

- Chikazumi, S. Washimiya & H. Kamimura, *J. Phys. Soc. Japan*, **48**(1980), 86.
- [15] N. Miura, G. Kido, I. Oguro, K. Kawauchi, S. Chikazumi, J. F. Dillon & L. G. van Uiter, *Physica*, **86-88B**(1977), 1219.
- [16] F. M. Yang, N. Miura, G. Kido, & S. Chikazumi, *J. Phys. Soc. Japan*, **48**(1980), 71.
- [17] H. Wachernig, R. Grisar, 同 [9], 331.
- [18] H. Hori, H. Mollmoto, M. Date, *J. Phys. Soc. Japan*, **46**(1979), 908.
- [19] M. Date, M. Motokawa, H. Hori, S. Kuroda & K. Matsui, *J. Phys. Soc. Japan*, **39**(1975), 257.
- [20] 三浦 登, 固体物理, **8**(1973), 521.
- [21] 近角聡信、三浦 登, 極限状態の物理, 日本物理学会編, 丸善出版, (1976), 135.
- [22] N. B. Brandt, E. A. Svitsova & Yu. G. Kashirski, *Zh. Eksperim. i Teor. Fiz. Letters*, **9**(1969), 232.

## X 射线形貌技术在铁磁、铁电畴研究中的应用

周 衡 南 蒋 树 声

(南京大学物理系)

### 一、引 言

大量事实表明, X 射线形貌技术对大块近完整晶体内各种类型缺陷的观察是一种很好的方法<sup>[1]</sup>. 铁磁、铁电畴和畴壁作为一种形式的面缺陷, 其形貌观察的结果同样显示了该方法有着许多独特的优点. 早在 1960 年 K. Mez 用 X 射线反射形貌方法首次成功地显示了铁磁体内畴的一些组态. 后来人们又在许多铁磁材料中作过畴的 X 射线形貌观察, 特别是对 Fe, Fe-Si 中畴的观察结果大大丰富了有关磁畴及畴壁结构和它们在形貌衬度理论方面的研究<sup>[2,3]</sup>. 许多反铁磁材料(如 NiO, Cr 等)的 X 射线形貌研究工作也是令人鼓舞的. 作为形貌技术对磁畴研究的某些进展似乎表明, 一些稀土石榴石晶体<sup>[4]</sup>(如 TbIG, YIG 等)中畴和畴壁衬度的研究还涉及到它们的低温范性和相变等性能, 这些都将是十分有意义的.

同样, 为寻找应用于激光等新技术中的非线性光学晶体, 重新引起了人们对许多铁电晶体的广泛兴趣. 当今许多新技术所广泛采用的压电晶体基本上都是铁电体, 因此对铁电晶体中畴及畴壁结构的观察和分析将直接关系到晶体的某些性能. 早在 1964 年 M. Polcarová 等<sup>[5]</sup>对 BaTiO<sub>3</sub> 晶体中铁电畴的 X 射线形貌观察显

示了其 90° 畴壁, 后来 Niizeki<sup>[6]</sup> 等又用 X 射线铁电异常散射并结合反射形貌技术揭示了 BaTiO<sub>3</sub> 中畴结构中许多细节. 同样, 有人在 Pb<sub>5</sub>Ge<sub>3</sub>O<sub>12</sub>, LiNbO<sub>3</sub>, YMnO<sub>3</sub> 等许多铁电晶体中也观察到了 180° 畴壁的形貌衬度. Polcarová<sup>[7]</sup> 还曾专门对铁电晶体 BaTiO<sub>3</sub> 和铁磁晶体 Fe-Si 的形貌作了对比分析, 发现它们的畴结构和形貌衬度有许多相似之处. 又如在热释电晶体 TGS 中 180° 畴壁的形貌观察也是十分有趣的, 特别是对其畴壁的衍衬成象机理和衬度分析尚各抒己见. 例如, J. Petroff<sup>[8]</sup> 认为 TGS 中 180° 畴壁的衬度是来自畴壁所引起的不同形式的应变. 但 M. Takagi 和 S. Suzuki 则从衬度消象规律分析了畴壁的衬度将来自于畴壁本身的结构因子中虚数部分的差异. 这和他们另一种铁电晶体 NaNO<sub>2</sub> 中 180° 畴壁的形貌观察<sup>[9,10]</sup> 结果和衬度分析极为相似.

我们对非线性光学晶体 LiNbO<sub>3</sub> 中缺陷的 X 射线形貌观察<sup>[11]</sup> 结果表明, 晶体中 180° 畴壁的衬度将主要来自不同类型的应变, 并讨论了晶体中生长层及其诱发铁电畴之间的某些相互关系.

### 二、铁磁、铁电晶体中畴的观察方法

铁磁或铁电材料中磁化或极化都可能有不

同取向。凡有相同磁化或极化方向的小区域一般称作磁畴或电畴，而相邻两个畴的分界或过渡层也叫做铁磁或铁电畴壁。如果我们按畴壁两侧磁化或极化方向的不同来分，一般有  $180^\circ$  畴壁和  $90^\circ$  畴壁(包括  $71^\circ$  畴壁和  $109^\circ$  畴壁在内)两种。磁化或极化方向相反的两个相邻畴的畴壁称为  $180^\circ$  畴壁。磁化或极化方向互相垂直的两个相邻畴的畴壁则称为  $90^\circ$  畴壁。显然，畴壁具有一定的厚度，即畴的磁化或极化矢量在畴壁处一般不易突然转过这么大的角度，而是需经过整个畴壁厚度逐渐转向(见图1)。从畴壁一边到另一边转向时，其磁矩或电矩要保持同畴壁平行而逐步转向，产生畴壁的这种结构原因是由于不同能量矛盾的结果。对铁磁体而言，是其磁交换能和磁晶各向异性性能这两者矛盾的结果。只要具体计算两相邻原子的磁交换能便可证明，其畴壁原子层数越大，即畴壁越厚则交换能越小，结构就越稳定。而磁各向异性性能却因畴壁两边磁畴中磁矩都在易磁化方向，畴壁内磁矩从易磁化方向转过一个角度便

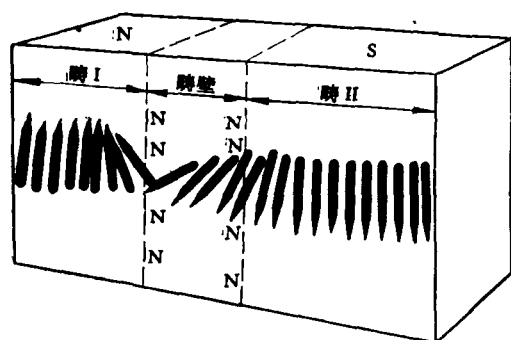


图1 跨越一个畴壁原子磁矩取向的变化示意图

增加了它的各向异性性能，所以原子层数越少，即畴壁越薄则结构越稳定。这两种能量的对抗正是畴壁结构稳定的必要条件。由此还可计算畴壁的厚度和畴壁能。例如，对 Fe 或 Fe-Si 中有人计算了它们的畴壁厚度约  $10^3 \text{ \AA}$ ，这与一般实验结果是符合的。而对  $90^\circ$  畴壁而言，我们还需注意到畴壁本身取向的规律。然而，对不同铁电晶体所测得的  $180^\circ$  畴壁厚度却相差甚大，这可能与铁电晶体本身所属类型有关。例如，铁电晶体  $\text{BaTiO}_3$  的  $180^\circ$  畴壁厚度约  $10-40 \text{ \AA}$ ，

而罗息盐在  $0^\circ\text{C}$  时约  $20 \text{ \AA}$  左右，在  $20^\circ\text{C}$  时可达  $200-400 \text{ \AA}$  左右，TGS 晶体中  $180^\circ$  畴壁厚度则有  $200-700 \text{ \AA}$ ， $\text{NaNO}_2$  晶体的  $180^\circ$  畴壁厚度则更大。

铁磁畴的观察方法甚多，常规的有 Bitter 粉纹法、磁光效应法等。前者是借助铁磁粉末悬胶敷于样品表面，然后在显微镜下观察露于样品表面的磁畴分界线上的磁极，以显示畴壁的大小和形状。显然，对那些同磁化方向平行的磁通量并不跨越而可能看不见。磁光效应方法则是利用铁磁体内 Kerr 效应或 Farady 效应来测量，即利用一束平面偏振光在铁磁体表面的反射或透射时偏振面的旋转来观察畴的大小和形状。一般由于其旋转角很小，要精确测定有时会有困难。

铁电畴的观察方法常规的有浸蚀法、热释电方法及 X 射线异常散射方法等。浸蚀法观察电畴是根据各种酸性溶液对不同取向电畴的腐蚀速率不同，由此形成不同的图象来识别。显然，这种方法观察到的电畴是用样品表面露头处的痕迹来区分畴的正负端。热释电方法则是利用铁电体内自发极化矢量  $\mathbf{p}_s$  与温度的关系，即热释电效应来测量晶体的极性。加热晶体时，在垂直于极化方向的晶体表面会有电荷的积累，测量该电荷的变化大小便可确定晶体的极性。而 X 射线异常散射方法是利用所谓铁电异常散射效应来显示电畴的方法<sup>[2]</sup>。对一般非轴向铁电晶体其高温顺电相一般是中心对称的，而低温铁电相是由两种可能的状态  $\pm \mathbf{p}_s$  组成，两者可借助于绕垂直于极轴之旋转  $180^\circ$  的对称操作来联系。由此可用衍射矢量  $+\mathbf{g}$ ， $-\mathbf{g}$  来判断它们的衍射强度之差异，并由此测定晶体的极性。如果我们令  $F(\mathbf{g})$  和  $I(\mathbf{g})$  分别表示晶体的结构因子和衍射强度，选择适当辐射便可得到异常散射效应，结果有

$$F(\mathbf{g}) = \sum_i (f_0 + f' + if'') \exp(2\pi i \mathbf{g} \cdot \mathbf{r}_i);$$

$$I(\mathbf{g}) = \sum_{i \neq k} [(f_0 + f')_i (f_0 + f')_k + f'_i f'_k] \cos 2\pi \mathbf{g} \cdot (\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_k)$$

$$+ \sum_{j \neq k} [(f_0 + f')_j f''_k - f''_j (f_0 + f')_k] \sin 2\pi \mathbf{g} \cdot (\mathbf{r}_j - \mathbf{r}_k);$$

而

$$\begin{aligned} \Delta I &= I(\mathbf{g}) - I(-\mathbf{g}) \\ &= 2 \sum_{j \neq k} [(f_0 + f')_j f''_k - f''_j (f_0 + f')_k] \\ &\quad \cdot \sin 2\pi \mathbf{g} \cdot (\mathbf{r}_j - \mathbf{r}_k), \end{aligned}$$

这里  $f_0$  是原子对 X 射线的正常散射因子,  $f'$  和  $f''$  分别是色散修正中的实数和虚数部分, 这些均能在国际结晶学表中查到. 对非中心对称的铁电相  $\Delta I \neq 0$ , 即当极化矢量反转时衍射强度改变了  $\Delta I$ , 也称作“铁电异常散射效应”. 据此, 对一般铁电晶体中的  $180^\circ$  畴, 若选择适当的辐射, 用不同的 Friedel 衍射对 (或 Bijvoet 衍射对) 来测量其强度差  $\Delta I$ , 便可确定晶体的极性. 例如, 对极轴为  $[00l]$  的铁电晶体, 我们可以证明其衍射对的强度比率  $R = I(00\bar{l})/I(00l)$  将随所选用的  $l$  的增大而增加. 例如, 当我们用  $\text{CrK}_\alpha$  辐射来测量  $\text{BaTiO}_3$  晶体, 当  $l = 2$  时  $R = 1.04$ , 当  $l = 3$  时,  $R = 1.16$ . 用  $\text{CuK}_\alpha$  辐射来测量  $\text{LiNbO}_3$  晶体, 当  $l = 6$  时,  $R = 1.27$ . 而用  $\text{CuK}_\alpha$  辐射测量  $\text{YMnO}_3$  晶体, 当  $l = 10$  时  $R = 3.7$ . 这些结果与实验完全一致. 这表明, 如果用 X 射线异常散射与形貌技术结合起来显示铁电晶体  $\phi$  的  $180^\circ$  畴及其畴壁, 是一种非常好的方法.

### 三、铁磁、铁电畴及畴壁的 X 射线形貌观察与衬度问题

用 X 射线形貌技术来观察铁磁、铁电畴, 特别是对一些非光学透明晶体有其独到之处. 它不但能显示畴的不同组态, 还可用来直接观测铁磁体的磁致伸缩大小. 另一方面, 因为畴壁和其它缺陷可同时成象于形貌相上, 这对研究有关缺陷与畴壁的交互作用将是极为有利. 例如, 有人用 X 射线形貌方法观察到稀土正交铁氧体中畴壁受到位错的阻碍, 这对研究材料的有关性能将是重要的. 很早有人对 Fe-Si 中 Y 形结点周围弹性场的研究曾提出过一种“准旋

错” (quasi-disclinations) 模型, 这是应用位错等缺陷对铁磁性能研究的一种尝试, 已引起人们的注意. 在反铁磁材料中, 由于其净自发磁致伸缩系数为零, 但 X 射线形貌技术对其畴壁的显示是十分明确的, 尽管目前在理论和实测间还有些差距. 而 Tanner 等最近对  $\text{KNiF}_3$  等一系列钙钛矿结构材料中畴的形貌进行观察, 发现它们都与铁中所观察到的一种枞树形图象很相像, 这些引起了人们的密切注视.

磁畴的 X 射线形貌观察以 Fe-Si 居多. 在 Fe-Si 中点阵在易磁化方向  $[001]$  上伸长, 在垂直于磁化方向则缩短. 因此, 由立方点阵的畸变将是  $\frac{c}{a} = 1 + \frac{3}{2} \Lambda_{100}$  的微四方点阵 (其中  $\Lambda_{100}$  是 Fe-Si 的磁致伸缩系数), 其  $c$  轴沿磁化方向, 它的畴结构有  $90^\circ$  畴壁和  $180^\circ$  畴壁. 图 2(a), (b) 分别是 Fe-Si 单胞和畴结构示意图. 对  $90^\circ$  畴壁需注意其取向关系, 对此 J. Kaczer 和 M. Polcarovà 曾提出过一种模型<sup>[2]</sup>. 由于磁化强度在畴壁两边的垂直分量要连续, 因此在相邻畴间的  $90^\circ$  畴壁上某些点阵面便有面间距或取向的稍微变化. 但因一般畴壁厚度比之形貌相的分辨率要小得多, 故我们只需考虑在畴壁附近磁致伸缩形变的变化. 这样, 在 X 射线跨越畴壁时尽管其变化量很小, 但实验结果却仍表明了其  $90^\circ$  畴壁的形貌衬度是由于其畴壁两边磁致伸缩形变引起波场的变化. 以 Fe-Si 中的  $90^\circ$  畴壁为例, 它将躺在  $\{110\}$  面上, 因而被认为是一种相干孪晶界面, 它使得 X 射线波场在跨越畴壁时发生衍射条件的改变, 或者写作

$$\delta(\Delta\theta) = \frac{\delta d}{d} \tan \theta + \delta\theta,$$

其中  $\frac{\delta d}{d}$  为晶面间距变化所引起的 Bragg 衍射条件的偏离, 而  $\delta\theta$  为点阵旋转所引起的  $\theta$  角的改变. 按晶体的弹性理论其畸变矩阵  $\Delta \mathbf{P}$  将是

$$\Delta \mathbf{P} = \mathbf{P}_{11} - \mathbf{P}_1 = \frac{\partial}{\partial X_i} [(U_i)_{11} - (U_i)_1],$$

其中  $\mathbf{P}_1$ ,  $\mathbf{P}_{11}$  分别是磁化方向  $\mathbf{m}_1$ ,  $\mathbf{m}_2$  磁畴中的畸变矩阵, 而  $U_i$  是  $X_i$  轴方向的位移. 由相干孪晶界面模型, 便很容易得到在垂直于畴壁

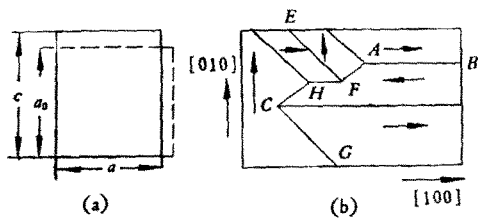


图2 (a) Fe-Si 单胞; (b) Fe-Si 畴结构示意图

的(111)和(110)上点阵畸变的结果有

$$\frac{\delta d}{d} = n\Delta Pn; \quad \delta\theta = n\Delta Pf,$$

这里  $n, f$  分别是平行于衍射矢量  $g$  和

$$K_0 + \frac{1}{2}g$$

方向的单位矢量。假定是一无限大晶体,其总的形变将是由弹性能和磁致伸缩形变两部分组成,即  $e_{ij}^T = e_{ij}^E + e_{ij}^M$ 。对于(110)面上畴壁选用的坐标系如图3所示,而其畴壁两边的

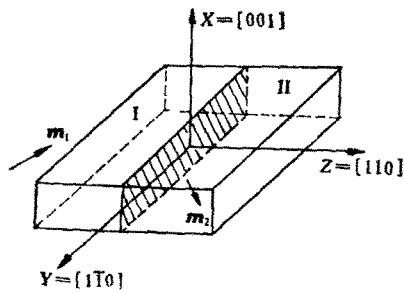


图3 畴结构所用坐标系

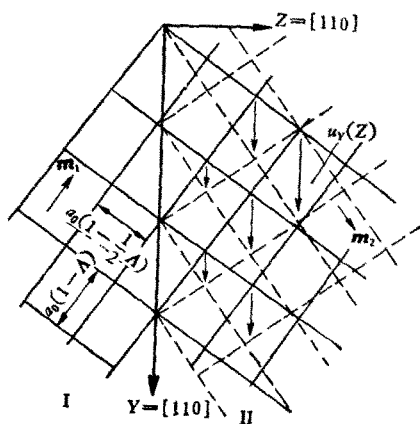


图4 由(110)面上90°畴壁点阵畸变的一个模型

点阵畸变模型则如图4所示。当X射线波场由磁化方向  $m_1 = [010]$ ,  $m_2 = [100]$  的畴 I, II

穿过时,由于在(110)面上90°畴壁两侧的磁致伸缩形变是

$$(e_{ij}^M)_{I, II} = A_{100} \begin{pmatrix} -\frac{1}{2} & 0 & 0 \\ 0 & \frac{1}{4} & \mp \frac{3}{4} \\ 0 & \mp \frac{3}{4} & \frac{1}{4} \end{pmatrix},$$

由此就可以计算  $U_i^T$ 。这样便有

$$\begin{aligned} \Delta P &= \frac{\partial}{\partial X_j} [(U_i^T)_{II} - (U_i^T)_{I}] \\ &= A_{100} \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 3 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}. \end{aligned}$$

而

$$\frac{\delta d}{d} = n_y \Delta P_{yz} n_z, \quad \delta\theta = n_y \Delta P_{yz} f_z.$$

由此可见,当  $n_y = 0$  时  $\delta(\Delta\theta) = 0$ , 表示对属于  $\Delta m = m_2 - m_1 = [110]$  晶带轴的衍射平面,90°畴壁的形貌衬度将消象,这就表明这些衍射面将不受到90°畴壁所畸变。同时也表示它与  $f$  是无关系的,也即跟畴壁的取向是无关,这些均与实验结果完全一致。对其它衍射而言,当  $n_z = f_z = 0$  时,且衍射面旋转也为零时

$$\delta(\Delta\theta) = 0,$$

或者当  $n_z \tan\theta + f_z = 0$  时,表明两个分量的绝对值相同而异号时  $\delta(\Delta\theta) = 0$ 。这样衬度也是消象的,因此我们可将畴壁衬度的消象规律写为

$$\Delta m \cdot g = 0,$$

其中  $\Delta m = (m_2 - m_1)$ ,  $g$  是衍射矢量。

同样,我们也可把(111)面上90°畴壁在整个晶体内产生的点阵畸变(见图5)写为

$$(e_{ij}^T)_{I, II} = A_{100}$$

$$\begin{pmatrix} -\frac{1}{4}, & 0 & -\frac{1}{2\sqrt{2}} \\ 0, & \frac{1}{4} & \mp \frac{c+2}{4} \sqrt{\frac{3}{2}} \\ -\frac{1}{2\sqrt{2}}, & \mp \frac{c+2}{4} \sqrt{\frac{3}{2}}, & 0 \end{pmatrix},$$

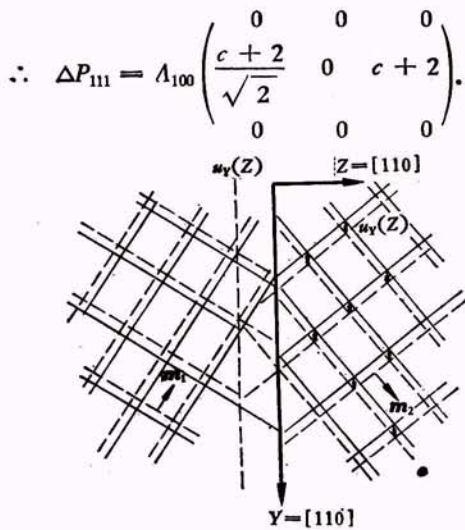


图5 由(111)面上 $90^\circ$ 畴壁的点阵畸变模型

图6便是Fe-Si中 $90^\circ$ 畴壁的一张X射线形貌相。可见在处于(110)面上的 $90^\circ$ 畴壁经常呈锯齿形,这正是由(110)和(110-bar)面的畴壁组成的,它与实验观察的结果在定性上是一致的。必须指出,畴壁象的宽度将与所用衍射矢量的倾角有关,而且衬度还与辐射的吸收等有关。这些都涉及X射线在畴壁上波点的移动及某些衍射动力学效应,这里就不再详细讨论,必要时可参考文献[13]。总之,在Fe-Si等晶体中,一般可用X射线形貌技术来分开 $90^\circ$ 畴壁的衬度。但对磁致伸缩系数很小的材料就根本看不到这种错取向的衬度,而是X射线波场在跨越畴壁时激发另一个畴的新的波场。虽然在畴壁本身并无位相变化,但这种孪晶界面上新的波点将位于色散面上不同的位置,因而也可能出现两种衬度。一种是由波点移动所引起的强度净变化,另一种是新波场的干涉效应。这种由畴壁引

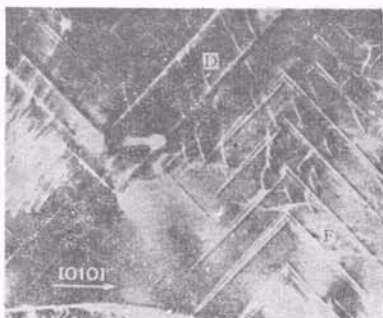


图6 Fe-Si的X射线形貌相(AgK $\alpha$ 辐射)

起的波场干涉条纹在铁须中已被观察到了<sup>[13]</sup>。

对于铁磁材料中 $180^\circ$ 畴壁来说,由于畴壁两边磁致伸缩形变是一样的,一般并不显示任何衬度。但在某些情况下也可能显示极其微弱的衬度。这可能是来自晶体内弹性反应所补偿畴壁内的磁致伸缩形变,使得整个晶体内总的形变仍一样,因而在其表面产生弛豫应力,使得在表面附近出现极其微弱的衬度。F. Kroupa<sup>[14]</sup>曾应用弹性理论进行过一个具体计算,说明晶体的弹性反应导致 $180^\circ$ 畴壁上的应力,并计算了位移量的确很小,对一般Fe-Si晶体而言,其位移量只有约 $0.1 \text{ \AA}$ ,这在灵敏的X射线形貌相上已达到其分辨率的极限范围,但仍可能被观察到。

铁电畴壁同样也是常见的一种孪晶形式。这首先已由J. Casvasky等<sup>[5]</sup>在铁电BaTiO<sub>3</sub>中观察到了,如图7中那种 $90^\circ$ 畴壁,它与Fe-Si中观察到的磁畴壁很相似,因此,其X射线形貌相上消象条件将是

$$\Delta p_i \cdot g = 0,$$

其中 $\Delta p_i = p_{i2} - p_{i1}$ ,  $g$ 为衍射矢量。例如对BaTiO<sub>3</sub>晶体而言,其自发极化矢量 $p_i // c$ ,它的点阵是一种非中心对称的四方结构,其轴比率 $c/a=1.01$ ,显见,它比Fe-Si要大得多。因此,在跨越畴壁时其畸变也大,甚至比入射X射线束本身的发散度还要大,因此有可能观察到 $90^\circ$ 畴壁的一个边的衍射象。不过,对于 $180^\circ$ 畴壁一般仍看不到。至于畴本身的显示都是借助于X射线铁电异常散射效应来观测。

在某些铁电晶体所作的 $180^\circ$ 畴壁的X射线形貌观察中,对TGS(即NH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>COOH·H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>,硫酸三甘肽)晶体的热电性能及缺陷对应用的影响等问题,特别是对缺陷与畴壁交互作用的研究最近讨论得比较活跃。大家知道,TGS晶体的主要缺点是其居里温度 $T_c$ 很低。改善 $T_c$ 的途径之一是用氧化来提高 $T_c$ 。这种晶体的另一缺点是晶体的退极化,改进的办法一般是在晶体中掺少量L- $\alpha$ 丙氨酸以锁定极化,或者用Beerman方法将晶体在加电场下用X射线辐照来锁定极化。J. Petroff等人对TGS晶体中

180° 畴壁的 X 射线形貌观察结果<sup>[8]</sup>, 似乎提供了一个证据, 发现其 180° 畴壁的衬度将来自两种类型的应变, 其最大应变指向为 *c*。同时这种衬度还随 X 射线辐照时间的增加而减弱甚至消失, 而在垂直于 *b* 方向畴壁附近却有一种永久性应变。这就表明, 晶体表面出现的空间电荷对畴壁附近的应变有一种猝灭的效应, 而在平行于 *b* 方向的一些反射即使经辐照一个月或更长的时间也未见有任何衬度消失的现象。不过, M. Takagi 等人<sup>[9]</sup>对 TGS 晶体中 180° 畴壁的形貌观察结果却与 Petroff 等人有所不同。他们曾作了 38 个反射的观察, 按其衬度可见程度来归类, 发现有些反射如 (340) 其衬度很强, 但其二级衍射(680)却衬度消失, 还有一些反射也如此。因此, 他们认为 TGS 晶体中 180° 畴壁衬度的来源并非是畴壁周围的应力场引起的, 而是诸反射的结构因子和畴壁衬度的可见性之间存在着某种关系, 或者说是与结构因子的虚数部分的绝对值及其实数部分的绝对值的比率有关。如果用这种比率来衡量, 则比率越大衬度就越大, 而比率越小衬度也越小, 甚至可能消失。这一点似乎与 S. Suzuki 等人对 NaNO<sub>2</sub> 晶

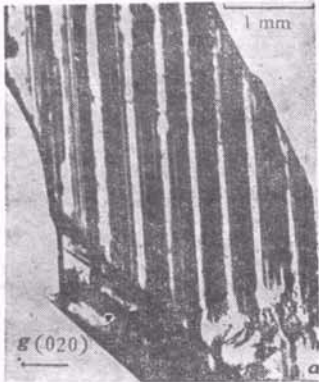


图7 BaTiO<sub>3</sub> 的 X 射线形貌相 (AgK<sub>α</sub> 辐射)

体中 180° 畴壁的形貌衬度观察的结果颇为相似。在 NaNO<sub>2</sub> 中 180° 畴壁的形貌衬度是来自 (0*kl*) 一类反射的畴和畴壁部分结构因子的绝对值, 或结构因子中虚数部分不同引起的, 由此他们提出了一种晶体极性反转的机理, 即 NO<sub>2</sub> 基团绕 [100] 或 [001] 方向旋转来完成。这一点后来又被他们用红外光谱实验的结果所证实。

与铁电畴相联系的是许多铁电晶体在生长期间由于各种原因引起点阵参数的波动, 并由此引起了生长层。特别是对直拉法晶体, 在垂直于生长界面往往会由于杂质分凝而发生各种点阵畸变。例如, 偶然的温波引起杂质含量的波动, 当其变化足够大时便会引起生长层。这种生长层的 X 射线形貌消象条件将有

$$g \cdot n = 0,$$

其中 *n* 是平行于生长方向的单位矢量。当在一定吸收条件下其衬度将随衍射矢量 *g* 的反转而倒过来, 甚至当生长条件出现波动很大时, 由于杂质浓度起伏可产生长程应变场。因此, 我们就有可能用它来观察这种缺陷应变本身的直接象。

我们在对 LiNbO<sub>3</sub> 晶体缺陷的透射扫描形貌观察中<sup>[10]</sup>, 清晰地显示了生长层诱发铁电畴的图象, 并利用生长层和 180° 畴壁衬度消象规律对 LiNbO<sub>3</sub> 晶体中畴的性质作了探讨, 证实了关于溶质浓度起伏形成的生长层诱发畴的机理。同时, 为证实铁电畴的形貌衬度, 我们还曾用光学方法及 X 射线异常散射效应作了对照, 指出了其 180° 畴的形状是生长中固液界面形状的一种反映。这正是晶体以不同部分在不同时间通过居里温度时导致的 180° 畴。这种畴结构在生长过程中导致的应变场, 正是引起 X 射线形貌衬度的一种原因。对一个以 *a* 轴生长

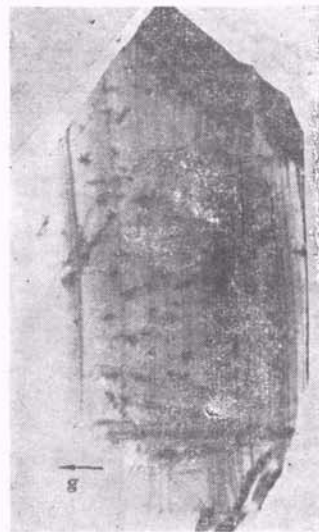


图8 LiNbO<sub>3</sub> 晶体的形貌相 [*g*(4 $\bar{2}$ 0), MoK<sub>α</sub> 辐射]

的晶体,其生长层及铁电畴壁的衬度消象条件分别是

$$g \cdot n = 0, \quad g \cdot \Delta p_s = 0.$$

图8,9分别是 $g$ 为 $[4\bar{2}0]$ 和 $[006]$ 的两张形貌相。显见,图中凡有铁电畴处必有生长层,但未必在所有生长层处一定有 $180^\circ$ 畴壁,所以,这些畴壁是由生长层诱发的,它是生长过程中溶质浓度起伏引起的,或者说是生长层导致的应变场引起的。这与晶体在通过铁电转变时发生钙钛矿结构的畸变也是完全一致的。



图9 LiNbO<sub>3</sub>晶体的另一张形貌相 $[g(006), MoK_\alpha$  辐射]

#### 四、X 射线形貌技术在铁磁、铁电畴研究中的应用

最近, Taupin 等人<sup>[15]</sup>在 Fe-Si 的形貌研究中,应用傅里叶变换数值计算解 Takagi-Taupin 方程,并用不同形式的人射波对不同组态的磁畴作了电子计算机模拟,获得了较为满意的结果。这就再次表明,X 射线形貌技术对畴及畴壁观察和研究是有着很大潜力的。作为缺陷的直接观察手段对铁磁体内磁致伸缩形变的测量比其它方法有许多优点。即使对没有净磁致伸缩的反铁磁体中畴与畴壁的观察,同样是行之有效的。特别是对各种不同形式缺陷与畴壁的相互作用的研究,将显得更为重要。例如,对一些稀土石榴石晶体在低于 100 K 时畴结构和畴壁的形貌与室温时有着很大差异,这些晶体的磁致伸缩系数可高达  $10^{-3}$  的量级,这正是由于  $71^\circ$

畴壁的迅速增加的缘故。实验结果还表明,其相邻畴之间的错取向达到足以使它们的 Bragg 峰可以分开的程度,从而就有可能建立起一种畴壁结构和衍射衬度之间的一一对应关系。

同样对许多铁电晶体, $180^\circ$  畴壁的直接观察将用于研究各种铁电晶体中极性反转机理等。如应用 X 射线铁电异常散射效应与形貌技术来测量晶体的绝对构型<sup>[12]</sup>,同时对畴的反转过程做动态测量,可用来观察不同类型缺陷对畴的交互作用以及它们在晶体极性反转过程中所起的作用等,甚至还可用来作为居里点的一种直接测定方法,这些都将是非常有意义的。近年来,有人对铁电、铁弹晶体 GMO [即  $\beta$ -Gd<sub>2</sub>·(MoO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>] 畴结构的形貌观察<sup>[16]</sup>,发现有不同于一般铁电晶体的某些结果。它的 (220) 反射显示的  $180^\circ$  畴壁的形貌衬度非常强,这将是像层错那样的一种位相差所引起的。这些应予以充分重视,并有待于它们对衍射理论本身的发展。

#### 参 考 文 献

- [1] 高木 三 子,日本物理学会誌,31(1976),343.
- [2] M. Polcarová, J. Kaczer, *Phys. Stat. Sol.*, 21 (1967), 635.
- [3] M. Polcarová, J. Gempabara, *Phys. Stat. Sol.*, 32(1969), 769.
- [4] Mathiot, J. F. Petroff & Y. Bernard, *Acta Cryst.*, A31 Suppl. (1975), 5149.
- [5] J. Caslarsky & M. Polcarová, *Czech. J. Phys.*, B14(1964), 454.
- [6] N. Niizeki & M. Hasegawa, *J. Phys. Soc. Japan*, 19(1964), 550.
- [7] M. Polcarova, *Czech. J. Phys.*, B19(1969), 657.
- [8] J. F. Petroff, *Phys. Stat. Sol.*, 31(1969), 285.
- [9] M. Takagi & K. Takakoshi, *Acta Cryst.*, A31 Suppl. (1975), 5259.
- [10] S. Suzuki & M. Takagi, *J. Phys. Soc. Japan*, 32 (1972), 1032.
- [11] 周衡南、蒋树声,物理学报,29-3(1980),374.
- [12] C. A. Wallace, *Anomalous Scattering*, Ed. by S. C. Abraham & S. Ramaseshan, (1975).
- [13] Y. Chikaura & S. Nagakura, *J. Phys. Soc. Japan*, 30(1971), 495.
- [14] F. Kroupa & J. Vegera, *Czech. J. Phys.*, B19 (1969), 1204.
- [15] Taupin & Kleman, *J. Appl. Cryst.*, 10(1977), 328.
- [16] B. Capelle & C. Malgrange, *Acta Cryst.*, A31 (1975), Suppl. S258.