

铌酸钡钠晶体中铁弹相变的实时观察

徐秀英 张杏奎 许自然

南京大学物理系, 固体物理研究所, 南京, 210008

1989 年 12 月 20 日收到

用锥光干涉图实时观察铌酸钡钠 (BNN) 晶体中的铁弹相变。实验表明从室温至 300℃ 范围内相变是连续变化的, 且呈弥散型转变, 较快的区域在 $250 \pm 20^\circ\text{C}$ 范围内。升、降温曲线存在热滞约 $20-40^\circ\text{C}$ 。在相变过程中实时观察到孪晶(铁弹畴)的消失和再现均与相变同步。还发现孪晶的存在对相变转折点 T , 有很大影响。它使 T 降低, 热滞变大。缺陷和局域的组份不均匀是造成相变弥散型的主要原因。

PACC: 6400; 6100; 6170

一、引 言

$\text{Ba}_2\text{NaNb}_5\text{O}_{15}$ (BNN) 晶体是良好的非线性光学晶体。具有填满型钨青铜结构的铌酸盐, 在室温无激光损伤, 是一种较好的倍频晶体。它有三个相变点, 相变时点群由 $4/mmm \xrightarrow{586^\circ\text{C}} 4mm \xrightarrow{300^\circ\text{C}} mm2 \xrightarrow{-160^\circ\text{C}} 4mm$, 其中 586°C 是铁电相变, 300°C 是铁弹相变有关 BNN 晶体的铁电、铁弹相变, Ikeda^[1], Toledano 等人^[2]在理论上用唯象理论作了分析和研究; 在实验上 Toledano 和 Schneck 等人^[3-5]的结果认为是一级相变, 有一转折点在 275°C 相变呈弥散型。近年来, Schneck 等人^[6,7]用 X 射线旋进照相机在 300°C 左右发现存在两个无公度相, 相变温度相隔约 30°C , $T_I > T_{II}$, $T_I \sim 300^\circ\text{C}$, $T_{II} \sim 275^\circ\text{C}$ 。而用热中子衍射得到的结果, $T_I \sim 300^\circ\text{C}$, $T_{II} \sim 250^\circ\text{C}$ 。这类相变的机制较为复杂, 是值得研究的课题, 特别是对于缺陷与这类相变的影响还研究得很少, 而用锥光干涉图是显示相变方便而直观的方法。特别对 BNN 晶体, 其室温为正交相双轴角, $2\nu = 14^\circ$, 在 300°C 附近为四方相(单轴), 因此在显微镜下观察其光轴变化较为有利, 还可以观察到局域区之间相变行为的差异。本文主要利用锥光干涉图实时观察光轴的变化和利用 $20-T$ 曲线研究 BNN 晶体的铁弹相变及其与孪晶的关系。

二、实 验 方 法

1. 样品的制备

将 BNN 晶体垂直于 c 轴切割成厚度为 $400-1000\mu\text{m}$ 的薄片, 经粗、细磨抛光成光学薄片。注意样品的平行度和平整度。为了锥光干涉图的清晰, 选用孪晶密度较低的

样品。实验用 orthoplan-pol 偏光显微镜, 用 Leitz 的 350℃ 加热台, 备有透射 L 系长焦距物镜和自动补偿的热电偶测温装置, 其精度为 $\pm 0.1^\circ\text{C}$ 。相变实验中升、降温速度为 $2^\circ\text{C}/\text{min}$ 。如采用不同的速率, 实验结果仍能重复, 说明在此升、降温速度下已接近热平衡状态。

样品成份与用 X-650 扫描电子显微镜作能谱分析所选用的样品成份一致, 见表 1。

表 1 样 品 成 份

样品号码 成份 At%	1#	2#	3#	4#	6#
Na	5.15	4.83	4.76	4.83	4.87
Nb	21.25	21.29	21.44	21.29	21.37
Ba	8.95	9.13	8.92	9.13	9.05
O	64.65	64.76	64.89	64.76	64.77

2. 正交偏光下的锥光干涉图

BNN 晶体室温系负双轴晶, 其折射率椭球中三个主折射率为 $N_g > N_m > N_p$ 。 $n_g = N_g = 2.326$, $n_b = N_m = 2.324$, $n_c = N_p = 2.221$ 。在垂直于双轴的锐角等分线的切片 (c 面) 得到的锥光干涉图如图 1(a), (b) (见图版 I) 所示。图 1(a) 为光轴面与上、下偏振镜 (A, P) 的振动方向之一平行时的干涉图。它是由等倾线黑“十”字形和等色线“ ∞ ”字形的干涉色色圈所组成。黑十字形交点位于视域中心的锐角等分线的出露点, 黑十字形的两个黑带分别平行于 A, P 。 ∞ 字形干涉色色圈以两个光轴出露点为中心, 其干涉色序向外逐步升高, 而且越往外色序越密。图 1(b) 为光轴面与 A, P 呈 45° 的图像。此时黑十字形从中心分裂成两个弯曲的黑带, 二黑带顶点间的距离即为二光轴出露点的距离 $2D$, 它与光轴角 2ν 的大小成正比。根据托毕法可由 $\frac{2D}{2R} = \frac{N_m \sin \nu}{N \cdot A}$ 计算得到 2ν , 其中 $2R$ 为锥光干涉图的视域直径, $N \cdot A$ 为物镜的数值孔径。四方相属单轴晶, 它的锥光干涉图如图 2 (见图版 I) 所示。它是由等倾线黑十字形和同心圆的等色线所组成。黑十字形的交点即为单轴的露头点。因此, 从锥光干涉图的变化, 能直接反映结构相变, 而且能区分晶体的 a, b 方向。如双轴露头点的连线, 即光轴面在 c 面上的截线为 a 方向, 垂直光轴面的方向为 b 方向。

相变时(升温)由正交相转变为四方相, 其双轴角逐渐变小, 最后二露头点重合为一点, 因此从显微镜中直接测得二露头点的间距与温度的关系, 即 $2D-T$ 的变化规律。

三、实验结果

1. 正交相时孪晶的形态及其对锥光干涉图的影响

正交相时出现的孪晶表现为长度和宽度各不相同的透镜状孪晶或尺度更小的微孪晶, 见图 3 和图 4 (见图版 I), 但它们的组态只有两种, 其取向为 $\langle 110 \rangle$ 和 $\langle 1\bar{1}0 \rangle$, 且具有互

补的消光规律。这两种组态可以同时出现,也可以单独出现,这取决于产生李晶时晶体内部的应变情况。在某些区域出现两种组态的李晶相互交叉重叠构成的网状结构,这些李晶均能在 c 面观察到。在李晶区观察锥光干涉图时发现李晶密度对锥光干涉图的影响有

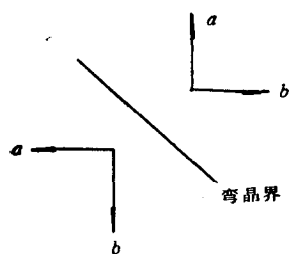


图5 李晶界两侧 a, b 相互垂直

如下规律: (1)对李晶密度很低的样品,当李晶界与起偏镜(P)或分析镜(A)呈 45° 时,则在李晶界两侧所见到的锥光干涉图互相垂直,即 ∞ 字形图互相垂直,说明李晶界两侧 a, b 方向相互垂直,见图5。如当李晶密度进一步增加到充满整个视域时,即出现四个露头点的锥光干涉图,见图6(见图版 I)。(2)当两组微李晶组成的网状结构(如图3所示)部分占据视域时其锥光干涉图为有畸变的单轴晶图,见图7(图版 I)。而当这种网状结构李晶密度进一步增加到充满整个视域时,则出现类似于单轴晶的锥光干涉图。实验显示李晶界的应变场对锥光干涉图的影响是很敏感的。

2. 相变

选用李晶较少的 1# 样品,在无李晶区从室温到 300°C 升温,观察到的由正交相(双轴)至四方相(单轴)锥光干涉图的变化见图8(见图版 II)。从图8中可见相变是连续地、逐步地进行。随着温度的升高, ∞ 字形的等色圈逐个地变为椭圆。当最后一个 ∞ 字形变成椭圆后,整个图形由椭圆变成圆。弯曲的十字线逐渐靠拢,最后合成黑十字。此时的温度为 250°C ,明显地由双轴变为单轴。到 300°C 左右才完全变成标准的单轴晶的锥光干涉图。降温过程变化与上述相反。以升温过程而言,在 300°C ,即 $T_c = 300^\circ\text{C}$,出现稳定的四方相。 250°C 是开始快速转变的转折点。为了定量地描述双轴角 2ν 与温度 T 的关系,我们采用测定二光轴头之间的距离 $2D$ 与温度 T 的关系($2D$ 可从测微镜中读得),并用 $2D-T$ 微分曲线极大值时的温度作为 T_c (相变转折点)。图9为 $2D-T$ 的升、降温曲线。(a)为无李晶区测得的曲线。(b)为同一样品中有李晶区测得的曲线。从这两曲线看,相变是连续进行的,而且是弥散的,同时李晶区和无李晶区有明显的差异。将图9(a),(b)

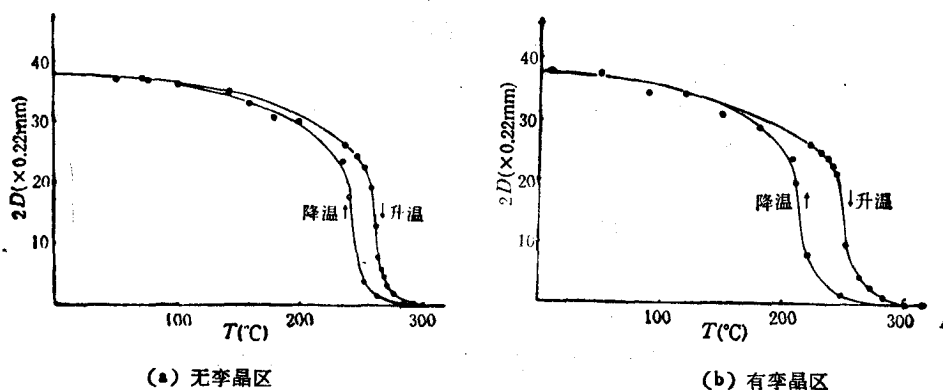


图9 BNN 晶体 $2D-T$ 曲线

作微分曲线可分别求得无孪晶区 T_i 为 262°C (升温), 热滞约为 20°C , 有孪晶区 T_i 为 242°C (升温), 热滞为 30°C 。由于是同一个样品的不同区域所得的结果, 因此能说明孪晶的存在使 T_i 下降, 而热滞的范围变大。

3. 相变过程中孪晶的变化

选用孪晶较少的样品, 观察相变过程中孪晶的变化, 发现在升、降温过程中孪晶的消失和再现均与光轴的变化同步, 即孪晶完全消失时出现单轴, 反之当单轴出现畸变时, 就有孪晶的痕迹出现。孪晶的消失过程一般是先沿孪晶片长的方向伸长, 然后变宽衬度弥散, 直至消失, 见图 10 (a), (b), (c), (d) (见图版 II)。注意图 10 中心区的三片孪晶的变化。(d) 为 300°C 时孪晶完全消失, 同时出现单轴。(a), (b), (c) 为低于 250°C 时孪晶的变化。相变过程中孪晶的变化规律与孪晶的位错结构密切相关。透镜状薄片孪晶属半匹配界面, 其孪晶界面的位错结构如图 11 所示^[6]。它可以近似地认为是处于同一滑移面的一群位错在切应力作用下当形成稳定的孪晶时, 它们在孪晶面上的分布相当于领先位错被阻时的位错塞积群的分布。位错的塞积群是存在应变场的, 特别在孪晶的尖端处。实时观察也确实在孪晶的尖端处看到应变场较大, 因此当升温时在 T_i 附近首先在界面的非共格区进行调整, 以便错排度减小。首先通过伸展其错排的长度以达到畸变的减小, 然后逐步与周围共格区完成新相的产生。从孪晶界面的位错结构不难联想到由于位错的存在容易在它周围形成柯屈尔气团, 在孪晶界附近必然会产生杂质偏聚, 形成局域性的成分变化, 导致 T_i 下降。可以说它是造成相变呈弥散型的主要因素之一。说明缺陷对相变呈弥散型是有作用的。

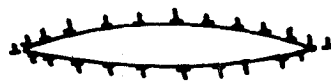


图 11 孪晶界面位错结构

四、讨论与结论

对 BNN 晶体铁弹相变实时观察, 结果表明下述规律:

1. 相变在室温到 300°C 间连续地逐步进行, 且具有弥散型的特征。升温曲线中转变得最快的区域在 $240-260^\circ\text{C}$ 的范围内, 不同样品或同一样品不同区域有所不同。稳定的四方相则在 300°C 附近, 其真正的正交到四方相的相变温度 $T_c \approx 300^\circ\text{C}$ 。
2. 孪晶的逐步消失或出现完全和相变过程同步进行, 反复升、降温相变过程中, 孪晶的分布图像基本重复, 具有“记忆”的效应。
3. 升、降温曲线表现出明显的热滞后(约几十度)现象。
4. 有孪晶和无孪晶区相变行为有明显的差异。孪晶存在可以使 T_i 下降, 热滞范围增大。

由此可见, BNN 晶体铁弹相变的行为比较复杂, 从相变的弥散和连续的特征, 且联系到有关中子散射, DTA 热分析的有关报道^[7], 似乎应该是二级相变, 至少是弱的一级相变, 但却又表现出显著的热滞现象。这种非典型的相变行为很可能是晶体的局域不均匀和缺陷引起的, 并起着关键的作用。

BNN 晶体在生长过程中往往存在碱金属、碱土金属离子的局域不均匀性和应变的不均匀性, 孪晶在相变过程中消失或再现呈现“记忆”性应该是这种局域不均匀性的反映。可见孪晶的产生与这种不均匀性密切相关。由于孪晶的位错结构效应使这种不均匀性得到进一步的加强, 使 BNN 晶体的相变温度和组份, 以及应变状态极其敏感。因而有孪晶和无孪晶区域的相变行为的差异是可以理解的。此外, 有关方面的实验报道已证实 BNN 晶体在 300°C 以下的正交相实际上是一个在 [110] 方向存在调制级的非公度相。220—300°C 范围内是非公度参量 δ 激烈变化的温区, 正好也是锥光干涉图中光轴角激烈变化的温区。因此金属组分离子的不均匀性, 孪晶和其它缺陷对非公度错的钉扎作用可能是造成 BNN 晶体铁弹相变存在热滞的原因。

童进参加了部分实验工作。王桂红、吕鹏在晶体加工方面给予了帮助。作者表示感谢。

- [1] T. Ikeda, *Jap. J. Appl. Phys.*, **13**(1974), 1065.
- [2] J. C. Toledano and S. Amelinckx, *Acta Cryst.*, **A30** (1974), 431.
- [3] J. C. Toledano and J. Schneek, *Solid State Comm.*, **16** (1975), 1101.
- [4] J. Burgeat and J. C. Toledano, *Solid State Comm.*, **20** (1976), 281.
- [5] J. Schneek, B. Joukoff, R. Mellet, *Ferroelectrics*, **26** (1980), 775.
- [6] J. Schneek, *Phys. Rev.*, **B23**(1981), 383.
- [7] J. Schneek and J. C. Toledano, *Phys. Rev.*, **B25** (1982), 1766.
- [8] F. R. N. Nabarro, *Dislocation in Solids*, Vol. 1, North-holl and Publishing Company Amsterdam, New York, Oxford, (1979), p. 81.

IN SITU OBSERVATION OF FERRO-ELASTIC TRANSITION IN BNN CRYSTAL

XU XIU-YING ZHANG XING-KUI XU ZI-RAN

Department of Physics, Institute of Solid State Physics, Nanjing University, Nanjing, 210008

(Received 20 December 1989)

ABSTRACT

In situ observation of the ferro-elastic transition in BNN crystal is carried out with the convergent polarized interference pattern. It reveals that the crystal transforms from biaxies to uniaxies in heating with an inflection point T_i at $250 \pm 20^\circ\text{C}$. The transition is of the continuous and diffuse type. A large hysteresis about $20\text{--}30^\circ\text{C}$ is shown by the fact that heating and cooling curves are distinct above 210°C .

The twins (ferro-elastic domain) disappear and reappear in accordance with the time of phase transition. The density of the twins influences the inflection point T_i of the phase transition and the degree of hysteresis leading to decrease in T_i and increase in the hysteresis. The defects and microscopic compositional inhomogeneities are the main cause for the diffuse of the phase transition.

PACC: 6400; 6100; 6170