

研究简报

$\text{PbFe}_{12}\text{O}_{19}$ 单晶体中的位错蚀斑研究*

刘 寄 浙

(南京大学固体物理研究所)

提 要

应用 50% HCl 作为浸蚀剂, 对助熔法生长的 $\text{PbFe}_{12}\text{O}_{19}$ 单晶体的 (0001) 解理面进行了浸蚀, 以显示位错蚀斑。根据蚀斑所具有的形态, 将其进行了分类, 并确定了各自对应的位错类型。应用 Mathews 等人^[6]提出的机制, 解释了在 (0001) 基面上所观察到的位错蚀斑阵列。

一、引 言

$\text{PbFe}_{12}\text{O}_{19}$ 的晶体结构属于密排六方, 相应于空间群 $P6_3/mmc$ 及点群 $6/mmm$, 每一单胞含有两个分子式, 结构比较复杂^[1]。

在磁泡技术的发展过程中, $\text{PbFe}_{12}\text{O}_{19}$ 单晶体曾作为一种可能有用的材料而被广泛地加以研究过^[2]。此后, 在实用上它虽已被石榴石型的材料所取代, 但作为一种单轴磁性材料, 从研究磁化机制的角度来看, 仍然是有价值的。而且, 具有六方结构的铁氧体单晶材料在高频段及光频段内的应用前景较广。作为一种磁性材料, 其磁化机制往往与材料中存在着的缺陷密切相关, 因而搞清楚这种结构类型的晶体中可能存在的缺陷及其对物理性能的影响是很有必要的。

本文应用化学浸蚀法研究了助熔法生长的 $\text{PbFe}_{12}\text{O}_{19}$ 单晶体中的位错蚀斑特性, 并对其形成机制进行了讨论。

二、实 验

$\text{PbFe}_{12}\text{O}_{19}$ 单晶体是在用 $\text{PbO-PbF}_2\text{-B}_2\text{O}_3$ 系助熔剂生长 YIG 单晶体时作为第一相结晶而得到的。Pt 坩埚在炉内的最高温度为 1240°C , 最终温度为 980°C , 降温速度为 $1^\circ\text{C}/\text{小时}$, 对所得的单晶体拍摄了 X 射线粉末相, 确定了其点阵参数为 $c = 23.02 \text{ \AA}$, $a = 5.88 \text{ \AA}$ 。拍摄了晶体的劳厄相以确定晶体的方位。利用 $\text{PbFe}_{12}\text{O}_{19}$ 单晶体易于沿 (0001) 基面解理的特性, 我们对所得的一些晶体进行了解理, 或对同一单晶体进行多次解理。这样就得到了若干对的解理面。应用 50% HCl 作为浸蚀剂, 可以很好地显示出位错蚀斑, 浸蚀温度约为 90°C 左右, 时间为 10—25 分钟。最后, 应用江南光学仪器厂生产的 XJL-02 型显微

* 1979 年 6 月 11 日收到。

镜观察,并拍摄了蚀斑图象.

三、结 果 与 讨 论

观察表明,对于线度大于 5 mm 的晶体,其解理面 $\{0001\}$ 经 50% HCl 浸蚀后常显示出局部密度高达 $10^6/\text{cm}^2$ 的蚀斑区. 图 1 即为从一对解理面上所拍摄的蚀斑分布形态,该晶体的线度约为 6 mm,根据在这一对解理面上的蚀斑所表现出来的一一对应的关系(见图 1 至 4),我们便可确认所有这些蚀斑都是在位错露头点的地方形成的.

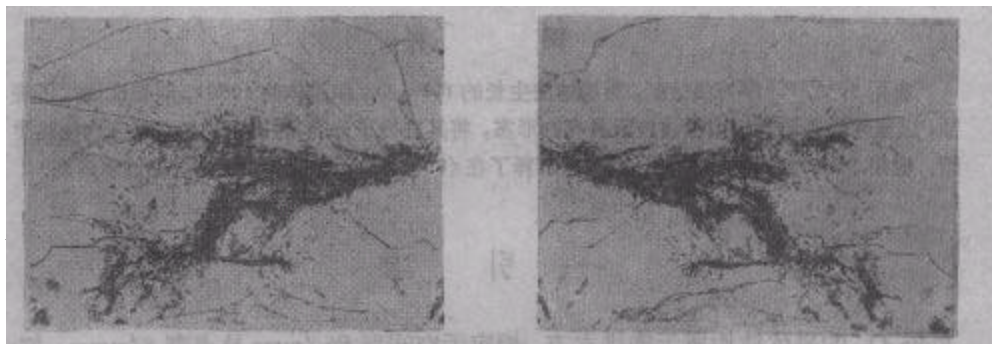


图 1 在一线度约为 8 mm 的 $\text{PbFe}_{12}\text{O}_{19}$ 单晶体的一对解理面 (0001) 上所观察到的部分高密度位错浸蚀斑的图象 蚀斑密度约为 $10^6/\text{cm}^2$ $\times 32$

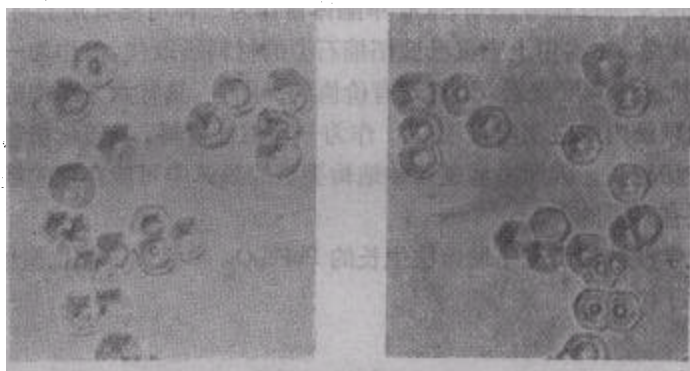


图 2 第一种类型的位错蚀斑 $\times 800$

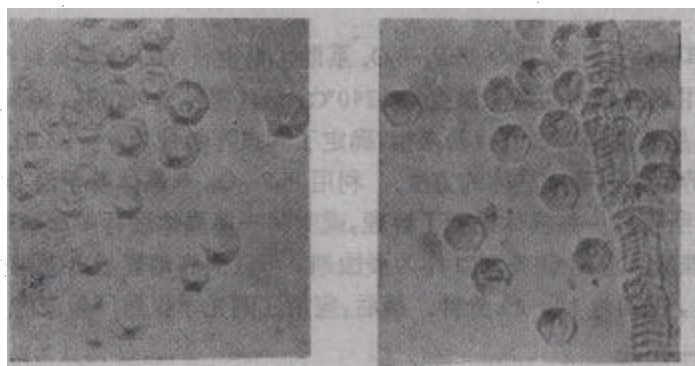
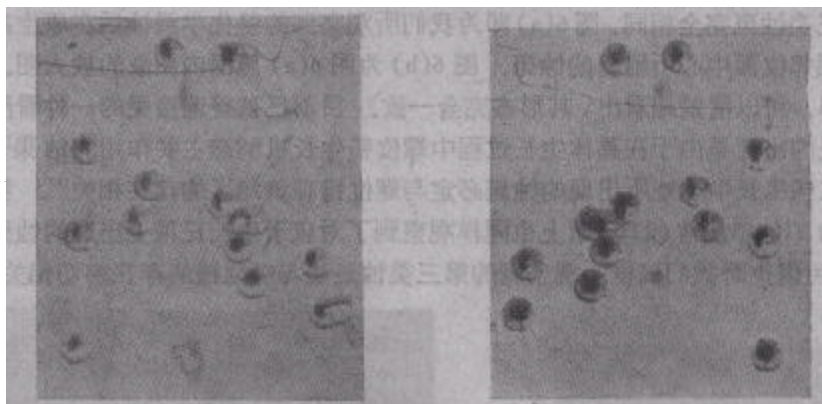
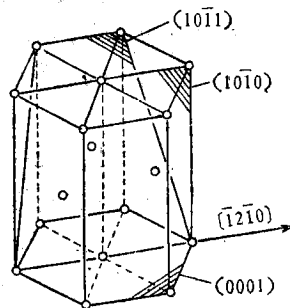


图 3 第二种类型的位错蚀斑 $\times 800$

图4 第三种类型的位错蚀斑 $\times 500$

在较高的放大倍率下对这些位错蚀斑形态进行鉴别, 可以看到有三种类型的蚀斑出现. 图2为第一种类型的位错蚀斑, 其形态为具有闭合台阶结构的正六角锥, 锥顶位于六角对称的中心. 进一步浸蚀可导致蚀斑变大与锥的深度增加, 但其形态不变. 图3为第二种类型的蚀斑, 其形态为具有闭合台阶结构的斜六角锥, 锥顶偏离六角对称中心且随着进一步的浸蚀而逐渐分别偏向 $[\bar{1}010]$ 与 $[10\bar{1}0]$ 方向. 在显微镜下, 根据锥顶偏离中心的距离及蚀斑的深度, 可以估计出其锥顶相对于 $[0001]$ 的偏离度为 $12 \pm 1.5^\circ$. 图4为第三种类型的蚀斑. 在这种蚀斑中并不出现台阶结构, 蚀斑边缘仍具有六角对称, 但在锥顶处却都呈现出不规则的凹陷, 说明对应于这种蚀斑的所在处可能存在某种“线缺陷”^[3].

由于 $\text{PbFe}_{12}\text{O}_{19}$ 具有密排六方结构, 其 (0001) 面为原子密排面, $\langle 11\bar{2}0 \rangle$ 为原子密排方向, 故最常见的滑移系统为基面滑移 $\{0001\} \langle 11\bar{2}0 \rangle$. 此外, 共有 $\langle 11\bar{2}0 \rangle$ 方向的其它面也可能产生滑移. 图5给出了除 $(0001)[\bar{1}2\bar{1}0]$ 滑移以外的其它两种易于出现的滑移系统, 即 $(10\bar{1}0)[\bar{1}2\bar{1}0]$ 与 $(10\bar{1}1)[\bar{1}2\bar{1}0]$ 滑移. 因此, 对照图2和图3所给出的第一、二两种类型的位错蚀斑图象, 就可以推测第一类蚀斑对应于 $(10\bar{1}0)[\bar{1}2\bar{1}0]$ 型的位错在 (0001) 面上的露头点, 位错线垂直于 (0001) 面, 故蚀斑顶点位于六角对称的中心; 根据所测定的 $\text{PbFe}_{12}\text{O}_{19}$ 的点阵参数, 我们可以从图5中计算出 $(10\bar{1}1)$ 面与 $(10\bar{1}0)$ 面的夹角为 $12^\circ 30'$, 与所测出的第二类位错蚀斑的锥顶偏离度 $12 \pm 1.5^\circ$ 相符, 由此可以推断出第二类蚀斑对应于 $(10\bar{1}1)[\bar{1}2\bar{1}0]$ 型的位错在 (0001) 面上的露头点, 位错线与 (0001) 面斜交, 蚀斑顶点偏离六角锥的中心, 偏离方向为 $[10\bar{1}0]$ 或 $[\bar{1}010]$.

图5 六方点阵系统中共有 $[\bar{1}2\bar{1}0]$ 滑移方向的三种滑移系统

第一、二两类位错所具有的 Burgers 矢量长度均为 $b = \frac{1}{3}[\bar{1}2\bar{1}0] = a$.

由上述分析可知, 第一、二两类蚀斑与刃型位错对应. 而根据我们对 $\text{PbFe}_{12}\text{O}_{19}$ 单晶表面形态的研究表明, 第三类蚀斑对应于螺位错或具有螺位错性质的线缺陷在这一地区的存在. 实验证明原生态晶体表面上表征生长中心的邻位面或生长丘的顶端一般均附有微小的颗粒状的异相物质. 经 50% HCl 浸蚀后在相应的位置便出现蚀斑, 其形态与这里

所说的第三类蚀斑完全相同. 图 6(a) 即为我们所观察到的经化学浸蚀后在原生态(0001)晶面上一簇邻位面中心所附着的蚀斑. 图 6(b) 为图 6(a) 黑框内图象的放大图. 对照图 6(b) 与图 4, 可以清楚地看出, 其形态完全一致. 目前已被普遍接受的一种看法是邻位面和生长丘的出现是由于在晶体生长过程中螺位错生长机制起主要作用的结果^[4], 因而相应地在这些生长中心处所出现的蚀斑必定与螺位错在该地区的存在相关^[3]. 我们在助熔法生长的 YIG 单晶体(110)面上也同样观察到了对应于生长丘顶上出现的蚀斑. 根据上述论证, 可以推断我们这里所观察到的第三类蚀斑是与螺位错的存在密切相关.

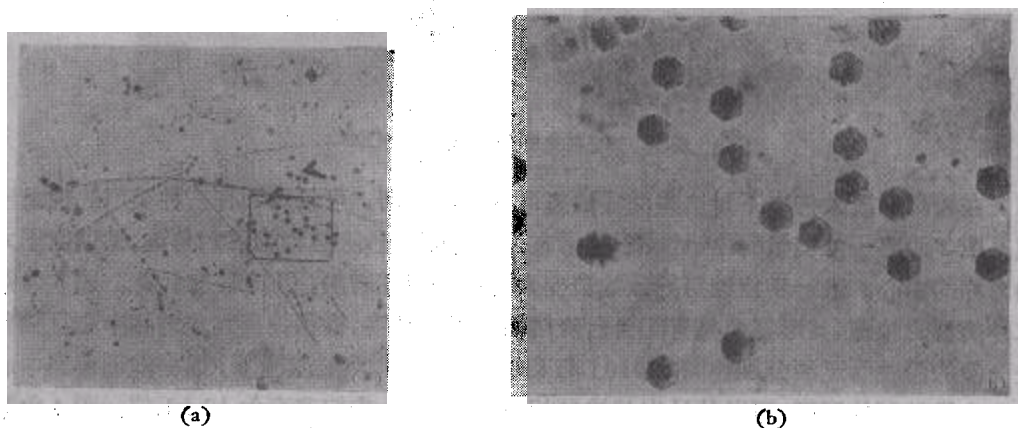


图 6

(a) 经化学浸蚀后原生态(0001)表面上所观察到的在一簇邻位面的中心所出现的蚀斑图象 $\times 80$
 (b) 图(a)中黑框内图象的放大 $\times 500$

在晶体线度较大的样品中出现局部高密度位错区域的原因可能是与生长方式相关. 一般认为^[4]大的晶体在成核时所处的溶液中的过饱和度较大, 所以在成核后的树枝状生长方式中其枝晶伸展范围也较大. 这样, 在随后的枝晶间的填充生长过程中容易引进大量的助熔剂包裹物, 从而诱发出大量位错. 在进一步的生长中, 由于界面条件趋向稳定, 晶体处于相对低的过饱和度的溶液中; 因而晶体中的位错密度急剧降低, 甚至出现无位错的晶体生长.

当晶体线度只有 2—3 mm 时, 情况就很不相同了. 此时, 位错蚀斑密度及分布范围大大减小, 而且往往可以看到蚀斑作定向排列. 图 7 即为在一对解理面上所观察到的两组对应的蚀斑阵列. 蚀斑按六次对称分别沿 $[\bar{1}010]$, $[\bar{1}100]$, $[01\bar{1}0]$, $[10\bar{1}0]$ 及 $[0\bar{1}10]$ 方向排列. 对图 7 的晶体分别沿距离上解理面 0.55 mm 处及距离下解理面 0.37 mm 处解理, 并对新获得的两对解理面进行化学浸蚀. 结果发现在对应于图 6 中的同一部位处也出现有位错蚀斑列, 且分布形态也大体相同. 此外, 某些原生态晶体在浸蚀后也可在(0001)基面表面上发现有类似的位错蚀斑列存在. 图 8 即为在一块晶体表面上所观察到的蚀斑阵列. 对图 8 的晶体在离表面 0.3 mm 厚处进行解理, 再对解理面进行浸蚀, 发现对应于图 8 的等同位置上也同样出现一组蚀斑列(图 9)(图 8 中与晶棱相平行的暗带表示另一面在显微镜视场下的投影). 图 10 为图 8 的蚀斑放大图. 根据蚀斑特性可以判断出所有这些成列的位错均属于第一类型的位错, 即 b 矢平行于 $\langle 11\bar{2}0 \rangle$ 方向、位错线平行于 c 轴.

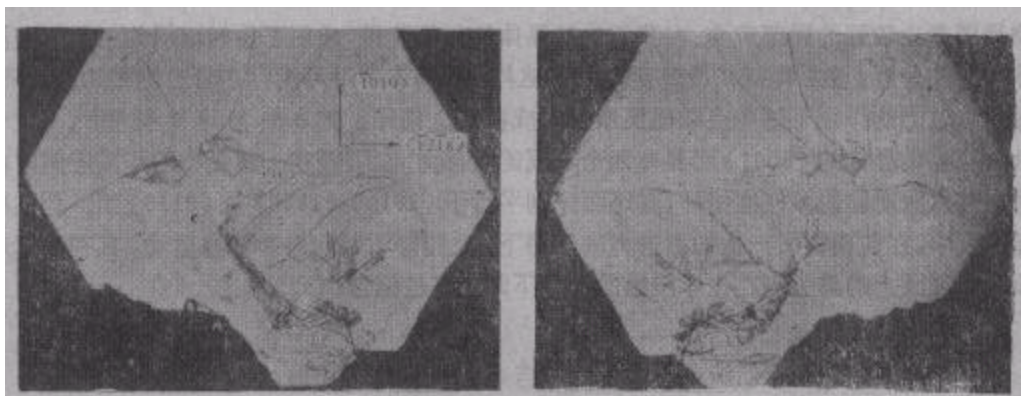


图7 在一线度 $\sim 3\text{ mm}$ 的一对解理面上所观察到的二组对应的位错蚀斑阵列
蚀斑按六次对称沿 $\langle 10\bar{1}0 \rangle$ 方向排列 $\times 32$

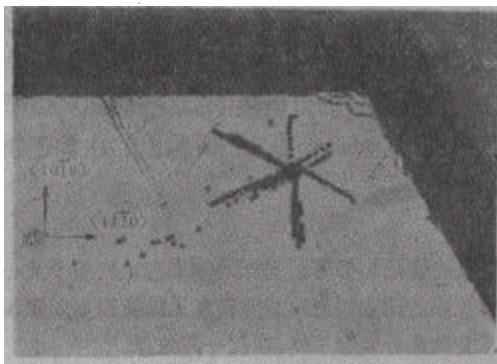


图8 在一原生态晶体表面上所观察到的蚀斑阵列
与晶棱相平行的暗带表示离上表面 0.3 mm 处解理后的
晶片的另一面(即图9的晶面)在显微镜视场下的投影。
为便于与图9比较,本照片采用反印 $\times 80$

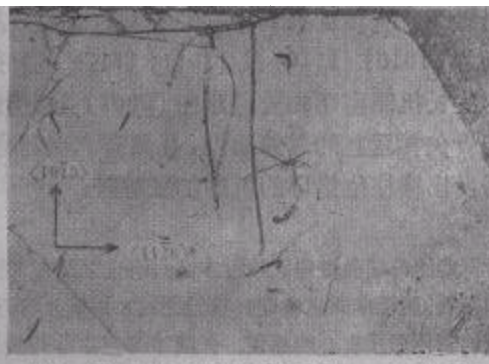


图9 图8晶体离 (0001) 表面 0.3 mm 处解理后,
所得解理面的浸蚀图象 在对应于图8的同一位
置处也出现一组蚀斑阵列 $\times 80$

这样,我们便可看出上述所观察到的蚀斑阵列对应于具有六次对称的位错列。由于位错线与 c 轴平行,且其排列方向与滑移方向相垂直,故这些成列位错均躺在与 b 矢相垂直的平面内,即 $\{10\bar{1}0\}$ 面内。因而,我们把这些位错阵列看作是攀移位错列似乎是合理的。Chaudhari^[5] 与 Matthews 等^[6]曾在直拉法生长的 GGG 晶体中观察到铈包裹物周围所形成的位错环。这在我们的情况中也有类似之处。 $\text{PbFe}_{12}\text{O}_{19}$ 晶体在高温助熔溶液的生长过程中经常有可能捕捉到球形的包裹物,这一点已被我们的实验观察所证实。根据我们这里所用的熔体成份的情况,这些包裹物可能是 Y_2O_3 , Fe_2O_3 , PbO , PbF_2 或它们的混合物。从图8与图10中,也可清楚地看出在蚀斑列的中心部位存在着团状包裹物。若基体与所引入的包裹物的热膨胀系数有较大的差别时,则当晶体从高温冷下来时就会在包裹

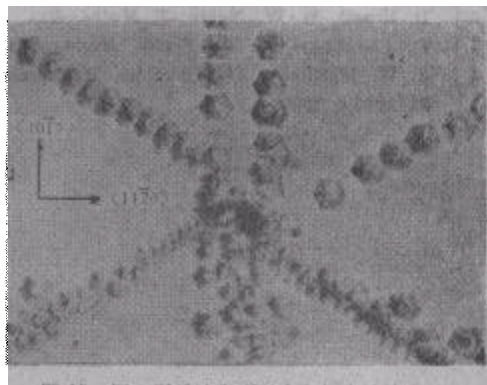


图10 图8所示蚀斑列近中心部位的放大图
可以看出这些成列的蚀斑均属于第一种类型
的蚀斑 $\times 500$

物周围产生较强的局部应变. 在我们生长晶体的最终阶段, 采用了倒转坩埚的工艺以使晶体与溶液分开, 然后即随炉冷却至室温. 这样, 在晶体中就可能存在着过饱和的点缺陷, 而在渗透力的作用下这些点缺陷集聚而形成棱柱位错环, 其 b 矢与环面垂直^[6]. 由于 $\text{PbFe}_{12}\text{O}_{19}$ 单晶体的 (0001) 面具有六个等价的滑移方向, 因而在一包裹物的周围应同时出现具有六次对称的棱柱位错环, 其环面分别平行于 $(10\bar{1}0)$, $(1\bar{1}00)$ 及 $(01\bar{1}0)$ 面. 而在冷却过程中, 在包裹物所产生的渗透力的作用下, 位错环不断向外作攀移运动, 其在晶体表面及解理面上的露头点在化学浸蚀的作用下即出现位错蚀斑列.

四、结 论

应用 50% HCl 作为位错浸蚀剂可以清楚地显示 $\text{PbFe}_{12}\text{O}_{19}$ 单晶体 (0001) 基面上的位错蚀斑. 实验观察到有三种类型的蚀斑: 其中两类属于刃位错型的蚀斑. 对应的位错分别为 $\{10\bar{1}0\} \langle 11\bar{2}0 \rangle$ 及 $\{10\bar{1}1\} \langle 11\bar{2}0 \rangle$ 型; 第三类位错蚀斑反映了螺位错的存在且与晶体的生长机制密切相关. 对在 (0001) 面上出现的位错蚀斑列的分析表明, 这些位错列位于与 b 矢相垂直的攀移面内, 且具有六次对称. 这可用 Matthews 等人^[6]所提出的由包裹物诱发出棱柱位错环的机制加以解释.

感谢冯端教授建议进行本文的研究以及在工作中给予的鼓励和指导; 对闵乃本同志始终给予关心和指教、周衡南同志协助并指导进行 X 射线分析、王桂琴及李齐同志所提出的宝贵意见以及翟宏如副教授的支持表示衷心的感谢. 张鸿才同志协助并参加了本文的部分实验工作, 在此一并致谢.

参 考 文 献

- [1] V. Adelsköld, Arkiv för Kemi, Mineralogi Och Geologi, **12A**(29) (1938).
- [2] U. F. Gianola, D. H. Smith, A. A. Thiele and L. G. Van Uitert, *IEEE Trans. Magnetics*, **MAG5** (1969), 558.
- [3] H. Komatsu, S. Homma, S. Kimura, Y. Miyazawa and I. Shindo, *J. Cryst. Growth*, **24/25** (1974), 633.
- [4] D. Elwell, B. W. Neate, *J. Mater. Res.*, **6**(1971), 1499.
- [5] P. Chaudhari, *IEEE Trans. Magn.*, **8**(1972), 333.
- [6] J. W. Matthews, E. Klokholm, V. Sadagopan, T. S. Plaskett and E. Mendel, *Acta Metallurgica*, **21**(1973), 203.

STUDY OF DISLOCATION ETCH PITS ON $\text{PbFe}_{12}\text{O}_{19}$ SINGLE CRYSTALS

LIU JI-ZHE

(*Institute of Solid State Physics, Nanjing University*)

ABSTRACT

Using 50% HCl as etchant, we studied the morphology of dislocation etch pits on cleavaged (0001) basal faces of $\text{PbFe}_{12}\text{O}_{19}$ single crystals grown by the fluxed method. Three kinds of etch pits are found and two of them correspond to $\{1010\}$ $\langle 1120 \rangle$ and $\{1011\}\langle 1120 \rangle$ types of dislocations, respectively. The third kind of etch pits is related to the presence of screw dislocations which are responsible for growth mechanism. Dislocation etch pits arrays observed on (0001) faces are interpreted by applying the mechanism proposed by Matthews et al.^[1]