

四方相 BaTiO_3 结构的中子衍射

蒋毅坚

(北京工业大学应用物理系)

李建中

(中国原子能科学研究院)

曾令之

(北京工业大学应用物理系)

1987年5月25日收到

提 要

在 13.6°C 用中子四圆衍射仪收集了 BaTiO_3 单晶的衍射数据 55 个. 利用最小二乘法对四方相 BaTiO_3 ($p4mm$) 的结构作了进一步的研究, R 因子达到 1.86%. 结果表明, b 位附近的 O 原子是无序的.

一、引 言

BaTiO_3 是一种典型的铁电体, 具有钙钛矿型结构. 在 130°C 附近, 由处于立方晶系的顺电相转变为铁电相. 在 130°C 至 5°C , 5°C 至 -80°C 和 -80°C 以下三个温度区间内, BaTiO_3 依次属于四方、正交和三方晶系, 均为铁电相. 其相变机制究竟是位移型还是有序-无序型的, 各种实验结果众说不一. 1980 年, Luspín 等人对 BaTiO_3 在宽温区进行的红外反射谱测量, 证实了相变的位移型^[1]. 翌年, Ehse 等人研究了顺电相热振动振幅的温度依赖关系, 得出了 130°C 附近的相变是有序-无序型的结论^[2]. 最近的顺电相结构的精确测定表明, Ti 原子的平均位置为 $\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$, 沿 $\langle 111 \rangle$ 方向约 $0.1 \text{ \AA}$ 处有 8 个等价的平衡位置, 且占有几率相同; 而 (001) 面内的 O 原子在圆环内均匀分布^[3]. 这一结果与 Comes 等人^[4] 由 X 射线漫散射的强度分布提出的有序-无序的相变模型是一致的.

我们在室温下对四方相 BaTiO_3 进行的 X 射线结构分析表明 Ti 原子的位置和文献 [3] 的一致. 但 $\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0$ 附近 O 原子的位置难以确定, 这是因为 O 的散射因子比 Ba 的散射因子低一个数量级, O 的结构信息不易反映出来. 为克服这一困难, 进行了中子衍射实验.

二、实 验

BaTiO_3 单晶由 Remeika 法生长. 样品呈薄片状, 长、宽约为 5 mm, 厚度为 0.16 mm. 为减小消光影响, 样品曾在液氮中淬炼.

根据 Harada 等人的实验结果^[5], BaTiO_3 在室温附近为四方晶系, 空间群是 $P4mm$. 由差热分析法测出, 相变点温度为 122°C .

实验在中国原子能科学研究院 101 反应堆 5 号孔道上的中子四圆衍射仪上进行. 中子波长为 $1.695 \text{ \AA}$. 采用 ω 扫描, 扫描范围为 $0 < \sin \theta / \lambda < 0.51 (\text{\AA}^{-1})$. 温度变化范围为 $13.6 \pm 0.3^\circ\text{C}$.

实验先用取心的方法精确测定 11 个衍射峰的峰位, 由此求得精化的 UB 矩阵及晶

胞参数, $a = 4.005 \text{ \AA}$, $b = 4.008 \text{ \AA}$, $c = 4.017 \text{ \AA}$, $\alpha = 90^\circ$, $\beta = 90^\circ$, $\gamma = 90^\circ$, 然后将此结果输入控制程序, 收集了衍射峰 55 个, 其中独立衍射峰 46 个。

三、数据处理与结果

采用 OR XFLS 程序进行准对角矩阵最小二乘法精化。

将 Harada 等人的计算结果^[5]作为初始参数输入, 并引用该文中经过修正的 Ba, Ti, O 的中子散射长度, 其中 $b(\text{Ba}) = 0.522 \times 10^{-12} \text{ cm}$, $b(\text{Ti}) = -0.359 \times 10^{-12} \text{ cm}$, $b(\text{O}) = 0.580 \times 10^{-12} \text{ cm}$ 。

首先, 采用各向同性消光修正, 用最小二乘法调节各原子的 z 坐标和温度因子, R 因子达到 16.9%, 然后采用第一类各向异性消光修正, R 因子降低到 1.96%。

在此基础上, 修正 O 原子 O(1) 的 x, y 坐标。结果发现: O(1) 从 (0.500, 0.500, -0.031) 沿 $\langle 110 \rangle$ 和 $\langle 100 \rangle$ 方向移动 $0.12 \text{ \AA}$ 时, R 因子最小, 分别为 1.86% 和 1.87%, 如图 1 所示, 且各具有四个等价的平衡位置。进一步研究表明: O(1) 从 (0.500, 0.500, -0.031) 沿 $\langle 120 \rangle$ 和 $\langle 130 \rangle$ 移动 $0.12 \text{ \AA}$ 时, R 因子取极小值 1.87%。若将 O(1) 劈裂为二, 当其同时沿 $\langle 110 \rangle$ 和 $\langle 100 \rangle$ 方向移动 $0.12 \text{ \AA}$ 时, R 因子也取极小值 1.87%。由此可以认为: O(1) 在 $Z = 0$ 层内呈无序状态, 均匀分布于半径为 $0.12 \text{ \AA}$ 的圆环上。

上述方法也用于 Ba, Ti 和 (100) 面内的 O 原子 O(2), 没有发现无序现象。

最后将以上结果作为初始参数输入程序, 进行准对角矩阵最小二乘法计算, 结果如表 1 所示。

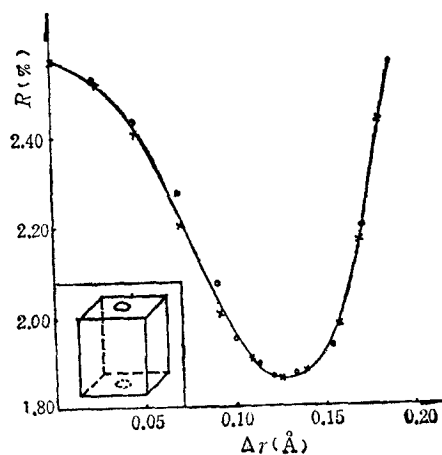


图 1 R 因子与 O(1) 位置关系曲线
× 为 $\langle 110 \rangle$; ○ 为 $\langle 100 \rangle$

表 1 四方相 BaTiO₃ 的结构参数

原 子	x	y	z	$B(\text{\AA}^2)$
Ba	0.000	0.000	0.000	4.5(1)
Ti	0.500	0.500	0.515(5)	5.2(3)
O(1)	0.521(6)	0.521(6)	-0.031(3)	4.1(3)
O(2)	0.000	0.500	0.481(3)	4.4(1)

注: 括号内为标准偏差。

四、讨 论

铁电相 O(1) 的位置十分有趣。一方面, 从晶胞体心沿 z 轴下移 $0.12 \text{ \AA}$, 这与文献[5]的结果相近; 另一方面, 在 xy 平面内的圆环上均匀分布, 证实了伊东、曾令之等人^[2]的预

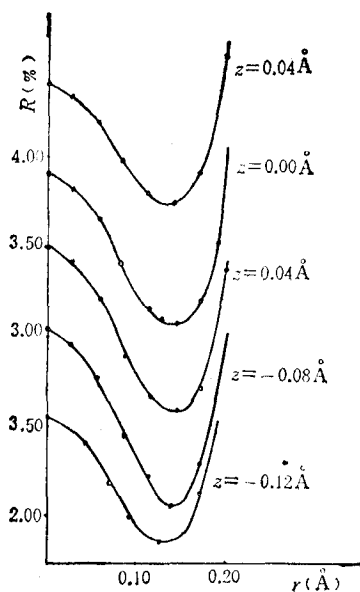


图2 O(1)在不同 z 坐标下的 $R(x, y)$ 曲线

言. 可以认为: O(1) 在 z 方向是位移的, 在 xy 平面内是无序的. 其势函数可以写为

$$V(x, y, z) = a(z - z_0)^2 + b(x^2 + y^2 - r_0^2)^2 + c. \quad (1)$$

实验得到的是差异因子 R 与位置参数的关系曲线,

$$R(x, y, z) = \frac{\sum_{hkl} ||F_{\text{obs}}| - |F_{\text{cal}}||^2}{\sum_{hkl} |F_{\text{obs}}|^2}. \quad (2)$$

间接反映了 $V(x, y, z)$ 的变化趋势. 图2分别绘出了 $z = 0.01, 0.00, -0.01, -0.02, -0.03$ Å的 xy 平面上的 R 因子与O(1)位置的关系曲线. 可以看出, R 因子的变化规律与(1)式十分相近.

在微观上, O(1)的位移与 z 轴有一夹角, 在 xy 平面上无序地分布. 其平均效果表现为在 z 方向出现自发极化, 而在 xy 平面上无自发极化.

参 考 文 献

- [1] Y. Luspín, J. L. Servoin and F. Gervais, *Ferroelectrics*, 25(1980), 527.
- [2] K. H. Ehses, H. Bock, K. Fisher, *Ferroelectrics*, 37(1981), 507.
- [3] K. Itoh, L. Z. Zeng, (曾令之) E. Nakamura and N. Mishima, *Ferroelectrics*, 63(1985), 29.
- [4] R. Comes, M. Lambert and A. Guinier, *Solid State Commun.* 6(1968), 715.
- [5] J. Harada, T. Pedersen and Z. Barnea, *Acta Cryst.*, A26(1970), 336.

NEUTRON DIFFRACTION STUDY OF TETRAGONAL BARIUM TITANATE

JIANG YI-JIAN

(Department of Applied Physics, Beijing Polytechnic University)

LI JING-ZHONG

(Institute of Atomic Energy P. O. Box 275, Beijing)

ZENG LING-ZHI

(Department of Applied Physics, Beijing Polytechnic University)

ABSTRACT

The crystal structure of tetragonal barium titanate (space group $P4mm$) was determined at 13.6°C, using the data collected by neutron four-circle diffractometer, $R(F) = 0.0186$. The O atoms near b sites distribute disorderly.