

# 高分辨 X 射线衍射研究杂质对晶体结构完整性的影响 \*

李超荣<sup>1,2)</sup> 吴立军<sup>1)</sup> 陈万春<sup>1,2)</sup>

<sup>1)</sup> 中国科学院物理研究所, 北京 100080)

<sup>2)</sup> 中国科学院国家微重力实验室, 北京 100080)

(2001 年 4 月 9 日收到)

用水溶液生长晶体的方法生长出了不同掺杂的  $\text{S}(\text{NO}_3)_2$  晶体。用电子探针研究了杂质在晶体中的分布情况。结果表明, 杂质在晶体中存在扇形分凝, 其中 Ba 在 {100} 扇形区的含量大于 {111} 扇形区, 而 Pb 的分凝情况相反, 在 {111} 扇形区的含量大于 {100} 扇形区。用高分辨 X 射线衍射摇摆曲线技术研究了纯的、掺 Ba 的和掺 Pb 的  $\text{S}(\text{NO}_3)_2$  晶体的完整性情况, 并用 X 射线衍射动力学理论计算了完整  $\text{S}(\text{NO}_3)_2$  晶体的高分辨 X 射线衍射摇摆曲线。结果表明纯  $\text{S}(\text{NO}_3)_2$  晶体的完整性很高, 在扇形区内的摇摆曲线与理论计算结果很接近, 但在扇形区的边界由于应力的存在而使得完整性有所降低。掺杂会降低  $\text{S}(\text{NO}_3)_2$  晶体的质量, 并使得晶体完整性在不同的生长扇形区不一致。掺 Ba 的  $\text{S}(\text{NO}_3)_2$  晶体, 其结构完整性在 {111} 生长扇形区比 {100} 生长扇形区高, 而掺 Pb 的  $\text{S}(\text{NO}_3)_2$  晶体则相反, {100} 生长扇形区的质量高于 {111} 生长扇形区, 这与它们的扇形分凝特征一致。

关键词: 高分辨 X 射线衍射, 杂质, 水溶液晶体生长

PACC: 6110D, 7155, 8110D

## 1 引言

杂质在各种晶体材料中或多或少地存在, 因此杂质对晶体生长过程、晶体结构及晶体性能的影响不可避免。杂质的来源主要有两个, 一个是制备晶体原材料的有限纯度, 另一个是为了改善晶体的性能而有意添加的。杂质对晶体生长过程往往起着非常重要的作用, 会影响晶体生长的热力学和动力学过程, 如会影响晶体生长的速率<sup>[1-3]</sup>, 尤其是在低的驱动力时, 某些杂质的存在, 将会导致晶体生长的完全停止, 这就是所谓的晶体生长“死区”现象<sup>[4]</sup>, 要恢复晶体的生长, 必须增大晶体生长的驱动力。目前, 对杂质在晶体生长过程中的动力学效应研究较多, 包括理论<sup>[5,6]</sup>和实验研究<sup>[7-10]</sup>。

微量杂质在晶体中的分布往往并不均匀, 如常见的晶体生长杂质条纹等。晶体中成分的不均匀分布, 将导致晶体结构和性能的不均匀性。对于从水溶液中生长的晶体, 杂质在不同的生长扇形区中(如图 1)的分布略有差别。这就是所谓的扇形分

凝<sup>[11,12]</sup>, 扇形分凝现象在天然矿物晶体和人工合成晶体中普遍存在<sup>[13-16]</sup>。杂质在晶体生长不同扇形区的成分差异, 已为许多实验所证实<sup>[17-19]</sup>。对于这种微量杂质对晶体结构完整性的影响研究较少。由于杂质在不同扇形区的成分差异通常较小, 用常规的 X 射线衍射难以达到研究晶体结构完整性的目的。有研究者曾用 X 射线形貌术研究过 KDP 晶体的完整性与杂质扇形分凝的关系<sup>[20,21]</sup>。由于高分辨 X 射线衍射对 X 射线入射束的角度发散和能量色散都采取了限制措施, 使得入射到样品上的 X 射线束集中在很小的能量和角度范围。另外, 高分辨 X 射线衍射仪采用精度和分辨率很高的测角仪, 这两个条件就使得高分辨 X 射线衍射仪可以用来研究晶体中的微小变化。在高分辨 X 射线衍射的各种方法中, 应用最广泛的是测量高分辨 X 射线摇摆曲线的方法, 通过摇摆曲线的半高宽和摇摆曲线的形状来研究晶体的完整性。

本文将利用高分辨 X 射线衍射研究掺  $\text{Ba}^{2+}$  或  $\text{Pb}^{2+}$  对  $\text{S}(\text{NO}_3)_2$  晶体结构完整性的影响, 晶体采用水溶液方法生长。结合晶体的成分分布对晶体的完

\* 国家攀登计划(批准号 95-34)及中国科学院国家微重力实验室资助的课题。

整性加以分析.

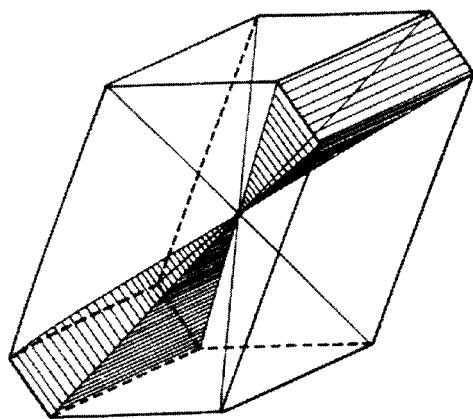


图 1 单晶中理想生长扇形示意图

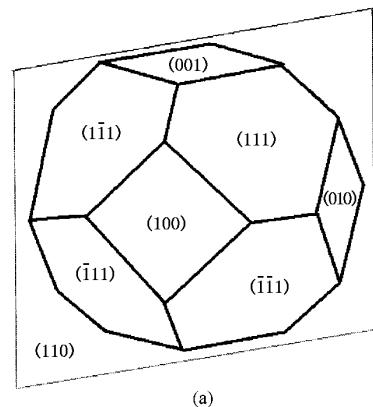
## 2 实 验

### 2.1 晶体生长

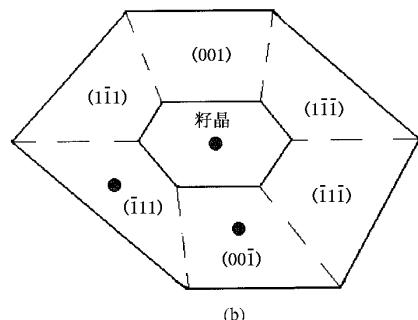
掺  $\text{Ba}^{2+}$  或  $\text{Pb}^{2+}$  的  $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$  晶体是在纯的  $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$  粢晶上用水溶液方法生长的. 粢晶是在  $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$  的过饱和溶液中通过自发形核并长大的方式获得. 因为  $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$  的溶解度随温度的变化非常平缓, 因而纯的和掺杂的  $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$  晶体都采用溶剂蒸发法生长. 具体的生长工艺为蒸发溶剂的温度固定在  $45^\circ\text{C}$ , 蒸发速率约为  $0.08\text{--}0.2\text{g/d}$ . 晶体生长时间为  $5\text{--}20\text{d}$ . 实验中所采用的原材料为分析纯的  $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$  ( $99.5\%$ ) 粉末, 溶液经  $4\text{--}7\mu\text{m}$  的沙芯漏斗过滤.  $\text{Ba}^{2+}$  或  $\text{Pb}^{2+}$  杂质用分析纯的  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$  ( $99.5\%$ ) 或  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  ( $99.5\%$ ) 引入. 水浴的控温精度为  $\pm 0.02^\circ\text{C}$ . 生长的晶体外形如图 2(a) 所示, 由  $\{111\}$  和  $\{100\}$  面组成的多面体, 为进行成分和结构完整性的分析, 将晶体按图 2(b) 所示方式沿  $(110)$  面解剖并抛光.

### 2.2 微区成分分析

取出晶体后, 平行一定晶面将晶体切开, 抛光, 镀上 C 膜, 用电子探针 (EPMA JXA8800R) 照取背散射电子 (BSE) 图像. 在背散射电子图像中, 图像的亮度代表原子序数的大小, 图像越亮, 则原子序数越大<sup>[22]</sup>. 因此, 用此测试方法能定性测出微区成分的差别. 为了证实定性的结果, 用探针定量测试成分, 电子光斑的大小为  $10\mu\text{m}$ , 测试电压和电流的大小分



(a)



(b)

图 2 (a)  $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$  晶体生长外形图, 晶体表面由  $\{111\}$  和  $\{100\}$  面构成 (b) 晶体沿  $(100)$  剖面图  
●为进行 X 射线高分辨衍射测量的位置

别为  $20\text{kV}$  和  $20\text{nA}$ , 测试时间大于  $50\text{s}$ .

### 2.3 高分辨 X 射线衍射实验

高分辨 X 射线衍射是在 Phillip X'Pert 多功能 X 射线衍射仪上进行的. 实验中采用  $\text{CuK}\alpha$  辐射,  $3\text{kW}$  大焦点 X 射线封闭管. 实验中所用功率为  $40\text{kV} \times 30\text{mA}$ . 探测器为正比计数器. 所用单色器为 Ge 单晶, 采用  $(220)$  多次对称衍射, 其衍射几何排列为  $(+, -, -, +)$  方式, 应用这种单色器既解决了 X

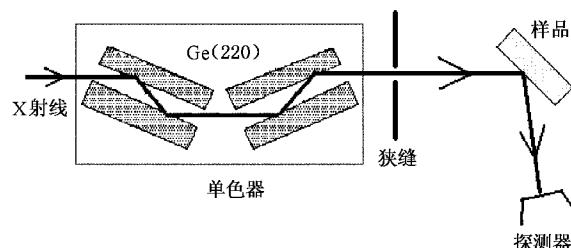


图 3 高分辨 X 射线衍射几何光路图

射线束的能量分散问题,又解决了角度发散问题<sup>[23,24]</sup>。样品台可以沿x和y方向平移。为研究晶体不同部位的结构完整性,我们用铅皮自制了一个约0.5mm的入射狭逢来限制X射线在晶体上的照射面积。实验衍射光路如图3所示。样品在完成成分分析测试后,重新抛光以去除表面C膜及电子辐照损伤层。样品采用(440)对称衍射,测定了样品不同区域的摇摆曲线。

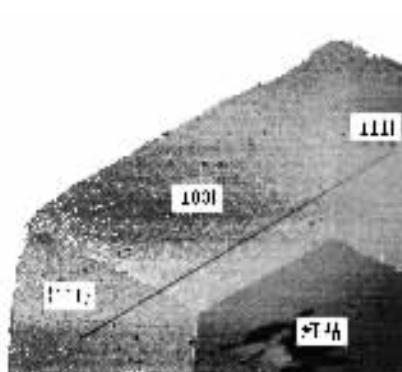
### 3 实验结果

#### 3.1 杂质的分布

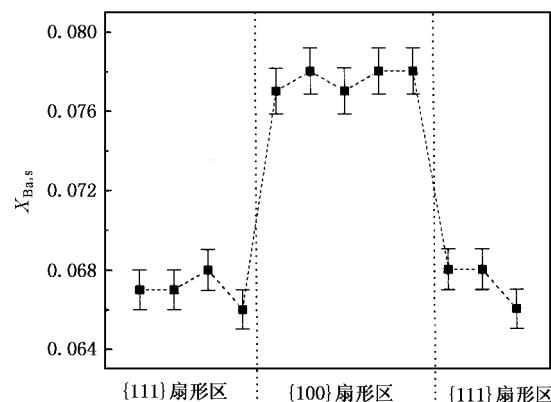
图4(a)和图5(a)分别为掺Ba<sup>2+</sup>和Pb<sup>2+</sup>的Sr(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>晶体的电子探针背散射电子图像,显示出样品中Ba<sup>2+</sup>和Pb<sup>2+</sup>在不同区域的分布,图中不同的

衬度表示该掺杂离子的含量不同,由于Ba<sup>2+</sup>和Pb<sup>2+</sup>的原子序数比Sr<sup>2+</sup>高,因而颜色越浅的区域,表示杂质的含量越高。从图中可以看出Ba<sup>2+</sup>在{100}扇形区的含量比{111}扇形区高,而Pb<sup>2+</sup>则相反,在{111}扇形区富集较多。因此,Ba<sup>2+</sup>和Pb<sup>2+</sup>在Sr(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>晶体中存在明显的扇形分凝。

为进一步分析不同区域的成分的差异,对样品进行了定量分析,图4(a)中的直线表示Ba<sup>2+</sup>成分定量测量的迹线,图5(a)中的点表示进行Pb<sup>2+</sup>定量分析测量的具体位置。掺Ba<sup>2+</sup>和Pb<sup>2+</sup>样品定量分析的结果分别示于图4(b)和图5(b)。定量分析在各区的平均含量列于表1中。定量分析的结果进一步肯定了定性分析中得到的Ba<sup>2+</sup>和Pb<sup>2+</sup>在Sr(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>晶体中存在扇形分凝的结论。Ba<sup>2+</sup>在不同晶面扇形区域内,成分相差约15%,Pb<sup>2+</sup>的成分差异超过20%。

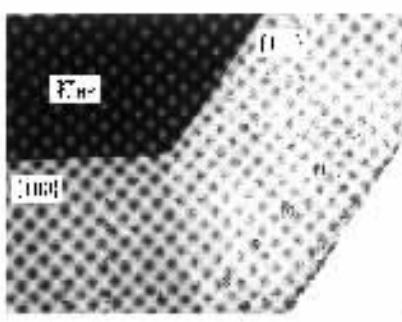


(a) 面分布定性分布

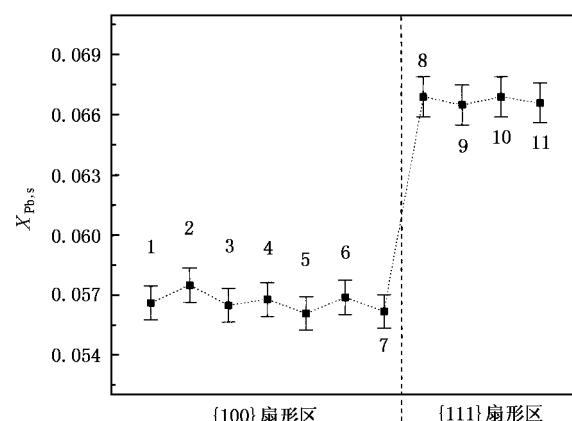


(b) 定量分布, 测量位置为图(a)中所示的迹线

图4 Ba<sup>2+</sup>在Sr(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>晶体中分布的电子探针结果



(a) 面分布定性分布



(b) 定量分布, 测量位置为图(a)中所示的点

图5 Pb<sup>2+</sup>在Sr(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>晶体中分布的电子探针结果

表 1  $\text{Ba}^{2+}$  和  $\text{Pb}^{2+}$  杂质在  $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$  晶体不同区域的平均分布, 以及高分辨 X 射线衍射摇摆曲线的半峰宽( $(440)$ 对称衍射,  $\text{CuK}\alpha_1$  辐射)

区域	掺 $\text{Ba}^{2+}$		掺 $\text{Pb}^{2+}$	
	$X_{\text{Ba}, s}$	FWHM( $^{\circ}$ )	$X_{\text{Pb}, s}$	FWHM( $^{\circ}$ )
籽晶	0.014	0.0057	0	0.0077
{111}扇形区	0.068	0.0284	0.067	0.0201
{100}扇形区	0.078	0.0413	0.055	0.0148

### 3.2 晶体结构完整性

$\text{CuK}\alpha_1$  的波长为  $0.15405 \text{ nm}$ ,  $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$  晶体的晶格常数  $a = 0.7781 \text{ nm}$ , 根据 Bragg 公式可计算出( $440$ )衍射的 Bragg 角为  $33.56^{\circ}$ . 图 6 为纯  $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$  晶体在扇形区内和扇形区边界的高分辨 X 射线衍射摇摆曲线, 其半峰宽分别为  $0.0053^{\circ}$  和  $0.0061^{\circ}$ . 图 7 和图 8 分别为掺  $\text{Ba}^{2+}$  和  $\text{Pb}^{2+}$  的  $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$  晶体的高分辨 X 射线衍射摇摆曲线. 测量的区域包括籽晶、{111}和{100}扇形区[见图 2(b)圆点示意的位置]. 摆摆曲线半高宽的值列于表 1. 从图中可以明显看出, 对于相同掺杂的样品不同区域的摇摆曲线的形状有所差别, 籽晶区域的摇摆曲线峰较窄, 并且形状较为对称, 与纯  $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$  晶体较为接近. 而其他区域的摇摆曲线峰则较宽, 形状与纯  $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$  晶体的摇摆曲线相差也较大. 由于所有的测量都是在相同的 X 射线功率下进行的, 可认为 X 射线的入射强度恒定. 比较不同区域衍射峰的最大强度可看出, 随杂质的增加, 衍射峰降低.

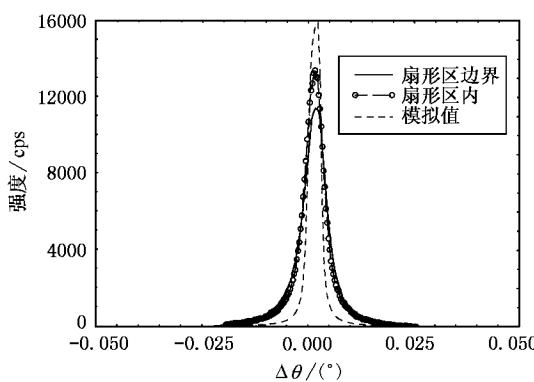


图 6 纯  $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$  晶体在扇形区内和扇形区边界的高分辨 X 射线衍射实验摇摆曲线和动力学理论计算的完整晶体的摇摆曲线

由表 1 可以看出, 对于同一样品, 由于其在不同区域的杂质含量的差异, 导致摇摆曲线半高宽的

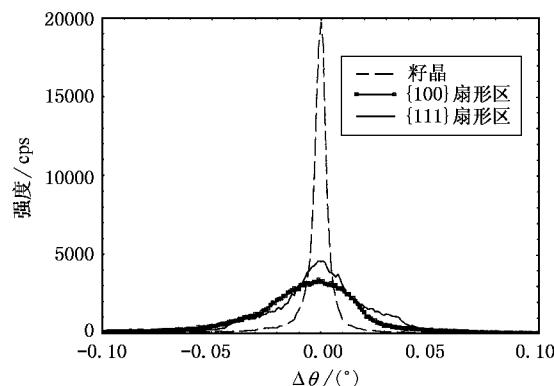


图 7 掺 Ba 的  $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$  晶体在不同区域的高分辨 X 射线衍射实验摇摆曲线

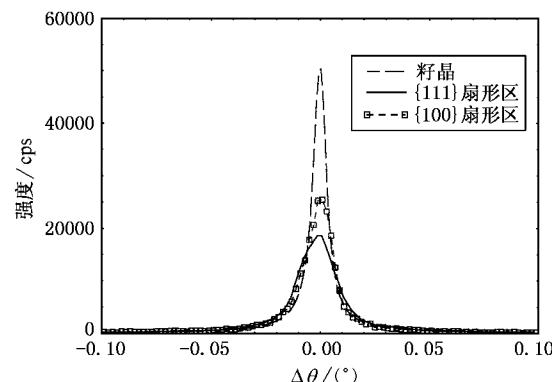


图 8 掺 Pb 的  $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$  晶体在不同区域的高分辨 X 射线衍射实验摇摆曲线

差异. 随杂质含量的增加, 峰变得更宽, 因而晶体的质量相对较差. 比较  $\text{Ba}^{2+}$  与  $\text{Pb}^{2+}$  的影响可知,  $\text{Ba}^{2+}$  对晶体质量的影响更大. 这与  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$  的晶格常数  $a = 0.8118 \text{ nm}$ , 大于  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  的晶格常数  $a = 0.7859 \text{ nm}$  有关.

### 4 分析讨论

#### 4.1 $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ 晶体高分辨 X 射线衍射理论摇摆曲线的计算

要用摇摆曲线及其半高宽对实验晶体的质量评价, 需先计算理想晶体的摇摆曲线及其半高宽. X 射线动力学衍射理论确定半导体材料及其薄膜结构的应用非常广泛和成功<sup>[23—27]</sup>. 其主要过程是从高木方程组出发:

$$\frac{i\pi}{\lambda} \frac{\partial D_0}{\partial S_0} = \chi_0 D_0 + C \bar{\chi}_h D_h, \quad (1)$$

$$\frac{i\pi}{\lambda} \frac{\partial D_h}{\partial s_h} = (\chi_0 - \alpha_h) D_h + C \chi_h D_0, \quad (2)$$

式中  $D_0$  和  $D_h$  分别为入射波和衍射波的振幅,  $s_0$  和  $s_h$  分别为入射波和衍射波的单位矢量,  $\lambda$  为 X 射线波长,  $C$  为偏振因子,  $\chi_0$ ,  $\chi_h$ ,  $\alpha_h$  为极化率, 与结构因子的关系为

$$\chi_i = -\frac{r_e \lambda^2}{\pi V} F_i, \quad i = 0, h, \bar{h}, \quad (3)$$

$V$  为单胞体积,  $r_e$  为电子经典半径,  $F_i$  为结构因子.

$$\alpha_h = 2\Delta\theta \sin 2\theta, \quad (4)$$

$\Delta\theta$  为与严格 Bragg 角  $\theta$  的偏离. 设

$$A = C \chi_h / |\gamma_h|, \quad E = C \chi_h / |\gamma_h|,$$

$$B = \frac{1}{2} \sqrt{|\gamma_0| + |\gamma_h|} (|\chi_0/\gamma_0 + \chi_h/\gamma_h| - |\alpha_h/\gamma_h|), \quad (5)$$

式中  $\gamma_0$  和  $\gamma_h$  分别为入射束和衍射束的方向余弦.

对于半无限厚晶体, 如一般单晶材料, 由(1)和(2)式可推出反射束和入射束的振幅比<sup>[28]</sup>

$$X = \sqrt{\frac{\gamma_0}{\gamma_h}} \frac{D_h}{D_0} = -\left(\frac{B + S \operatorname{sign}(I(S))}{A}\right), \quad (6)$$

式中  $S = \sqrt{B^2 - AE}$ ,  $\operatorname{sign}(I(S))$  为  $S$  虚部的符号.

样品的反射率为  $R = |X|^2$ , 与单色器的反射曲线进行卷积, 就可求出样品的高分辨 X 射线摇摆曲线.

$$R(\beta) = \frac{\int_{-\infty}^{\infty} R_A(\alpha) R_B(\alpha + \beta) d\alpha}{\int_{-\infty}^{\infty} R_A(\alpha) d\alpha}. \quad (7)$$

$\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$  晶体属于  $P\bar{a}\bar{3}$  结构, 为简单立方体, 晶格常数为  $0.7781\text{nm}$ , 每个单胞包含 4 个 Sr 原子, 8 个 N 原子和 24 个 O 原子, 分别位于  $a, c, d$  位置. 由这些晶体学参数可以计算晶体在(440)衍射时的结构因子, 进而利用(6)和(7)式计算出理想晶体的摇摆曲线, 半峰宽为  $0.0033^\circ$ . 结果示于图 6.

比较图 6 的理论计算曲线和纯  $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$  晶体的实验曲线可以看出, 两者符合较好, 实验曲线比理论曲线略宽, 说明晶体的质量较高.

## 4.2 生长条件对晶体质量的影响

比较掺  $\text{Ba}^{2+}$  和  $\text{Pb}^{2+}$  的  $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$  晶体样品籽晶区域的摇摆曲线与理论曲线, 可以看出籽晶衍射曲线的衍射峰有不同程度的宽化, 这主要是由于籽晶的生长过程差异造成的. 通过自发形核生长的籽

晶, 由于早期形成的晶核是在驱动力较大的条件下生长的, 生长速度较快, 因而其质量相对较差. 而稍晚形成的晶核, 由于早期晶核的生长, 使得溶液的过饱和度有所下降, 生长速度也下降, 从而使得稍晚出现的晶核长成的籽晶质量较高, 造成了不同的籽晶晶体质量的差异.

## 4.3 杂质对晶体质量的影响

杂质原子不管以何种方式(间隙或替换)进入晶格后, 都会引起晶格畸变, 而且由于杂质的扇形分凝效应, 使得不同扇形区域内杂质含量出现差异, 这种差异促使应力在扇形区的边界更加明显. 即使对于纯  $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$  晶体, 尽管其溶液经过多次结晶提纯, 仍然有微量杂质残留并且在生长过程中出现扇形分凝. 由于扇形分凝效应使得在扇形的边界出现较大的应力而使其摇摆曲线宽化, 参见图 6 所示的纯  $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$  晶体扇形区内及扇形区边界的摇摆曲线. 由图 6 可以看出在扇形区边界晶体完整性有所降低.

由晶体生长和结构分析可知<sup>[29]</sup>,  $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$  与  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$  或  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  可形成单相无限固溶体, 且晶格常数遵循 Vegard 定律, 但成分离纯硝酸盐越远, 则结构完整性越差, 出现镶嵌结构. 由此可知, Ba 或 Pb 离子可以取代 Sr 离子而进入晶格的  $4a$  位置. 由于 Ba 或 Pb 的离子半径大于 Sr, 因而会引起  $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$  晶体的局部畸变而出现应力. Ba 和 Pb 的影响可以由以下加以比较, 假设少量的 Ba 或 Pb 都是替代 Sr 而进入晶格, 由其引起的平均应变为

$$\left(\frac{\Delta a}{a}\right)_{\text{Ba}} = \frac{a_{\text{Ba}(\text{NO}_3)_2} - a_{\text{Sr}(\text{NO}_3)_2}}{a_{\text{Ba}(\text{NO}_3)_2}} x = 0.043x, \quad (8)$$

$$\left(\frac{\Delta a}{a}\right)_{\text{Pb}} = \frac{a_{\text{Pb}(\text{NO}_3)_2} - a_{\text{Sr}(\text{NO}_3)_2}}{a_{\text{Sr}(\text{NO}_3)_2}} x = 0.01x. \quad (9)$$

因此, 相比之下 Ba 的影响更大, 这与实验结果一致.

## 5 结 论

用电子探针研究 Ba 或 Pb 离子在  $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$  晶体中的分布表明, 杂质在晶体内的分布并不均匀, 存在杂质的扇形分凝. Ba 在(100)生长扇形区的含量要大于(111)扇形区, 而 Pb 则相反, 在(111)生长扇形区的含量要大于(100)扇形区.

虽然纯  $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$  晶体的完整性很高, 高分辨 X

射线衍射摇摆曲线与理论计算的结果很接近,但由于受到微量杂质的影响,其各处的晶体的质量并不完全相同。相比之下,在生长扇形区内部的晶体质量要高于扇形区边界区。

高分辨 X 射线衍射实验表明,掺杂对  $\text{Si}(\text{NO}_3)_2$

晶体的完整性有较大影响,会造成晶体质量在晶体不同部位的差异,掺 Ba 的  $\text{Si}(\text{NO}_3)_2$  晶体在(111)生长扇形区的质量要高于(100)扇形区,而掺 Pb 则相反,(100)生长扇形区的质量要高于(111)扇形区,这与其各自的成分扇形分凝特征一致。

- [1] P. G. Vekilov, L. A. Monaco, F. Rosenberger, *J. Crystal Growth*, **156**(1995), 540.
- [2] A. Mauri, M. Moret, *J. Crystal Growth*, **208**(2000), 599.
- [3] C. R. Li, L. J. Wu, W. C. Chen, International Conference on Advanced Materials and Technologies (ICMAT 2001), Singapore, 1–6, July, 2001.
- [4] N. Cabrera, D. A. Vermilyea, in R. H. Doremus, B. W. Roberts, D. Turnbull(eds.), *Growth and Perfection of Crystals*(Wiley, New York, 1958), p. 393.
- [5] K. Sangwal, *J. Crystal Growth*, **203**(1999), 197.
- [6] W. J. P. van Enekevort, A. C. J. F. van den Berg, *J. Crystal Growth*, **183**(1998), 441.
- [7] T. A. Land, T. L. Martin, S. Potapenko, G. T. Palmore, J. J. De Yoreo, *Nature*, **399**(1999), 442.
- [8] L. A. M. J. Jetten, B. Van der Hoek, W. J. P. van Enekevort, *J. Crystal Growth*, **62**(1983), 603.
- [9] V. I. Bredikhin, V. P. Ershov, V. V. Korolikhin, V. N. Lizyakina, S. Yu. Potapenko, N. V. Khlyunov, *J. Crystal Growth*, **84**(1987), 509.
- [10] L. N. Rashkovich, N. V. Kronske, *J. Crystal Growth*, **182**(1997), 434.
- [11] R. J. Reeder, J. Paquette, *Sediment. Geol.*, **65**(1989), 239.
- [12] J. Paquette, R. J. Reeder, *Geol.*, **18**(1990), 1244.
- [13] L. S. Hollister, *Am. Mineral.*, **55**(1970), 742.
- [14] L. S. Hollister, A. J. Gancarz, *Am. Mineral.*, **56**(1971), 959.
- [15] Y. Nakamura, *Am. Mineral.*, **58**(1973), 217.
- [16] N. Zaitseva, L. Carman, I. Smolsky, R. Torres, M. Yan, *J. Crystal Growth*, **204**(1999), 512.
- [17] R. J. Reeder, J. C. Grams, *Geochim. Cosmochim. Acta*, **51**(1987), 187.
- [18] L. J. Wu, W. C. Chen, C. R. Li, W. Y. Ma, Y. C. Liu, J. K. Liang, *Crystal Res. Technol.*, **35**(2000), 601.
- [19] L. J. Wu, W. C. Chen, C. R. Li, A. Y. Xie, Y. C. Liu, J. K. Liang, *Mater. Res. Bull.*, **35**(2000), 2145.
- [20] S. Léon, F. Lefaucheux, M. C. Robert, C. Malgrange, J. C. Lorin, *J. Crystal Growth*, **97**(1989), 631.
- [21] C. Belouet, W. T. Stacy, *J. Crystal Growth*, **44**(1978), 315.
- [22] G. E. Lloyd, *Min. Mag.*, **51**(1987), 3.
- [23] P. F. Fewster, *Rep. Prog. Phys.*, **59**(1996), 1339.
- [24] D. K. Bowen, B. K. Tanner, *High Resolution X-ray Diffractometry and Topography*(Taylor & Francis Inc., 2000).
- [25] C. R. Li, B. K. Tanner, D. E. Ashenford, J. H. C. Hogg, B. Lunn, *J. Semicond. Sci. & Technol.*, **13**(1998), 746.
- [26] C. R. Li, B. K. Tanner, D. E. Ashenford, J. H. C. Hogg, B. Lunn, *J. Appl. Phys.*, **82**(1997), 2281.
- [27] Z. C. Xu, C. L. Guo, Z. Y. Zhao et al., *Acta Phys. Sin.*, **47**(1998), 1520[ in Chinese ] 徐章程、郭常霖、赵宗彦等, *物理学报*, **47**(1998), 1520].
- [28] C. R. Li, Z. H. Mai, S. F. Cui, *Acta Phys. Sin.*, **41**(1992), 603 [ in Chinese ] 李超荣、麦振洪、崔树范, *物理学报*, **41**(1992), 603].
- [29] L. J. Wu, C. R. Li, W. C. Chen, J. K. Liang, *Chin. Phys. Lett.*, **17**(2000), 139.

# STUDIES OF THE IMPURITY EFFECTS ON CRYSTALLINE QUALITY BY HIGH-RESOLUTION X-RAY DIFFRACTION<sup>\*</sup>

LI CHAO-RONG<sup>1,2)</sup> WU LI-JUN<sup>1)</sup> CHEN WAN-CHUN<sup>1,2)</sup>

<sup>1)</sup> Institute of Physics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100080, China

<sup>2)</sup> National Microgravity Laboratory, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100080, China

(Received 9 April 2001)

## ABSTRACT

$\text{Sr(NO}_3)_2$  single crystals with different impurities doped were grown from aqueous solutions. The distribution of impurities in  $\text{Sr(NO}_3)_2$  crystals were investigated by electron probe micoranalysis. Results show that the distribution of impurities illustrates a compositional zoning behaviour. The  $\text{Ba}^{2+}$  has a higher concentration in the  $\{100\}$  growth sectors than in the  $\{111\}$  sectors. On the contrary,  $\text{Pb}^{2+}$  has a higher concentration in  $\{111\}$  growth sectors than in  $\{100\}$  sectors. The crystalline perfection of the pure and  $\text{Ba}^{2+}$  or  $\text{Pb}^{2+}$  doped  $\text{Sr(NO}_3)_2$  crystals was studied by high-resolution X-ray rocking curve technique. The high-resolution X-ray rocking curve of the ideal  $\text{Sr(NO}_3)_2$  crystal was theoretically calculated based on the dynamical X-ray diffraction theory. High-resolution X-ray diffraction results show that the crystalline quality in the growth sectors of the pure  $\text{Sr(NO}_3)_2$  crystal is fairly high, since its experimental rocking curve is very close to the theoretical calculation. However, in the areas of the sector boundary the full width at half maximum of the rocking curve gets broader due to the lattice stress in the boundary area. The doping of impurities will deteriorate the quality of the crystal and induce an inhomogeneity behaviour of the crystalline quality. As for the  $\text{Ba}^{2+}$  doped  $\text{Sr(NO}_3)_2$  crystal, the crystalline quality in  $\{111\}$  growth sectors is higher than that in  $\{100\}$  sectors. On the contrary, the crystalline quality in  $\{100\}$  growth sectors is higher than that in  $\{111\}$  sectors for  $\text{Pb}^{2+}$  doped  $\text{Sr(NO}_3)_2$  crystal. This coincides well with the composition distributions of the dopants.

**Keywords** : high resolution X-ray diffraction, impurity, crystal growth from solution

**PACC** : 6110D, 7155, 8110D

\* Project supported by the National "Climbing" Program of China (Grant No.95-34), and the Foundation of the National Microgravity Laboratory, Chinese Academy of Sciences.