

钙钛矿型晶体 $A(B_{1/3}^1 B_{2/3}^2)O_3$ 中的 有序-无序相变

王 强

顾 秉 林

清华大学材料科学与工程系, 北京, 100084 清华大学现代应用物理系, 北京, 100084

张 孝 文

清华大学材料科学与工程系, 北京, 100084

1988 年 11 月 18 日收到

本文利用原子集团变分方法, 讨论了 $A^{+2}(B_{1/3}^{+2} B_{2/3}^{+3})O_3$ 系统中有序-无序相变, 指出在此系统中相互作用能参数对形成 $(B_{1/3}^{+2} B_{2/3}^{+3})_{1/2}:B_{1/3}^{+2} = 1:1$ 的混合型有序畴和 $B_{1/3}^{+2}:B_{2/3}^{+3} = 1:1$ 的完全有序畴起着重要作用. 形成 $B_{1/3}^{+2}:B_{2/3}^{+3} = 1:2$ 的完全有序畴比较困难, 而 $(B_{1/3}^{+2} B_{2/3}^{+3}):B_{1/3}^{+2} = 1:1$ 混合型有序畴的形成相对来说较容易.

PACC: 8130H; 6470K; 8120L

一、引 言

近期, $A(B^1, B^2)O_3$ 钙钛矿型结构系统中的有序畴的研究受到了人们的重视, 因为这种有序畴的形成对弛豫铁电体的电介常数特性有较大的影响^[1]. 在 $A(B^1, B^2)O_3$ 系统中, 当 B 位的离子 B^1 和 B^2 沿 $\langle 111 \rangle$ 方向呈有序排列时, 就形成了有序畴, 排列的形式不同, 形成的有序畴也不一样. 在 $A^{+2}(B_{1/3}^{+2} B_{2/3}^{+3})O_3$ 系统中一般形成 $B^1:B^2 = 1:1$ 的有序畴^[2], 即沿 $\langle 111 \rangle$ 方向 B^1 和 B^2 离子相间呈 1:1 层状排列. 在 $A^{+2}(B_{1/3}^{+2} B_{2/3}^{+3})O_3$ 系统中, 一般认为 B 位离子形成 $(B_{1/3}^{+2} B_{2/3}^{+3})_{1/2}:B_{1/3}^{+2} = 1:1$ 的混合型有序排列, 即沿 $\langle 111 \rangle$ 方向, $(B_{1/3}^{+2} B_{2/3}^{+3})_{1/2}$ 和 $B_{1/3}^{+2}$ 呈相间层状排列, 同时在 $(B_{1/3}^{+2} B_{2/3}^{+3})$ 所占据的层上, B^{+2} , B^{+3} 离子呈无序随机分布, 如在 $Ba^{+2}(W_{1/3}^{+6} Sc_{2/3}^{+3})O_3$ 系统中^[3,4]. 而人们普遍认为, 在 $A(B_{1/3}^{+2} B_{2/3}^{+3})O_3$ 系统中不可能形成 $B^{+2}:B^{+3} = 1:1$ 的有序畴, 因为它的形成破坏了系统的电荷平衡, 电荷平衡的破坏反过来阻碍了有序畴的形成. 然而, 最近 Chen 和 Harmer 等人^[5,6] 在 $Pb(Mg_{\frac{1+x}{3}}^{+2} Nb_{\frac{2-x}{3}}^{+5})O_3$ 系统中发现了 $Mg^{+2}:Nb^{+5} = 1:1$ 的有序畴, 此时系统中有电荷的不平衡区域存在. 既然在 $Pb^{+2}(Mg_{\frac{1+x}{3}}^{+2} Nb_{\frac{2-x}{3}}^{+5})O_3$ (PMN) 和 $Ba(W_{1/3} Sc_{2/3})O_3$ (BWS) 中, 电荷非平衡的 $Mg:Nb = 1:1$ 的有序畴和电荷平衡的 $(W_{2/3} Sc_{1/3})_{1/2}:Sc_{1/2} = 1:1$ 有序畴都被发现了, 那么, 自然就提出一个问题, 在一给定的系统中, 到底哪种有序排列更为有利? 除上述 1:1 有序畴外, 在 $Ba(Mg_{1/3} Nb_{2/3})O_3$ 系统中 $Mg:Nb = 1:2$ 的有序畴在接近晶界处也被发现^[4]. 由此, 在什么样条件下形成 1:2 的有序畴? 1:2 的有序畴相对于 1:1 的有序畴是否更有利? 这些成

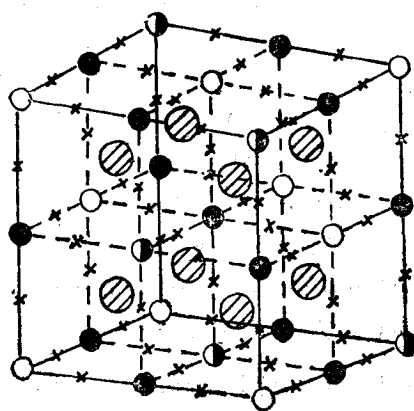
为人们关心的问题,也正是本文要讨论的.把虚晶格近似下的有序-无序相变模型应用到 $A(B_{1/3}B_{2/3})O_3$ 钙钛矿型材料中,分晶格为两套子格子,固定其中一套,认为这套格子完全被 B^2 离子占据.再分另一套格子为四套子格子,计算出由四套子格子组成的系统的自由能曲线.指出在不同的能量参数选择下,在同一绝对温度,既可出现纯的 1:1 有序,又可出现混合型的 1:1 有序,如 $Mg:Nb = 1:1$ 为纯 1:1 有序, $(W_{2/3}Sc_{1/3})_{1/2}:Sc_{1/2} = 1:1$ 为混合型 1:1 有序.并利用三点集团变分方法讨论了 1:2 有序畴形成的可能性.

二、方法与结果

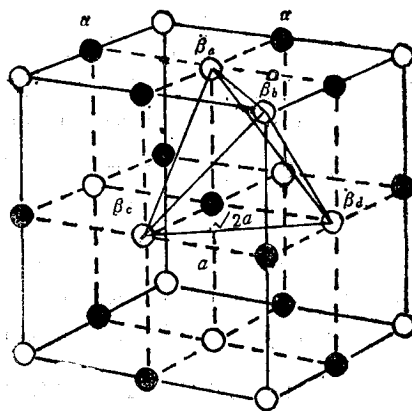
1. 四点集团方法讨论 1:1 混合有序畴形成的可能性

在 $A(B_{1/3}B_{2/3})O_3$ 钙钛矿型结构中,当 B 位离子 B^1, B^2 呈混合型 1:1 有序排列时,其排列形式为 $[(B_{2/3}B_{1/3})_{1/2}B_{1/2}^2]$, 即 $(B_{2/3}B_{1/3}):B^2 = 1:1$, 见图 1. 沿 $\langle 111 \rangle$ 方向 $(B_{2/3}B_{1/3})$ 和 B^2 离子呈相间层状有序排列,而 B^1, B^2 离子在同一层上的排列呈无序形.按此形式先将晶格分为两套等价的互相套构的呈面心立方结构的子晶格, α 和 β . 假定 α 格子完全被 B^2 离子占据, β 格子被 B^1 和 B^2 离子占据.作者试图观察在有 B^2 离子完全占据 α 格子的环境下, β 格子上,在不同的参数下, B^1 和 B^2 离子以什么样的组份比例占据将会使系统处于稳定的状态,会不会在 β 格子上出现 $B^1:B^2 = 1:2$ 的组份比例,同时呈无序排列.

β 格子呈面心立方结构,把此格子再分成等价的互相套构的呈简单立方结构的四套子晶格, $\beta_a, \beta_b, \beta_c$ 和 β_d . 此四套子晶格上的呈最近邻分布的四格点组成原子集团 $abcd$. 定义 B^1 和 B^2 离子在 $abcd$ 原子集团上占据的几率为 $w_{ijkl}(i, j, k, l = 1(B^1), 2(B^2); i, j, k, l$ 分别表示离子占据在 a, b, c 和 d 格子的格点上), w_{ijkl} 有 16 种形式;定义对占据几率为 $P_{ij}^a, P_{ik}^a, P_{il}^a, P_{jk}^a, P_{jl}^a$ 和 P_{kl}^a 六种形式;点占据几率为 P_i^a, P_j^a, P_k^a 和 P_l^a . 它们之间满足



(a) $A(B_{1/3}B_{2/3})O_3$ 钙钛矿型结构中 B 位离子呈混合型 1:1 有序排列时的晶体结构 ● 为 A 位离子占据的空间位置; ●, ○, ○ 为 B 位离子占据的空间位置; ● 为此 B 位格点被 B^2 离子占据; ○ 为 B^1 和 B^2 离子各有一定几率占据在此 B 位格点上; ○ 为 B 位格点被 B^1 离子占据



(b) 把由 B 位格点组成的晶格分为 α, β 两套面心立方子晶格后,再分 β 子晶格为四套简单立方晶格, $\beta_a, \beta_b, \beta_c, \beta_d$

一定的关系式^[7], 如

$$P_{ij}^{ab} = \sum_{kl} w_{ijkl}, \dots,$$

和

$$P_i = \sum_j P_{ij}, \dots \quad (1)$$

定义四点集团能量为 E_{ijkl} , 其计算公式见附录一.

系统自由能为

$$F = E - TS \quad (2)$$

这里 E 为 $N/2$ 格点系统的内能^[7], S 为 $N/2$ 格点系统的组态熵^[7].

通过热力学计算^[10], 可得稳定的 w_{ijkl} 值, 再由(1)式计算出对几率和点几率.

定义长程序参量 M'' 为

$$M'' = [|\langle P_i^I \rangle - \langle P_i^I \rangle| + |\langle P_i^I \rangle - \langle P_i^I \rangle|]/2. \quad (3)$$

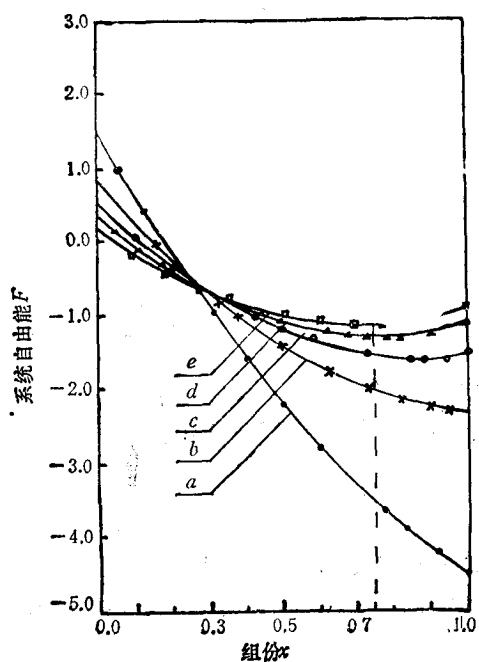
利用(2)式, 在不同的相互作用能参数选择下, 对 $A[(B_{1/3}^I B_{2/3}^{II})_{1/2} B_{1/2}^{II}]O_3$ 系统, 计算得不同情况下系统自由能曲线, 见图 2(a) 至 (f). 图 2(a) 和 (b) 中参数选择遵循 Harisson 关系, 即 $J \propto \frac{1}{d^2}$, 如取最近邻相互作用能为 J , 则次近邻相互作用能为 $\propto 1/(d'/d)^2$, 不同的是相互作用能的相对强度图 2(a) 中的大于图 2(b) 中的. 从图 2(a) 知, 在 KT/J 小的情况下, β 格子全部被 B^I 离子占据才能使系统稳定下来, 即系统趋于呈纯 1:1 有序排列. 而由图 2(b) 知, 当有少量 B^2 离子占据时, 系统较稳定. 图 2(c) 中, 在同样的 KT/J 下, 大约在 $B^I:B^2 = 4/1$ 时, 系统是稳定的. 而在图 2(d) 中, $B^I:B^2 = 2:1$ 时, 系统是稳定的, 这时, 整个系统呈 $(B_{2/3}^I B_{1/3}^{II}):B^2 = 1:1$ 的混合型有序排列. β 格子上的有序度在所有情况下都等于零. 亦即对于由不同的元素组成的系统, 由于其实际的相互作用参数不同, 所以有些系统 B 位离子呈 1:1 的混合型有序排列, 而有些系统则呈 1:1 有序排列. 这两种情况都可能存在. 从图 2(e) 可知, 出现 B 位的 1:1 有序排列的可能性大于出现 1:1 混合型有序排列的可能性, 即在大量的系统中会观察到 1:1 有序排列, 而不是 1:1 混合型有序排列, 因为前者的自由能比后者的自由能低. 但当 KT/J 大, 即在高温情况下, 这种区别就不明显, 系统中离子都趋向于呈无序排列(见图 2(f)).

2. 三点集团变分方法讨论完全的 $B^I:B^2 = 1:2$ 有序畴形成的可能性

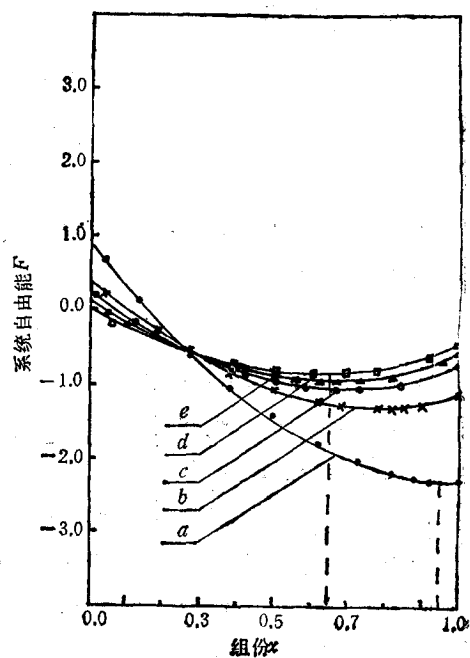
在 $A(B^I, B^2)O_3$ 钙钛矿型系统中, 当 B^I, B^2 呈完全的 1:2 有序排列时, 其排列形式见图 3(a), 沿 $\langle 111 \rangle$ 方向呈 1 层 B^I 离子, 2 层 B^2 离子的有序层状排列. 由于在每一个 $\langle 001 \rangle$ 面上沿 $\langle 110 \rangle$ 方向呈同样有序排列, 所以可把研究体的有序排列转变到研究面上的有序排列, 使问题简化. 如图 3(b), 把平面晶格分为等价的互相套构的呈平行四边形结构的三套子格子, g, h, m . g, h, m 子格子的互相处于最近邻的三格点组成三点集团 ghm . 定义 B^I, B^2 离子在此集团上占据几率为 w_{ijk} , 对几率 P_{ij}, P_{ik}, P_{jk} 和点几率 P_i, P_j, P_k .

定义集团能量参数为 E_{ijk} , 其计算公式见附录二.

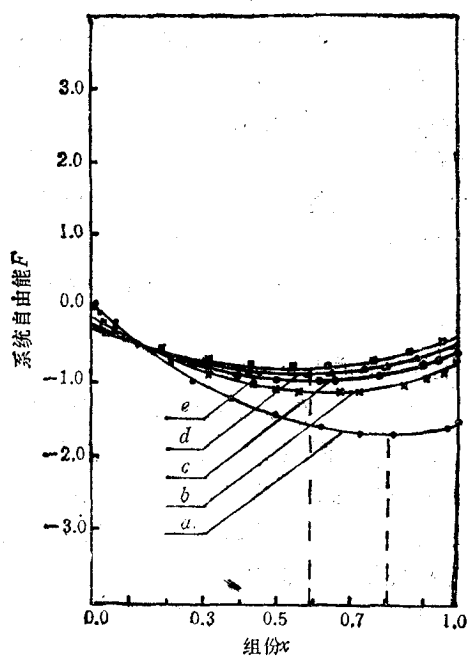
N 格点系统的内能 E 用几率表示为



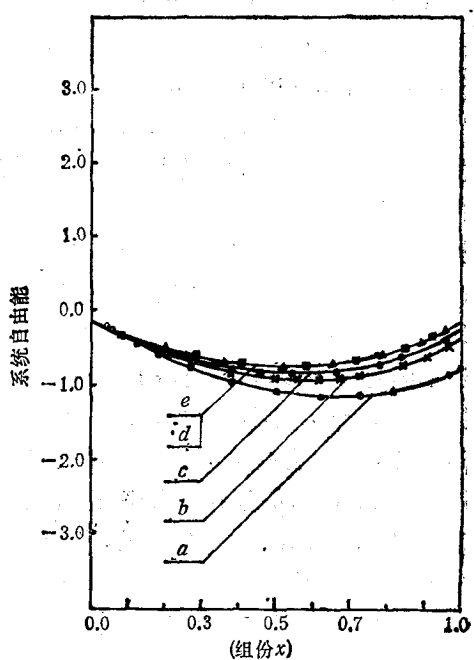
(a) 相互作用能参数取 $c_1 = -2, c_2 = 2, c_3 = -1, c_4 = -1, c_5 = 1$ 时, 系统自由能 F 与组份 x 的关系曲线. 约化温度 KT/J 取值为 $a = 1.0; b = 2.0; c = 3.0; d = 4.0; e = 5.0$



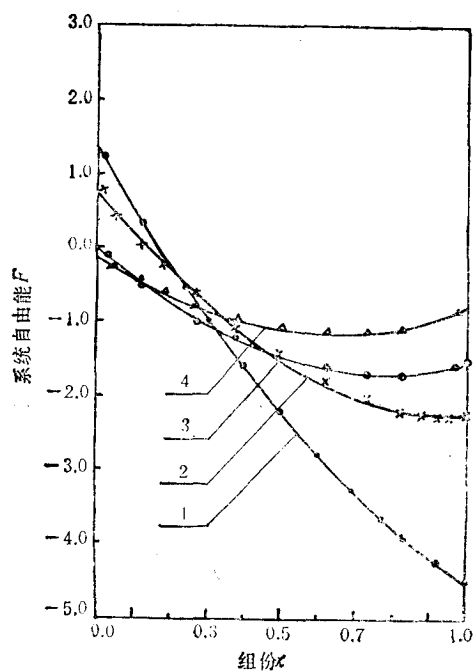
(b) 相互作用能参数取 $c_1 = -1, c_2 = 1, c_3 = -1/2, c_4 = -1/2, c_5 = 1/2$ 时的 $F-x$ 曲线. KT/J 取值同图 (a)



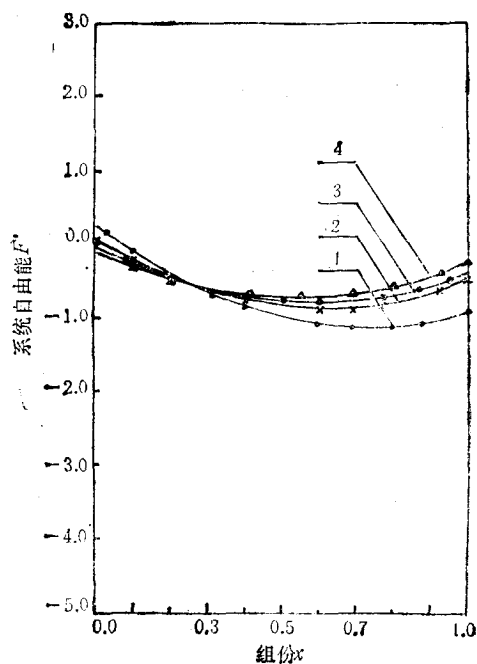
(c) 相互作用能参数取 $c_1 = -1, c_2 = 1/2, c_3 = -1/2, c_4 = 0, c_5 = 0$ 时的 $F-x$ 曲线. KT/J 取值同图 (a)



(d) 相互作用能参数取 $c_1 = -1/2, c_2 = 1/2, c_3 = -1/2, c_4 = 0, c_5 = 0$ 时的 $F-x$ 曲线. KT/J 取值同图 (a)

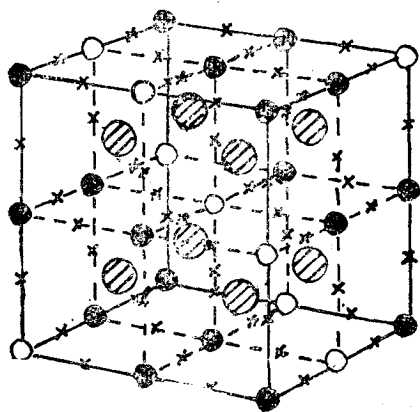


(e) $KT/J = 1.0$ 时相互作用能参数取上面四种情况时 $F-x$ 曲线比较

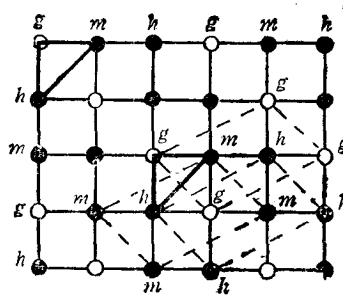


(f) $KT/J = 5.0$ 时相互作用能参数取上面四种情况时 $F-x$ 曲线比较

图 2



(a) $A(B_{1/3}B_{2/3})O_3$ 钙钛矿型系统中 B 位离子呈 1:2 有序排列时的晶体结构



(b) 在 (001) 平面上将 B 位格点组成的晶格分为 g, h, m 三套呈平行四边形的子格子 (如虚线所示)

图 3

$$E = N \sum_{ijk} E_{ijk} \cdot w_{ijk}. \quad (4)$$

系统组态熵表示为^[8]

$$S = NK \left\{ \sum_{ij} P_{ij} \ln P_{ij} + \sum_{jk} P_{jk} \ln P_{jk} + \sum_{ik} P_{ik} \ln P_{ik} \right. \\ \left. - 2 \sum_{ijk} w_{ijk} \ln w_{ijk} - \frac{1}{3} \left[\sum_i P_i \ln P_i \right] \right\}$$

$$+ \sum_i P_i \ln P_i + \sum_k P_k \ln P_k \Big\} \Big\}. \quad (5)$$

系统自由能同(2)式.

Grand 势表达式为

$$G = E - TS - 2\mu NX. \quad (6)$$

Grand 势对 w_{ijk} 极小化, 求出 w_{ijk} 为

$$w_{ijk} = \exp \left(-\frac{1}{2} \beta E_{ijk} \right) \cdot \exp \left(\frac{1}{6} \mu \beta a_{ijk} \right) \cdot \frac{(P_{ij} \cdot P_{jk} \cdot P_{ik})^{1/2} \cdot (P_i \cdot P_j \cdot P_k)^{-1/6}}{\sum_{ijk} \exp \left(-\frac{1}{2} \beta E_{ijk} \right) \cdot \exp \left(\frac{1}{6} \mu \beta a_{ijk} \right) \cdot (P_{ij} \cdot P_{jk} \cdot P_{ik})^{1/2} \cdot (P_i \cdot P_j \cdot P_k)^{-1/6}}. \quad (7)$$

由关系式

$$\begin{aligned} P_{ij} &= \sum_k w_{ijk}, \quad P_{jk} = \sum_i w_{ijk}, \quad P_{ik} = \sum_l w_{ijk}; \\ P_i &= \sum_{j,k} w_{ijk}, \quad P_j = \sum_{i,k} w_{ijk}, \quad P_k = \sum_{i,j} w_{ijk}, \end{aligned} \quad (8)$$

可计算得对几率和点几率, 由点几率可定义长程序参量 M'' (同(3)式).

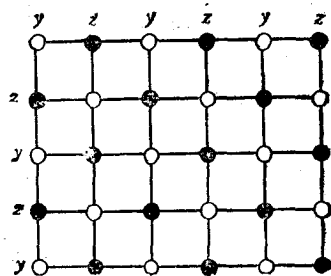
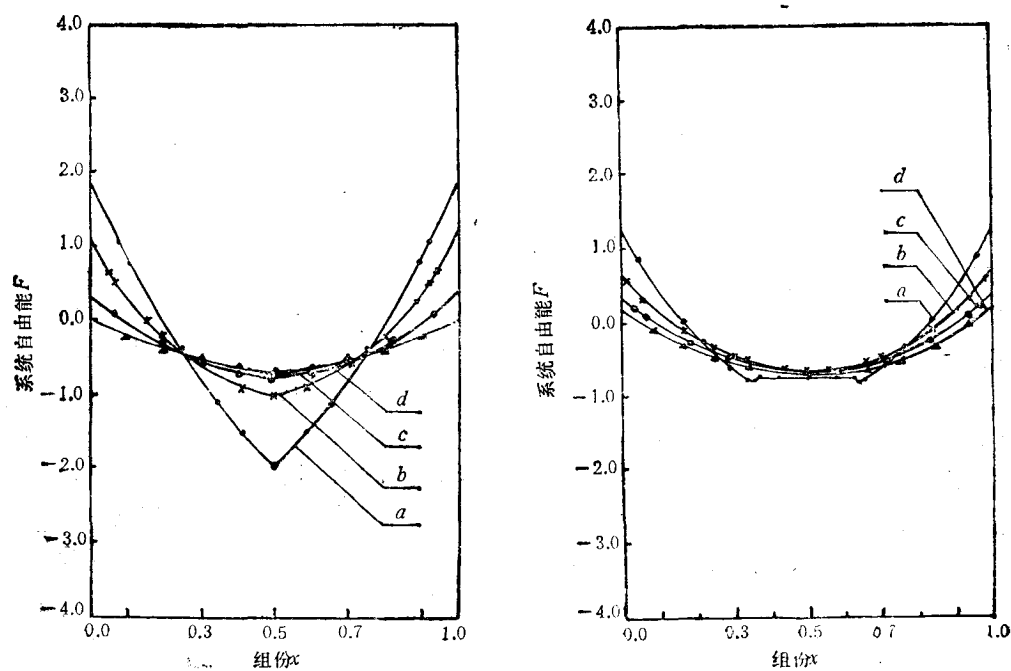


图 4 当 $A(B^1, B^2)O_3$ 中 B 位离子呈 1:1 有序排列时, 在 (001) 平面上, 将 B 位组成的晶格分成 y, z 两套呈正方形的子格子

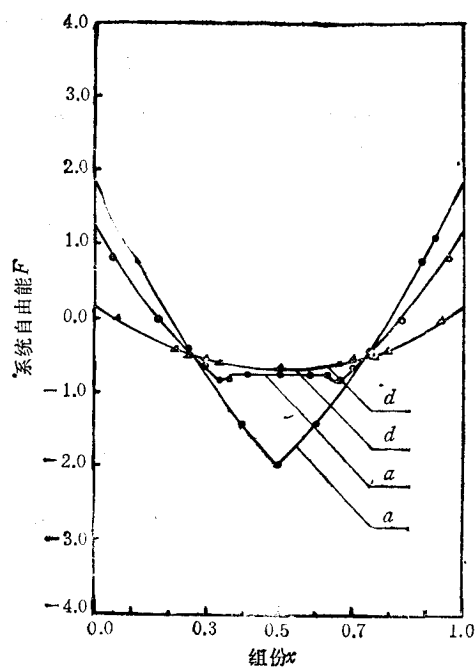
为了作对比, 同理在 $A(B^1, B^2)O_3$ 系统中, 当 B^1, B^2 呈 1:1 有序排列时, 可以把体有序的研究转变成面上的有序来研究. 如图 4, 分平面晶格为等价的互相套构的两套子晶格, y 和 z. 同样定义对几率和点几率, 引入能量参数, 计算出自由能, 与用三点集团变分方法计算出的自由能进行对比.

由(2)式计算出系统自由能曲线, 如图 5. 图 5(a) 示出了两套格子系统的自由能在不同约化温度下随组份 x 的变化曲线; 图 5(b) 给出了三点集团系统的自由能在不同约化温度下随组份 x 的变化曲线; 图 5(c) 把上面给出的系统自由能曲线进行了对比, 发现在低温下, 即 KT/J 小, B 位离子系统趋于呈 1:1 的有序排列, 而在高温下, 即 KT/J 大, 这种趋势就不存在了, 此时系统实际处于无序状态. 故在 $A(B^1, B^2)O_3$ 钙钛矿型结构系统中, 相对于 $B^1:B^2 = 1:1$ 的有序排列, $B^1:B^2 = 1:2$ 的有序排列是较难形成的, 除非在一些特殊情况下, 如接近晶界处, 或存在着大的畸变.



(a) 两套格子系统, 对几率近似下, 系统自由能 F 与组份 x 的关系曲线 KT/J 取值为 $a = 1.0$; $b = 2.0$; $c = 3.0$; $d = 4.0$

(b) 三套格子系统, 三点集团变分方法近似下, 系统自由能 F 与组份 x 的关系曲线 KT/J 取值同图 (a)



(c) 在 $KT/J = 1.0$ 和 4.0 情况下, 上面两种情况的比较 a, d 对应两格点系统; a', d' 对应三格点系统

图 5

三、讨 论

上面讨论了混合型 1:1 有序形成的可能性,指出了在某些系统中这种可能性是存在的。对 $\text{Ba}^{+2}(\text{W}_{1/3}\text{Sc}_{2/3})\text{O}_3$ 系统,这种混合型 1:1 有序的形成不破坏电荷平衡。而在另一些系统中,如 $\text{Pb}^{+2}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$, 虽然 $\text{Mg}:\text{Nb} = 1:1$ 有序畴的形成破坏了电荷平衡,但是由于有序畴的形成,使系统自由能降低的份额大于由于电荷的不平衡而提供的自由能增加份额,所以,在实验上观察到了在电荷不平衡下的有序畴。而电荷不平衡的存在怎样影响有序畴的形成已经讨论过^[9],怎样影响其大小是下一步的工作。有序畴形成时,会引起晶格畸变,极化,电子结构的变化,这部分贡献对相变的发生会有影响^[10-14]。在(2)中讨论了 1:2 有序畴形成的可能性,理论结果指出,在相互作用参数取得恰当的情况下,此种有序畴的形成是可能的。实际的材料中,由于离子不同,相变时的环境不同,所以离子与离子之间的相互作用能也不同,这样对某些系统 1:2 有序畴能形成,而对其它一些系统这种可能性又不存在。对一具体的系统,判断其形成哪种有序态,还须具体计算其相互作用能参数。

附 录 一

在 α 格子完全被 B^1 离子占据的环境中, B^1 , B^2 离子可占据在 β 格子上,把 β 格子再分为四套子格子,由四套格子的最近邻格点构成四点集团,这四点集团的能量定义为 E_{ijkl} 。它可分为 6 大类,即

$$\begin{aligned} & E_{1111}; \\ & E_{1112} = E_{1121} = E_{1211} = E_{2111}; \\ & E_{1122} = E_{1221} = E_{2121} = E_{2211} = E_{2212} = E_{2112}; \\ & E_{1222} = E_{2122} = E_{2212} = E_{2221}; \\ & E_{2222}. \end{aligned} \quad (\text{A.1})$$

如图 1(b), 定义

$$\begin{aligned} E_{11}(a) &= c_1 J \quad (c_1 < 0); \\ E_{22}(a) &= c_2 J \quad (c_2 > 0); \\ E_{22}(\sqrt{2}a) &= c_3 J \quad (c_3 < 0); \\ E_{11}(\sqrt{2}a) &= c_4 J \quad (c_4 < 0); \\ E_{21}(\sqrt{2}a) &= c_5 J \quad (c_5 > 0). \end{aligned} \quad (\text{A.2})$$

所以,

$$\begin{aligned} E_{1111} &= 6c_1 J + 6c_4 J; \\ E_{1112} = E_{1121} = E_{1211} = E_{2111} &= (18c_1 J + 12c_4 J + 12c_5 J + 6c_2 J)/4; \\ E_{1122} = E_{1221} = E_{2211} = E_{2121} = E_{1212} = E_{2112} \\ &= (12c_1 J + 12c_2 J + 4c_3 J + 4c_4 J + 16c_5 J)/4; \\ E_{1222} = E_{2122} = E_{2212} = E_{2221} &= (6c_1 J + 18c_2 J + 12c_3 J + 12c_5 J)/4; \\ E_{2222} &= (6c_2 J + 6c_3 J). \end{aligned} \quad (\text{A.3})$$

附 录 二

如图 3(b), 把平面二维格子分为等价的三套格子,三套格子的最近邻格点构成三点集团,这三点集团的能量定

义为 E_{ijk} , 它可分为六类

$$\begin{aligned} & E_{111}; \\ & E_{112} = E_{211}; \\ & E_{121}; \\ & E_{221} = E_{122}; \\ & E_{212}; \\ & E_{222}. \end{aligned} \quad (A.4)$$

如图 3(b), 定义

$$\begin{aligned} E_{11}(a) &= c_1 J; \\ E_{22}(a) &= c_2 J; \\ E_{12}(a) = E_{21}(a) &= c_3 J; \\ E_{11}(\sqrt{2}a) &= c_4 J; \\ E_{22}(\sqrt{2}a) &= c_5 J; \\ E_{12}(\sqrt{2}a) = E_{21}(\sqrt{2}a) &= c_6 J. \end{aligned} \quad (A.5)$$

所以, 对六类三角形, 可计算出其能量为

$$\begin{aligned} E_{11} &= 2c_1 J + c_4 J; \\ E_{112} = E_{211} &= c_1 J + c_3 J + c_6 J; \\ E_{121} &= 2c_3 J + c_4 J; \\ E_{221} = E_{122} &= c_3 J + c_2 J + c_6 J; \\ E_{212} &= 2c_3 J + c_5 J; \\ E_{222} &= 2c_2 J + c_5 J. \end{aligned} \quad (A.6)$$

本文中, $c_1 = c_2 = 1$, $c_3 = -1$, $c_4 = c_5 = 1/2$, $c_6 = -1/2$.

- [1] N. Setter and L. E. Cross, *J. Appl. Phys.*, **51**(1980), 4356.
- [2] N. Setter and L. E. Cross, *J. Mater. Sci.*, **15**(1980), 2478.
- [3] E. J. Fresia, L. Katz and R. Ward, *J. Am. Chem. Soc.* **81**(1959), 4783.
- [4] F. S. Galasso, *Structure, Properties and Preparation of Perovskite-type Compounds*, Pergamon Press, New-York, (1969).
- [5] J. Chen, H. M. Chan and M. P. Harmer, *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **66**(1987), 546.
- [6] H. M. Chan and M. P. Harmer, *CERAMIC MICROSTRUCTURES' 86*, Edited by Pask and Evans, (Plenum Publishing Corporation, (1988).
- [7] R. Kikuchi, *J. Chem. Phys.*, **60**(1974), 1071.
- [8] R. Kikuchi, *Phys. Rev.*, **81**(1951), 988.
- [9] 王强、顾秉林、朱嘉麟、张孝文, 硅酸盐学报, 待发表.
- [10] 王强、张孝文、顾秉林, 物理学报, **38**(1989), 1422.
- [11] T. R. Halemane, M. J. Haun, L. E. Cross and R. E. Newnham, *Ferroelectrics*, **62**(1985), 149.
- [12] T. R. Halemane, M. J. Haun, L. E. Cross and R. E. Newnham, *Ferroelectrics*, **70**(1986), 153.
- [13] A. Amin, M. J. Haun, B. Badger, H. McKinstry and L. E. Cross, *Ferroelectrics*, **65**(1985), 107.
- [14] A. Reich and L. E. Falicov, *Phys. Rev.*, **B36**(1987), 3117.

A STUDY ON THE ORDER-DISORDER TRANSITION IN $A^{+2}(B_{1/3}^1 B_{2/3}^2)O_3$ PEROVSKITES

WANG QIANG

Department of Materials Science and Engineering, Tsinghua University, Beijing, 100084

GU BING-LIN

Department of Modern Applied Physics, Tsinghua University, Beijing, 100084

ZHANG XIAO-WEN

Department of Materials Science and Engineering, Tsinghua University, Beijing, 100084

(Received 18 November 1988)

ABSTRACT

By use of cluster variation method, a study of order-disorder transition in $A^{+2}(B_{1/3}^1 B_{2/3}^2)O_3$ system was carried out. Theoretical calculation indicated that the interaction energy parameter J had a great influence on formation of both the $(B_{1/3}^1 B_{2/3}^2)_{1/2} B_{1/2}^2 = 1:1$ mixed ordered domain and $B_{1/3}^1 B_{2/3}^2 = 1:2$ domain, and predicted that it was more difficult to form the $B_{1/3}^1 B_{2/3}^2 = 1:2$ full ordered domain relatively to the $(B_{1/3}^1 B_{2/3}^2)_{1/2} B_{1/2}^2 = 1:1$ mixed ordered domain.

PACC: 8130H; 6470K; 8120L

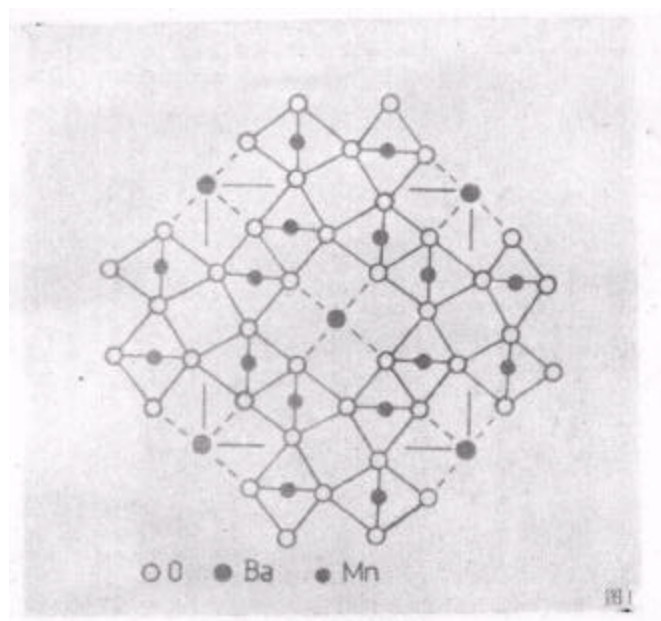


图1 锰钡矿沿 c 轴的结构投影图^[2]

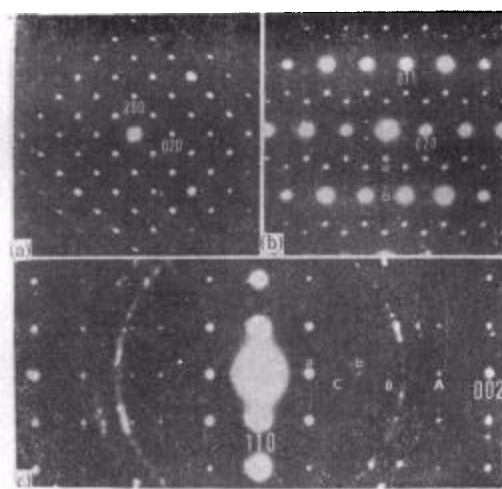


图2 安康矿(a)为 $[001]$,(b)为 $[100]$ 和(c)为 $[1\bar{1}0]$ 带轴的电子衍射图

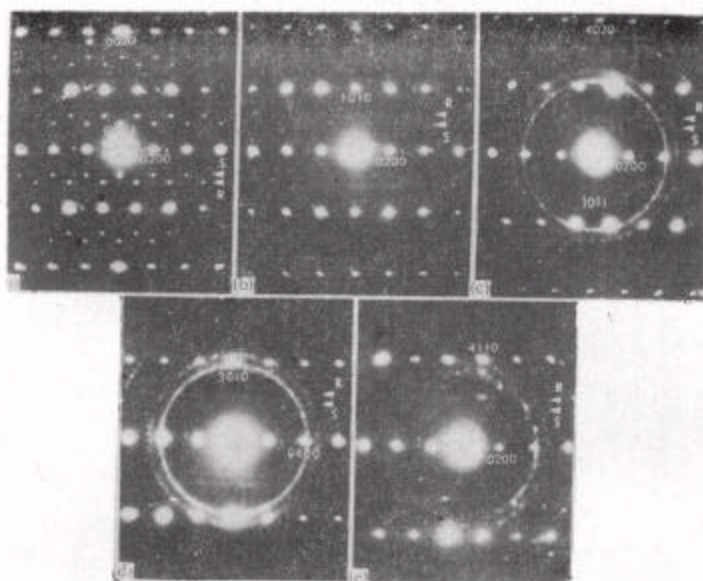


图3 安康矿(a)为 $[100]$, (b)为 $[10\bar{1}]$, (c)为 $[10\bar{2}]$, (d)为 $[10\bar{3}]$ 和(e)为 $[10\bar{4}]$ 带轴的电子衍射图
S, R 箭头所指处有弱衍射线出现

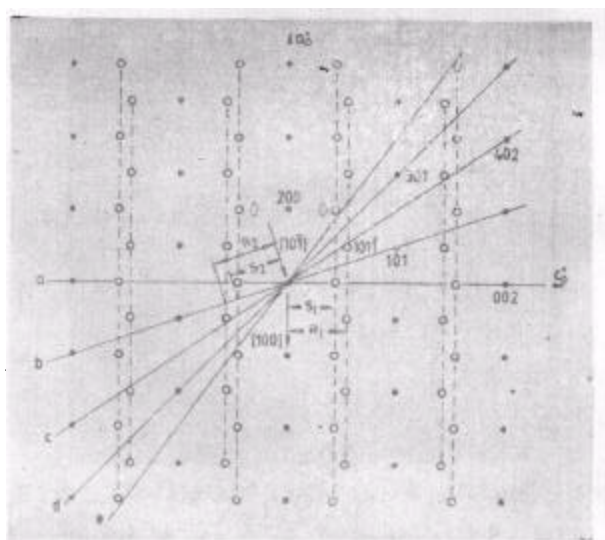
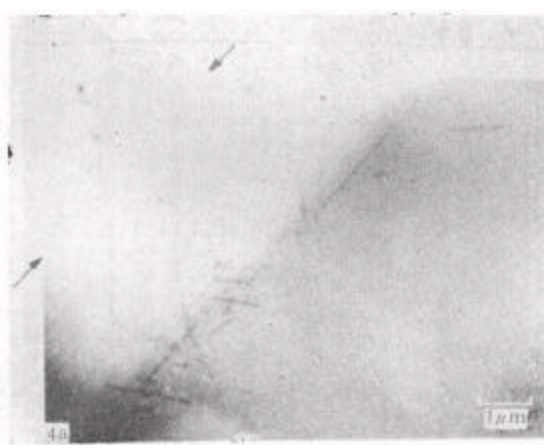


图4 安康矿晶体倒易空间(a^* , c^*)截面示意图
实心圆点为主衍射点;空心圆为卫星斑;虚线为倒易衍射面; a, b, c, d, e 五条直线分别为电子束沿 $[100]$, $[10\bar{1}]$, $[10\bar{2}]$, $[10\bar{3}]$ 和 $[10\bar{4}]$ 带轴入射时反射球面与(a^* , c^*)面的截线



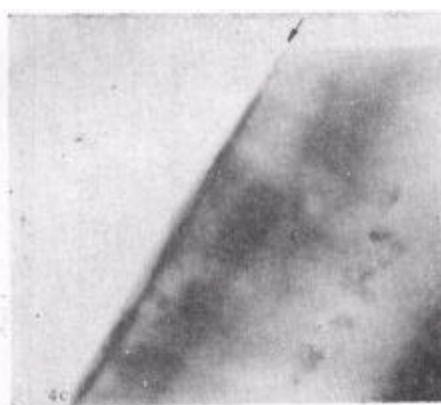
图2 2.0MeV, $1 \times 10^{14} B^+/cm^2$ 注入样品的 TED 照片



(a)



(b)



(c)

图 4

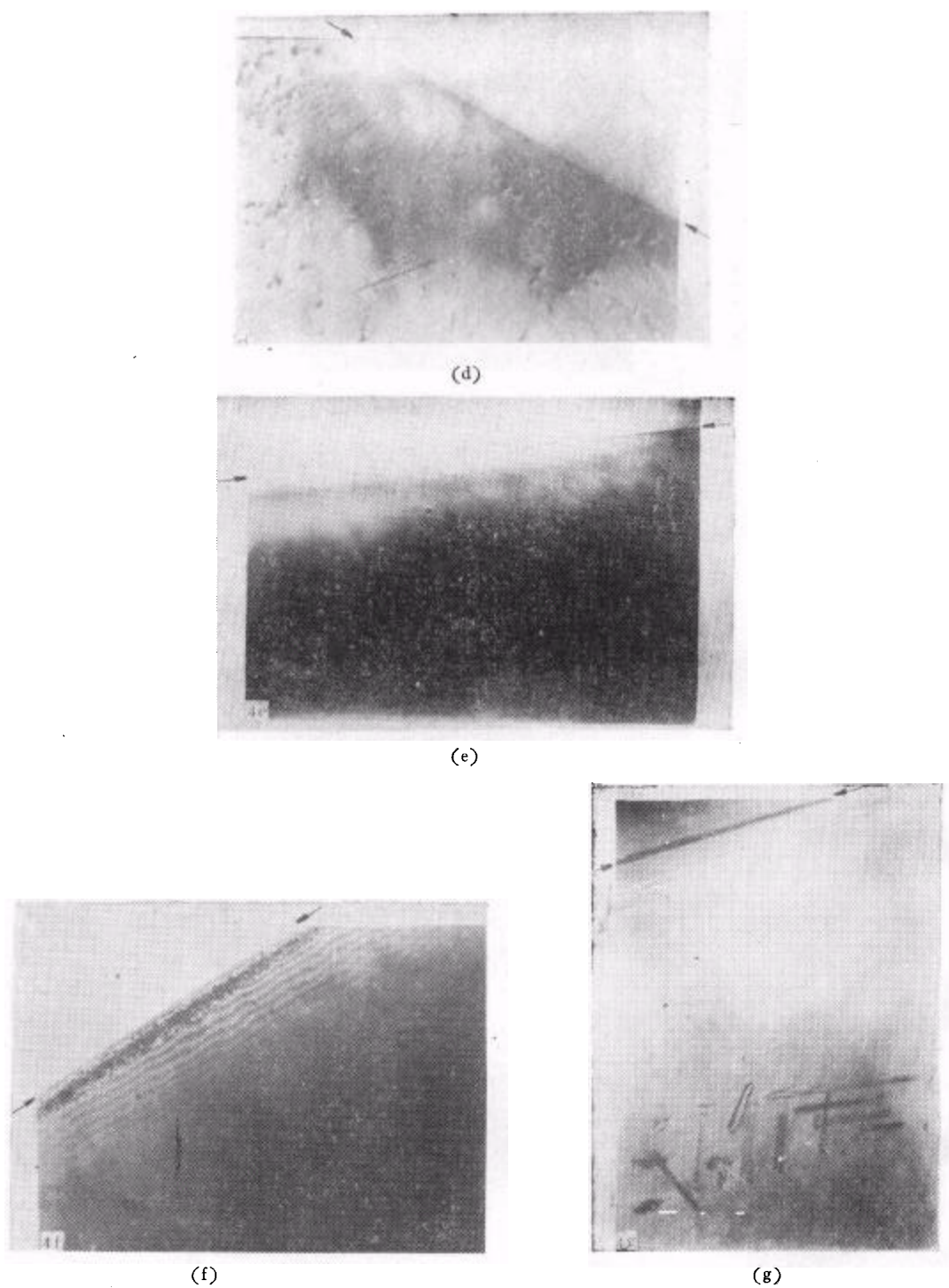
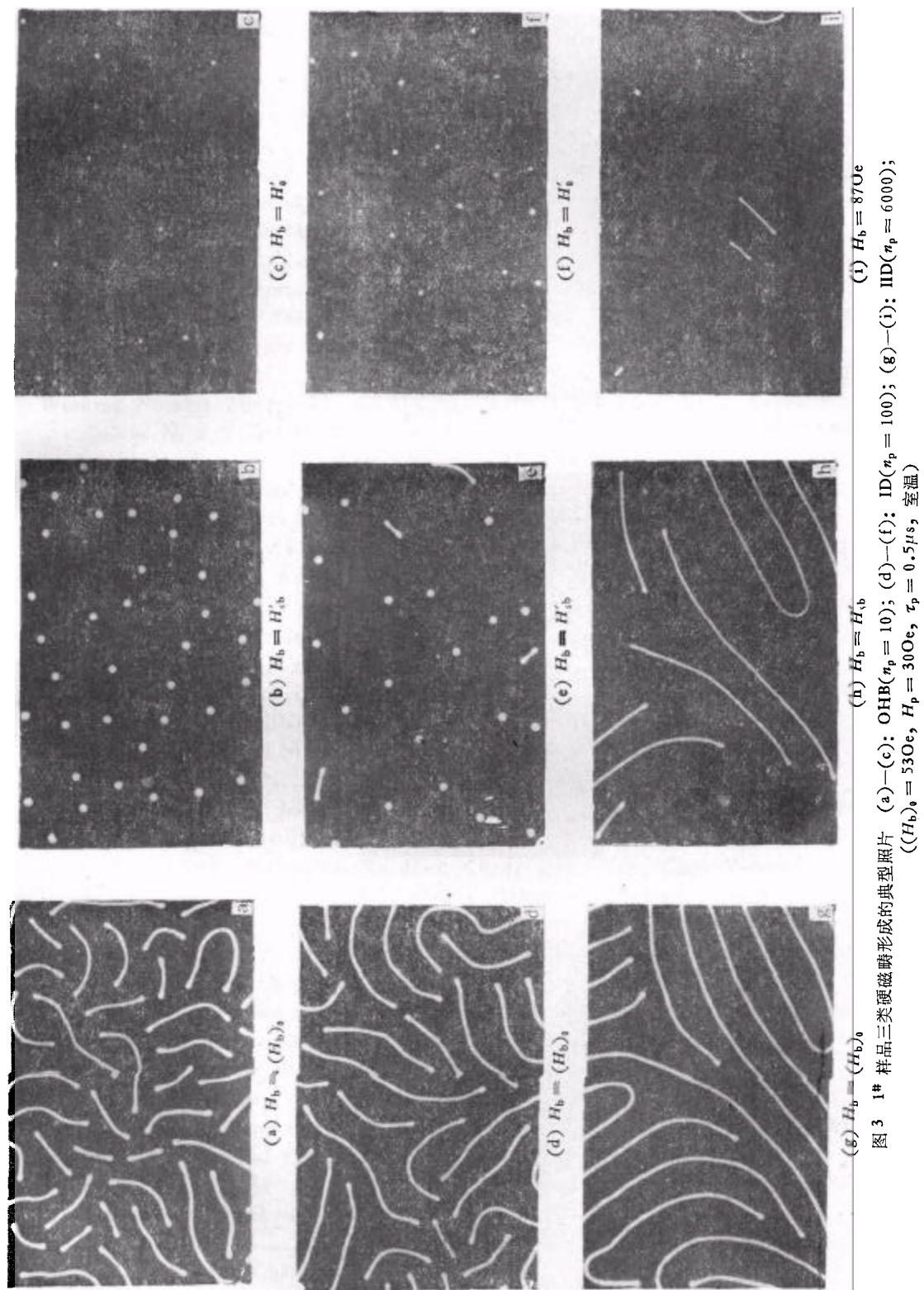


图4 高能 B^+ 离子注入 Si 样品的 XTEM 照片 ($\times 10K$) (a), (b) 分别为 $2.0MeV$, $1 \times 10^{14}B^+/cm^2$ 注入 Si 的一步和两步常规热退火样品; (c), (d), (e), (f) 分别为上述样品 ($2.0MeV$, $1 \times 10^{14}B^+/cm^2$) 再经低剂量、中剂量、次高剂量和高剂量 Si^+ 离子注入并在 $900^\circ C$ 退火后的样品; (g) 为先经 $2.0MeV$, $1 \times 10^{14}B^+/cm^2$ 注入退火后再经第二次 Si^+ 离子注入退火的样品;图中箭头指出了样品的表面





(a) $H_b = (H_b)_c$

(b) $H_b = H'_{cb}$

(c) $H_b = H_c$

图 6 3# 样品两类硬磁畴形成的典型照片