 温度逐渐上升, 直到  $435^\circ\text{C}$  之前, 衍射图像没有什么变化, 升温至  $435^\circ\text{C}$ , 衍射环消失, 与之同时, 出现平行于室温相的  $b$  向的衍射带, 它通过透射光斑后, 有些部位会出现两条平行的衍射带, 其中一条不通过透射光斑, 如图 4 所示。温度上升到约  $436^\circ\text{C}$ , 一条衍射带消失, 留下通过透射光斑的衍射带逐渐加强, 到一定程度后就不随温度上升而变化; 通过透射光斑的衍射带在  $435^\circ\text{C}$  时与透射光斑的偏振态一样, 随着温度上升(偏振态逐渐发生变化), 愈来愈接近圆偏振光, 样品温度上升到  $673^\circ\text{C}$  时, 衍射带突然消失。在  $435^\circ\text{C}$  处, 升温 and 降温过程衍射现象有明显的滞后, 滞后量与温度变化的速率有关。当以每分钟  $0.005^\circ\text{C}$  的平均速率变温时, 滞后约  $0.4^\circ\text{C}$ , 而在  $673^\circ\text{C}$  处, 滞后不明显。

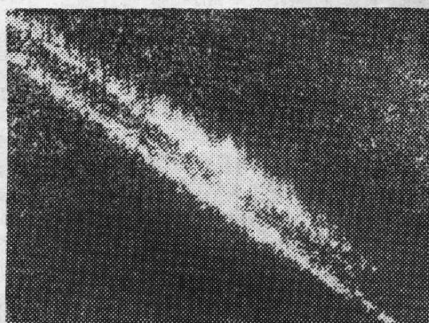


图 4

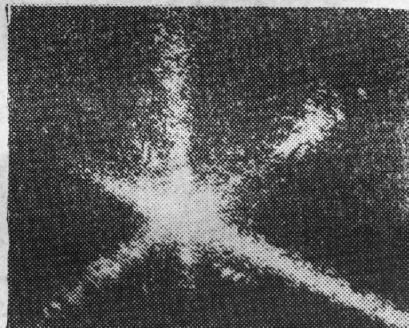


图 5

$c$  切样品由室温开始降温, 当温度降到  $-71^\circ\text{C}$  时衍射环消失, 温度降到  $-84^\circ\text{C}$  时, 突然出现沿室温相的  $b$  向的衍射带, 如图 5 所示。在正交和平行检偏下衍射光强相近。

升温时衍射带于  $-79^\circ\text{C}$  时消失, 上升到  $-31^\circ\text{C}$  时出现衍射环。衍射图像的出现和消失的温度明显地与样品有关, 特别是由低温升温时, 衍射环出现的温度可发生在  $-31^\circ\text{C}$  至  $-9^\circ\text{C}$  范围内。

## 2. $a$ 切样品

当用  $a$  切样品时, 温度上升到  $435^\circ\text{C}$  出现垂直于  $c$  向的强衍射带, 如图 6 所示, 衍射光有少许退偏, 随着温度上升, 这种强衍射带强度很快下降, 这过程大约发生在  $3^\circ\text{C}$  范围。温度上升至  $673^\circ\text{C}$  时, 出现类似于发生在  $435^\circ\text{C}$  时的过程。

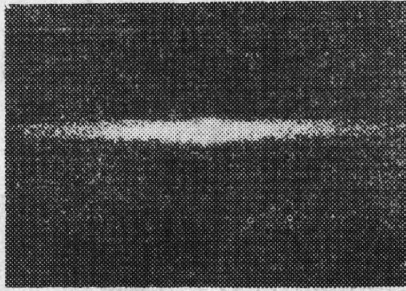


图 6

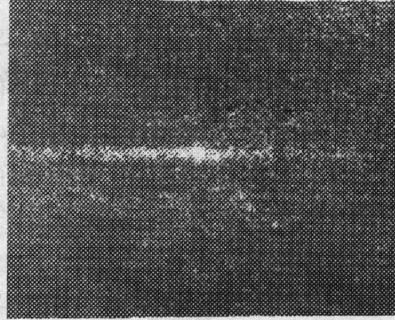


图 7

在室温下, 线偏振光通过  $a$  切样品时, 往往可以观察到一条垂直于  $c$  向, 偏振面变化  $90^\circ$  的弱衍射带, 如文献[1]中图 2 所示, 温度降到  $-71^\circ\text{C}$  时, 衍射带消失; 温度降到  $-84^\circ\text{C}$  时, 突然出现垂直室温相  $c$  向, 强的  $o \leftrightarrow e$  光衍射带, 如图 7 所示。由低温往室温方向升温时, 衍射图像发生变化的温度与  $c$  向通光时的温度一样。

### 三、小 结

综上所述, 可以得到如下结论。

(1) 我们从偏光显微镜观察到  $\text{LiKSO}_4$  晶体内往往存在平行于  $c$  向的柱状的左右旋光孪生畴结构, 由于左旋和右旋晶体内部原子排列不同, 它们结合在一起, 在接合处, 原子排列不相匹配, 产生内应力, 由于弹光效应<sup>[14]</sup>, 造成了晶体内光学折射率不均匀性, 如果采用文献[15]的空间位相光栅的理论, 可以说明  $o \leftrightarrow e$  光衍射环和带的产生, 但不能解释当光通过  $\text{LiKSO}_4$  样品时, 除了观察到主衍射环外, 还能够观察到副环, 参看文献[1]的图 1, 近来, 国内有人提出一种光散射模型能够很好地解释文献[1]报道的现象。

(2) 上面已经谈到, 在室温下, 光束通过  $c$  切样品产生  $o \leftrightarrow e$  衍射环, 当样品温度上升到  $435^\circ\text{C}$  以上, 衍射环消失, 样品冷却到室温, 就观察不到衍射环, 图 2 是经过  $435^\circ\text{C}$  以上热处理前后的样品在正交偏光显微镜下观察到显微照片, 可以看到经  $435^\circ\text{C}$  以上热处理消除孪生构成的光栅结构因而  $o \leftrightarrow e$  衍射环消失。

(3) 当样品由室温冷却到  $-71^\circ\text{C}$  以下, 衍射环消失, 再从  $-71^\circ\text{C}$  以下升温到室温, 又可观察到衍射环, 经过  $-71^\circ\text{C}$  以下热处理的样品在显微镜下仍可以观察到光孪生畴构成的空间光栅结构, 我们已经知道,  $\text{LiKSO}_4$  晶体在  $-71^\circ\text{C}$  处发生结构相变<sup>[12]</sup>, 晶体的对称性由  $C_6$  变为  $C_{3v}$ , 对称性为  $C_{3v}$  的晶体是没有旋光性的<sup>[14]</sup>, 可以认为  $-71^\circ\text{C}$  的结构变化, 将消除因光孪生产生的应力, 从而衍射环也就消失。

(4) 可以挑选出一些样品, 当光束通过样品时, 观察不到  $o \leftrightarrow e$  光衍射环或带, 这些样品在正交偏光显微镜下就观察不到孪生畴形成的空间光栅结构。

(5) 已有不少研究工作者采用了各种不同物理手段研究该晶体的性质、结构随温度而变化的情况<sup>[4~13]</sup>。已经知道, 从熔点之前至液氮温度, 在  $673^\circ\text{C}$ 、 $470^\circ\text{C}$ 、 $435^\circ\text{C}$ 、 $-71^\circ\text{C}$ 、

\* 入射光为  $o$  光时, 衍射光为  $e$  光, 入射光为  $e$  光时, 衍射光则为  $o$  光, 简称为  $o \leftrightarrow e$  光衍射。

-84°C 处  $\text{LiKSO}_4$  发生了结构相变。我们观察光通过  $\text{LiKSO}_4$  样品产生的衍射图像随温度的变化,发现在 673°C、435°C、-71°C、-84°C 时,衍射图像发生突然变化。显然,这些变化是由于结构变化引起的,因此,这种简易的方法可以提供一些关于相变的信息。

在 435°C 附近 3°C 温度范围,光通过  $a$  切样品时,出现很强的垂直于  $c$  向的衍射带。这是由于在这个结构相变点附近,出现强的静态下均匀,并引起强烈的光散射。这一现象首先在水晶的  $\alpha \rightarrow \beta$  相变时观察到<sup>[17,18]</sup>。当这种不均匀具有光栅状结构时,产生衍射现象。在 673°C 处也有这种现象。

当光通过  $c$  切样品时,在 435°C 至 673°C 之间,出现平行于室温相  $b$  向的衍射带,说明晶体内物质分布沿着这方向有准周期性的分布。在 470°C 处,没有观察到衍射图像的突然变化。这可能是由于晶体从室温相的超点阵结构变为无公度调制相并不引起上述分布的突变。

样品降温至 -84°C 时,光通过  $c$  切样品,出现三组沿室温相的  $b$  向的衍射带;光通过  $a$  切样品时,则出现垂直于  $c$  向的衍射带。说明在这一温度下,晶体内沿这两方向的折射率具有(光波长尺度的)周期性分布,文献[10]报道了在这温度下,从显微镜观察到平行于  $a$  向排列的畴结构。文献[8]报道了在这温度下晶体发生铁弹相变。因此,我们认为是铁弹畴的准周期排列产生了上述的衍射图像。

晶体经过 435°C 和 -84°C 相变会碎裂,说明在这两相变点晶体结构有比较大的变化。

本工作得到李荫远教授的指导和成希敏同志的帮助,谨致谢意。

### 参 考 文 献

- [1] 杨华光等;《物理学报》,1984, **33**, No. 5 (May), 706.
- [2] A. J. Bradley; *Phil. Mag.*, 1925, **49**, No. 294 (Jun), 1225.
- [3] 古元新;《物理学报》,1983, **32**, No. 9 (Sep), 1196.
- [4] R. Ando; *J. Phys. Soc. Japan.*, 1962, **27**, No. 6 (Jun), 937.
- [5] 解思深等;《物理学报》, 1984, **33**, No. 2 (Feb), 235.
- [6] Y. Y. Li; *Solid State Comm.*, 1984, **51**, No. 6 (Aug), 355.
- [7] T. Brezewski *et al.*; *Ferroelectrics*, 1981, **33**, No. 12 (Jun), 9.
- [8] B. Mroz *et al.*; *Ferroelectrics*, 1982, **42**, No. 1, 2, 3, 4, 71.
- [9] 孟庆安,曹琪娟;《物理学报》, 1982, **31**, No. 10 (Oct), 1405.
- [10] Ryszard Cach *et al.*; 私人通讯
- [11] F. Huluj *et al.*; *Ferroelectrics*, 1981, **36**, No. 1, 2, 3, 4 (Oct), 379.
- [12] M. L. Bansel *et al.*; *Solid State Comm.*, 1980, **47**, No. 12 (Dec), 1047.
- [13] D. P. Sharma; *Pramana*, 1979, **13**, No. 3 (Sep), 223.
- [14] J. F. Nye; *Physical Properties of Crystals*, (Oxford at the Clarendon Press. London, 1957), 241.
- [15] 顾世杰,李荫远;《物理学报》, 1983, **32**, No. 7 (Jul), 888.
- [16] P. A. Fleury, K. Lyons; *Structural Phase Transition 1*, (K. A. Muller, H. Thomas; Springer-Verlag Berlin Heidelberg New York 1981), 18.
- [17] И. А. Яковлев, Л. Ф. Михеева, Т. С. Величкина; *Кристаллография*, 1956, **1**, вып. 1, 124.
- [18] S. M. Shapiro, H. Z. Cummins; *Phys. Rev. Lett.*, 1968, **21**, No. 23 (Dec), 1578.

## Light diffraction from $\text{LiKSO}_4$ single crystals

YANG HUAGUANG AND HUANG YUZHEN

*(Institute of Physics, Academia Sinica)*

(Received 22 January 1985)

### Abstract

Light diffraction patterns from  $\text{LiKSO}_4$  single crystals and their changes with temperature were observed. These crystals were also observed under an optical microscope. It is concluded that the optical phenomena described in Reference [1] are caused by optical twins which are arranged in phase gratings with wave vectors perpendicular to  $c$  axis in  $\text{LiKSO}_4$ . Diffraction patterns show abrupt changes at  $435^\circ\text{C}$ ,  $-73^\circ\text{C}$  and  $-84^\circ\text{C}$ , caused by structural phase transitions at these temperatures