

钼酸钆晶体畴结构的同步辐射 白光形貌实时研究*

袁清习 徐军 潘守夔

(中国科学院上海光学精密机械研究所 上海 201800)

(南京大学固体微结构物理国家实验室 南京 210008)

黄万霞 田玉莲 蒋建华

(中国科学院高能物理研究所 北京 100039)

摘要 用同步辐射白光 X 射线形貌术对畴结构在温度及外加电场变化条件下的演变情况进行了研究. 结果表明: 在钼酸钆样品中同时存在铁电畴和铁弹畴, 但这两类畴在温度高于居里温度时都消失, 当施加足够外加电压时可以单畴化.

关键词 钼酸钆晶体 畴结构 同步辐射白光形貌术 实时研究

1 引言

钼酸钆($\text{Gd}_2(\text{MoO}_4)_3$, 简称 GMO)为铁电-铁弹晶体, 其熔点在 1160°C 左右, 居里温度为 159°C . 钼酸钆在室温时为 β' 相属正交晶系(C_{2v}^8), 在居里温度以上至 850°C , 属单斜晶系(C_2), 在 850°C 以上则为四方晶系(D_{2d}^3)^[1,2]. 作为铁电材料, 钼酸钆在压电、电光、频率转换等方面都有潜在应用前景^[3]. 由于其在倍频连续可调飞秒激光方面的应用前景^[4], 我们试图将其做成周期性畴结构的材料, 以利用准相位匹配原理实现飞秒激光频率转换. 本文介绍了利用同步辐射白光 X 射线形貌术对其内部畴结构在温度和外加电场变化条件下演变情况的研究.

2 实验过程

2.1 晶体生长

β' -GMO 晶体采用感应加热提拉法生长, 所用原料为分析纯的 MoO_3 和 99.99%

* 国家自然科学基金(69878030)资助

的 Gd_2O_3 。晶体生长历经收颈、放肩、等径等过程。晶体生长过程提拉速度为 1—3mm/h, 晶体转速为 15—50rpm。

2.2 晶体畴结构研究

电畴是晶体中自发极化方向相同的区域。β'-GMO 晶体的自发极化方向为[001]方向, 沿(001)面切割晶片并抛光至 2.0mm 和 0.5mm 厚度。分别用偏光显微镜和同步辐射白光 X 射线形貌术对其畴结构进行了研究。同步辐射实验是在北京同步辐射国家重点实验室 4W1A 光束线的 X 射线形貌站进行的, 所用同步辐射电子能量为 2.2GeV, 束流强度为 50—90mA, 试样厚度约 500μm。样品变温实验采用设计的电阻加热炉加热, 实验观察了当样品温度从室温升高到 200℃ 然后降温的过程中, 样品内部畴结构的演变情况, 当样品温度接近居里点(159℃)时加热速度为 1℃/min。还观察了样品在外加直流电场作用下内部畴结构的变化情况。外加电场实验装置示意图如图 1, 两电极间距 4mm, 外加直流电压从 0 升高到 4400V。畴的观察采用短时间间隔连续拍照的准动态观察法进行。

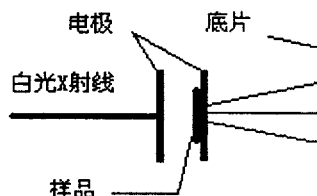


图 1 外加电场实验装置示意图

3 结果与讨论

3.1 畴结构的光学显微镜观察

在两面抛光的(001)片状样品中, 肉眼就可以看到一些有规律的折射率不均匀的条纹。在偏光显微镜下, 这些条纹变成明暗相间的条纹。一类是相互平行的宽状条纹(几百μm), 在厚、薄两类样品中(2mm 和 0.5mm)中都出现。另一类是密集的细状条纹(几十μm), 主要出现在薄样品(0.5mm)中, 如图 2(b)。细状条纹也相互平行且与宽状条纹垂直。在正交偏光镜下, 这两类条状都具有 45° 消光性质。为了解这两种条纹的本质, 进行了在温度和外加电场变化条件下这两类条纹变化情况的同步辐射白光形貌实验。

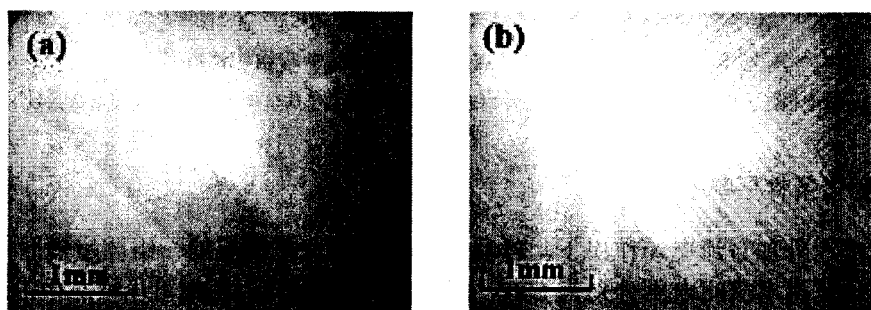


图 2 钼酸钷晶体样品偏光显微镜观察

(a) 样品厚度为 2.0mm; (b) 样品厚度为 0.5mm.

3.2 温度变化条件下畴的白光形貌

X 射线形貌术是利用 X 射线在晶体中传播及衍射的动力学原理, 根据晶体中不同部分衍射衬度变化及消光规律研究微观结构的一种方法. 同步辐射光源具有曝光时间短(几秒到几十秒), 像的分辨率高, 可研究材料相变和晶体中缺陷形成及再结晶等动态过程的优点. 本实验即是对钼酸钆晶体内部畴结构在温度变化条件下的研究.

图 3 为当 β' -GMO 晶体样品在居里点附近变化时的一组同步辐射形貌照片. 从图中可以看出: 两类条纹在居里点附近都逐渐消失(图 3(a), (b)), 当温度处于居里点之上时, 两类条纹完全消失(图 3(c)), 但是当温度降低至居里点之下时, 这两类条纹又重新出现(图 3(d)). 这些结果表明这两类条纹是晶体中的两类畴结构, 宽状条纹为宽畴, 细状条纹为细畴. 另外我们做了同一样品厚度从 2mm 逐步减薄至 0.5mm 的实验, 发现随样品厚度的减小细畴的数量增多, 在 2mm 厚的样品中几乎无细畴而在 0.5mm 厚的样品中细畴的数量则很多. 因为在加工过程中, 样品所受的切应力随厚度的减小相对增大, 而切应力正是形成铁弹畴的原因^[9]. 因此, 我们认为在既具有铁电性又具有铁弹性的钼酸钆晶体中细畴为铁弹畴, 主要在样品加工过程中形成; 宽畴为铁电畴, 主要由于自发极化形成.

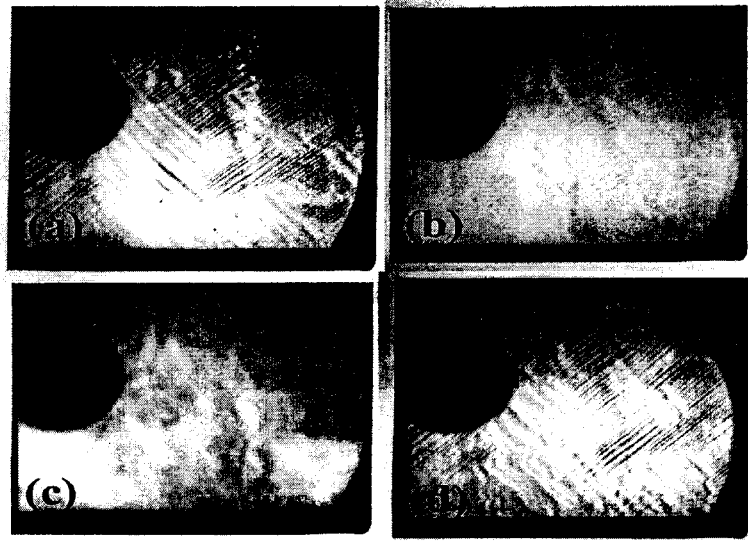


图 3 温度变化经过居里点附近晶体样品中畴结构情况 (231)

(a) 温度稍低于居里点; (b) 温度在居里点附近; (c) 温度稍高于居里点; (d) 温度降至居里点以下

3.3 电场变化条件下畴的观察

图 4 是在外加直流电场作用下, 样品内部畴结构变化情况的一组同步辐射形貌照片. 图 4(a)和(b)是两电极间电压分别为 600V 和 700V 时的照片, 由图可见样品中的两种畴结构都消失了(极化成单畴). 图 4(c)是当两电极间电压升到 4000V 后降为 0V 时的情况. 从这些照片可以看出, 样品中的多畴可以通过施加外加直流电场转变成单畴, 并且即便外加电场撤消后这种单畴仍然可以保持下来. 单畴化的样品保存 60 天后, 用偏光显微镜对

其进行观察,发现样品中仍然为单畴. 这一结果显示,虽然在 β' -GMO晶体中存在铁弹畴,但制备周期性畴结构的 β' -GMO材料仍然是可能的.

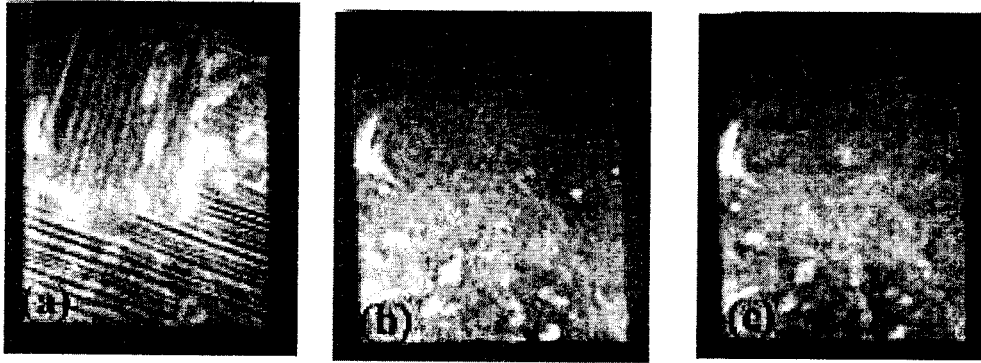


图4 钼酸钆晶体样品畴结构在外加电场下的变化情况(231)

(a) 外加电压为 600V; (b) 外加电压 700V; (c) 外加电压降为 0V.

3.4 理论分析

钼酸钆晶体属于 $\bar{4}2mFmm2$ 型铁性体, 其应变与电场的关系也呈现类似极化强度与电场关系的回线^[6], 所以钼酸钆晶体属于完全铁电铁弹体(I类)^[7], 同时具有铁电铁弹性, 在晶体样品中既可出现铁电畴又可出现铁弹畴. 根据晶体物理理论, 当铁弹体从其原型顺弹相过渡到铁弹相时其对称性点群必发生变化, 铁电相变亦必然伴随着相应点群的变化. 从室温到熔点的范围内, 钼酸钆共存在三相—— $\beta' \xrightarrow{159^\circ\text{C}} \alpha \xrightarrow{850^\circ\text{C}} \beta$ ^[2], 实验中当样品温度升高到居里点以上时(实验最高温度 200°C)两类畴结构都消失(图 3(c)). 所以, 铁弹相变和铁电相变都在居里点发生, 即在钼酸钆中铁电性和铁弹性是耦合的, 极化张量的变化必然伴随着应变张量的变化, 应变张量的变化亦必然伴随着极化强度张量的变化. 因此, 当钼酸钆样品温度升高经过居里点时, 伴随着铁电畴的消失, 铁弹畴亦必然消失. 而当对钼酸钆片状样品施加的外加直流电场超过其矫顽场时, 铁电畴和铁弹畴亦必然同时消失. 这与我们的实验结果是一致的.

4 结论

利用偏光显微镜对 β' -GMO样品中畴结构进行了观察, 并且利用同步辐射白光 X 射线形貌术对样品在温度及外加电场变化条件下的畴结构情况进行了研究. 实验结果表明样品中的铁电和铁弹畴可以通过施加外加直流电场转变成单畴, 而且这种单畴在外加电场撤消后仍然能保留下来. 这表明虽然在钼酸钆晶体中容易产生铁弹畴, 但是制备周期性畴结构的钼酸钆晶体材料仍是有可能的.

参考文献(References)

- 1 Prewitt C T. Solid State Commun., 1970, 8:2037
- 2 Megumi K, Yumoto H, Ashida S et al. Mat. Res. Bull., 1974, 9:391
- 3 Nishioka H, Odajima W, Tateno M et al. Appl. Phys. Lett., 1997, 70 (11):1366
- 4 Kaminskii A A, Butashin A V, Eichler H J et al. Optical Materials, 1997, 7:59
- 5 蒋民华. 晶体物理. 山东科技出版社, 1980
- 6 Kumada A, Yumoto H, Ashida S. J. Phys. Soc. Jap., 1970, 351
- 7 Aizu K. J. Phys. Soc. Jap., 1969, 27(2) :387—396

In Situ Observation of Domain Structure of Molybdates Gadolinium Single Crystal by Synchrotron X-Ray Topography*

YUAN Qing-Xi XU Jun PAN Shou-Kui

(Shanghai Institute of Optics and Fine Mechanics, CAS, Shanghai 201800, China)

(Laboratory of Solid State Microstructure, Nanjing University, Nanjing 210008, China)

HUANG Wan-Xia TIAN Yu-Lian JIANG Jian-Hua

(Institute of High Energy Physics, CAS, Beijing 100039, China)

Abstract The domain structure of $Gd_2(MoO_4)_3$ single crystal grown by Czochralski technique was observed first using a polarizing microscope, then using the Synchrotron X-ray topography under the conditions that the temperature of the crystal piece was increased from room temperature to 200°C and the applied DC voltage was varied from 0V to 4400V. The experiment results show that there are ferroelectric and ferroelastic domains in the crystal, but these two kinds of domains all disappeared when the temperature was increased above Curie temperature and could be transformed to a single domain when the applied DC voltage was high enough.. This experimental results shows us that it is possible to make periodically poled $Gd_2(MoO_4)_3$ crystal, though the presence of ferroelastic domain..

Key words molybdates gadolinium single crystal, domain structure, synchrotron X-ray topography, in situ observation

* Supported by NSFC(69878030)