

单畴化不完善的铁电晶体的衍射强度

钟维烈

山东大学物理系

1988年10月24日收到

单畴化不完善对铁电晶体的衍射强度有重要影响,在晶体结构分析中必须予以考虑.对于磷酸氢铅,本文导出了用来修正这种影响的关系式.在该晶体的结构分析中引入这种修正以后,得到了较好的拟合.

一、引言

铁电晶体的特征之一是具有电畴.在未经特殊处理的条件下,铁电晶体一般处于多畴状态.为了测定铁电晶体的结构,必须采用高质量的单畴样品^[1].实现单畴化的方法通常是在适当的温度下对晶体施加强直流电场.因为在任何实际晶体中不可避免地存在着缺陷,它们对单畴化起阻碍作用,所以实际上很难保证获得单畴样品.此外,单畴化处理时样品上要配置电极,样品尺寸较大,进行结构测定时则要去掉电极,并加工成较小的尺寸和合适的形状.加工过程有退极化的作用,可能使本来已单畴化的样品也出现多畴.所以实际上在晶体结构分析中,人们使用的往往是单畴化不完善的样品.

多畴晶体的衍射是各个电畴贡献的总和.这使得每个衍射点包含着多于一组晶面的信息.由此得出的原子位置是在“平均晶胞”中原子位置的叠加.叠加的结果使原子位置难以确定,而且无法区分原子的多峰分布与原子的热振动.

能否用简单的式子表达电畴结构与衍射强度的关系,怎样对实测的衍射强度加以修正以消除非单畴化的影响,显然是很有实际意义的问题.

因为经过适当的校正以后,衍射强度可还原成结构振幅的平方,所以我们可以只考虑结构振幅的平方.在多轴铁电体中,各电畴的取向多于两个,结构振幅的平方与电畴结构的关系不能用简单的式子来表示.在单轴铁电体中,只有两种取向相反的电畴(取向态).因任何两种取向态从晶体结构上来说或者是相同的,或者互为对映体^[2].因此,根据一种取向态计算的结构振幅平方 $|F(hkl)|^2$ 将等于另一取向态的结构振幅平方 $|F(h'k'l')|^2$,这里衍射指标 $h'k'l'$ 中三个数的绝对值分别与 hkl 中三个数的相等,但至少有一个符号相反.根据这种关系,我们可以写出两种电畴的体积比与结构振幅平方的关系,从而修正单畴化不完善造成的影响.下面通过磷酸氢铅晶体的结构测定说明这个问题.

二、磷酸氢铅晶体衍射数据的处理

磷酸氢铅 (PbHPO_4) 是居里点为 310 K 的铁电体,在居里点上下其空间群分别为

$P2/c$ 和 Pc ^[3]. 图 1 示出该晶体的一个晶胞. 图 2 为晶胞在 ac 平面的投影. 两个 PO_4

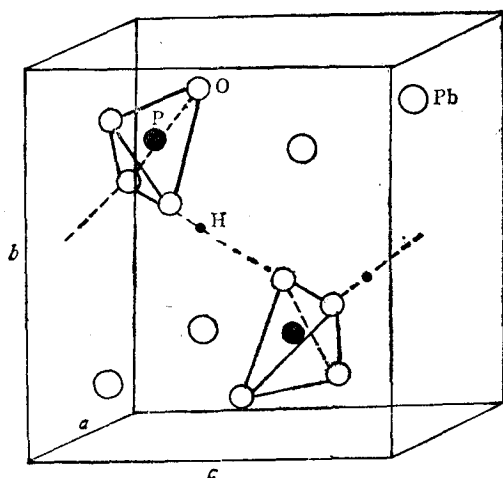


图 1 $PbHPO_4$ 的一个晶胞

四面体的相邻两个氧原子通过氢键相联结. 自发极化在滑移面 c 内. 与存在氢键的两个氧原子之间的连线成 $(14 \pm 2)^\circ$ 的角度^[3]. 这种晶体的铁电性被认为是起源于氢键中氢的有序化. 中子衍射表明, 氢的有序化程度随温度的变化与自发极化随温度的变化相符合^[4,5]. 在顺电相, 氢在其两个可能位置 H_1 和 H_2 的几率相等; 在铁电相, 氢在其中一个位置的几率大于在另一个的几率. 氢位于 H_1 , 则 $P-O_1 > P-O_3$, 氢位于 H_2 , 则 $P-O_3 > P-O_1$. 这两种情况相应于自发极化反向的两种取向态 (180° 畴), 如图 2(a) 和 (b) 所示. 考虑各原子相对于

顺电态的位移可知, 这两种取向态互为对映体. 一种取向态的结构振幅平方 $|F(hkl)|^2$ 将等于另一取向态的结构振幅平方 $|F(\bar{h}\bar{k}\bar{l})|^2$. 对于一个单畴化不完善的晶体, 测得的结构振幅平方包括 (a) 和 (b) 两种取向态的贡献. 假设取向态 (a) 占的体积百分比为 α , (b) 的百分比为 $\beta = 1 - \alpha$, 则有

$$|F'(hkl)|^2 = \alpha |F(hkl)|^2 + \beta |F(\bar{h}\bar{k}\bar{l})|^2. \quad (1)$$

其中 $|F'|^2$ 为测得的单畴化不完善的晶体的结构振幅平方, $|F|^2$ 为单畴状态下晶体的结构振幅平方.

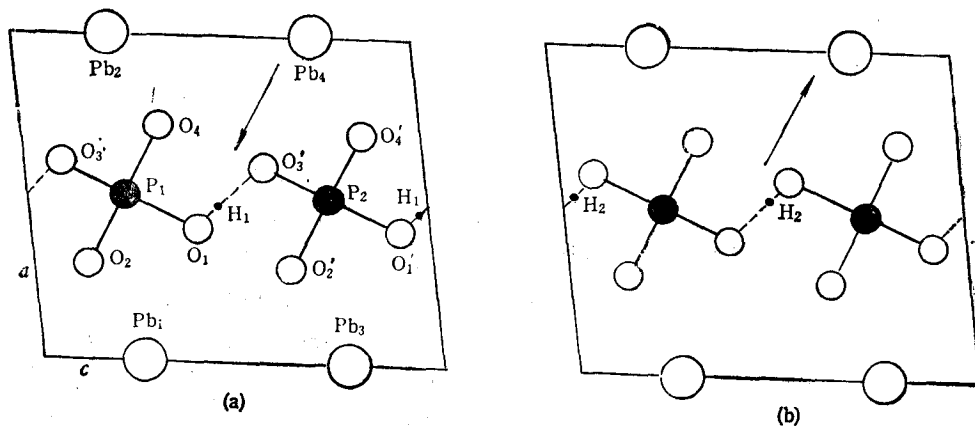


图 2 $PbHPO_4$ 晶胞在 ac 平面的投影 (a) 和 (b) 分别代表两种不同的取向态; 箭头表示自发极化的方向

考虑到晶体中存在与 b 轴垂直的滑移面 c , 故有

$$|F(\bar{h}\bar{k}\bar{l})|^2 = |F(hkl)|^2, \quad (2)$$

$$|F'(hkl)|^2 = \alpha |F(hkl)|^2 + \beta |F(\bar{h}\bar{k}\bar{l})|^2, \quad (3)$$

类似地有

$$\begin{aligned} |F'(\bar{h}kl)|^2 &= \alpha |F(\bar{h}kl)|^2 + \beta |F(hk\bar{l})|^2, \\ |F'(hk\bar{l})|^2 &= \alpha |F(hk\bar{l})|^2 + \beta |F(\bar{h}kl)|^2, \\ |F'(\bar{h}k\bar{l})|^2 &= \alpha |F(\bar{h}k\bar{l})|^2 + \beta |F(hk\bar{l})|^2. \end{aligned} \quad (4)$$

显然, 应该用 $|F|^2$ 而不是 $|F'|^2$ 代表测量的结构振幅平方. 只有使用的样品为单畴晶体时, $|F|^2$ 才等于 $|F'|^2$. 一般情况下, 它们的关系由 (4) 式可得

$$\begin{aligned} |F(hkl)|^2 &= |F'(hkl)|^2 \alpha / (\alpha^2 - \beta^2) - |F'(\bar{h}k\bar{l})|^2 \beta / (\alpha^2 - \beta^2), \\ |F(\bar{h}k\bar{l})|^2 &= |F'(\bar{h}k\bar{l})|^2 \alpha / (\alpha^2 - \beta^2) - |F'(hk\bar{l})|^2 \beta / (\alpha^2 - \beta^2), \\ |F(\bar{h}kl)|^2 &= |F'(\bar{h}kl)|^2 \alpha / (\alpha^2 - \beta^2) - |F'(hk\bar{l})|^2 \beta / (\alpha^2 - \beta^2), \\ |F(hk\bar{l})|^2 &= |F'(hk\bar{l})|^2 \alpha / (\alpha^2 - \beta^2) - |F'(\bar{h}k\bar{l})|^2 \beta / (\alpha^2 - \beta^2). \end{aligned} \quad (5)$$

本工作采用的是经过单畴化处理的样品, 但单畴化不完善. 室温下在四圆 X 射线衍射仪上收集衍射数据. 光源为钼的 α 谱线, 波长为 $0.7107 \text{ \AA}$. 测量范围为 $\theta = 2-60^\circ$ 内所有 $k \geq 0$ 的衍射, 共 689 条. 另外, 作为强度监测的衍射两条, 作为晶体取向监测的衍射三条, 在整个实验过程中各重复测量 27 次.

衍射数据的处理过程主要包括如下几个步骤: 1) 洛仑兹因子修正和偏振因子修正; 2) 计算强度监测衍射随时间的变化, 对全部衍射作时间变化修正; 3) 对全部衍射作吸收修正; 4) 按假定的两种电畴百分数修正结构振幅, 即将 $|F'|^2$ 转换为 $|F|^2$. 根据 (5) 式以及关于标准偏差的相应式子编写程序, 代入假定的 α (与 β) 值进行计算; 5) 用全矩阵最小二乘法进行结构精化. (该程序并包括各向异性消光修正.) 结构精化采用的起始数据取自中子衍射的实验结果¹⁾.

与常用的数据处理相比较, 上述过程的特点是增加了步骤 4). 因为事先并不知道两种电畴的百分比, 所以将 α 作为一个可调参数, 按假定的数值代入逐次计算. 结构精化的程度以加权残差 R_w 表示

$$R_w = \left[\frac{\sum_{hkl} W(F_o) (|F_o| - |F_c|)^2}{\sum_{hkl} W(F_o) |F_o|^2} \right]^{1/2}. \quad (6)$$

其中 $|F_o|$ 为测量的结构振幅, 即步骤 4) 给出的数值, $|F_c|$ 为计算的结构振幅, $W(F_o)$ 为测量结构振幅的标准偏差.

显然 R_w 不但与原子位置及热振动参数有关, 而且与 α 有关. 代入不同的 α 值后, 计算原子位置及热振动参数, 即可得到最佳拟合. 所得出的 R_w 随 α 的变化如表 1 所示. 由表 1 可见, 两种电畴的体积比约为 90/10.

表 1 加权残差 R_w 与 α 的关系

α	1.00	0.95	0.90	0.85	0.80
R_w	0.055	0.049	0.039	0.046	0.051

1) R. N. P. Choudhary 在英国爱丁堡大学的博士学位论文, 数据是用帕特逊函数法得出的.

曾经用二次谐波发生法观测了晶体中单畴化的程度。令晶体绕极轴转动,二次谐波信号随转角发生变化。如果是完全单畴化的晶体,在某一转角时信号应为零。我们的观测结果是信号强弱随转角有很明显的变化,但极小值并不为零,这说明不是单畴晶体。用此种实验定量测量单畴化的程度需要定标,限于条件未能进行。但上述结果可以作为 α 约为 0.9 的一个佐证。

在 α 取不同值时,结构精化所得出的原子位置及热振动参数也不相同。 $\alpha = 0.90$ 时,各原子的坐标如表 2 所示。表 2 中括号内的数字是标准偏差,无括号者是在结构精化中加以固定未予变动的参数。

表 2 以分数坐标表示的各原子位置

	Pb ₁	Pb ₂	Pb ₃	Pb ₄	P ₁	P ₂
<i>x</i>	0	1	0	1	0.5060(8)	0.5060(8)
<i>y</i>	0.2000(2)	0.2000(2)	0.8000(2)	0.8000(2)	0.7939(3)	0.2063(3)
<i>z</i>	0.25	0.25	0.75	0.75	0.2380(4)	0.7380(4)
	O ₁	O ₂	O ₃	O ₄	O ₅	
<i>x</i>	0.3799(9)	0.2578(9)	0.6223(9)	0.7455(9)	0.8799(9)	
<i>y</i>	0.6571(5)	0.9238(5)	0.6611(5)	0.9218(6)	0.3430(6)	
<i>z</i>	0.4218(6)	0.1216(5)	0.0539(6)	0.3661(5)	0.9218(6)	
	O ₆	O ₇	O ₈	H ₁	H ₂	
<i>x</i>	0.2578(9)	0.6224(9)	0.7456(9)	0.4854	0.5169	
<i>y</i>	0.0768(5)	0.3390(6)	0.0783(5)	0.5208	0.4792	
<i>z</i>	0.6216(5)	0.5539(6)	0.8661(5)	0.4700	0.5057	

三、结 束 语

在测定铁电晶体的结构时,应尽可能采用单畴样品。但单畴化不完善是很难避免的事情,因此需要设法对衍射强度进行修正。在单轴铁电体中,由于只有两种方向相反的取向态,电畴结构与衍射强度的关系比较简单,可以根据两种取向态的特点及晶体中存在的对称元素,导出简单的关系式以修正衍射强度。

曾与英国爱丁堡大学的 R. J. Nelmes 教授进行过多次有益的讨论,谨致谢意。

- [1] S. C. Abrahams and E. T. Keve, *Ferroelectrics*, 2(1971), 129.
- [2] M. E. Lines and A. M. Glass, *Principles and Applications of Ferroelectrics and Related Materials*, Clarendon Press, Oxford (1977), p. 9.
- [3] T. J. Regran, A. M. Glass, C. S. Brickenkamp, R. D. Rosenstein, R. K. Osterheld and R. Susott, *Ferroelectrics*, 6(1974), 178.
- [4] R. J. Nelmes, *Ferroelectrics*, 24(1980), 237.
- [5] D. J. Lockwood, N. Ohno, R. J. Nelmes and H. Arend, *J. Phys. C*, 18(1985), L559.

THE DIFFRACTION INTENSITIES OF INCOMPLETELY POLED FERROELECTRIC CRYSTALS

ZHONG WEI-LIE

Department of Physics, Shandong University, Jinan

(Received 24 October 1988)

ABSTRACT

Incomplete poling of ferroelectric crystals has significant effect on their diffraction intensities. In the crystal structure determination, this effect must be taken into account. For lead hydrogen phosphate, appropriate equations are derived to correct this effect. Incorporating this correction in the structure determination of this crystal, a better fit is obtained.