中 国 科 学
1982 年 2 月　　A 辑　　第 2 期

铌酸锶钠锂的电子衍射和晶格象研究

李方华　　滕晨明
（中国科学院物理研究所，北京）

摘　要

我们用透射电子显微镜观察了铌酸锶钠锂(Sr_4 Na Li $Nb_{10}O_{30}$)晶体的电子衍射花样和晶格象．晶体属正交钨青铜结构，并可以划出一个四方的亚晶胞．当入射电子束平行于 **c** 时，晶格象有严格的周期性，它反映了沿 (001) 晶面解理的薄晶片甚完整．而当电子束平行于 **a**（或 **b**）时，衍射斑点沿 b^*（或 a^*）方向伸长，甚至与邻近斑点联成直线．与此同时，相应晶格象沿 b^*（或 a^*）方向的周期紊乱．这说明沿(100)(或(010))晶面解理的薄晶片在[010](或[100])方向上的堆垛周期紊乱，它可能与晶体宏观裂缝和解理纹有一定联系．文中还讨论了晶体堆垛周期紊乱的可能原因．

一、引　言

随着具有各种特殊物理性能的单晶应用日益广泛，研究晶体生长过程所引进的各种晶体缺陷就成为材料科学的一个重要研究课题．而用透射电子显微镜观察晶体的晶格象是研究晶体缺陷(如堆垛层错等面缺陷)的有效方法[1]．

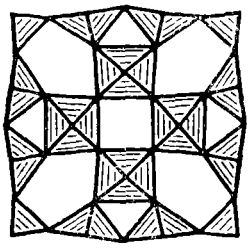


图 1 a　四方钨青铜结构沿 c 方向投影的示意图
（画线的四角形代表畸变了的铌氧八面体，空白四角形和五角形代表沿 c 方向的通道）

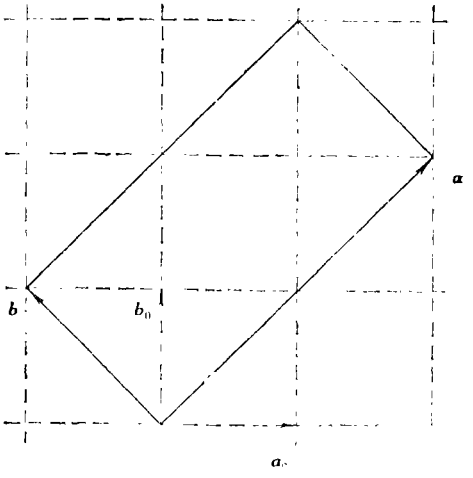


图 1 b　铌酸锶钠锂晶体结构与亚结构沿 c 方向投影之间关系示意图

铌酸锶钠锂（SNLN）的化学式为 Sr_4 Na Li $Nb_{10}O_{30}$．室温下晶体属正交钨青铜结构，并可以划出一个四方的亚晶胞．亚晶格参数为：$a_0 = 12.33$ 埃，$c_0 = 3.88$ 埃．这种四方亚晶胞相

本文 1980 年 11 月 25 日收到，1981 年 10 月 5 日收到修改稿．

当于钨青铜结构类型中最小的一种晶胞．它由一些畸变了的铌氧八面体所组成．图 1a 是四方钨青铜基质结构沿 **c** 方向投影的示意图．画线的四角形代表畸变了的铌氧八面体，氧离子位于八面体的顶点，铌离子位于八面体的中心．空白的三角形、四角形和五角形代表沿 **c** 方向的通道．在真实的晶体结构中，这些通道，特别是五角形通道，往往填充了某些阳离子．SNLN 正交结构即超结构的 $\boldsymbol{a}$ 轴和 $\boldsymbol{b}$ 轴分别与亚结构的 $\boldsymbol{a}_0$ 轴和 $\boldsymbol{b}_0$ 轴交成 45° 角，$\boldsymbol{c}$ 轴平行于 $\boldsymbol{c}_0$ 轴．晶胞参数 $a = 2\sqrt{2}\,a_0 = 34.8$ 埃，$b = \sqrt{2}\,a_0 = 17.4$ 埃，$c = 2c_0 = 7.76$ 埃[2]（图 1b）．文献[2]认为，在 SNLN 的晶体结构中、阳离子有序地占领了四角形和五角形通道，从而形成了晶体的超结构．

SNLN 单晶具有较好的电光性能[3]，但难以生长出优质单晶[4]．在生长过程中，晶体常有解理性开裂．在光学显微镜下可以观察到较多的解理纹和裂缝，它们大都平行于（100）或（010）晶面．有人认为这与晶体生长的降温过程所发生的共析反应有关[4]．为了探讨晶体的解理纹与微观结构的联系，我们用透射电子显微镜观察了提拉法生长的 SNLN 晶体的晶格象．

二、实　　验

关于透射电子显微镜观察用的 SNLN 试样制备如下：用玛瑙乳钵将透明的 SNLN 晶体研成碎片，然后置于丙酮中悬浮分散，再将悬浮液滴在载有微栅支持膜的铜网上，在红外灯下烘干．微栅上蒸发了一层金膜，用以校准电子衍射照相机长度．

薄膜试样置于 EM--400 电子显微镜中观察选区电子衍射花样和晶格象．电子的加速电压为 100 千伏．

三、结　　果

根据大量晶体碎片的电子衍射花样判断，在研磨过程中晶体沿三个主要低指数晶面（100），（010）和（001）解理的机会无明显差别．因此在电子显微镜下难以找到薄片状的晶体．电子束只能透过晶体碎片楔状边沿的薄区域而给出衍射花样．

电子衍射分析得出晶体的晶格参数和亚晶格参数与 Ohta 等的结果一致[2]．当入射电子束平行于 **c**，亦即同时垂直于 $\boldsymbol{a}$ 和 $\boldsymbol{b}$ 时，电子衍射花样上的斑点按其位置和强度可以分成两类：较强的一类衍射斑点组成了明显的正方形网格，是亚结构的贡献；另一类较弱的斑点分布在正方形格子的中心，是超结构的贡献（图 2）．SNLN 晶体正交超结构的倒易晶胞与四方亚结构的倒易晶胞之间沿 $\boldsymbol{c}^*$ 方向投影的关系如图 2b 所示．当入射电子束只垂直于 $\boldsymbol{a}$ 或 $\boldsymbol{b}$ 时，亚结构和超结构的衍射斑点不仅在强度上明显可分，而且形状也显著不同．例如 $0k0$ 衍射中，$k = 2n$ 的强衍射基本上是个圆点，它们是亚结构的贡献，而 $k = 2n + 1$ 时的弱衍射却是个长点，它们是超结构的贡献（图 3）．此外，衍射斑点一般都沿 $[h00]$ 或 $[0k0]$ 方向伸长，甚至与邻近斑点连成直线．但从未见衍射斑点沿 $[00l]$ 方向伸长．

图 4 是入射电子束几乎平行于 **c** 时拍摄的二维晶格象，它对应于电子衍射花样图 2a．明显的正方形格子反映出四方亚晶胞沿 $\boldsymbol{c}_0$ 方向的投影．图中所画的矩形代表正交超结构的晶胞沿 **c** 方向的投影．由于超结构 $(hk0)$ 衍射中 $h = 2n + 1$ 的衍射为消光条件所禁阻，故晶格象中没能显示出 $\boldsymbol{a}$ 方向的晶格周期．晶格象严格的周期性反映了沿（001）晶面解理的薄晶片的完整性．

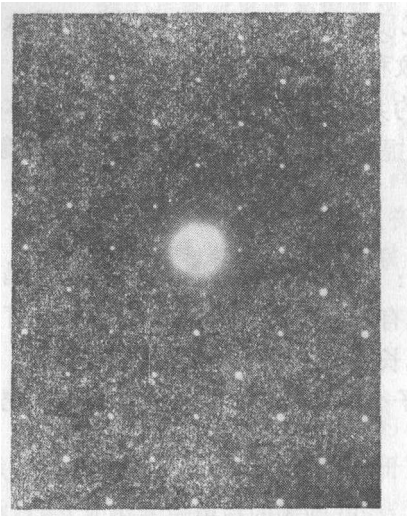


图 2a [001]晶带电子衍射花样

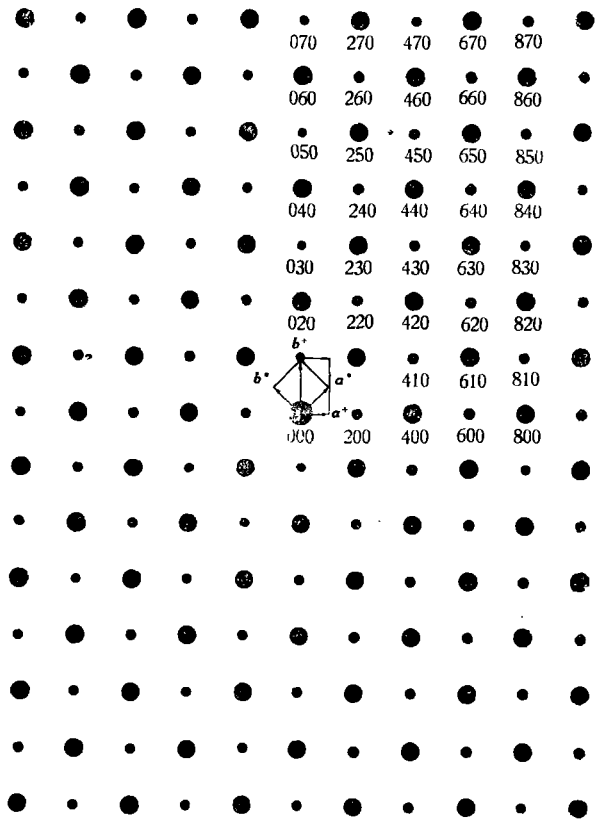


图 2b [001]晶带电子衍射花样的指标化以及超结构倒易晶胞与亚结构倒易晶胞沿 c 方向投影示意图

但是，沿平行于 $\boldsymbol{c}$ 方向的晶面解理的晶体有严重的面缺陷. 图 5 是入射电子束平行于 $\boldsymbol{a}$ 时拍摄的一维晶格象，它对应于电子衍射花样图 3a. 参与成象的电子束为 $(0k0)$, $k \leqslant 2$. 图中的晶格条纹垂直于 $\boldsymbol{b}$，是入射电子束与 ± 002 衍射束相干涉的结果. 条纹间距为 8.7 埃，等于晶体的晶面间距 d_{020}. 图中有些区域(如区域 A)的黑条纹强弱相间，于是晶格象的周期等于条纹间距的两倍，即 17.4 埃. 这反映了超结构沿 $\boldsymbol{b}$ 方向的周期，它等于亚结构以 $\boldsymbol{a}_0$ 和 $\boldsymbol{b}_0$ 组成的正方形对角线之长. 在另一些区域(如区域 B)黑条纹无强弱之分，晶格象的周期减半，即为 8.7 埃，它等于亚结构 (110) 晶面的面间距. 因此这反映了亚结构的周期，亦意味着超结构的周期性被破坏. 还有些区域(如区域 c)晶格象的周期等于亚结构晶格周期的三倍或四倍，后者又等于超结构沿 $\boldsymbol{a}$ 方向的周期. 晶格象上沿 $\boldsymbol{b}$ 方向周期的紊乱与相应电子衍射花样 (图 3a) 上 $0k0$ 衍射中 $k = 2n + 1$ 的弱衍射明显伸长是一致的. 但显然晶格象所给出的结构信息比衍射花样直观、确切.

四、讨 论

1. SNLN 晶体宏观上有许多平行于 (100) 和 (010) 晶面的裂缝和解理纹，微观上有沿 [100] 和 [010] 方向的堆垛周期紊乱. 当晶体沿 (100) 晶面解理时，观察到 [010] 方向上堆垛周期紊乱；而当晶体沿 (010) 晶面解理时，观察到 [100] 方向上堆垛周期紊乱. 同时，无论



图 3 a [100] 晶带电子衍射花样

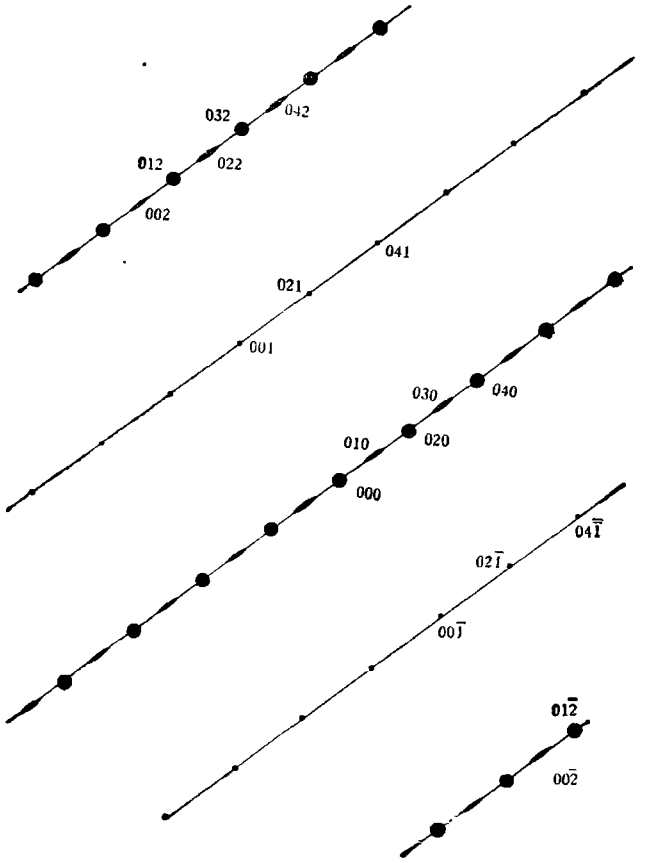


图 3 b [100]晶带电子衍射花样的指标化

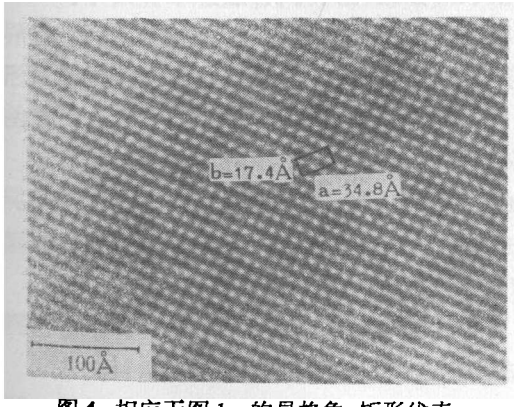


图 4 相应于图 1 a 的晶格象，矩形代表正交晶胞的投影

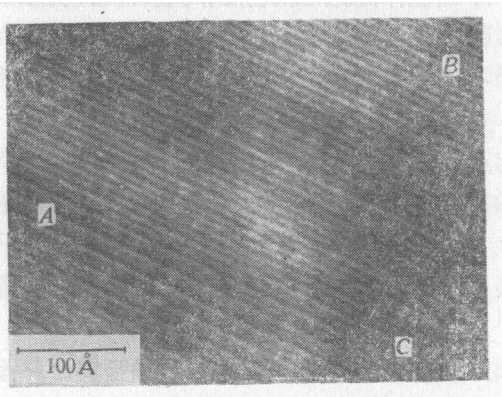


图 5 相应于图 2a 的晶格象，区域 *A* 反映了超结构的晶格周期，区域 *B* 反映了亚结构的周期

晶体沿 (100) 抑或 (010) 晶面解理，它们沿 [001] 方向都有严格的周期性．由此看来，晶体的宏观裂缝和解理纹与微观周期紊乱之间可能存在某些联系．

2. 在由 $0k0$ 系统衍射形成的晶格象上(图 5)，既显示出四方亚结构沿 [110] 方向的周期，也显示出正交超结构沿 ***a*** 以及沿 ***b*** 方向的周期，甚至还能看到等于四方亚结构 ***a*** 周期三倍的

周期. 因此,晶体沿 [100] 和 [010] 方向堆垛周期紊乱可能是因为四方结构与正交结构共存,也可能是因为正交结构的 a 轴与 b 轴混生. 这两种情形都会使晶体中存在许多微小的晶畴. 这些晶畴可能结构不同,例如呈四方结构或正交结构;也可能同属一类结构,但互为反相畴或孪晶畴. 按图 5,形成反相畴时,畴之间的平移矢量为 $\frac{1}{2}b$; 形成孪晶畴时,一个晶畴的 a 轴(或 b 轴)与另一个晶畴的 b 轴(或 a 轴)相平行,从而形成了 90° 的旋转孪晶畴.

3. 有人认为,在 SNLN 晶体结构中,Nb 离子位于氧离子组成的八面体中心,Sr 离子除填满了全部五边形通道外,尚有序地充填部分四边形通道,从而形成了晶体的超结构[2]. 但是,上述晶格象观察结果得出,SNLN 晶体中有许多微晶畴,这有可能是 Sr 离子位置的有序并不能连贯于整个晶体所引起的,也可能是共析反应使晶体的组分发生变化而引起的. 无论如何,微畴的存在使 SNLN 晶体的超结构很不理想. 可以预料,用高分辨电子显微镜研究 SNLN 晶体的结构象将会给晶体的超结构提供更为确切的资料.

4. 当晶体沿 (100) 或 (010) 晶面解理时,电子衍射斑点总沿垂直于 c^* 的方向伸长,而当晶体沿 (001) 晶面解理时,从未见衍射斑点伸长. 这联系到上述晶格象观察结果说明,当晶体沿 [100] 或 [010] 方向堆垛周期紊乱时,它首先沿 (100) 或 (010) 晶面解理,否则晶体才沿 (001) 晶面解理.

已故陆学善先生生前对本工作热情关怀,并提出宝贵建议,作者深表感谢. 中国科学院物理研究所铌酸盐研究组提供了 SNLN 晶体,中国科学器材公司电镜服务组给予大力支持和帮助,在此一并致谢.

参 考 文 献

[1] 李方华,物理, **8**(1979), 236—42.
[2] Ohta, T., Watanabe, A., Tamada, M., *Jap. J. Appl. Phyo.*, **9** (1970), 721—2.
[3] 朱镛、张道范,物理学报, **28**(1979), 234—239.
[4] 中国科学院物理研究所晶体学室铌酸盐研究组,物理学报, **28** (1979), 229—33.