

散射技术与铁电材料局部结构

安哲毅, 张楠

(西安交通大学电子科学与工程学院, 电子陶瓷与器件教育部重点实验室暨国际电介质研究中心, 西安 710049)

摘 要: 晶体材料的局部结构是对长程有序平均结构的偏离, 随着技术的进步和多年来的深入探究, 局部结构对材料性能的深刻影响逐渐被学界所认识, 对局部结构的探索为材料的性能提升和器件开发提供了关键理论指导。另一方面, 铁电材料往往具备十分复杂的局部结构, 并且局部结构对平均结构的偏离十分微小, 对其进行准确表征具有很大挑战性。本工作针对国际上较为通用的局部结构表征手段进行了综述, 主要包括基于 X 射线和中子进行的单晶漫散射实验技术和粉末全散射实验技术, 以及相关数据分析和结构模型构建方法; 此外, 对散射技术用于铁电电压电材料局部结构表征的典型范例进行了回顾。

关键词: X 射线散射; 中子散射; 局部结构; 原子对分布函数; 漫散射

中图分类号: O723 文献标志码: A 文章编号: 0454-5648(2022)03-0661-21

网络出版时间: 2022-01-24



Scattering Techniques and Local Structures of Ferroelectric Perovskites

AN Zheyi, ZHANG Nan

(Electronic Materials Research Laboratory, Key Laboratory of the Ministry of Education & International Center for Dielectric Research, School of Electronic Science and Engineering, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, China)

Abstract: For crystalline materials, atomistic local structures are deviations from their long-range average crystal structures. With the recent development of experimental techniques and in-depth investigation methods for probing local structures, it has been realized and understood that local structures have profound influences on the physical properties of functional materials, and the understanding of local structures provides theoretical instructions for the improvements of materials performances as well as development of novel applications. This review summarized the well-established X-ray and neutron scattering techniques, data analysis and model refinements methods in the local-structure investigation researches; in addition, examples of local structural investigations for several classical ferroelectric perovskites are reviewed.

Keywords: X-ray scattering; neutron scattering; local structure; atomic pair distribution function; diffuse scattering

在电子材料领域, 铁电功能钙钛矿材料因其丰富的物理性能而被广泛应用于传感器、换能器和能量存储与收集等电子器件中^[1-2], 长期以来获得了广泛关注和深入研究。基于材料的晶体结构而进行的性能改进与器件开发是电子材料领域基础和应用研究多年来的热点方向, 而这依赖于对其晶体结构的充分认识和对结构性能关系的深入理解。1913 年, Bragg 等通过分析 X 射线衍射图谱建立了氯化钠晶

体的结构模型, 这标志着 X 射线晶体学的开端^[3]。经过多年发展, X 射线衍射逐步成为晶体学领域应用最为广泛、最为有效的结构研究工具。通过对衍射实验数据进行分析、建模和精修, 可以得到较为准确的晶体材料长程有序即平均结构模型。自 20 世纪 80 年代以来, 随着以散射实验为基础的局部结构表征技术的快速发展, 人类把对材料结构认知的边界拓展到了从未抵达的角落, 发现晶体材料在跨越数

收稿日期: 2021-08-30。 修订日期: 2021-11-01。

基金项目: 国家自然科学基金委员会面上项目(12074304); 111 引智计划(B14040)。

第一作者: 安哲毅(1996—), 男, 博士研究生。

通信作者: 张楠(1982—), 女, 博士, 教授。

Received date: 2021-08-30. Revised date: 2021-11-01.

First author: AN Zheyi (1996—), male, Doctorial candidate.

E-mail: jeyee2014@stu.xjtu.edu.cn

Correspondent author: ZHANG Nan (1982—), female, Ph.D., Professor.

E-mail: nzhang1@xjtu.edu.cn

个晶格的局域尺度可能具有与平均结构不同的短程有序结构^[4], 复杂局部结构对材料性能的深刻影响也逐渐被学界所认识^[5–7]。

针对国际上较为通用的用于表征局部结构的 X 射线和中子漫散射(DS)和全散射等实验技术进行综述, 从实验技术、数据分析手段、在铁电压电材料中的应用范例等几个方面进行总结和回顾。

1 局部相干无序

通过衍射手段获取材料长程有序结构是传统晶体学中进行材料表征的经典手段, 通过分析满足衍射条件得到的衍射斑点的强度、位置、半高宽等一系列信息, 解析出晶体的晶格参数和原子位置^[8]。这一方法基于传统晶体学的描述语言, 即晶体单个晶胞中的原子位置满足在三维空间平移对称操作实现完全周期性结构的要求, 在这种情况下, 晶体结构完全有序, 其衍射图样中只呈现尖锐、圆形的三维衍射斑点, 这一结构特征被称为平均结构。

在实际晶体材料中, 原子尺度上与平均结构不同的原子位移是普遍存在的, 通常用局部结构描述这种可能仅仅跨越数个晶格的原子位移分布^[9]。功能材料中的局部结构一般不呈现彻底的无序排布, 而是在局部尺度具有一定的相关性, 称为相干无序^[4]。从散射实验结果来看, 绝对无序、相干无序和绝对有序呈现出 3 种特点不同的衍射图谱, 除了绝对有序结构的尖锐衍射峰外, 绝对无序结构的衍射谱类似无定形态材料, 在光斑中心位置附近出现散射强度的连续分布, 而相干无序结构在尖锐的 Bragg 衍射峰以下, 会形成具有一定几何特点的漫散射强度, 来自对平均结构的偏离。事实上, 自衍射方法诞生伊始, 学界就对相干无序结构具有一定的认识, 早在 1913 年, Friedrich 等测得的 X 射线衍射谱上就发现了条带状的漫散射强度^[10]; 然而由于晶体学理论和散射实验技术在当时的发展尚不完备, 对漫散射强度和局部结构的系统分析直到近年来才陆续展开^[11]。功能材料中的局部相干无序主要有以下类别:

1.1 位移型

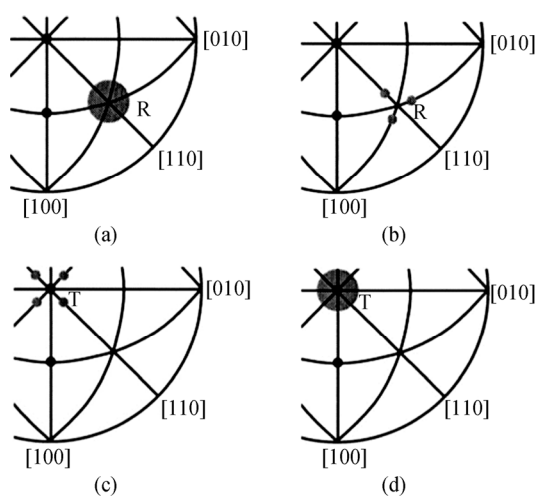
铁电钙钛矿材料中最为重要的一种表征结构的序参量是离子位移, 长程有序的离子位移形成宏观自发极化, 从而诱导出材料的铁电性。离子位移的方向是由材料的晶体结构和对称性决定的, 因此大部分铁电材料研究者对材料的性能预测和开发的基础是对材料“相结构”——即母空间群 $Pm\bar{3}m$ 以下的几个具有非中心对称结构的子群^[12–13]的认识和

表征。然而传统手段上对材料平均结构的描述存在 2 个假设: 1) 在非中心对称的铁电相中, 全部晶胞内的离子沿对称元素产生同方向、同长度的位移; 2) 在中心对称的立方顺电相中全部离子无静态位移。然而随着 X 射线和中子散射技术, 以及其它一系列能够剖析更小尺度结构的技术(如电镜、XAFS、NMR 等)的发展^[14], 学界越来越明确在单个晶胞内的静态离子位移可能并不与平均结构中通过对称元素获得的宏观极化方向相同, 而且这类局部位移型的无序结构对材料性能具有很大的影响。

从立方结构向非中心对称结构的转变, 可能由位移型相变或有序–无序型相变^[15]驱动。位移型相变中材料在顺电相无离子位移、无自发极化, 随着温度的降低, 在顺电–铁电相变发生时, 由于光学模的软化, 随机热振动的离子产生沿特定方向的静态位移^[16], 因此可以认为在位移型相变过程中, 局部离子位移和宏观极化随温度的变化趋势是完全一致的。有序–无序相变则假设在相变温度以上, 材料单个晶格中已经存在静态离子位移, 平均结构呈现立方相的原因在于局部位移没有形成相干性, 因此利用衍射手段无法观察到这种局部位移^[17]。在相变温度附近, 局部位移的大小没有发生显著变化, 但部分位移方向发生了改变, 导致位移的相干长度增大, 形成了长程有序的铁电结构。与这一结构特征类似, 在平均结构为其它空间群的铁电材料中, 也可能存在局部位移方向与平均位移方向不同的情况, 最典型的是分别沿 3 个 $\langle 110 \rangle$ 镜面产生的局部位移可能被平均为沿 $\langle 111 \rangle$ 方向位移的三方相结构, 在 $\langle 001 \rangle$ 附近的 2 个单斜镜面上分别沿 $\pm \langle 11x \rangle$ 方向产生的局部位移可能被平均为四方相结构^[18], 如图 1 所示。这一类相干无序结构在高对称性的铁电结构中引入了局部低对称性(单斜)区域, 被认为可能有助于实现极化矢量旋转, 从而提高材料的压电性能^[19]。

另一类目前已经确认存在局部相干无序结构是以镁铌酸铅 $[\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3]$, PMN 和铌酸铅 $[\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3]$, PZN 为代表的弛豫体。此类材料在高温下呈现立方顺电相, 降温至 T_B 温度时, 材料进入遍历弛豫态, 内部出现纳米尺寸的、方向随机排列的极性区域(极性纳米微区, PNR)^[20–22]。降低温度 PNRs 内部的动态位移逐渐放慢, 继续降温至冻结温度(T_f)时, 材料进入非遍历弛豫态, 此时材料的平均结构依然为立方相, 然而通过外加电场, 可能诱导出能够稳定存在的长程铁电相, 冻结温度附近的相变过程对应较宽的温度范围和标志性的介

电频率色散行为^[23]。PMN 等材料与钛酸铅(PbTiO_3) 进行固溶形成的 PMN-PT 等弛豫铁电体具有与普通铁电材料类似的顺电相至铁电相的平均结构相变过程, 在相变温度以下, 材料呈现铁电行为、具有宏观自发极化, 但同时具有介电频率色散现象。这类固溶体随着 PT 组分的变化可能呈现不同的平均结构对称性, 甚至出现 MPB (准同型相界) 区域^[24], 并且在 MPB 附近组分具有超高的压电响应^[25-26], 但越来越多的研究认为这一体系的高压电性能并不完全取决于其平均结构的变化, 而是来自于其内部短程有序的 PNRs 对电场的极端敏感特性^[5,27]。弛豫体和弛豫铁电体这一独特的结构特征成为发展局部结构研究的一个理想载体, 又由于技术上能够生长出高质量、大体积的弛豫铁电单晶^[25], 在这类材料被大量研究的近几十年里, 反过来也极大地促进了局部结构研究、尤其是漫散射实验技术手段和分析方法。另一方面, 得益于对弛豫铁电体高压电性能起源的讨论, 局部相干无序结构的重要性逐渐被铁电材料领域的研究者们关注, 近年来许多对新型材料的开发已经考虑了对材料局部不均匀结构进行调控的一系列方法^[28-29]。



(a) Average R structure with cations displacing along $[111]$, and the Anisotropic Displacements (ADPs) being an planar ellipsoid perpendicular to $[111]$ (b) In local scale, disordered cations displacing on three M_B directions around $[111]$ and averaging into a long-range $R3m$ structure (c) In local scale, disordered cations displacing on four M_A directions around $[001]$, and averaging into a long-range $P4mm$ structure (d) Average T structure with cations displacing along $[001]$ and ADPs being an planar ellipsoid perpendicular to $[001]$

图 1 三方(R)相和四方(T)相的离子位移极射赤面投影图^[18]
Fig. 1 Stereographic projection plot of possible cation displacements in rhombohedral (R) and tetragonal (T) phases^[18] (Copyright © 2004 American Physical Society)

1.2 化学有序

在 ABO_3 钙钛矿结构中, A 位和 B 位都可能混合有 2 种或 2 种以上类型的原子: 在同价态原子混合的状态下, 几种原子的混合比例可以是 0-1 之间的任意数值, 原子的混合方式多为随机排布, 如 $\text{PbZr}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$ (PZT), $\text{K}_x\text{Na}_{1-x}\text{NbO}_3$ (KNN) 等; 而不同价态的原子混合则必须为特定的比例, 以维持体系的价态平衡, 在 2 种元素混合的钙钛矿体系中主要有 1:1 混合, 如 $\text{PbSc}_{1/2}\text{Nb}_{1/2}\text{O}_3$ (PSN), $\text{PbSc}_{1/2}\text{Ta}_{1/2}\text{O}_3$ (PST), $\text{Na}_{1/2}\text{Bi}_{1/2}\text{TiO}_3$ (NBT) 等, 以及 1:2 混合, 如 PMN, PZN 等。对于固定 1:1 或 1:2 混合的钙钛矿结构, A 位或 B 位上的 2 种原子可能按一定几何规律排布, 构成了化学有序结构^[30]。这种有序结构可能是长程有序的, 即 2 种位置(site)沿 $\langle 111 \rangle$ 方向间隔排列, 遍布整个晶体; 也有可能在整体的随机分布网络中只存在纳米尺度的间隔排布结构, 构成化学排布的短程有序。

不等价离子构成的局部化学有序排布产生不均匀的随机场, 可能导致了弛豫现象的发生^[31]。如 Setter 等^[32-33]早期研究发现, 通过对 PSN 和 PST 样品进行不同的退火或淬火处理, 能够控制样品的化学有序度, 即样品内部 Sc 和 Ta(或 Nb) 间隔排列区域的比例; 在性能上, 具有完全有序结构的样品表现出典型的铁电特征, 有序度较低的样品则出现了弛豫体中典型的介电频率弥散现象, 如图 2 所示。

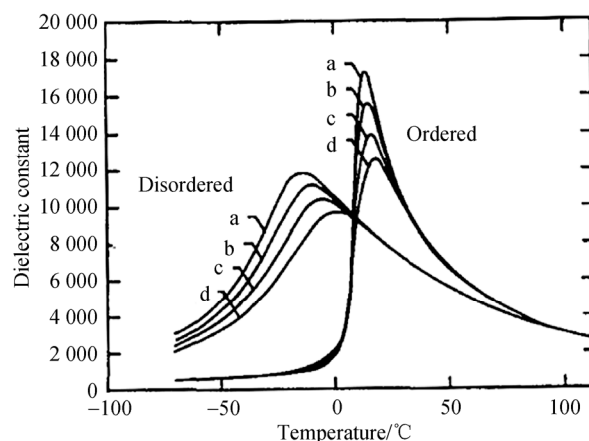
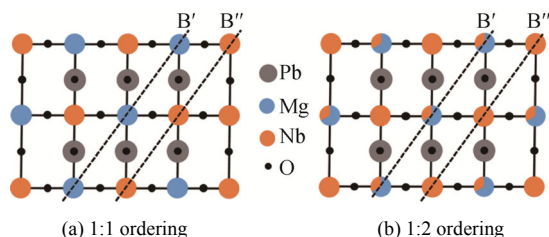


图 2 对化学有序度较高($S=0.80$)和有序度较低($S=0.35$)的 PST 单晶在(a)1 kHz, (b) 10 kHz, (c) 100 kHz 和(d) 1 000 kHz 频率下测得的介电常数随温度的变化^[33]

Fig. 2 Dielectric constants as a function of temperature of PST single crystals with high chemical-ordering level ($S=0.80$) and low chemical-ordering level ($S=0.35$) at frequencies of (a) 1 kHz, (b) 10 kHz, (c) 100 kHz and (d) 1000 kHz^[33] (Copyright © 1980 AIP Publishing)

PMN 和 PZN 等 1:2 混合的钙钛矿也可能存在类似的局部化学有序排布, 并与弛豫行为相关。

Bursill 等^[34]发现 PMN 中存在 1:1 的铌离子和镁离子分布,同时也观测到了富铌区的存在。在这一模型中铌离子和镁离子沿 $\langle 111 \rangle$ 方向按 1:1 的方式交替排列,即镁离子只占据有序区域中的 B' 位,铌离子占据所有的 B'' 位置,如图 3a 所示,近年来也把该模型定义为 α -CORs 模型^[35]。这种棋盘式的化学有序排布会造成 COR 区域电荷不守恒,从而阻碍了 α -CORs 的尺寸增大。后来, Davis 等利用 TEM 和中子衍射研究 Zr 或 La 等掺杂的 $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Ta}_{2/3})\text{O}_3$ (PMT) 时^[36–38],发现 B' 位离子更有可能是由 Mg^{2+} 和 Ta^{5+} 按化学计量比 2:1 随机占据,而 B'' 位完全由 Ta 离子所占据。这种电荷平衡的随机位结构模型被定义为 β -COR,如图 3b 所示,其 B' 和 B'' 位置仍然交替有序排列,但尺寸不再受到空间电荷不平衡的阻碍,有可能遍布整个样品。Wang 等^[39]在 $\text{Pb}(\text{Cd}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ (PCN) 样品中就观察到了这一排布的全有序结构。在以上 2 种模型之外还存在一些其它的模型假设^[35,40],但由于 CORs 的微小尺寸以及对多原子大体系建模的困难,对 1:2 混合型弛豫体化学有序模型的确切描述还有待进一步研究。



(a) α -CORs model with blue and orange cations fully occupying the alternative B' and B'' sites, respectively; (b) β -CORs model showing orange cations occupying the B'' sites, while blue and orange cations occupying the B' sites together in a 2:1 ratio.

图3 α -CORs 模型和 β -CORs 模型的化学有序结构原子排布模型在(110)面的投影

Fig. 3 α -CORs and β -CORs chemical ordering models projected on (110)

1.3 非公度调制结构

在钙钛矿材料中,有一些常见的调制结构,如由氧八面体扭转^[41]或反铁电材料中的两两反向离子位移导致的 2 倍或 4 倍周期结构^[42]。在这类结构以外,还存在一类非公度调制结构,其内部的原子位移或排布导致的晶体结构的调制周期为非整数^[43],这说明这一超结构无法与一般意义上描述的晶体结构周期实现公度嵌套,因此非公度调制结构很难以长程有序的形式存在,对其观测也多通过 X 射线或电子漫散射实现。在已有调制结构的体系中容易观察到非公度调制结构,如 PbZrO_3 基^[44–46]和 PbHfO_3 基^[47]反铁电材料等,尤其是当反铁电相的稳

定周期被化学掺杂、变温等手段破坏,而尚未实现平均结构相变时,非公度调制结构可能在局部出现;因而此种结构可被看作反铁电结构和铁电结构竞争的结果^[48],与反铁电材料的电学性能紧密相关。

2 漫散射

Bragg 在 1913 年^[49]解释了衍射图样中衍射斑点可以被理解为衍射光在特定晶面上的反射,并进一步推导出著名的 Bragg 公式 $2d\sin\theta=n\lambda$,因此,学界对于满足 Bragg 衍射条件的尖锐衍射峰称为 Bragg 峰。与之相对的是弱而弥散的漫散射强度,事实上如果对 Bragg 和 Laue 早期的衍射照片^[50]进行长时间曝光,就能够在 Bragg 峰之外观察到微弱的条带状强度,而对漫散射强度最早的正式记录则来自于 Friedrich^[10]。

1914 年,Debye 对热振动对衍射信号的影响进行了分析^[51],发现热运动会导致 Bragg 强度随着散射角度的增大逐渐降低,并同时推测了连续散射的存在。Debye 同时证明热运动本身并不影响 Bragg 峰的尖锐程度,Faxen 等^[52–53]和 Walker 等^[54]从 Brillouin 的晶格动力学原理^[55]出发,证明随温度变化的这类漫散射强度来自于晶体的弹性振动,是峰值位于 Bragg 峰下方的连续分布,现在被称为热漫散射(TDS)。1940 年以后,DS 实验开始用于短程有序结构的研究,一系列一维、乃至二维三维^[56]的无序模型开始建立起来,多种 DS 强度分布特征的结构起源也逐渐明晰。直至 1980 年以后,实验条件开始进入快速改善时期,像板探测器等 X 射线二维探测器的兴起,使得 DS 信号的位置、强度和形状都能够得到较为快速和准确的测量,从而挖掘出其携带的局部结构信息^[56–57]。

2.1 实验技术要求

在目前的研究中,X 射线散射、中子散射和电子衍射实验都能够开展漫散射数据的收集。X 射线和中子散射主要采用单晶样品,中子实验要求单晶体积较大,而 X 射线散射可使用透射模式或反射模式,透射模式需要根据材料中的元素种类和 X 射线能量选择样品的合适厚度,以避免过高的吸收比例,一般样品不宜太大。从散射实验原理上进行分析,弹性漫散射和 Bragg 衍射没有本质上的区别:在收集衍射信号的同时,必然同时产生背底位置的漫散射信号。然而,由于漫散射信号与衍射斑点的不同特点,高质量漫散射信号的准确测量要求漫散射实验具有细节上的不同。

2.1.1 使用二维探测器 漫散射强度所形成的几何图样是反映晶体相干无序结构的依据, 因此需要在二维或三维空间连续探测散射光的强度分布。有别于点探测器仍然具有相当准确性优势的粉末或单晶 Bragg 衍射, 漫散射信号的探测需要占据二维甚至三维空间。X 射线散射尤其是同步辐射实验目前已经普遍使用二维探测器, 而中子散射实验中, 常常通过三维探测器阵列的方式进行数据收集。在 X 射线散射领域, 目前国际上较为通用、技术上较为领先的是单光子计数混合像素探测器^[58], 通过对吸收 X 射线产生的电子-空穴对进行计数, 实现高效率的 X 光探测。以 Dectris 公司的 Pilatus 系列^[59-60]为例, 其能量分辨率在 100 eV 数量级, 从而有效地抑制荧光散射; 其数据收集频率可高达 10~500 Hz; 标准像素厚度为 320 微米的探测器在收集 10 keV 以下能量的 X 射线时效率接近 100%, 之后随着能量提高效率递减。因此, 新一代二维探测器由于其超高的运行速率、较大的探测总面积和能量收集效率等因素, 针对性地解决了漫散射实验对高强度、大范围数据收集的一系列要求。近 20 年高质量漫散射实验的大规模实现应主要归功于高速二维面探测器的开发和使用。

2.1.2 分辨率要求 Bragg 衍射斑点集中, 在单晶衍射实验中往往需要达到高分辨率来分析衍射斑点的分峰情况和强度分布, 而漫散射强度是在 1 个较大的倒易空间范围内连续分布, 因此在实验上要求较大的 Q 空间范围, 而对分辨率一般没有特别高的要求。散射实验的分辨率函数是实验装置因素、样品因素和测试因素的卷积^[61]: 实验装置因素主要包括: 入射光的单色性、准直性、探测器上单个像素点的面积等, 是线站选择时的主要考量因素; 样品因素包括: 样品形状和微结构等, 在样品制备过程中应当尽量选择质量较好, 较少 mosaic 和孪晶结构的单晶样品; 测试因素包括: 样品到探测器的距离、关注的散射区域在二维探测器上的位置, 以及旋转样品的步长等。这些是实验进行当中需要加以判断的实验条件, 综合测试范围、强度和分辨率的要求, 以及有限的实验机时, 在漫散射实验中较少使用如高分辨 Bragg 衍射实验中所需的极为细小的旋转步长(如 0.01°)。

2.1.3 对光通量的要求 X 射线同步辐射实验在这一方面具有巨大的优势, 此外长时间中子散射实验亦能够达到强度的要求。除此之外, 将漫散射信号中的背底信号进行准确的剥离是实验和数据处理

过程中的 1 个关键步骤, 要将背底的贡献降到可忽略的程度可以有以下几种处理方式:

1) 提高整体强度, 目前公认的手段有调整 X 射线光源、增加曝光时间、优化晶体体积等。如将单色器可容纳的能量范围放宽, 可以提高光强, 但也同时降低了散射信号在探测器上的空间分辨率。

2) 降低背底强度, 对实验条件进行仔细设计可以在很大程度上降低测得的背底强度。在靠近直通光阻挡器的位置, 空气散射会引起较强的背底, 通过调整光路相对于样品和探测器的位置, 以及对同步辐射线站中到达样品之前的光路周围创造 He 气环境等^[62], 都可能减少空气散射; 此外, 在升降温实验中, 对样品台、粘样品所用胶水的选择, 也可能影响测得背底的强度。另一类背底来自于样品, 如样品表面、粉末化的杂质产生的粉末环, 以及 X 射线散射中重原子的 Compton 散射和荧光散射等。去除这类背底一方面要求在实验前对样品进行彻底清洗, 比如用酸进行浸泡等^[63]。荧光散射可以通过使用能量略小于重原子主要吸收边的 X 射线进行规避, 而 Compton 散射在目前的探测器技术条件下尚无很好的直接消除方法; 在粉末全散射实验中, 有数据处理软件可以对不同元素的一维 Compton 强度进行粗略的拟合, 并且扣除。

3) 在后续数据处理中进行扣背底操作。与通过多项式拟合扣除一维粉末衍射数据的背底不同, 在三维漫散射实验中, 由于没有背底分布的数学表达式, 无法通过解析的方式对散射强度进行拟合, 而在很多位置漫散射信号很弱, 对背底强度进行插值不可避免地会引入系统性误差。有课题组通过对没有或只有很少的漫散射强度的非主散射平面进行强度插值拟合, 并将其作为背底进行扣除^[64], 但这并不适用于所有情况, 有相当多的材料具有贯穿多个散射平面的漫散射强度分布, 完全没有漫散射强度的区域是很难找到或加以判断的。部分情况下也可采用先收集无样品状态下的空背底, 之后加以扣除的方式, 但样品的缺失必然增加了空气散射背底的强度, 同时无法测量样品表面、荧光和 Compton 散射带来的背底。此外, 这一做法要求收集空背底时完全不滤光, 这可能导致探测器损坏; 而先滤光后手动增大背底贡献的方式又导致测量更加不准确。要收集好的漫散射数据, 实验过程并不简单, 需要针对样品、关心的倒易空间范围、漫散射强度特征等, 综合以上因素, 在实验准备阶段、实验进行过程中和第 1 步数据处理阶段进行综合规划和设计。

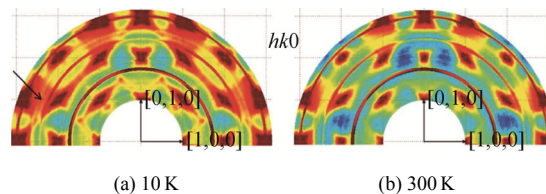
2.2 分析方法

时至今日,对单晶 DS 数据的解读和分析仍然具有很大的困难,学界并没有出现一套通用的 DS 分析方法,更没有通用软件面世。原因是多方面的,如 DS 强度的来源多种多样,除了材料研究者关心的各种局部无序之外,还存在其它贡献,如 TDS、尺寸效应等^[56];即便是相对容易建模的相干无序结构,其局部结构特征使得无法用最小晶胞进行建模,大大增加了构建原子模型的难度;此外 DS 数据的范围和体量大,初步数据处理难度较大也是一个问题。在这里总结几种在铁电钙钛矿材料研究中常用的分析方法。

2.2.1 直接观察和数值分析 DS 强度的一大特点是特色鲜明的几何形状分布和在倒易空间中所处的特殊位置,因此对三维倒易空间进行重构、剥离出特征平面,并对平面上的 DS 分布进行观察和初步数据分析是重要的第一步。目前市面上有一系列相关软件帮助实现三维倒易空间的重构,多为衍射仪公司或同步辐射站独立开发,能够公开获得的包括 CrysAlis、ESRF 的 SNBL Toolbox^[65]等。

$hk0$ 、 $hk1$ 等主平面是最常被观察分析的漫散射平面,尤其是具有位移型相干无序结构的铁电体、弛豫体等,在主平面的 $h00$ 、 $hk0$ 等衍射峰附近呈现出最为突出的漫散射强度分布^[63]。最具有代表性的是弛豫体和弛豫铁电体中普遍观察到的“蝴蝶形”或“纺锤形”漫散射,具体特征包括:一系列沿 $\langle 110 \rangle$ 方向并穿过 Bragg 衍射峰的柱状强度,其在衍射峰附近强度增强,在远离衍射峰的过程中强度逐渐减弱;在某些衍射峰(如 $h+k$ 为偶数)附近的漫散射强度更强;漫散射强度不通过倒易空间原点 000 位置^[11],如图 4 所示。在 PST^[66]、PSN^[67–69]、PMN^[22,70–74]、PMN-PT^[75]、PZN^[76], $\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ - PbTiO_3 (PZN-PT)^[77–78] 等典型弛豫铁电体中均观察到此类漫散射特征,且具有很大的相似性,虽然学界对其所反映的确切局部结构模型尚无定论,但这一柱状强度分布应来自于 PNRs 这一观点已得到大多数学者的认可,并且漫散射强度的形状和尺度与 PNR 的相干长度成反比关系。因此,通过对不同 Q 坐标位置的 DS 强度进行数值分析,可以大致估算出 PNR 或类似局部有序区域的尺寸。Xu 等通过对不同温度下 PMN 的 (100) 衍射峰与附近的漫散射强度的二维积分强度拟合,估算出静态 PNR 相干长度随降温逐渐增大的过程^[74]。通过构建 PZN-PT 单晶 PNR 区域内的大致原子模型、估算结构因子,从而计算出

不同 Q 位置散射强度并与实验结果进行对比,推算出 $\langle 110 \rangle$ 方向 DS 柱的来源为 $\{110\}$ 方向的饼状 PNR,且内部极化矢量沿 $\langle 1\bar{1}0 \rangle$ 方向^[79]。



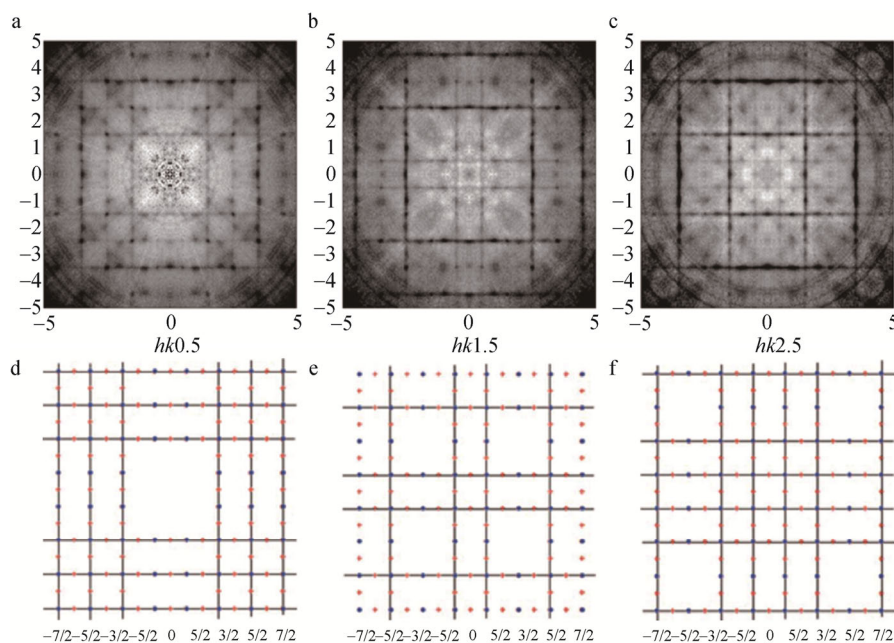
Powder rings come from Nb foil that wraps the crystal during the experiment.

图 4 对 PMN 单晶进行弹性中子漫散射(ΔE 约为 1 meV)得到的 $hk0$ 面数据^[22]

Fig. 4 Elastic (ΔE is about 1 meV) neutron scattering data of PMN single crystal on $hk0$ plan^[22] (Copyright © 2012 American Physical Society)

另一类在铁电钙钛矿材料中较为常见的漫散射类型是超结构峰,具有长程有序调制结构的晶体会产生各类超结构衍射峰,如反铁电 PZO 等材料中离子位移两两反向排列产生的 Σ 点($h/4\ k/4\ l$, h 、 k 为奇数),氧八面体扭转、化学有序或位移有序产生的 M 点($h/2\ k/2\ l$, h 、 k 为奇数)和 R 点($h/2\ k/2\ l/2$, h 、 k 、 l 为奇数)等^[41]。当这类长程有序的调制结构只存在于局部,超结构衍射峰就会出现强度减弱、弥散等现象,成为 DS 强度。 Σ 点和 M 点在主散射平面上还能够观察到,要考察 R 点则需要生成 $hk0.5$ 、 $hk1.5$ 等半散射平面,当同相位和反相位氧八面体扭转区域在局部共存时,可能观察到连接相邻点 M 和 R 点的条状漫散射强度(如图 5 所示)^[80–81]。在反铁电材料中, Σ 点通常来自稳定的长程反铁电相,然而许多研究中观察到了 Σ 点附近和部分 Bragg 峰附近的漫散射强度,一类是非公度调制结构导致的 IC 点,将其标定为 $(h/a\ k/a\ l)$, a 为无理数;另一类是穿过 Σ 点的沿 $\langle 110 \rangle$ 方向的条状 DS 线(如图 6 所示),这来自于许多不同宽度的反相畴,因此这类 DS 线的出现是许多反相畴壁(APBs)产生的标志^[82–83]。

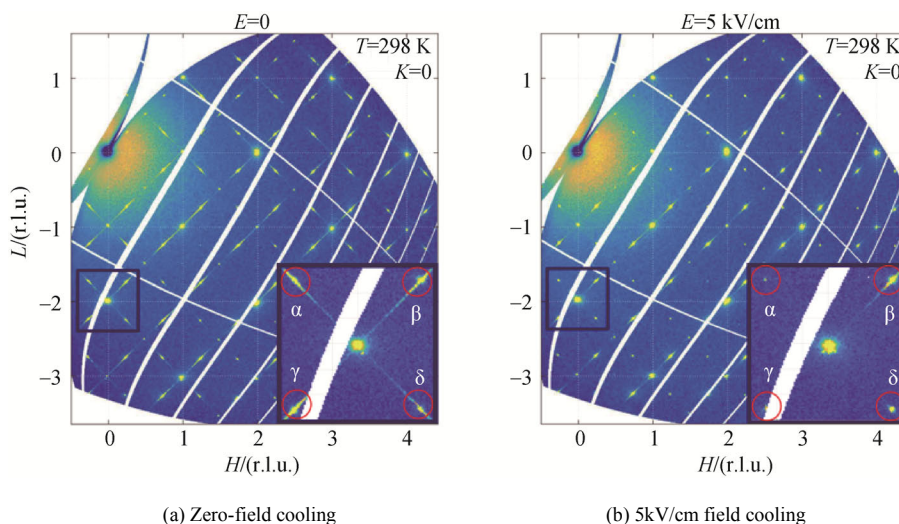
除以上 2 个在铁电钙钛矿中最典型的 DS 特征之外,还有许多其它类型的 DS 特征。如在 BaTiO_3 和 KNbO_3 立方相、四方相和正交相晶体衍射图中发现的 $\{100\}$ 等方向的漫散射平面,并随着降温相变过程逐条消失^[15],研究证明:该 DS 强度与离子沿 $\langle 111 \rangle$ 方向的局部位移以及在不同方向具有不同的相干长度有关。另外,还存在许多不直接与铁电行为相关联、但在固体材料中普遍存在的漫散射信号,如 TDS、使得一般漫散射信号出现不对称形状的尺寸效应^[84],以及由缺陷或局部原子尺寸不均匀导致的 Huang 散射^[85–86]等。



Red crosses for M points, and black lines for the directions of the observed R - M streaks.

图 5 PbZrO_3 在 523K 进行中子漫散射得到的 hkn 半平面数据(a)、(b)和(c)分别对应 $n=0.5$ 、1.5 和 2.5 面(d)、(e)和(f)分别为氧八面体扭转在 $n=0.5$ 、1.5 和 2.5 面上形成的散射强度的位置^[80]

Fig. 5 Neutron diffuse scattering data of PbZrO_3 at 523K for hkn half-planes: (a) $n=0.5$, (b) $n=1.5$ and (c) $n=2.5$ (d)–(f) show the positions of superstructure reflections from oxygen tilts on each plane above using blue dots for R points^[80] (Copyright © 2015 International Union of Crystallography. Reproduced with permission of the International Union of Crystallography)



Insets are enlarged areas near $(00\bar{2})$ reflection. α 、 β 、 γ and δ denote: $q_{\text{AFE}}=(-1/4\ 0\ 1/4)$, $q_{\text{AFE}}=(1/4\ 0\ 1/4)$, $q_{\text{AFE}}=(-1/4\ 0\ -1/4)$ and $q_{\text{AFE}}=(1/4\ 0\ -1/4)$.

图 6 对富 Zr 的 PZT 单晶在室温进行的 X 射线散射实验得到的 $h0l$ 平面的散射强度^[83]

Fig. 6 X-ray scattering data on $h0l$ plane of Zr-rich PZT single crystal at room temperature^[83] (Copyright © 2021 American Physical Society)

2.2.2 计算拟合 由于对 DS 数据进行直接解析较为困难,许多学者采用了多种理论模拟和计算的方式得到具有相当原子数量的原子结构,通过 DISCUS^[87]、scatty^[88]、Yell^[89]等软件计算出理论模

型的衍射图谱,并与实验数据进行对比,从而解释多种 DS 特征的结构来源。

1) Monte Carlo (MC)模拟

MC 模拟^[90]通常需要在仔细观察散射谱,并对

原子结构有一定预测的基础上,在总能量的表达式中写出可能生成 DS 强度的几个关键结构特征,如离子位移的方向、氧八面体扭转、化学占位等。每一步随机选取体系中的一个原子,对原子进行位移操作并计算由于相关变量改变带来的总能量变化 ΔE 。新的位置是否被接受取决于概率 P ,表达式为:

$$P = \frac{\exp(-\frac{\Delta E}{kT})}{1 + \exp(-\frac{\Delta E}{kT})} \quad (1)$$

其中: T 为温度; k 为 Boltzmann 常数,当 P 大于某随机数 η 时,新操作被接受。这一过程不断重复,直到系统达到平衡^[91]。MC 方法的 1 个分支是 Reverse Monte Carlo (RMC)^[92],即理论生成的散射强度和实验测得的散射强度之差代替总能量成为影响原子的位移操作是否被接受的因素,这一方法主要用于粉末全散射实验的分析,但 Welberry 等^[93–94]也有部分工作将其应用于单晶 DS 数据的拟合分析。Monte Carlo 方法的问题是过于依赖对于散射图谱的第一手分析和直觉,缺乏对体系物理特性的根本挖掘,因而可能导致所得结果与实际情况有所差别。

2) 分子动力学(MD)模拟

与静态的 MC 相比,MD 研究在一定时间尺度范围内系统中的原子运动^[11]。在所构建的原子模型中,在某时间 t ,任意原子具有其位置 $x(t)$ 和速度 $v(t)$,一定时间后移动到 $x(t+\Delta t)$ 且速度为 $v(t+\Delta t)$,其移动方式由原子间势能和 Newton 运动定律决定。在计算中 Δt 的选取非常关键,因为只有在足够小的 Δt 下,任意粒子的加速度才是一个常数。一旦体系中原子的位置和速度被确定,理论上就能够得到该体系在任意时刻的状态。通过这一方式能够得到不同时间尺度上的原子模型,并将其模拟得到的 DS 图样与实验结果进行比较^[95]。MD 计算能够处理非常大的体系,当然也比较耗费时间和计算资源,尤其体现在处理较大时间尺度的问题上。目前大型计算机有可能处理微秒尺度或以下的拟合,通常是较为慢速的运动导致了大规模的原子位移,而这也是大多数 DS 强度的来源,因此开发和改善软硬件计算手段,开展大时间尺度计算很有必要。

3) Ab-initio 相关计算

Ab-initio 计算是基于量子力学模型,在许多领域用其处理多体系统的电子结构,是公认较为严谨准确的计算手段。然而这一方法在相干无序体系和漫散射研究领域使用较少,主要原因是这一方法无法处理较大的体系,Ab-initio 通常使用的体系尺度

既不足以包括材料中真实的空间相干长度,也无法拟合生成足够接近实验数据的散射图谱。为解决这一问题,一些学者尝试将这一方法与其它计算方法相结合,如 Ganesh 等^[96]利用基于 Ab initio 的有效 Hamiltonian 方法研究 PSN 体系中的化学有序,对 $40 \times 40 \times 40$ 的超胞进行了 MD 计算,并分析了条带状漫散射和 Bragg 峰附近 DS 强度的不同来源;Paściak 等^[22]在对 PMN 体系进行 MD shell-model 计算时,利用了由 DFT 计算获得的参数数值,并对氧原子的相关原子间势能进行了优化,仿真计算得到中子漫散射数据并与实验结果进行了对照。

通过漫散射实验获取晶体材料局部结构信息是一种公认较为有效的研究手段,尤其是在弛豫铁电体等明确具有相干无序结构的材料中获得了广泛的应用。与下面将要提到的粉末全散射实验相比,由于 DS 实验分析中对实验数据本身的干预较少,同时又包含了二维或三维空间的信息,其结果被学界的认可程度很高。但另一方面,DS 存在对实验要求较高、数据难以处理、缺乏通用的分析软件、现象与机理之间的关系有时并不显而易见等一系列因素,使得 DS 实验和研究在材料科学研究领域始终比较“小众”。

3 粉末全散射

在历史上第 1 篇单晶 X 射线衍射实验发表 1 年之后^[97],Friedrich 对琥珀、石蜡油和蜡等非晶材料进行了 X 射线衍射实验,在散射平面上观察到较宽的衍射环^[98],这促使了 Debye 发展了 Debye 散射方程^[99]和后续的全散射相关公式。全散射实验的重要优势是不要求材料具有良好的结晶性,可普遍应用于晶体粉末、非晶材料、液体和气体等材料的研究当中。在 20 世纪 80 年代之前,由于实验设备的发展水平有限,普通的 X 射线的能量和亮度十分有限,光的准直性、单色性不理想,探测器的分辨率有限,全散射实验主要用于液体和无定型材料的研究当中,对结晶材料的研究主要还是依靠传统的衍射实验、直接从倒易空间获取信息。从 20 世纪 80 年代开始,随着中子散射和高能量高通量同步辐射技术的进步,和超快高分辨率二维探测器的发展,以及计算能力、数据处理分析能力的提升,有越来越多的学者开始将全散射实验用于晶体材料的研究当中,学界对晶体材料结构的认识也开始拓展至局部尺度。描述局部结构的有效工具之一是相对原子位置或原子间位置的相关性,这一指标可通过表征一

系列原子间的相对距离 $r_{\nu\mu}$ (ν 、 μ 分别是单个原子) 获得。对于宏观上各向同性的材料(如液体或晶体粉末), 假设总原子数为 N , 原子数密度为 ρ_0 , 原子间相对距离的分布可通过下式进行描述:

$$\rho(r) = \rho_0 g(r) = \frac{1}{4\pi N r^2} \sum_{\nu} \sum_{\mu} \delta(r - r_{\nu\mu}) \quad (2)$$

其中: δ 为 Delta 函数; $g(r)$ 为原子对分布函数(PDF), 也就是材料中所有的原子间距的统计分布, 亦即在距某个原子一定距离内找到另一个原子的概率, 由于实际材料包含大量的原子, $g(r)$ 是 1 个接近连续的函数。

对于无定型金属合金, 由于 2 个原子不能相隔过近, 在 r 接近 0 的位置, $g(r)$ 值接近 0; 在最近邻原子能够形成的化学键长附近会出现 1 个峰值(通常在 2~3 Å), 表明长度为在这个范围内的化学键的概率远高于其他长度; 在更长的范围内, 原子之间的位置相关性逐渐消失, 因而逐渐变得平滑^[100]。对于结晶材料, 由于结构存在长程有序, PDF 会在更大的 r 范围内出现更多的峰值(如图 7 所示)。

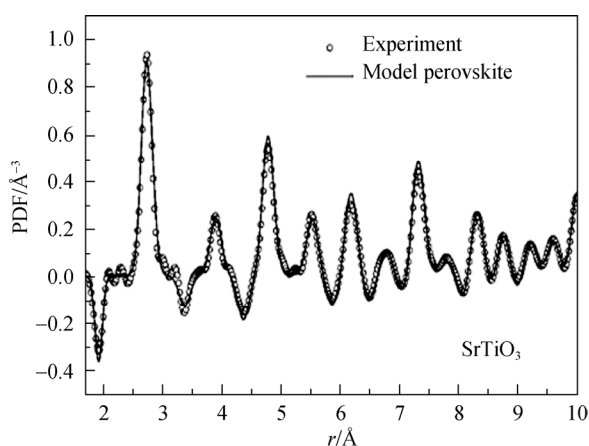


图 7 对 SrTiO_3 在 10 K 下进行实验得到的 PDF(圆圈)和运用立方相钙钛矿结构建立的模型计算得到的 PDF(实线)^[101]

Fig. 7 PDF pattern of SrTiO_3 at 10 K (dots) compared with a model PDF (solid line) for cubic perovskite^[101] (Copyright © 1999 American Physical Society)

3.1 从全散射实验到 PDF

晶体的全散射实验, 是在粉末衍射实验中, 收集来自样品的、包含 Bragg 衍射峰和漫散射(DS)的全部散射强度。其中反映结构信息的主要是相干散射部分 I_C , 是关于衍射矢量 Q 的函数, 通过

$$S(Q) = \frac{I_C(Q)}{\langle b \rangle^2} \quad (3)$$

可计算得到结构方程 $[S(Q)]$, 其中, $\langle b \rangle$ 是结合样品的化学元素组成计算得到的用于描述所有原子对射

线的散射能力的加权平均。在宏观各向同性的样品(如陶瓷粉末)进行的实验中, Q 可以取标量。由 $S(Q)$ 出发可得到约化结构方程 $F(Q)$:

$$F(Q) = Q[S(Q)] \quad (4)$$

理想情况下, 全散射实验收集的信号是经过散射的各种能量的中子(或光子)的加总, 进而获取反映材料内部瞬时原子位置的信息。对 $F(Q)$ 进行 Fourier 变换, 可得到约化原子对分布函数 $G(r)$ 。

$$G(r) = \frac{2}{\pi} \int_0^\infty F(Q) \sin(Qr) dQ \quad (5)$$

$$G(r) = 4\pi r [\rho(r) - \rho_0] = 4\pi r \rho_0 [g(r) - 1] \quad (6)$$

并可计算得到 $g(r)$ 。

上述对 $G(r)$ 和 $g(r)$ 的定义参考自 Egami 等^[9], 也是 PDFFIT 系列软件^[102]所使用的定义。由于不同领域学者的研究侧重点有所不同, 在使用 PDF 的过程中发展出了多种存在细微差别的变式, 甚至不同文献中以同种字母命名的函数其实不相同, 或者不同字母命名的函数其实相同, 在不同的软件之间容易引起混淆。关于更多全散射实验中需要使用的表达式, 请参考 Keen^[103]和各软件手册中对函数的定义。

3.2 实验技术要求

全散射实验与普通的衍射实验在原理上并无差别, 但前者旨在获取材料在正空间的结构信息, 因而在实验装置和操作方面有所不同。首先, 要求仔细地设计实验, 在较大 Q 范围内获取高信噪比的数据。在 X 射线全散射实验中, 信号的强度会随 Q 范围的增大而减小, 为了在较高 Q 值处依然保持数据的高信噪比, 一般使用高能量和高通量的同步辐射 X 射线配合大的面探测器, $Q_{\max}$ 有时可达 40 $\text{\AA}^{-1}$ 以上^[104]。此外, 在其他条件基本一致的情况下, 相比普通衍射实验, 全散射实验需要更长的收集时间。然而即便如此, 多数情况下, 高 Q 范围数据质量依然很难达到数据转换的要求, 可用的 $Q_{\max}$ 一般在 25~35 $\text{\AA}^{-1}$ ^[105]。

在中子散射实验中, 信号的强度并不随 Q 的增大而减小^[105], 但同样需要高通量的中子源进行长时间的实验数据收集。一般的固定波长中子源[如法国 Institut Laue-Langevin (ILL)研究所的 D4c 线站^[106]]由于 $Q_{\max}$ 值的限制, 可以满足对液体和玻璃态样品的测试需求, 对粉末结晶样品的全散射实验效果并不理想。此外, 此类线站的高通量在一定程度上是以损失 Q 空间分辨率为代价换来的, 由实验设备引起的 Bragg 峰的宽化不仅会影响 Rietveld 精修的精

度,也会使得后续生成的 PDF 数据中高 r 的强度降低^[9]。目前,大部分对结晶样品的中子全散射实验是在飞行时间散裂中子源进行的,在全球范围内有一批适合进行 PDF 测试的线站,如英国 ISIS 中子源的 GEM^[107–108]和 Polaris^[109]以及我国东莞散裂中子源多物理谱仪等,其中 Polaris 可以实现 0.3% 的 Q 分辨率。散裂中子源可产生一系列连续波长的中子脉冲(0.1~4.0 Å),探测器可记录中子的飞行时间并换算得到中子的波长,结合探测器的位置(2θ)可转换为 Q 。通过几组探测器阵列,可以覆盖很宽的 Q 范围(0.1~50.0 Å⁻¹)。在中子全散射实验之前,需要对样品的密度进行仔细的测量,进而计算得到样品对中子的吸收强度。之后经由仔细的测试和数据归一化处理,可以使得全散射实验取得绝对幅值。

由于中子散射对氧元素很敏感,非常适于研究钙钛矿铁电电压电材料中局部氧八面体的扭转或畸变。X 射线对氧等轻原子不敏感,但适用于研究铅等重原子的局部结构。X 射线全散射实验一般使用波长很短的同步辐射光源,能量一般超过 60 keV,可以提高得到的 PDF 数据的正空间(r)分辨率。但较短的波长使得全散射实验数据的倒空间分辨率有限,有时难以用于进行 Rietveld 精修得到准确的平均结构模型,必要的时候需要寻求其他方式以获取准确的平均结构信息。除英国 Diamond 的 XPDF (I15-1)线站^[110]和美国 APS 的 11-ID-B 线站^[111]等为 PDF 量身订做的全散射实验线站之外,全球范围内还有多个可以进行全散射实验的同步辐射线站^[112]。

3.3 数据转换操作要点

从高质量的全散射实验数据,到能准确反映材料局部结构的 PDF,这一步操作一般用 Gudrun 系列^[113]、PDFget 系列^[114–115]等软件进行,这是一步需要格外小心的处理。在很多时候,由于数据转换的失误,可能会人为地引入误差、甚至是错误,对这样的数据进行分析很可能会得到错误的结论。根据公式:

$$I_T = I_C + I_{IC} + I_M + I_{BG} \quad (7)$$

实验测得的全散射强度包含相干散射强度 I_C 、非相干散射强度 I_{IC} 、多重散射强度 I_M ,以及包含样品容器、空气、设备光学系统等引起的背底强度 I_{BG} ^[9]。因此,在数据转换开始前,应通过可靠的手段对除相干散射之外的散射强度进行估算和扣除。在中子全散射实验中,要首先对空样品容器、样品周围环

境等进行单独测试,同时输入样品的元素种类和密度,使用 GudrunN^[113]等软件对背底强度、衰减、多重散射强度等进行拟合和扣除,从而剥离出 I_C 。之后将分别处理完毕的多探测器数据进行加总,得到合并相干散射强度。在 X 射线全散射实验中,要事先对装载样品的空玻璃细管进行测试用于后续扣除背底;非相干散射强度主要来源于 Compton 散射,GudrunX^[113]软件可以对此类强度和其它多重散射强度进行较为准确的计算和校正,得到 I_C 。之后,画图并检查计算得到的 $S(Q)$;接下来,选择进行傅里叶变换的积分上限、下限、 r 分辨率等参数,其中最为重要的是积分上限的选取。由于在理论上,应在 Q 为零至无穷范围内进行积分[见式(5)];而在实际操作中,一般只能选取实验中得到 Q 的上下限作为积分范围,因而缺失了在低 Q 和高 Q 范围内的数据,分别对应 PDF 中低频和高频的部分。在大多数晶体材料中,前者的影响可以忽略,但高频特征的缺失可能在 PDF 数据上产生假性波纹。此外,对 PDF 最为重要的局部结构信息在低 r 部分,要求倒易空间选取的 $Q_{\max}$ 足够大。另一方面,如 3.2 节所述,在 X 射线全散射实验中,过高的 Q 值区域可能出现信噪比差的现象,进而影响 PDF 的准确性。因此,选取尽量大的 Q 积分上限,同时保证数据在选取的区域不存在明显噪声,在实际操作中是需要小心处理的一步。在扣减背底、数据归一化和 Q 范围选取等步骤均合理实施后,方可进行 Fourier 变换,获取 PDF 数据。

3.4 分析方法

结合对材料平均结构的认知,经过对 PDF 数据进行分析、建模,可以得到材料的局部结构信息。可首先对 PDF 数据进行观察和定性分析,如追踪 PDF 数据中特定的化学键所代表的峰随温度等自变量的变化、原子位置短程相关性的变化等。此外,还可以通过定量的研究方法,基于 PDF 数据建立原子结构模型。尽管普通 PDF 是一维数据,可以通过建模和拟合,在一定程度上还原出三维的原子间位移相关性的信息。在铁电钙钛矿材料研究中最为常用的研究方法为“小盒子建模”和“大盒子建模”。

3.4.1 小盒子建模 小盒子建模所建立的原子结构模型较小,只包含 1 个或少数几个晶胞。目前一般通过 PDFFIT 软件^[102]实现,通过拟合局部晶格常数、原子位置、热运动参数等,对 PDF 数据进行拟合。将平均结构精修得到的结构模型作为小盒子建

模的初始模型,拟合得到的结构信息可以和平均结构模型进行对比,进而得到材料局部结构对平均结构的偏离程度。PDFFIT 可以实现为拟合设置各种限制条件,如用平均结构精修得到的对称元素对原子位置加以约束、将某些原子间位置关系固定等;也可以实现略大的结构模型的拟合,如 $2 \times 2 \times 2$ 超胞等,这种方法对于拟合局部可能存在的超结构已被证明是一种有效的手段^[82];还可以使用多种结构按照一定比例共存的模型,由 PDF 数据拟合得到的原子位置不具备绝对意义,更加重要的是原子间相对位置关系。

3.4.2 大盒子建模 大盒子建模首先基于对材料平均结构的认识,建立一个较大的初始原子结构模型,运用逆蒙特卡洛算法移动原子位置等结构参数,实现对正空间 PDF 数据、倒空间散射实验等数据的共同拟合,旨在得到包含足够多的原子的结构模型,得到具有统计意义的反映材料局部结构特征的信息。

目前最常用的软件为 Tucker 等编写的 RMCProfile^[116]。RMC 算法本质上与 MC 算法的原理类似:在每一步迭代过程中,将随机从结构模型当中挑选 1 个原子并在约束条件下随机产生一定位移,随后基于新的原子结构模型计算出 PDF 的理论数据,并与实验数据进行比对,如果结构模型计算得到的 PDF 比移动之前的数据更接近实验结果,那就接收这个位移;反之,类似于 MC,会根据变差的程度计算得到 1 个概率,按照这个概率接受这个位移,绝大多数变差的原子位移会被拒绝。如此迭代,直至结束,得到一个最终的原子结构模型。

对一个已知的原子结构,可以计算得到 PDF 数据;然而基于已知的 PDF 求解材料的原子结构这一反向过程,并不是每次都能成功,特别是对确定的 PDF 可能存在不唯一的解。因此,为了提升仿真结果的可信度,一般可以尝试加入更多实验数据和限制条件。RMCProfile 软件可以接受的数据不仅限于 X 射线和中子 PDF,还有 X 射线和中子全散射的 $S(Q)$ 以及 Bragg 衍射数据,可以确保结构模型始终在长程有序的结构框架下进行仿真;距离窗口限制约束了 2 个原子之间的距离处于某一个范围内;多项式限制可用来约束键长和角度等;此外,该软件能够将原子间势能、EXAFS 数据等与 PDF 和全散射数据进行共同拟合。RMCProfile 软件目前仍处于积极更新升级中,如对于局部相干尺寸到达几个纳米尺度的体系开展的研究需要更大的模型尺寸,对此可留意学界的最新论文^[117-119]和 RMCProfile 的最新用

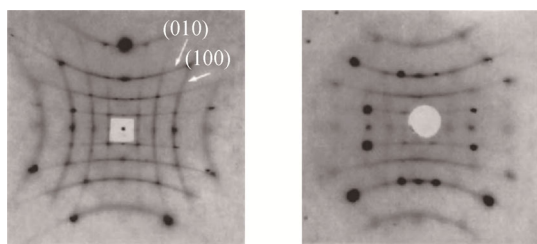
户手册。

总之,和全散射实验相关的实验装置、数据处理方法、建模和仿真软件等方方面面都处在蓬勃的发展时期,光源的通量在逐步增加,实验数据的分辨率越来越高,随着算力的增强和软件的优化,仿真的速度逐步提升,可以构建、仿真和分析的结构模型也越来越大;相比于漫散射技术,PDF 数据相对容易获得、易于处理和进行数据分析,以上这些因素加速了全散射技术在材料科学各个领域的应用,发展势头极为良好^[4,105,112]。PDF 数据的易于获得同时带来了一系列风险:一方面,不论实验规划是否符合全散射实验的要求,均能够得到一套所谓“全散射数据”,从而得到 PDF 数据,但不同实验条件下得到的 PDF 数据可能有非常大的差别;同时,基于对全散射原始数据的大量处理,可能引入巨大的误差,显然,对“有问题”的数据进行建模和拟合可能导致最后得到的结构模型完全错误。因此,虽然相比于漫散射技术,PDF 技术很好上手,但真正实现对 PDF 数据的有效利用仍然需要用户对于相关材料体系和全散射技术有充分的了解和认识。

4 使用散射技术进行铁电体局部结构研究的代表性范例

4.1 钛酸钡(BaTiO_3 , BTO)

作为最经典的、最早被发现和应用的铁电压电材料,学界至今已对钛酸钡进行了接近 1 个世纪的深入研究。一个受到广泛关注的基础科学问题是关于钛酸钡的顺电-铁电相变的本质:不同研究者分别提出了位移型相变模型^[16]和有序-无序相变模型^[15]。在位移型相变理论中,钛酸钡从高温冷却至 Curie 温度附近, Ti 离子从氧八面体的中心位置沿 $\langle 100 \rangle$ 移动,进而进入四方相;在中子散射实验中,可以观测到横向光学模的软化^[120]。Comès 等^[15,121]在钛酸钡和铌酸钾单晶的散射实验数据中观察到独特的漫散射强度:立方相,存在穿过 Bragg 衍射峰的(001)、(100)和(010)方向的漫散射平面;在相变进入四方相、正交相和三方相后,3 个平面先后消失,如图 8 所示。基于这一实验结果,他们提出不同温度下 Ti 离子的局部位移均沿 $\langle 111 \rangle$,平面漫散射强度来源于 Ti 离子的短程有序位移, Ti 离子位移相关性的变化引起了长程平均结构的相变。后续研究表明,2 种模型都有各自的局限性,分别是对同一现象在不同时间尺度下的描述^[122-124]。



(a) 250 °C in tetragonal phase (b) -25 °C in orthorhombic phase

Exposure time was 2 h; Beam is parallel to c axis; X-ray was generated from a Mo target.

图 8 对 KNbO_3 单晶进行的漫散射实验^[15]

Fig. 8 Diffuse scattering patterns for KNbO_3 single crystal^[15] (Copyright © 1970 International Union of Crystallography. Reproduced with permission of the International Union of Crystallography)

Senn 等^[125]进行了中子全散射实验并对得到的

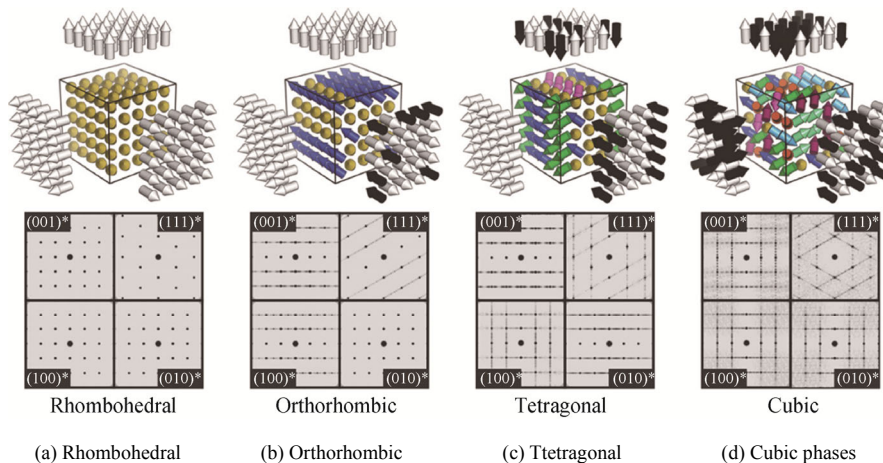


图 9 MC 模拟得到的 BaTiO_3 原子结构模型(上一行)以及根据结构计算得到的散射强度信息(下一行)^[125]

Fig. 9 Part of the atomic configurations from MC calculations for (the upper panel) and the corresponding scattering intensity distribution (the lower panel)^[125] (Copyright © 2016 American Physical Society)

4.2 锆钛酸铅系列(PZT)

锆钛酸铅陶瓷因具备优良的压电性能而拥有极为广泛的应用,其中性能最为优越的组分处在 MPB 区域^[127],对这一组分附近材料的结构-性能关系的研究多年来成为研究热点。在 PZT 相图^[128]中,MPB 处于 $x \sim 0.48$ 附近,而其两侧的 $R3m$ 和 $P4mm$ 空间群并非子母群关系,两者之间无法形成连续相界,此后 Noheda 等^[129]发现了 MPB 区域的长程单斜相作为桥梁。在局部结构研究方面, Teslic 等^[130–131]和 Dmowski^[132]等对 PZT 多种组分的固溶体进行了全散射实验和 PDF 研究,发现局部结构对平均结构的偏离普遍存在于这一体系中。Grinberg^[133]等构建了一系列具有不同 B 位原子排列的超胞并进行了 DFT 仿真,得到的结构模型和实验 PDF 高度一致;并发现在 MPB 组分处,局部存在的多种 B 位原子排布方式分别导致不同种局部结构被稳定,因而在

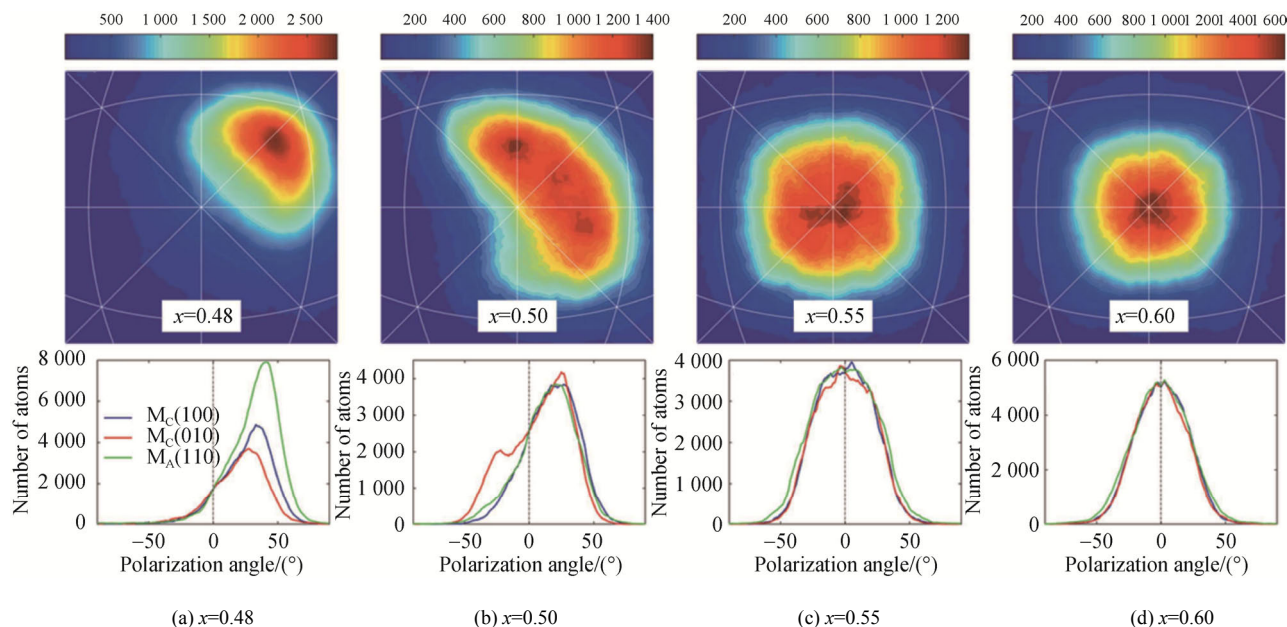
PDF 数据进行拟合和分析,证实了 Ti 离子在所有温度下均为局部三方结构;通过 MC 模拟,得到了与 Comès 漫散射实验结果吻合的原子结构模型,如图 9 所示。随后, Paściak 等^[95]进行了分子动力学模拟,得到了含时的原子结构模型,发现 Ti 离子的局部位移倾向于在 8 个 $\langle 111 \rangle$ 之间跳跃,近邻的晶胞内的 Ti 原子之间的位移相关性可以维持几皮秒;在更长的时间尺度下, Ti 原子的位移会被平均为 0,上述发现进一步完善了钛酸钡的铁电相变理论。Comès 等观测到的漫散射平面不仅出现在 BTO 中,同时也在 KNbO_3 中看到了同样的 DS 特征^[121]。后续 PDF 研究表明,甚至 NaNbO_3 的室温正交相也来自于多个 $\langle 111 \rangle$ 方向离子位移的平均效应^[126]。

不同局部区域产生了复杂多样的结构,同时局部无序也存在于三方组分中。Burkovsky 等^[86]对 MPB 组分的 PZT 单晶开展了漫散射实验,发现了 Huang Scattering,说明材料存在局部不均匀结构,可能是局域尺度的四方结构与长程单斜结构共存。

Glazer 等^[18]对 MPB 及两侧的组分进行了电子散射实验,发现三方和四方组分具有较为明显的漫散射强度,然而在 MPB 组分处漫散射强度减弱;这一现象说明在三方和四方组分中,局域尺度下均存在偏离长程有序的极化方向的铅离子位移,而形成局域单斜结构;单斜结构的尺寸在靠近 MPB 时逐渐增加,并在 MPB 组分演变为长程有序的平均结构,进而产生了高电学性能。因此,单斜相可能存在于 PZT 固溶体的所有组分处,在不同组分和温度下表现为不同的有序度和位移方向。随后, Zhang 等^[19]对一系列三方组分的 PZT 开展了中子全散射

实验和 PDF 分析,证实了铅离子的局部结构存在相干长度不一的局部单斜结构,其中相干长度较短的单斜结构形成了三方平均结构,长程有序的单斜结构形成了单斜平均结构;从富锆组分开始,随着 Ti 组分的增加,铅离子位移从介于 O 相和 R 相之间的

M_B 逐渐演变为介于 R 相和 T 相之间的 M_A 方向。在 MPB 的四方相一侧, Zhang 等^[134]发现另一种单斜 M_C 局部结构的存在,如图 10 所示,导致跨越 MPB 后极化矢量旋转的空间迅速被压缩,这一发现与 PZT 陶瓷压电常数随组分变化的规律一致。



Color scheme in the top figures reflects the number of Pb atoms in the supercell.

图 10 对 PDF 数据进行 RMC 拟合得到的 PZT 铅原子位移统计分布^[134]

Fig. 10 Distributions of the Pb atom displacements calculated from RMC refinements of PDF data^[134] (Copyright © 2018 International Union of Crystallography. Reproduced with permission of the International Union of Crystallography)

锆酸铅(PbZrO_3 , PZO)以及富锆组分的 PZT 是反铁电材料的典型代表,其结构在不同尺度同样具有复杂性。PZO 在室温下平均结构为正交相 $Pbam$ ^[42],在衍射图样中,可以观测到 $1/4$ 超结构衍射峰。一系列漫散射实验中发现,在 $1/4$ 超结构峰附近存在沿 $\langle 110 \rangle$ 方向的漫散射条状分布^[82,135],其来源是 4 倍周期的原子位移在局部尺度产生错位而形成的尺寸不一的反相位畴;Vakrushev 等^[83]对富锆 PZT 单晶降温同时施加小电场,成功诱导产生了特定取向的此类反相位畴。 PbZrO_3 的反铁电相与顺电相之间存在 1 个高温中间相^[136-138]。在散射实验中观察到较强的 M 点的漫散射强度在中间相出现, M 点周围产生了 8 个沿 $\langle 111 \rangle$ 方向的卫星点(Satellite peaks)^[82,139],此外,在部分 X 射线散射实验中观察到了非公度调制散射峰^[82,140]。此外 X 射线^[81]和中子漫散射实验^[80]发现,高温立方相的 PZO 和富锆 PZT 中存在位于 R 点和 M 点、以及连接 2 点的漫散射强度,对消光条件的分析和 MD 模拟显示其来源是短程有序的氧八面体扭转结构^[82]。

4.3 铅基弛豫铁电体

以 PMN 和 PMN-PT、PZN 和 PZN-PT 为代表

的铅基弛豫铁电体由于其可能具有独特的 PNRs 局部结构,吸引了大量研究者利用 DS 和全散射技术对其进行局部结构的表征和分析。

PMN 是不存在铁电相的经典弛豫体,在不加电场的降温过程中全程为立方相, Vakrushev 等^[141]通过中子散射实验,分析漫散射强度,发现原子位移的相干长度在不同温度下发生了变化;此外,加电场冷却和零场冷却过程所测得的 Bragg 衍射峰和漫散射强度也有所不同。接下来,学界进行了一系列 X 射线和中子散射实验,提出漫散射强度的出现来源于极性纳米微区的形成^[73,78,142-146]。Xu 等^[74]通过中子漫散射实验,从倒易空间入手,发现极性纳米微区在降温至 T_f 时合并;尺寸突然增加、数量突然减小;通过原位中子散射, Xu 等^[71]还研究了在电场作用下 PZN 单晶中 PNRs 的重新分布现象。Stock 等^[72]对 PMN 单晶进行场致冷却,发现了漫散射强度与 Bragg 峰能够通过外加电场进行强度交换,从而证实了电场诱导长程有序铁电相稳定存在的可能性。Jeong^[147]等利用中子全散射实验得到 PMN 在一系列温度下的 PDF,从正空间验证了离子

沿 $\langle 111 \rangle$ 方向位移的短程有序区域,随后 Dmowski^[148]等运用脉冲中子非弹性散射技术,得到了不同振动频率的动态 PDF,发现降温至 Burns 温度(T_B)附近,动态的铅原子三方相局部区域开始形成,继续降温使得这些动态的极性纳米微区的运动变慢;因此,在 T_f 以下的局部三方相区域为静态, T_f 至 T_B 之间,局部离子位移为动态。Paściak 等^[22]基于原子间相互作用通过分子动力学模拟得到原子结构模型,不同温度的结构模型计算得到的漫散射图谱与弹性中子漫散射实验结果吻合,证实了离子沿 $\langle 111 \rangle$ 方向的位移具有短程相关性,从而形成了圆盘状的纳米畴,随着温度升高,离子位移的相关性逐渐降低,而位移本身在 300 K 依然存在。Eremenko 等^[118]开展了基于 PDF 数据和单晶漫散射数据的 RMC 拟合,得到的结构模型表明,离子位移在极性纳米微区内有序排列、在外部无序排列,边界处的有序度逐渐消失。此外, Welberry 等通过中子漫散射结合 MC 模拟,认为 PZN 单晶中的 PNRs 可能为一个晶胞厚度、沿 $\langle 110 \rangle$ 方向的纳米畴^[76,149]。类似的实验和分析在 PMN-PT 和 PZN-PT 中也有广泛的开展^[75,79,150]。当然,对于原子位移有序形成的所谓 PNRs 并非完全没有争议^[151], Bosak^[63]等对 PMN-PT 的三维漫散射分布进行了拟合,认为在合理调节参数的情况下,仅使用 TDS 就能够对被认为来自于 PNRs 的 DS 强度进行解释,而不需要形成铅离子的静态相干位移。

更大的争议来自于弛豫铁电体的晶格动力学来源,由于在 PNRs 未被冻结的温度区间,弛豫体的局部位移具有动态特性,很多研究者对多种铅基弛豫铁电体展开了三轴中子非弹性散射研究,通过收集一系列能量状态下穿过特定 Bragg 峰(例如从 $(-x, 0, 1)$ 到 $(x, 0, 1)$, $x < 1$)的散射强度,获得材料中最低能量的横声学(TA)模和横光学(TO)模信息^[152]。不同温度条件下的实验发现,在高于 T_B 以上的温度区间,TA 模和 TO 模的表现形式非常类似铁电材料的顺电相;降温至 T_B 附近区间时,TO 模发生软化,与铁电软模行为类似;在 T_f 以下,TO 模也与 Curie 点以下的铁电体相一致;但在 T_f 与 T_B 之间,TO 模在较低 q 的区域呈现出超阻尼,在所谓 q_{wf} 处剧烈下降至 TA 模,被称为“瀑布”现象^[23,153],如图 11 所示。这一现象在 PMN/PZN^[154–157]以及 PMN-PT/PZN-PT^[153,158–159]中均被观察到,有学者认为 TO 模的阻尼来自 PNRs,且 q_{wf} 值与 PNRs 的尺寸相关^[153,160],后续也有学者认为“瀑布现象”的成因并非直接与弛

豫现象相关^[161–162],甚至有学者认为是声子的局域化振动导致了 PNRs,而非材料的本征结构^[163],也引起了一些争议^[164]。针对这一现象,目前学界尚未形成统一的认识。

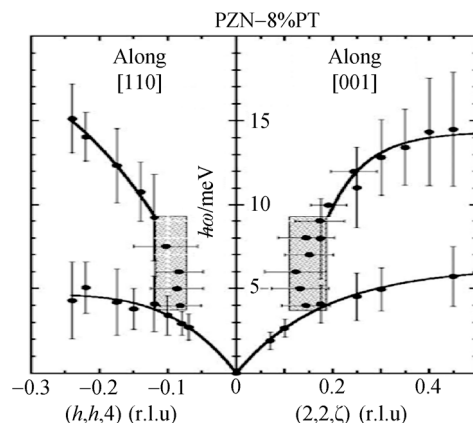


图 11 对 PZN-0.08PT 材料进行测量得到的 waterfall 效应^[153]
Fig. 11 Waterfall effect obtained from measurements of PZN-0.08PT crystal^[153] (Copyright © 2000 American Physical Society)

PMN-PT 和 PZN-PT 体系由于极高的压电性能,对其的研究不仅仅以对 PNRs 的表征为出发点,同时还被作为局部结构与性能关系研究的完美载体,受到了广泛的关注^[165]。Xu 等^[166]对 PZN-4.5PT 开展电场下的非弹性散射实验,发现 PNRs 与 TA 声子存在强耦合,因而增大了晶格动力学意义上的不稳定性,并导致压电性能的提高。Xu 等^[167]之后又在同样组分的单晶中发现“蝴蝶形”DS 以外的 T2 类型 DS, 2 种 DS 分别对 $\langle 110 \rangle$ 和 $\langle 001 \rangle$ 方向的电场响应更为敏感,推测晶体的局部结构中存在 2 种离子位移的共存。

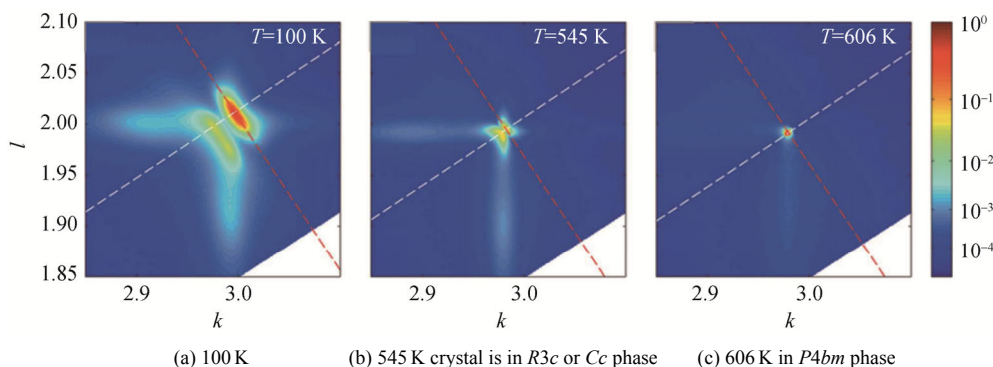
4.4 钛酸铋钠(NBT)系列

$\text{Na}_{1/2}\text{Bi}_{1/2}\text{TiO}_3$ (NBT)以及它与 BaTiO_3 形成的固溶体 $\text{Na}_{1/2}\text{Bi}_{1/2}\text{TiO}_{3-x}\text{BaTiO}_3$ (NBT-BT)是一类具有较好应用前景的无铅压电材料。NBT-BT 在 $x=0.06$ 附近存在一个 MPB,在 MPB 左侧的一些组分,体系呈现出弛豫铁电体的特性。传统上认为 NBT 一端是三方相结构,但近年来一系列研究表明其局部结构和平均结构可能均为单斜相^[168–169],同时这一端室温下具有反相位氧八面体扭转结构。

针对 NBT 的 DS 研究发现,其具有一种相当独特的 L 形漫散射分布(图 12),只出现在 Bragg 峰的低角度一侧^[56]。Kreisel 等^[170]测试了将晶体加压至 2.8 GPa 后这一漫散射特征彻底消失,推测其可能和局部 Bi 离子位移有关。Gorfman 等^[171]开展了变温

原位 NBT 单晶散射实验, 研究了 Bragg 峰和 L 形 DS 随温度的变化, DS 在进入四方相之前开始急剧减弱, 对 DS 形貌的三维重构显示它和 Huang Scattering 具有相似性, 推测这一 DS 的形成可能与随机分布的不同类型 A 位原子附近的弹性形变场有

关。Daniels 等^[172]在 BNT-4BT 晶体中也观察到这一 L 形 DS, 且加电场后 Bragg 峰变尖, 漫散射强度变弱。Ge 等^[173]发现 L 形 DS 在加入 5.6%BT 后变为蝴蝶状($h00$ 附近)或圆柱状($hk0$ 附近)的、类似于 PMN 的 DS 图样。



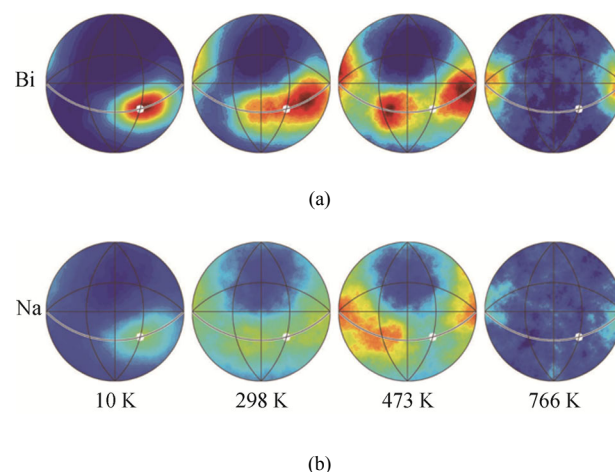
White and red dashed lines show $[032]$ and $[02\bar{3}]$ directions, respectively.

图 12 对 NBT 单晶进行漫散射实验得到的 032 峰附近区域的 $0kl$ 面^[171]

Fig. 12 X-ray scattering data near the 032 reflection on the $0kl$ plane^[171] (Copyright © 2002 International Union of Crystallography. Reproduced with permission of the International Union of Crystallography)

针对氧八面体扭转结构, Daniels 等^[172]在 NBT-4BT 中观察到在半平面连接点 R 的条带状 DS, 加电场后变弱, 由此推测在局部结构尺度氧八面体扭转存在平面堆叠错位结构, 而施加电场导致长程有序区域变大, 错位被消除。Luo 等^[174]利用中子非弹性散射研究了一系列组分的 NBT- x BT ($x=4,5,6.5,7.5$), 发现微弱的 M 点存在, 此外在 200 峰附近发现十分类似于 PMN 的“瀑布”现象。

针对 NBT 体系的 PDF 研究也产生了不少具有代表性的成果。Keeble 等^[175]利用 RMC 拟合 NBT 的 PDF 图谱随温度的变化, 显示局部结构中 Bi 离子在三方相温度范围内呈现 2 种位移, 温度越高, 2 种位移方向差别越大, 直至进入四方相时彻底分化为 2 个 $\langle 100 \rangle$ 方向(如图 13 所示), 说明 NBT 局部结构为单斜相, 且可能产生极化矢量旋转。这是将 RMC 手段应用于铁电钙钛矿的最早几个工作之一, 为 RMC 手段在铁电材料领域的推广起到了十分正面的作用。其后, Datta 等^[176]分析了多组分 NBT-BT 的 PDF 数据, 计算出不同组分各原子局部位移分布和相干长度变化, 显示 MPB 附近增强的不稳定极化对电致应变的贡献。Usher 等^[177]对 NBT、BTO、STO 等材料开展加电场 PDF 实验, 发现 NBT 在 3.25 kV/mm 上下, $G(r)$ 图样呈现突变, 显示该体系的电致应变效应部分来自于纳米畴的翻转。



Rhombohedral polar direction $[111]$ is highlighted as a white hexagon, and the relevant monoclinic plane is highlighted as the white solid line.

图 13 对不同温度 NBT 的 PDF 数据进行 RMC 拟合得到的 (a)Bi 和(b)Na 离子位移的极射赤面投影统计图^[175]

Fig. 13 RMC refinements on the PDF data of NBT at different temperatures show cation displacements of (a) Bi and (b) Na on the stereographic project plots^[175] (Copyright © 2013 John Wiley and Sons)

4.5 纳米材料

作为一种近年来十分热门的功能材料类型, 对纳米材料的结构表征具有极大的需求。由于纳米材料自身尺度较小(通常小于 100 nm), 对其进行基于传统衍射实验的结构分析和精修较块体材料难度更大, 原因有: 1) 纳米材料的尺寸导致其很难形成足够强的衍射信号, 对光源的通量(单位时间的光子数)和亮度(单位面积的光子数)要求更高; 2) 纳米材料内

部虽然形成了晶体结构,但有限的尺寸导致衍射峰宽化,有时甚至难以分辨。因此,纳米材料的结构可以认为是天然的“局部结构”,全散射等局部结构表征技术反而成为获取其相结构、原子排布、颗粒尺寸、颗粒形状等完整结构信息的更加有力的手段^[178]。

鉴于此,近年来利用 PDF 手段开展纳米材料、尤其是纳米颗粒的结构研究成为 PDF 手段的一个重要发展方向。由于中子散射对样品体量要求较高,并且,很多纳米材料外部包裹许多轻元素构成的支撑层,在中子散射中会产生大量无关样品内部相干性的背底,因此近年来的此类研究多通过 XPDF 展开^[179]。Neder 等和 Proffen 等近年来开发了一系列算法,能够将纳米颗粒的形状导致的 PDF 图谱变化进行计算^[180–181],并在新版本的 DISCUS 当中建立了从建模到 PDF 拟合的一整套纳米颗粒数据分析手段^[182–183]。利用掠入射式 X 射线散射对纳米尺度的超薄膜进行 DS 实验是可能的,数据分析方法则与块体材料具有很大的相似性^[184–186]。

在铁电钙钛矿领域,利用局部结构解析手段对纳米尺度的材料具有特别的意义:可能存在材料尺寸减小时铁电性被抑制的现象^[187–188]。Fong 等^[189]通过原位漫散射实验分析了面内铁电畴导致的超结构散射峰随生长厚度的变化,发现仅在 3 层晶格厚度的 PbTiO_3 薄膜中就能够生成铁电畴结构,从而证实了铁电性的稳定存在。Page 等研究了 5 nm 的 BTO 纳米颗粒^[190],发现其保留了局部四方结构,但比块体材料的四方性显著降低,随后其他研究者针对不同尺度的 BTO 基纳米颗粒开展 PDF 研究,也得出了类似的结论^[191–193]。

5 结论与展望

随着铁电材料研究领域对于局部结构与性能关系的愈发重视,以单晶 DS 和粉末全散射实验方法为代表的局部结构研究手段也在这一领域得到了充分的发展。对这 2 种方法进行比较能够发现,单晶 DS 实验起步较早,数据可靠性高,是一种被晶体学界高度认可、十分有效的局部结构研究手段,近年来被广泛应用于以弛豫铁电体为代表的一系列具有短程相干无序结构的材料研究当中,但其实验和数据分析的门槛也较高;粉末全散射实验较为容易开展,数据分析方法和软件的开发近年来呈现较为迅猛的发展势头,可在实验室收集 PDF 数据的银靶 X 射线衍射仪也已被陆续开发出来,但粉末 PDF 数据损失了三维空间的信息,并且作为光斑范围内全部

原子对的统计分布,其对具体每个晶胞内晶体结构的还原依赖于对统计信息的正确剖析,用户对于相关材料体系和全散射技术的充分了解和认识至关重要。

针对这些问题,有学者提出了将全散射和单晶漫散射相结合对同一样品进行分析的思路。Whitfield 等^[194]测得了 PZN 的中子全散射和 DS 数据,利用 DS 分析获得的模型生成 PDF 数据,并与实验数据进行了对比。Eremenko 等^[118]将 PMN 的大盒子结构模型同时用于中子全散射数据的 RMC 拟合和三维 DS 的数据拟合。这一研究思路在技术上十分可行,但需要全散射 RMC 可拟合的模型尺寸进一步增大,从而保证原子的相干长度足以反映 DS 信号的特征,同时能够生成具有良好信噪比的 DS 图样。即便如此,通过这种方式获得的原子模型是否唯一,仍有待进一步验证。将全散射和漫散射相结合是一个可能同时提升效率和准确度的研究方法,具有一定的探索和开发前景。

另一个将两者以更为有机的方式进行结合的手段是 3D- Δ PDF^[195]。与一维 PDF 类似,对单晶的三维全散射数据进行 Fourier 变换能够得到三维的原子对分布函数 3D-PDF,其又可以分为 2 个部分:一是对 Bragg 峰的 Fourier 变换,得到类似 Patterson 函数的平均结构原子相对位置;二是 3D- Δ PDF,即所有对 Patterson 函数产生偏离的原子对分布,来自对 DS 的 Fourier 变换。这一方法的一个显而易见的好处是其保留了三维正空间的信息;并且当 DS 强度能够与 Bragg 强度直接区分时,得到的局部结构模型完全不受平均结构的影响。当然这一方法也有其难度和需要注意的问题,许多研究者正在分别从硬件和软件上对其进行挖掘和开发,并取得了不错的进展^[89,196]。

本工作对铁电材料相干无序结构、单晶漫散射技术和粉末全散射技术进行了总结和回顾,这是目前正在飞速发展的一个跨学科领域,希望能够为广大晶体学和材料学科的科研工作者提供参考,进一步促进这一领域新方法、新技术的开发,并丰富对铁电材料局部结构的认识和晶体学语言描述。

参考文献:

- [1] SCOTT J F. Applications of modern ferroelectrics[J]. Science, 2007, 315(5814): 954–959.
- [2] UCHINO K. Glory of piezoelectric perovskites[J]. Sci Technol Adv Mater, 2015, 16: 46001.
- [3] CLEGG W. X-ray crystallography[M]. Oxford: Oxford University Press, 2015.
- [4] KEEN D A, GOODWIN A L. The crystallography of correlated

- disorder[J]. *Nature*, 2015, 521(7552): 303–309.
- [5] LI F, ZHANG S, DAMJANOVIC D, et al. Local structural heterogeneity and electromechanical responses of ferroelectrics: learning from relaxor ferroelectrics[J]. *Adv Funct Mater*, 2018, 28(37): 1801504.
 - [6] GOOSSENS D J. Local ordering in lead-based relaxor ferroelectrics[J]. *Acc Chem Res*, 2013, 46(11): 2597–2606.
 - [7] EGAMI T. Local structure of ferroelectric materials[J]. *Annu Rev Mater Res*, 2007, 37(1): 297–315.
 - [8] YOUNG R A. The Rietveld method[M]. Oxford: Oxford University Press, 1993.
 - [9] EGAMI T, BILLINGE S J L. Underneath the Bragg peaks: structural analysis of complex materials[M]. 2nd ed. Oxford: Pergamon, 2012.
 - [10] FRIEDRICH W. Röntgenstrahlinterferenzen[J]. *Phys Z.*, 1913, 14: 1079–1087.
 - [11] WELBERRY T R. One hundred years of diffuse X-ray scattering[J]. *Metall and Mat Trans A*, 2014, 45(1): 75–84.
 - [12] HOWARD C J, STOKES H T. Structures and phase transitions in perovskites – A group-theoretical approach[J]. *Acta Cryst A*, 2005, 61(1): 93–111.
 - [13] STOKES H T, KISI E H, HATCH D M, et al. Group-theoretical analysis of octahedral tilting in ferroelectric perovskites [J]. *Acta Cryst B*, 2002, 58: 934–938.
 - [14] BILLINGE S J L, LEVIN I. The problem with determining atomic structure at the nanoscale[J]. *Science*, 2007, 316(5824): 561–565.
 - [15] COMÈS R, LAMBERT M, GUINIER A. Désordre linéaire dans les cristaux (cas du silicium, du quartz, et des pérovskites ferroélectriques)[J]. *Acta Cryst A*, 1970, 26(2): 244–254.
 - [16] COCHRAN W. Crystal stability and the theory of ferroelectricity[J]. *Phys Rev Lett*, 1959, 3(9): 412–414.
 - [17] PASCIAK M, WELBERRY T R. Diffuse scattering and local structure modeling in ferroelectrics[J]. *Z Kristallogr Cryst Mater*, 2011, 226(2): 113–125.
 - [18] GLAZER A M, THOMAS P A, BABA-KISHI K Z, et al. Influence of short-range and long-range order on the evolution of the morphotropic phase boundary in $\text{Pb}(\text{Zr}_{1-x}\text{Ti}_x)\text{O}_3$ [J]. *Phys Rev B*, 2004, 70(18): 184123.
 - [19] ZHANG N, YOKOTA H, GLAZER A M, et al. The missing boundary in the phase diagram of $\text{PbZr}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$ [J]. *Nat Commun*, 2014, 5: 5231.
 - [20] BURNS G, DACOL F H. Crystalline ferroelectrics with glassy polarization behavior[J]. *Phys Rev B*, 1983, 28(5): 2527–2530.
 - [21] CROSS L E. Relaxor ferroelectrics[J]. *Ferroelectrics*, 1987, 76(1): 241–267.
 - [22] PAŚCIAK M, WELBERRY T R, KULDA J, et al. Polar nanoregions and diffuse scattering in the relaxor ferroelectric $\text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$ [J]. *Phys Rev B*, 2012, 85(22): 224109.
 - [23] BOKOV A A, YE Z-G. Recent progress in relaxor ferroelectrics with perovskite structure[J]. *J Mater Sci*, 2006, 41(1): 31–52.
 - [24] NOHEDA B, COX D E, SHIRANE G, et al. Phase diagram of the ferroelectric relaxor $(1-x)\text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3-x\text{PbTiO}_3$ [J]. *Phys Rev B*, 2002, 66(9): 092105.
 - [25] PARK S-E, SHROUT T R. Ultrahigh strain and piezoelectric behavior in relaxor based ferroelectric single crystals[J]. *J Appl Phys*, 1997, 82(4): 1804–1811.
 - [26] QIU C, WANG B, ZHANG N, et al. Transparent ferroelectric crystals with ultrahigh piezoelectricity[J]. *Nature*, 2020, 577(7790): 350–354.
 - [27] LI F, ZHANG S, YANG T, et al. The origin of ultrahigh piezoelectricity in relaxor-ferroelectric solid solution crystals[J]. *Nat Commun*, 2016, 7: 13807.
 - [28] LI F, LIN D, CHEN Z, et al. Ultrahigh piezoelectricity in ferroelectric ceramics by design[J]. *Nat Mater*, 2018, 17(4): 349–354.
 - [29] LIU Q, ZHANG Y, GAO J, et al. High-performance lead-free piezoelectrics with local structural heterogeneity[J]. *Energy Environ Sci*, 2018, 11(12): 3531–3539.
 - [30] DAVIES P K, WU H, BORISEVICH A Y, et al. Crystal chemistry of complex perovskites: new cation-ordered dielectric oxides[J]. *Annu Rev Mater Res*, 2008, 38(1): 369–401.
 - [31] PHELAN D, STOCK C, RODRIGUEZ-RIVERA J A, et al. Role of random electric fields in relaxors[J]. *Proc Natl Acad Sci USA*, 2014, 111(5): 1754–1759.
 - [32] SETTER N, CROSS L E. The contribution of structural disorder to diffuse phase transitions in ferroelectrics[J]. *J Mater Sci*, 1980, 15(10): 2478–2482.
 - [33] SETTER N, CROSS L E. The role of *B*-site cation disorder in diffuse phase transition behavior of perovskite ferroelectrics[J]. *J Appl Phys*, 1980, 51(8): 4356–4360.
 - [34] BURSILL L A, QIAN H, PENG J, et al. Observation and analysis of nanodomain textures in the dielectric relaxor lead magnesium niobate[J]. *Physica B Condens Matter*, 1995, 216(1/2): 1–23.
 - [35] KOPECKÝ M, KUB J, FÁBRY J, et al. Nanometer-range atomic order directly recovered from resonant diffuse scattering[J]. *Phys Rev B*, 2016, 93(5): 054202.
 - [36] AKBAS M A, DAVIES P K. Thermally induced coarsening of the chemically ordered domains in $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ (PMN)-based relaxor ferroelectrics[J]. *J Am Ceram*, 2000, 83(1): 119–123.
 - [37] CANTONI M, BHARADWAJ S, GENTIL S, et al. Direct observation of the *B*-site cationic order in the ferroelectric relaxor $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Ta}_{2/3})\text{O}_3$ [J]. *Ferroelectrics*, 2004, 96(7): 3870–3875.
 - [38] MONTGOMERY J K, AKBAS M A, DAVIES P K. 1:1 Ordered domain growth in $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Ta}_{2/3})\text{O}_3$ - $\text{La}(\text{Mg}_{2/3}\text{Ta}_{1/3})\text{O}_3$ relaxor ferroelectric perovskites[J]. *J Am Ceram*, 1999, 82(12): 3481–3484.
 - [39] WANG C, FU Z, ZHANG N, et al. Determination of chemical ordering in the complex perovskite $\text{Pb}(\text{Cd}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ [J]. *IUCrJ*, 2018, 5(6): 808–815.
 - [40] CABRAL M J, ZHANG S, DICKEY E C, et al. Gradient chemical order in the relaxor $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ [J]. *Appl Phys Lett*, 2018, 112(8): 82901.
 - [41] GLAZER A M. The classification of tilted octahedra in perovskites[J]. *Acta Cryst B*, 1972, 28(11): 3384–3392.
 - [42] CORKER D L, GLAZER A M, DEC J, et al. A re-investigation of the crystal structure of the perovskite pbzro_3 by X-ray and neutron diffraction[J]. *Acta Cryst B*, 1997, 53(1): 135–142.
 - [43] BAK P. Commensurate phases, incommensurate phases and the devil's staircase[J]. *Rep Prog Phys*, 1982, 45(6): 587–629.
 - [44] JANKOWSKA-SUMARA I, PAŚCIAK M, PODGÓRNA M, et al. Incommensurately modulated structures in $\text{Pb}(\text{Zr}_{1-x}\text{Sn}_x)\text{O}_3$ single crystals by x-ray diffraction[J]. *APL Materials*, 2021, 9(2): 21101.
 - [45] HE H, TAN X. Electric-field-induced transformation of incommensurate modulations in antiferroelectric $\text{Pb}_{0.99}\text{Nb}_{0.02}[(\text{Zr}_{1-x}\text{Sn}_x)_{1-y}\text{Ti}_y]_{0.98}\text{O}_3$ [J]. *Phys Rev B*, 2005, 72(2): 24102.
 - [46] MA T, FAN Z, XU B, et al. Uncompensated polarization in incommensurate modulations of perovskite antiferroelectrics[J]. *Phys Rev Lett*, 2019, 123(21): 217602.
 - [47] BURKOVSKY R G, BRONWALD I, ANDRONIKOVA D, et al.

- Triggered incommensurate transition in PbHfO_3 [J]. *Phys Rev B*, 2019, 100(1): 014107.
- [48] VIEHLAND D, DAI X H, LI J F, et al. Effects of quenched disorder on La-modified lead zirconate titanate: Long- and short-range ordered structurally incommensurate phases, and glassy polar clusters[J]. *J Appl Phys*, 1998, 84(1): 458–471.
- [49] BRAGG W L. The diffraction of short electromagnetic waves by a crystal[J]. 1913, 17: 43–57.
- [50] LAUE M V. Röntgenstrahlinterferenz und Mischkristalle[J]. *Ann Phys*, 1918, 361(15): 497–506.
- [51] DEBYE P. Interferenz von Röntgenstrahlen und Wärmebewegung[J]. *Ann Phys*, 1913, 348(1): 49–92.
- [52] FAXÉN H. Die bei Interferenz von Röntgenstrahlen durch die Wärmebewegung entstehende zerstreute Strahlung[J]. *Ann Phys*, 1917, 359(24): 615–620.
- [53] FAXÉN H. Die bei interferenz von rntgenstrahlen infolge der wrmebewegung entstehende streustrahlung[J]. *Z Physik*, 1923, 17(1): 266–278.
- [54] WALLER I. Zur Frage der Einwirkung der wrmebewegung auf die interferenz von rntgenstrahlen[J]. *Z Physik*, 1923, 17(1): 398–408.
- [55] BRILLOUIN L. Diffusion de la lumière et des rayons X par un corps transparent homogène[J]. *Ann Phys*, 1922, 9(17): 88–122.
- [56] WELBERRY T R. Diffuse X-ray scattering and models of disorder [M]. Oxford: Oxford University Press, 2010.
- [57] TANAKA I, YAO M, SUZUKI M, et al. An automatic diffraction data collection system with an imaging plate[J]. *J Appl Cryst*, 1990, 23(4): 334–339.
- [58] BARNA S L, SHEPHERD J A, TATE M W, et al. Characterization of a prototype pixel array detector (PAD) for use in microsecond framing time-resolved X-ray diffraction studies[J]. *IEEE Trans Nucl Sci*, 1997, 44(3): 950–956.
- [59] BROENNIMANN C, EIKENBERRY E F, HENRICH B, et al. The PILATUS 1M detector[J]. *J Synchrotron Radiat*, 2006, 13(2): 120–130.
- [60] FÖRSTER A, BRANDSTETTER S, SCHULZE-BRIESE C. Transforming X-ray detection with hybrid photon counting detectors[J]. *Philos Trans A Math Phys Eng Sci*, 2019, 377(2147): 20180241.
- [61] BOYSEN H, ADLHART W. Resolution corrections in diffuse scattering experiments[J]. *J Appl Cryst*, 1987, 20(3): 200–209.
- [62] ESTERMAN M A, SCHEIDEGGER S, REIFLER H, et al. A helium beam path for an imaging-plate detector system[J]. *J Appl Cryst*, 1997, 30(6): 1165–1166.
- [63] BOSAK A, CHERNYSHOV D, VAKHRUSHEV S, et al. Diffuse scattering in relaxor ferroelectrics: true three-dimensional mapping, experimental artefacts and modelling[J]. *Acta Cryst A*, 2012, 68(1): 117–123.
- [64] AEBISCHER A, HOSTETTLER M, HAUSER J, et al. Structural and spectroscopic characterization of active sites in a family of light-emitting sodium lanthanide tetrafluorides[J]. *Angew Chem Int Ed Eng*, 2006, 45(17): 2802–2806.
- [65] DYADKIN V, PATTISON P, DMITRIEV V, et al. A new multipurpose diffractometer PILATUS@SNBL[J]. *J Synchrotron Radiat*, 2016, 23(3): 825–829.
- [66] MIHAILOVA B, ANGEL R J, WELSCH A-M, et al. Pressure-induced phase transition in $\text{PbSc}_{0.5}\text{Ta}_{0.5}\text{O}_3$ as a model Pb-based perovskite-type relaxor ferroelectric[J]. *Phys Rev Lett*, 2008, 101(1): 17602.
- [67] MALIBERT C, DKHIL B, KIAT J M, et al. Order and disorder in the relaxor ferroelectric perovskite (PSN): Comparison with simple perovskites and[J]. *J Phys Condens Matter*, 1997, 9(35): 7485–7500.
- [68] TAKESUE N, FUJII Y, ICHIHARA M, et al. Self-accommodation of ionic size-effect atomic displacements in antiferroelectric order in relaxor lead scandium Niobate[J]. *Phys Rev Lett*, 1999, 82(18): 3709–3712.
- [69] MAIER B, MIHAILOVA B, PAULMANN C, et al. Effect of local elastic strain on the structure of Pb-based relaxors: A comparative study of pure and Ba- and Bi-doped $\text{PbSc}_{0.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_3$ [J]. *Phys Rev B*, 2009, 79(22): 224108.
- [70] CHAABANE B, KREISEL J, DKHIL B, et al. Pressure-induced suppression of the diffuse scattering in the model relaxor ferroelectric $\text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$ [J]. *Phys Rev Lett*, 2003, 90(25): 257601.
- [71] XU G, ZHONG Z, BING Y, et al. Electric-field-induced redistribution of polar nano-regions in a relaxor ferroelectric[J]. *Nat Mater*, 2006, 5(2): 134–140.
- [72] STOCK C, XU G, GEHRING P M, et al. Neutron and X-ray diffraction study of cubic[111] field-cooled $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ [J]. *Ferroelectrics*, 2007, 76(6): 064122.
- [73] YOU H, ZHANG Q M. Diffuse X-ray scattering study of lead magnesium niobate single crystals[J]. *Phys Rev Lett*, 1997, 79(20): 3950–3953.
- [74] XU G, SHIRANE G, COPLEY J R D, et al. Neutron elastic diffuse scattering study of $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ [J]. *Phys Rev B*, 2004, 69(6): 64112.
- [75] STOCK C, ELLIS D, SWAINSON I P, et al. Damped soft phonons and diffuse scattering in 40% $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ –60% PbTiO_3 [J]. *Phys Rev B*, 2006, 73(6): 64107.
- [76] WELBERRY T R, GUTMANN M J, WOO H, et al. Single-crystal neutron diffuse scattering and Monte Carlo study of the relaxor ferroelectric $\text{PbZn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$ (PZN)[J]. *J Appl Cryst*, 2005, 38(4): 639–647.
- [77] HLINKA J, KAMBA S, PETZELT J, et al. Diffuse scattering in $\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ with 8 PbTiO_3 by quasi-elastic neutron scattering[J]. *J Phys Condens Matter*, 2003, 15(24): 4249–4257.
- [78] XU G, ZHONG Z, BING Y, et al. Ground state of the relaxor ferroelectric $\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ [J]. *Phys Rev B*, 2003, 67(10): 104102.
- [79] XU G, ZHONG Z, HIRAKA H, et al. Three-dimensional mapping of diffuse scattering in $\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ - $x\text{PbTiO}_3$ [J]. *Phys Rev B*, 2004, 70(14): 144410.
- [80] ZHANG N, PASCIAK M, GLAZER A M, et al. A neutron diffuse scattering study of PbZrO_3 and Zr-rich $\text{PbZr}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$ [J]. *J Appl Cryst*, 2015, 48: 1637–1644.
- [81] PAŚCIAK M, WELBERRY T R, HEERDEGEN A P, et al. Atomistic modeling of diffuse scattering in cubic PbZrO_3 [J]. *Phase Transit*, 2015, 88(3): 273–282.
- [82] AN Z, YOKOTA H, ZHANG N, et al. Multiple structural components and their competition in the intermediate state of antiferroelectric $\text{Pb}(\text{Zr,Ti})\text{O}_3$ [J]. *Phys Rev B*, 2021, 103(5): 054113.
- [83] VAKHRUSHEV S B, ANDRONIKOVA D, BRONWALD I, et al. Electric field control of antiferroelectric domain pattern[J]. *Phys Rev B*, 2021, 103(21): 214108.
- [84] WELBERRY T R. Multi-site correlations and the atomic size effect[J]. *J Appl Cryst*, 1986, 19(5): 382–389.
- [85] K. HUANG. X-Ray Reflexions from Dilute Solid Solutions[J]. *Proc R Soc Lond A Math Phys Sci*, 1947, 190(1020): 102–117.
- [86] BURKOVSKY R G, BRONWALD Y A, FILIMONOV A V, et al. Structural heterogeneity and diffuse scattering in morphotropic lead

- zirconate-titanate single crystals[J]. *Phys Rev Lett*, 2012, 109(9): 97603.
- [87] PROFFEN T, NEDER R B. DISCUS: A program for diffuse scattering and defect-structure simulation[J]. *J Appl Cryst*, 1997, 30(2): 171–175.
- [88] PADDISON J AM. Ultrafast calculation of diffuse scattering from atomistic models [J]. *Acta Cryst A*, 2019, 75(1): 14–24.
- [89] SIMONOV A, WEBER T, STEURER W. Yell: a computer program for diffuse scattering analysis via three-dimensional delta pair distribution function refinement[J]. *J Appl Cryst*, 2014, 47(3): 1146–1152.
- [90] METROPOLIS N, ROSENBLUTH A W, ROSENBLUTH M N, et al. Equation of state calculations by fast computing machines[J]. *J Chem Phys*, 1953, 21(6): 1087–1092.
- [91] WELBERRY T R, GOOSSENS D J. The interpretation and analysis of diffuse scattering using Monte Carlo simulation methods[J]. *Acta Cryst A*, 2008, 64(1): 23–32.
- [92] MCGREEVY R L, PUSZTAI L. Reverse Monte Carlo simulation: a new technique for the determination of disordered structures[J]. *Mol Simul*, 1988, 1(6): 359–367.
- [93] WELBERRY T R, PROFFEN T. Analysis of diffuse scattering from single crystals *via* the reverse Monte Carlo Technique. I. Comparison with direct Monte Carlo[J]. *J Appl Cryst*, 1998, 31(3): 309–317.
- [94] PROFFEN T, WELBERRY T R. Analysis of diffuse scattering from single crystals *via* the reverse Monte Carlo technique. II. The Defect Structure of Calcium-Stabilized Zirconia[J]. *J Appl Cryst*, 1998, 31(3): 318–326.
- [95] PAŚCIAK M, WELBERRY T R, KULDA J, et al. Dynamic displacement disorder of cubic BaTiO₃[J]. *Phys Rev Lett*, 2018, 120(16): 167601.
- [96] GANESH P, COCKAYNE E, AHART M, et al. Origin of diffuse scattering in relaxor ferroelectrics[J]. *Phys Rev B*, 2010, 81(14): 144102.
- [97] FRIEDRICH W, KNIPPING P, LAUE M. Interferenzerscheinungen bei Röntgenstrahlen[J]. *Ann Phys*, 1913, 346(10): 971–988.
- [98] FRIEDRICH W. Eine neue Interferenzerscheinung bei Röntgenstrahlen[J]. *Phys Z*, 1913, 14: 317–319.
- [99] DEBYE P. Zerstreuung von Röntgenstrahlen[J]. *Ann Phys*, 1915, 351(6): 809–823.
- [100] BASAK S, CLARKE R, NAGEL S R. Pair distribution function and its relation to the glass transition in an amorphous alloy[J]. *Phys Rev B*, 1979, 20(8): 3388–3390.
- [101] LOUCA D, EGAMI T. Local lattice distortions in La_{1-x}Sr_xMnO₃ studied by pulsed neutron scattering[J]. *Phys Rev B*, 1999, 59(9): 6193–6204.
- [102] FARROW C L, JUHAS P, LIU J W, et al. PDFfit2 and PDFgui: computer programs for studying nanostructure in crystals[J]. *J Phys Condens Matter*, 2007, 19(33): 335219.
- [103] KEEN D A. A comparison of various commonly used correlation functions for describing total scattering[J]. *J Appl Cryst*, 2001, 34(2): 172–177.
- [104] PETKOV V, JEONG I-K, CHUNG J S, et al. High real-space resolution measurement of the local structure of Ga_{1-x}In_xAs using X-ray diffraction[J]. *Phys Rev Lett*, 1999, 83(20): 4089–4092.
- [105] KEEN D A. Total scattering and the pair distribution function in crystallography[J]. *Crystallogr Rev*, 2020, 26(3): 143–201.
- [106] FISCHER H E, CUELLO G J, PALLEAU P, et al. D4c: A very high precision diffractometer for disordered materials[J]. *Appl Phys A*, 2002, 74(0): s160-s162.
- [107] DAY P, ENDERBY J, WILLIAMS W, et al. Scientific Reviews: GEM: The general materials diffractometer at ISIS-multibank capabilities for studying crystalline and disordered materials[J]. *Neutron News*, 2004, 15(1): 19–23.
- [108] HANNON A C. Results on disordered materials from the General materials diffractometer, GEM, at ISIS[J]. *Nucl Instrum Methods Phys Res B*, 2005, 551(1): 88–107.
- [109] SMITH R I, HULL S, TUCKER M G, et al. The upgraded Polaris powder diffractometer at the ISIS neutron source[J]. *Rev Sci Instrum*, 2019, 90(11): 115101.
- [110] Diamond Light Source. XPDF (115-1). [OL]. [2021-08-28]. <https://www.diamond.ac.uk/Instruments/Crystallography/115-1.html>.
- [111] Advanced Photon Source. 11-ID-B.[OL]. [2021-08-28]. https://www.aps.anl.gov/Beamlines/Directory/Details?beamline_id=16.
- [112] HOU D, ZHAO C, PATERSON A R, et al. Local structures of perovskite dielectrics and ferroelectrics via pair distribution function analyses[J]. *J Eur Ceram Soc*, 2018, 38(4): 971–987.
- [113] SOPER A K. GudrunN and GudrunX: programs for correcting raw neutron and X-ray diffraction data to differential scattering cross section[M]. Science and Technology Facilities Council, 2011.
- [114] JUHÁS P, DAVIS T, FARROW C L, et al. PDFgetX3: A rapid and highly automatable program for processing powder diffraction data into total scattering pair distribution functions[J]. *J Appl Cryst*, 2013, 46(2): 560–566.
- [115] JUHÁS P, LOUWEN J N, VAN EIJCK L, et al. PDFgetN3: Atomic pair distribution functions from neutron powder diffraction data using ad hoc corrections[J]. *J Appl Cryst*, 2018, 51(5): 1492–1497.
- [116] DOVE M T, TUCKER M G, KEEN D A. Neutron total scattering method: simultaneous determination of long-range and short-range order in disordered materials[J]. *Eur J Mineral*, 2002, 14(2): 331–348.
- [117] EREMENKO M, KRAYZMAN V, GAGIN A, et al. Advancing reverse Monte Carlo structure refinements to the nanoscale[J]. *J Appl Cryst*, 2017, 50(6): 1561–1570.
- [118] EREMENKO M, KRAYZMAN V, BOSAK A, et al. Local atomic order and hierarchical polar nanoregions in a classical relaxor ferroelectric[J]. *Nat Commun*, 2019, 10(1): 2728.
- [119] ZHANG Y, EREMENKO M, KRAYZMAN V, et al. New capabilities for enhancement of RMCProfile: Instrumental profiles with arbitrary peak shapes for structural refinements using the reverse Monte Carlo method[J]. *J Appl Cryst*, 2020, 53(6): 1509–1518.
- [120] HARADA J, AXE J D, SHIRANE G. Neutron-scattering study of soft modes in cubic BaTiO₃[J]. *Phys Rev B*, 1971, 4(1): 155–162.
- [121] COMÈS R, LAMBERT M, GUINIER A. The chain structure of BaTiO₃ and KNbO₃[J]. *Solid State Commun*, 1968, 6(10): 715–719.
- [122] BUSSMANN-HOLDER A, BEIGE H, VÖLKE G. Precursor effects, broken local symmetry, and coexistence of order-disorder and displacive dynamics in perovskite ferroelectrics[J]. *Phys Rev B*, 2009, 79(18): 184111.
- [123] STERN E A. Character of order-disorder and displacive components in barium titanate[J]. *Phys Rev Lett*, 2004, 93(3): 37601.
- [124] ZALAR B, LAGUTA V V, BLINC R. NMR evidence for the coexistence of order-disorder and displacive components in barium titanate[J]. *Phys Rev Lett*, 2003, 90(3): 37601.
- [125] SENN M S, KEEN D A, LUCAS T C A, et al. Emergence of long-range order in BaTiO₃ from local symmetry-breaking distortions[J]. *Phys Rev Lett*, 2016, 116(20): 207602.
- [126] JIANG L, MITCHELL D C, DMOWSKI W, et al. Local structure of

- NaNbO₃: A neutron scattering study[J]. *Phys Rev B*, 2013, 88(1): 14105.
- [127] JAFFE B, ROTH R S, MARZULLO S. Piezoelectric properties of lead zirconate-lead titanate solid-solution ceramics[J]. *J Appl Phys*, 1954, 25(6): 809–810.
- [128] JAFFE B, COOK W R, JAFFE H. *Piezoelectric Ceramics*[M]. Academic Press: New York, 1971.
- [129] NOHEDA B, COX D E, SHIRANE G, et al. A monoclinic ferroelectric phase in the Pb(Zr_{1-x}Ti_x)O₃ solid solution[J]. *Appl Phys Lett*, 1999, 74(14): 2059–2061.
- [130] TESLIC S, EGAMI T, VIEHLAND D. Local atomic structure of PZT and PLZT studied by pulsed neutron scattering[J]. *J Phys Chem Solids*, 1996, 57(10): 1537–1543.
- [131] TESLIC S, EGAMI T, VIEHLAND D. Structural instabilities in PZT[J]. *Ferroelectrics*, 1997, 194(1): 271–285.
- [132] DMOWSKI W, EGAMI T, FARBER L, et al. Structure of Pb(Zr, Ti)O₃ near the morphotropic phase boundary[J]. *AIP Conf Proc*, 2001, 582: 33–44.
- [133] GRINBERG I, COOPER V, RAPPE A. Oxide chemistry and local structure of PbZr_xTi_{1-x}O₃ studied by density-functional theory supercell calculations[J]. *Phys Rev B*, 2004, 69(14): 144118.
- [134] ZHANG N, YOKOTA H, GLAZER A M, et al. Local-scale structures across the morphotropic phase boundary in PbZr_{1-x}Ti_xO₃[J]. *IUCrJ*, 2018, 5(1): 73–81.
- [135] VAKHRUSHEV S, ANDRONIKOVA D A, CHERNYSHOV D Y, et al. X-ray scattering by antiphase ferroelectric domain walls in the antiferroelectric phase of the PbZr_{0.985}Ti_{0.015}O₃ [C]// Internet of things, smart spaces, and next generation networks and systems: 18th International Conference, NEW2AN 2018, and 11th Conference, ruSMART 2018, St. Petersburg, Russia, 2018: 683–690.
- [136] KO J H, GÓRNY M, MAJCHROWSKI A, et al. Mode softening, precursor phenomena, and intermediate phases in PbZrO₃[J]. *Phys Rev B*, 2013, 87(18): 184110.
- [137] TESLIC S, EGAMI T. Atomic structure of PbZrO₃ determined by pulsed neutron diffraction[J]. *Acta Cryst B*, 1998, 54(6): 750–765.
- [138] FUJISHITA H, HOSHINO S. A study of structural phase transitions in antiferroelectric PbZrO₃ by neutron diffraction[J]. *J Phys Soc Jpn*, 1984, 53(1): 226–234.
- [139] ANDRONIKOVA D A, BRONWALD I A, LEONTYEV N G, et al. Structural peculiarities of the intermediate phase in Zr-rich lead zirconate titanate[J]. *Phys Solid State*, 2019, 61(10): 1772–1778.
- [140] BURKOVSKY R G, BRONWALD I, ANDRONIKOVA D, et al. Critical scattering and incommensurate phase transition in antiferroelectric PbZrO₃ under pressure[J]. *Sci Rep*, 2017, 7: 41512.
- [141] VAKHRUSHEV S B, KVYATKOVSKY B E, NABEREZHNOV A A, et al. Glassy phenomena in disordered perovskite-like crystals[J]. *Ferroelectrics*, 1989, 90(1): 173–176.
- [142] HIROTA K, YE Z-G, WAKIMOTO S, et al. Neutron diffuse scattering from polar nanoregions in the relaxor Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O₃[J]. *Phys Rev B*, 2002, 65(10): 104105.
- [143] VAKHRUSHEV S B, NABEREZHNOV A A, OKUNEVA N M, et al. Determination of polarization vectors in lead magnoniobate[J]. *Phys Solid State*, 1995, 37(12): 1993–1997.
- [144] ZHAO J, GLAZOUNOV A E, ZHANG Q M, et al. Neutron diffraction study of electrostrictive coefficients of prototype cubic phase of relaxor ferroelectric PbMg_{1/3}Nb_{2/3}O₃[J]. *Appl Phys Lett*, 1998, 72(9): 1048–1050.
- [145] BONNEAU P, GARNIER P, CALVARIN G, et al. X-ray and neutron diffraction studies of the diffuse phase transition in ceramics[J]. *J Solid State Chem*, 1991, 91(2): 350–361.
- [146] NABEREZHNOV A, VAKHRUSHEV S, DORNER B, et al. Inelastic neutron scattering study of the relaxor ferroelectric PbMg_{1/3}Nb_{2/3}O₃ at high temperatures[J]. *Eur Phys J B*, 1999, 11(1): 13–20.
- [147] JEONG I K, DARLING T W, LEE J K, et al. Direct observation of the formation of polar nanoregions in Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O₃ using neutron pair distribution function analysis[J]. *Phys Rev Lett*, 2005, 94(14): 147602.
- [148] DMOWSKI W, VAKHRUSHEV S B, JEONG I-K, et al. Local lattice dynamics and the origin of the relaxor ferroelectric behavior[J]. *Phys Rev Lett*, 2008, 100(13): 137602.
- [149] WELBERRY T R, GOOSSENS D J, GUTMANN M J. Chemical origin of nanoscale polar domains in PbZn_{1/3}Nb_{2/3}O₃[J]. *Ferroelectrics*, 2006, 74(22): 241.
- [150] XU G, GEHRING P M, SHIRANE G. Coexistence and competition of local- and long-range polar orders in a ferroelectric relaxor[J]. *Phys Rev B*, 2006, 74(10): 104110.
- [151] HLINKA J. Do we need the ether of polar nanoregions?[J]. *J Adv Dielect*, 2012, 02(02): 1241006.
- [152] COWLEY R A, GVASALIYA S N, LUSHNIKOV S G, et al. Relaxing with relaxors: A review of relaxor ferroelectrics[J]. *Adv Phys*, 2011, 60: 229–327.
- [153] GEHRING P M, PARK S E, SHIRANE G. Soft phonon anomalies in the relaxor ferroelectric Pb(Zn_{1/3}Nb_{2/3})_{0.92}Ti_{0.08}O₃[J]. *Phys Rev Lett*, 2000, 84(22): 5216–5219.
- [154] GEHRING P M. Soft mode anomalies in the perovskite relaxor Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O₃ [J]. *AIP Conf Proc*, 2000: 314–322.
- [155] WAKIMOTO S, STOCK C, YE Z G, et al. Mode coupling and polar nanoregions in the relaxor ferroelectric Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O₃[J]. *Phys Rev B*, 2002, 66(22): 224102.
- [156] GEHRING P M, PARK S E, SHIRANE G. Dynamical effects of the nanometer-sized polarized domains in Pb(Zn_{1/3}Nb_{2/3})O₃[J]. *Phys Rev B*, 2001, 63(22): 224109.
- [157] TOMENO I, SHIMANUKI S, TSUNODA Y, et al. Lattice dynamics of disordered perovskite Pb(Zn_{1/3}Nb_{2/3})O₃[J]. *J Phys Soc Jpn*, 2001, 70(6): 1444–1447.
- [158] LA-ORAUTTAPONG D, NOHEDA B, YE Z-G, et al. Phase diagram of the relaxor ferroelectric (1-x)Pb(Zn_{1/3}Nb_{2/3})O₃-xPbTiO₃[J]. *Phys Rev B*, 2002, 65(14): 144101.
- [159] KOO T Y, GEHRING P M, SHIRANE G, et al. Anomalous transverse acoustic phonon broadening in the relaxor ferroelectric Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})_{0.8}Ti_{0.2}O₃[J]. *Phys Rev B*, 2002, 65(14): 144113.
- [160] GEHRING P M, WAKIMOTO S, YE Z G, et al. Soft mode dynamics above and below the Burns temperature in the relaxor Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O₃[J]. *Phys Rev Lett*, 2001, 87(27): 277601.
- [161] HLINKA J, KAMBA S, PETZELT J, et al. Origin of the “Waterfall” effect in phonon dispersion of relaxor perovskites[J]. *Phys Rev Lett*, 2003, 91(10): 107602.
- [162] STOCK C, GEHRING P M, EWINGS R A, et al. Spontaneous decay of a soft optical phonon in the relaxor ferroelectric PbMg_{1/3}Nb_{2/3}O₃[J]. *Phys Rev Mater*, 2018, 2(2): 830.
- [163] MANLEY M E, LYNN J W, ABERNATHY D L, et al. Phonon localization drives polar nanoregions in a relaxor ferroelectric[J]. *Nat Commun*, 2014, 5: 3683.
- [164] GEHRING P M, PARSHALL D, HARRIGER L, et al. Correspondence: Phantom phonon localization in relaxors[J]. *Nat Commun*, 2017, 8(1): 1935.

- [165]KROGSTAD M J, GEHRING P M, ROSENKRANZ S, et al. The relation of local order to material properties in relaxor ferroelectrics[J]. *Nat Mater*, 2018, 17: 718–724.
- [166]XU G, WEN J, STOCK C, et al. Phase instability induced by polar nanoregions in a relaxor ferroelectric system[J]. *Nat Mater*, 2008, 7(7): 562–566.
- [167]XU Z, WEN J, XU G, et al. Two-component model of the neutron diffuse scattering in the relaxor ferroelectric PZN–4.5%PT[J]. *Phys Rev B*, 2010, 82(13): 134124.
- [168]AKSEL E, FORRESTER J S, JONES J L, et al. Monoclinic crystal structure of polycrystalline $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$ [J]. *Appl Phys Lett*, 2011, 98(15): 152901.
- [169]GORFMAN S, THOMAS P A. Evidence for a non-rhombohedral average structure in the lead-free piezoelectric material $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$ [J]. *J Appl Cryst*, 2010, 43(6): 1409–1414.
- [170]KREISEL J, BOUVIER P, DKHIL B, et al. High-pressure x-ray scattering of oxides with a nanoscale local structure: Application to $\text{Na}_{1/2}\text{Bi}_{1/2}\text{TiO}_3$ [J]. *Phys Rev B*, 2003, 68(1): 14113.
- [171]GORFMAN S, KEEBLE D S, BOMBARDI A, et al. Topology and temperature dependence of the diffuse X-ray scattering in $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$ ferroelectric single crystals[J]. *J Appl Cryst*, 2015, 48(2002): 1543–1550.
- [172]DANIELS J E, JO W, RÖDEL J, et al. Structural origins of relaxor behavior in a $0.96(\text{Bi}_{1/2}\text{Na}_{1/2})\text{TiO}_3$ – 0.04BaTiO_3 single crystal under electric field[J]. *Appl Phys Lett*, 2011, 98(25): 252904.
- [173]GE W, LUO C, DEVREUGD C P, et al. Direct evidence of correlations between relaxor behavior and polar nano-regions in relaxor ferroelectrics: A case study of lead-free piezoelectrics $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$ – $x\%\text{BaTiO}_3$ [J]. *Appl Phys Lett*, 2013, 103(24): 241914.
- [174]LUO C, BANSAL D, LI J, et al. Neutron and X-ray scattering study of phonon dispersion and diffuse scattering in $(\text{Na,Bi})\text{TiO}_3$ – $x\%\text{BaTiO}_3$ single crystals near the morphotropic phase boundary[J]. *Phys Rev B*, 2017, 96(17): 174108.
- [175]KEEBLE D S, BARNEY E R, KEEN D A, et al. Bifurcated polarization rotation in bismuth-based piezoelectrics[J]. *Adv Funct Mater*, 2013, 23(2): 185–190.
- [176]DATTA K, NEDER R B, RICHTER A, et al. Adaptive strain prompting a pseudo-morphotropic phase boundary in ferroelectric $(1-x)\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$ – $x\%\text{BaTiO}_3$ [J]. *Phys Rev B*, 2018, 97(18): 184101.
- [177]USHER T-M, LEVIN I, DANIELS J E, et al. Electric-field-induced local and mesoscale structural changes in polycrystalline dielectrics and ferroelectrics[J]. *Sci Rep*, 2015, 5: 14678.
- [178]INGHAM B. X-ray scattering characterisation of nanoparticles[J]. *Crystallogr Rev*, 2015, 21(4): 229–303.
- [179]CHRISTIANSEN T L, COOPER S R, JENSEN K M O. There's no place like real-space: Elucidating size-dependent atomic structure of nanomaterials using pair distribution function analysis[J]. *Nanoscale Adv*, 2020, 2(6): 2234–2254.
- [180]KORSUNSKIY V I, NEDER R B. Exact model calculations of the total radial distribution functions for the X-ray diffraction case and systems of complicated chemical composition[J]. *J Appl Cryst*, 2005, 38(6): 1020–1027.
- [181]I KORSUNSKIY V, NEDER R B, HOFMANN A, et al. Aspects of the modelling of the radial distribution function for small nanoparticles[J]. *J Appl Cryst*, 2007, 40(6): 975–985.
- [182]PAGE K, HOOD T C, PROFFEN T, et al. Building and refining complete nanoparticle structures with total scattering data[J]. *J Appl Cryst*, 2011, 44(2): 327–336.
- [183]NEDER R B, PROFFEN T. Diffuse scattering and defect structure simulations: A cook book using the program DISCUS[M]. Oxford: Oxford University Press, 2008.
- [184]MURTY M V R, STREIFFER S K, STEPHENSON G B, et al. *In situ* X-ray scattering study of PbTiO_3 chemical-vapor deposition[J]. *Appl Phys Lett*, 2002, 80(10): 1809–1811.
- [185]DIPPEL A-C, ROELSGAARD M, BOETTGER U, et al. Local atomic structure of thin and ultrathin films *via* rapid high-energy X-ray total scattering at grazing incidence[J]. *IUCrJ*, 2019, 6(2): 290–298.
- [186]HIGHLAND M J, FISTER T T, RICHARD M I, et al. Polarization switching without domain formation at the intrinsic coercive field in ultrathin ferroelectric PbTiO_3 [J]. *Phys Rev Lett*, 2010, 105(16): 167601.
- [187]JUNQUERA J, GHOSSEZ P. Critical thickness for ferroelectricity in perovskite ultrathin films[J]. *Nature*, 2003, 422(6931): 506–509.
- [188]JIANG B, PENG J L, BURSILL L A, et al. Size effects on ferroelectricity of ultrafine particles of PbTiO_3 [J]. *J Appl Phys*, 2000, 87(7): 3462–3467.
- [189]FONG D D, STEPHENSON G B, STREIFFER S K, et al. Ferroelectricity in ultrathin perovskite films[J]. *Science*, 2004, 304(5677): 1650–1653.
- [190]PAGE K, PROFFEN T, NIEDERBERGER M, et al. Probing local dipoles and ligand structure in BaTiO_3 nanoparticles[J]. *Chem Mater*, 2010, 22(15): 4386–4391.
- [191]RABUFFETTI F A, BRUTCHEY R L. Structural evolution of BaTiO_3 nanocrystals synthesized at room temperature[J]. *J Am Chem Soc*, 2012, 134(22): 9475–9487.
- [192]HAO Y, FENG Z, BANERJEE S, et al. Ferroelectric state and polarization switching behaviour of ultrafine BaTiO_3 nanoparticles with large-scale size uniformity[J]. *J Mater Chem C*, 2021, 9(15): 5267–5276.
- [193]RABUFFETTI F A, BRUTCHEY R L. Local structure of $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{TiO}_3$ and $\text{BaTi}_{1-y}\text{Zr}_y\text{O}_3$ nanocrystals probed by X-ray absorption and X-ray total scattering[J]. *ACS Nano*, 2013, 7(12): 11435–11444.
- [194]WHITFIELD R E, GOOSSENS D J, WELBERRY T R. Total scattering and pair distribution function analysis in modelling disorder in PZN ($\text{PbZn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$)[J]. *IUCrJ*, 2016, 3: 20–31.
- [195]WEBER T, SIMONOV A. The three-dimensional pair distribution function analysis of disordered single crystals: basic concepts[J]. *Z Krist*, 2012, 227(5): 238–247.
- [196]SIMONOV A, BAERDEMAEKER T de, BOSTRÖM H L B, et al. Hidden diversity of vacancy networks in Prussian blue analogues[J]. *Nature*, 2020, 578(7794): 256–260.