

X射线形貌法观察空间电荷缀饰的 α -LiIO₃单晶的缺陷*

古元新 葛培文 赵雅琴 胡伯清 吴兰生 傅全贵
(中国科学院物理研究所)

提 要

实验观察到: α -LiIO₃单晶在 c 向静电场作用下,与 c 轴平行的观察面上X射线衍射形貌图有明显的变化。去掉电场,形貌图又复原。此种变化和复原都有个弛豫过程。形貌图形的变化与外电压的极性和大小有关,而基本上与辐射波长无关。

静电场下,形貌图上显现的是空间电荷缀饰的晶体的宏观缺陷。即加静电场后,空间电荷在缺陷周围富集,增大了缺陷处的晶格畸变,使原来观察不到的缺陷显示了出来。

一、引 言

在大块光学位良好的 α -LiIO₃单晶生长成功^[1]并发现其在 c 向静电场下中子衍射增强^[2]后,进行了有关 α -LiIO₃单晶在 c 向静电场下各种异常现象的实验和理论研究。这些异常现象都与晶体缺陷的空间电荷缀饰有关^[3]。X射线形貌法是研究与晶格畸变有关的晶体缺陷的一种非破坏性手段。Yamashita和Kato^[4]曾用Lang方法研究了静电场作用下 α -石英的形貌图的变化。这是首次用形貌法观察到了缺陷的空间电荷缀饰,但他们没有明确认识这一点。缺陷的空间电荷缀饰是一种具有许多独特优点的缀饰方法^[3],而国际上对此还没有深入研究。本工作用Berg-Barrett^[5]法观察了在 c 向静电场作用下空间电荷对 α -LiIO₃单晶缺陷的缀饰。这种方法有可能成为研究离子导电晶体缺陷的一种方便而有效的手段。

二、实验和结果

样品均切自同一块无色透明均匀的 α -LiIO₃单晶。其具体部位和尺寸分别示于图1和表1。

样品 z 切面偏差小于10',细磨后镀以金电极。各观察面均经过仔细抛光,大部分偏差在1'以内。

实验在Rigaku大样品Lang相机上进行,选用RU-1000大功率转靶X光机发生的CuK _{α 1}和MoK _{α 1}辐射。对不同 c 向静电场作用下 α -LiIO₃单晶形貌图作了动态观察。

* 1979年6月18日收到。

选用表 1 所示能产生大面积衍射像的强衍射,是为了尽可能地缩短曝光时间,以利于观察衍射的动态变化。结果记录在普通 X 光胶片上。除时间允许时采用小狭缝扫描(需 3—5 分钟)外,一般均采用大狭缝快速曝光(5—15 秒)。结果如下:

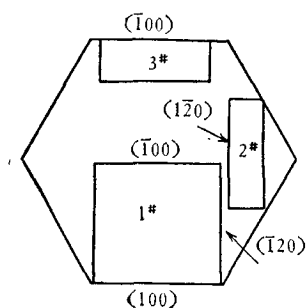


图 1 样品在晶体中的部位
(c 轴垂直于图面)

1. 加静电场后形貌照片衬度起了明显变化。

图 2(a), (b) 和 (c) 分别给出了 1# 样品的三个观察面加异号电压^[6] 1800V 前后的形貌照片。从图 2 可见,加电场后,各面的形貌照片都起了明显变化,而不同面的衬度图案又各不相同。

去掉电压,形貌图逐渐恢复到加电压前的状态;再加电场,衬度又发生同样的变化,具有重复性。

2. 用同一衍射观察同一晶面时,加同号电压和异号电压,形貌照片衬度变化不同。

在所有观察面上均观察到了这一现象。图 3 是 1# 样品

表 1 样品尺寸、观察面和衍射面

样品号	观察面	观察面积 (mm^2)	c 向厚 (mm)	衍射面
1#	(100)	14.5×24	14.5	$302, 30\bar{2}$
	$(\bar{1}00)$	14.5×24	14.5	$302, 30\bar{2}, 401^*$
	$(\bar{1}20)$	14.5×21	14.5	$224, 2\bar{2}\bar{4}$
2#	(120)	13.5×23	13.5	$224, 3\bar{3}2^*$
3#	$(\bar{1}00)$	10.6×21	10.6	$302, 30\bar{2}$

注: 有*者为 $\text{MoK}\alpha_1$ 衍射面,其它均为 $\text{CuK}\alpha_1$ 衍射面。

($\bar{1}00$) 面加电压前、加异号 2000V 和同号 2000V 电压时 302 衍射的形貌照片。可以见到,加异号电压时衬度图案比较复杂,而加同号电压时则是一些平行于电场方向的条纹。

3. 充放电时形貌照片的衬度随时间而变。

在静电场作用下的形貌图的变化都有个弛豫过程。图 4 提供了 1# 样品用 302 衍射观察其($\bar{1}00$)面时,加异号 1800V 电压后不同时刻的一组形貌照片。可以看出,随着充电时间的增加,形貌图上衬度花样明显不同。充电一开始,便呈现出一组尖顶指向 c 的“ \wedge ”形图案,尔后“ \wedge ”形图案逐渐模糊,并为其它图案所取代;约 10 分钟后图案基本上趋于稳定,持续到大约一个半小时,期间未见有大的变化。实验表明,形貌图衬度变化在充电头几分钟最为明显。

去电压后,形貌图复原的弛豫过程较加电压时弛豫过程为快,通常只需 3—5 分钟。

4. 随着外加直流电压的升高,形貌照片衬度变化愈趋明显;电压增加,形貌图趋于稳定的时间缩短。

图 5 是 2# 样品上用 $2\bar{2}\bar{4}$ 衍射观察 (120) 面时加不同异号电压的一组照片,照片是每次加上电压两分钟后拍摄的。可以看到,200V 时形貌图已有了变化,但还局限在上端;400V 时下端也出现了变化;800V, 1200V 和 1800V 时各自又有不同。总之,随电压升高,衬度花样愈加明显和丰富。

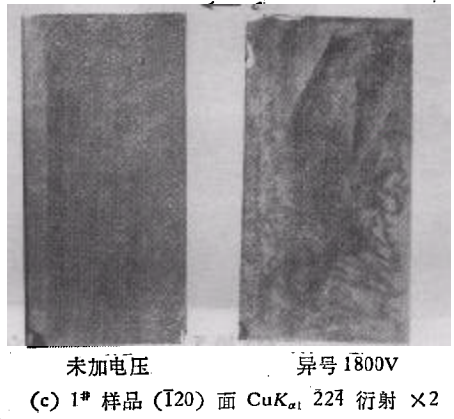
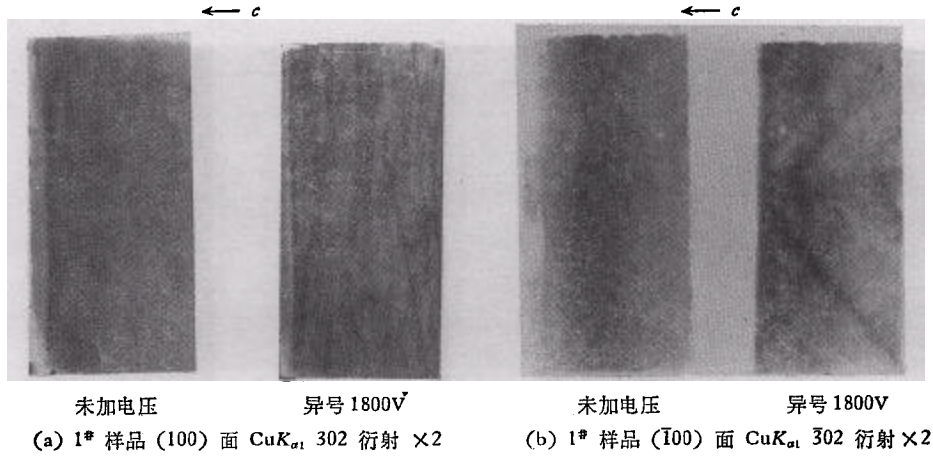


图 2 加电场后形貌衬度明显变化

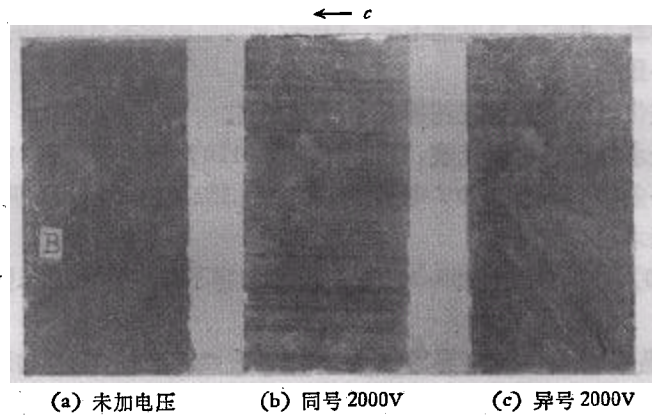


图 3 加同号和异号电压形貌照片衬度变化不同
同是 1# 样品 (100) 面(再加工后) CuK_{α1} 302 衍射 ×2

5. MoK_{α1} 和 CuK_{α1} 两种辐射形貌图案基本一致。

图 6 是 2# 样品的 (120) 面, 采用 MoK_{α1} 和 CuK_{α1} 两种波长拍摄的 c 向静电场作用下的形貌照片。两种波长在 α -LiIO₃ 中穿透深度相差约 8 倍, 分辨本领也不相同, 且因衍

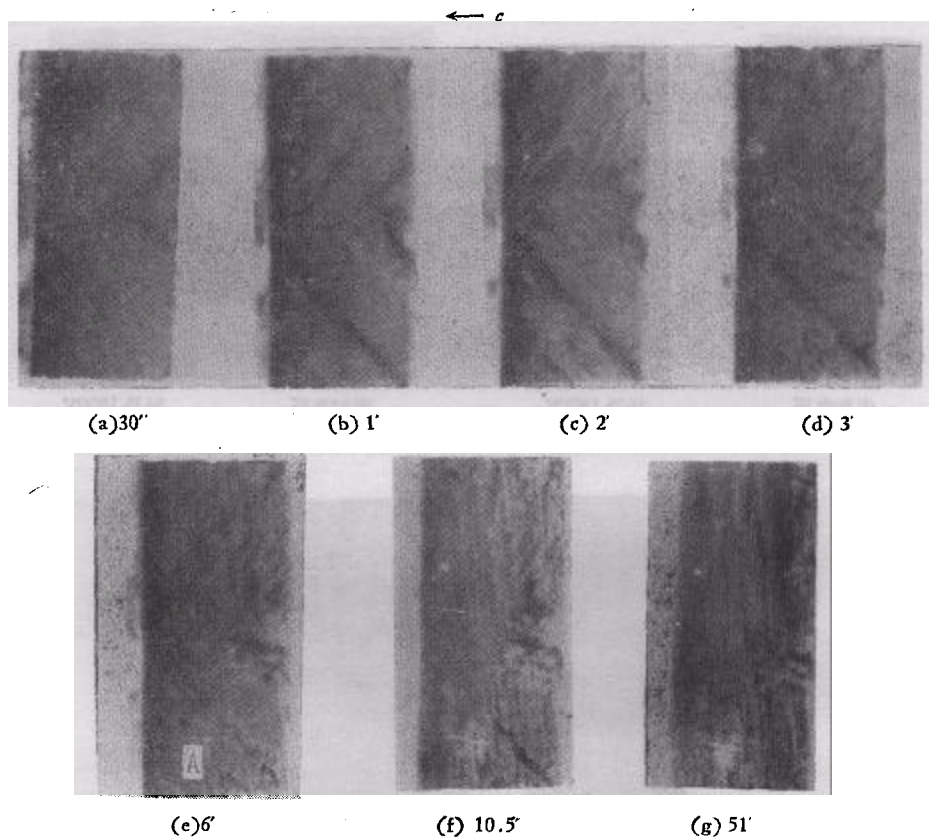


图 4 充电的弛豫过程

1* 样品 $(\bar{1}00)$ 面 异号 1800V $\text{CuK}_{\alpha 1}$ 302 衍射 $\times 2$

A 指示为加工造成的表面伤痕

射几何条件不同导致了衍射象宽度也不同,这些造成两形貌图案有明显的差别,但是它们的特征基本上是一致的。

6. 晶体表面经化学抛光后衬度花样基本没有变化。

采用含有少量水的乙醇作抛光液,对 2* 样品的 $(1\bar{2}0)$ 面作了处理。在该样品化学抛光前后分别用同一条件(异号 2000V 电压下用 $\text{MoK}_{\alpha 1}$ 332 衍射)拍摄的两张形貌照片上发现:衬度花样基本没有变化。

7. 1* 样品 $(\bar{1}00)$ 面磨去大约 $300\mu\text{m}$ 的一层,静电场下形貌照片仍保留原来的衬度特征。

图 2(b) 是该晶面再次加工前异号 1800V 电压下 $\text{CuK}_{\alpha 1}$ 302 衍射的形貌图。图 3 则是再次加工后异号 2000V 电压同一衍射条件下的形貌图。作为该晶面再次加工前静电场下照片特征的“ \wedge ”形衍射图案,再加工后仍清晰可见。图 3 中的 B 是再加工后新出现的缺陷。

8. 1000V50 周交变电压下没有观察到形貌图衬度变化。

在 1* 样品 $(\bar{1}00)$ 面和 2* 样品 $(1\bar{2}0)$ 面上,拍摄了不同交变电场下的形貌照片。直到电压升高至 1000V 时,仍未见到衬度有变化。

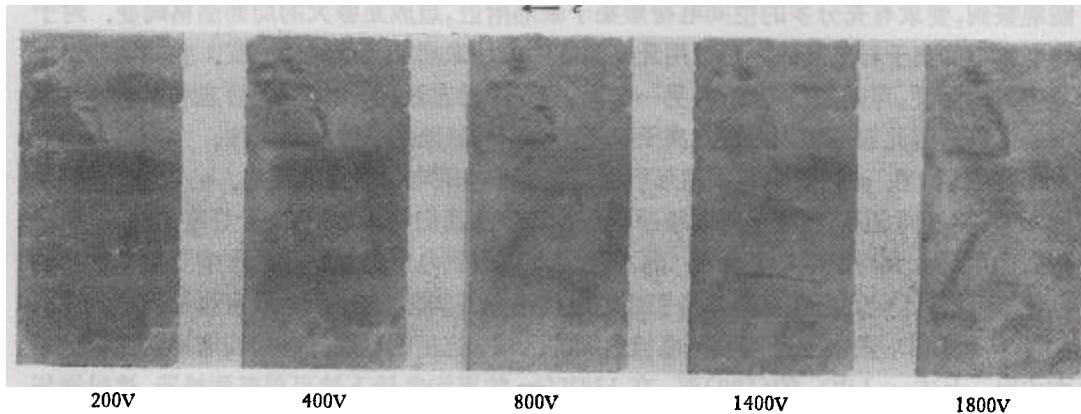


图 5 电压升高形貌照片衬度变化愈加明显, 2# 样品 (120) 面 $\text{CuK}\alpha_1$ 224 衍射异号不同电压下充电 3 分钟后的形貌照片 $\times 2$

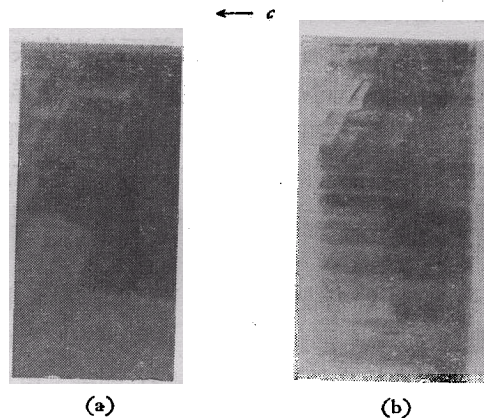


图 6 不同波长的形貌照片(2# 样品 (120)面)
(a) $\text{CuK}\alpha_1$ 224 衍射 异号 1000V
(b) $\text{MoK}\alpha_1$ 332 衍射 异号 1600V

三、讨 论

X 射线形貌照片上衬度是由样品中的应变梯度引起的。引起晶格畸变的缺陷能否在形貌照片上被显示出来, 这要看缺陷造成的局部晶格畸变是否足够大和所用仪器与照相底片的分辨率是否大于缺陷造成的畸变区域。 α -LiIO₃ 单晶在没有加电场时, 由于缺陷引起的晶格畸变还未达到被上述形貌图显现的程度, 所以其衬度基本上是均匀的。实验已经证明^[6], α -LiIO₃ 是离子导电晶体。在电场作用下, 除载流子外杂质离子也可能运动。在缺陷附近, 其局域电场会发生畸变, 使荷电粒子在该处的势能不同于晶体的完整部位。缺陷也可能造成点缺陷运动通道的堵塞。这些导致了在电场作用下, 空间电荷(载流子、杂质离子等)富集在缺陷周围, 造成晶格局部畸变增大, 从而可用形貌法观察到这些缺陷, 这就是宏观缺陷的空间电荷缀饰。

离子导电晶体在适当条件下都有可能发生缺陷的空间电荷缀饰。为使缀饰后的缺陷

能观察到,要求有充分多的空间电荷聚集于缺陷附近,造成足够大的局部晶格畸变。对于导电率小的离子导电晶体,可以用升高温度的办法来增加其载流子浓度。空间电荷缀饰具有方法简便,可以复原等优点,另一方面,它是个动态过程,比缺陷的静态观察包含有更多的信息。因此有可能成为研究离子导电晶体中的缺陷的一种有效方法。

文献[4]在 α -石英中首次用形貌法观察到了空间电荷缀饰的缺陷。 α - LiIO_3 有一个和 α -石英不同之处,后者是对电极面作形貌观察。我们知道,对有离子导电的晶体,电极附近的电场大大高于平均电场^[7]。而 α -石英要观察到电场对形貌图的影响要加非常高的电场,因此除了空间电荷富集本身引起的晶格畸变外,非均匀逆压电效应也起作用。而我们关于 α - LiIO_3 的实验是观察两电极之间的区域,这里的电场只有平均电场的三分之一左右^[8]。上述 α - LiIO_3 的 $(\bar{1}00)$ 面,在 $130\text{V}/\text{cm}$ 的平均电场下就可观察到缺陷,这时逆压电效应引起的畸变约为 1×10^{-6} ,相应的角变化约为 0.15 秒,难于用普通的形貌法观察到,不起主要作用。

晶体内部的缺陷和加工造成的表面伤痕(如图4中的A)都可以被空间电荷缀饰。本工作中的一些实验便是为了区分这两者所设计的。前面给出的实验结果清楚表明,无论是化学抛光前后,还是磨去一层前后,同一观察面的形貌衬度花样基本一致,尽管每次加工时其表面伤痕是不完全相同的。所用辐射的波长不同,对衍射形貌衬度作贡献的样品深度就不同,其中表面损伤层的份额也不同。然而 $\text{MoK}_{\alpha 1}$ 和 $\text{CuK}_{\alpha 1}$ 两种辐射,形貌照片的图案特征基本一致。所有这些都说明,本文实验中所观察到的缀饰的缺陷主要是 α - LiIO_3 单晶内部的缺陷。

从图2,3和4上均可看到,1#样品的 $(\bar{1}00)$ 面上,加异号电压的最初几分钟内形貌照片上出现了一组准周期性的“ \wedge ”形条纹,结合1#样品的 $(\bar{1}20)$, (100) 面的形貌图(图2),可以确定它们是平行于六角锥生长面的层状缺陷,即是文献[9]中所讨论者。

如前所述,从 $(\bar{1}00)$ 面充电过程的一组形貌照片(图4)可以看见,“ \wedge ”形缺陷只是在充电开始的头几秒钟内才能见到,尔后逐渐演变成另一种图案。很可能是因为不同类型的缺陷的缀饰,其弛豫过程不同,当时间较长时,另一些缺陷的衬度显得更为突出了。这就启示我们,有可能在加电压后的不同时刻来观察不同类型的缺陷。

α - LiIO_3 在同号电压和异号电压下,电流可差数倍^[6],样品中的电场分布也不相同^[6]。因而在这两种情况下载流子和各类缺陷的相互作用也是不同的,所以缺陷缀饰的结果也很不一样。这就解释了实验结果2。

α - LiIO_3 是准一维导体^[6],因此要观察平行于 c 轴的面的形貌图,晶体的精确定向非常重要。当观察面与 c 轴倾角较大时,X射线所能观察到的表面层内,只有少量或者极少量空间电荷在运动,因此需要加高得多的电场才能观察到缺陷的空间电荷缀饰,甚至根本就观察不到。例如1#样品原来 $(\bar{1}00)$ 面与 c 轴成 $13'$ 的倾角,只是当电场加到 $\sim 750\text{V}/\text{cm}$ 才观察到缺陷的空间电荷缀饰。后来重新加工,使该面与 c 轴的倾角小于 $1'$,于是在本实验所用高压直流电源的最低档 200V (相当于电场为 $130\text{V}/\text{cm}$)就已经看到此现象。3#样品的 $(\bar{1}00)$ 面故意磨得与 c 轴成大约 2° 倾角,电场直加到 $3774\text{V}/\text{cm}$,还是观察不到形貌图有任何变化。当 c 轴与观察面倾角较大时,表面层内电场是不为零的。这从反面表明了在我们的实验中,非均匀逆压电效应不起重要作用。

实验发现: 用 $3\bar{3}2$ 衍射 ($\text{MoK}_{\alpha 1}$) 和 $2\bar{2}4$ 衍射 ($\text{CuK}_{\alpha 1}$) 观察 2# 样品的 $(1\bar{2}0)$ 面时, 前者电压一直加到 1000V 时才看到相当于后者大约 400V 时的形貌衬度图案. 上面提到的 1# 样品的 $(\bar{1}00)$ 面用 302 衍射 ($\text{CuK}_{\alpha 1}$) 时 200V 下就看到了衬度的变化, 但是用 401 衍射 ($\text{MoK}_{\alpha 1}$) 时, 1000V 下还看不到变化(而看到的变化是在 2000V 下的结果). 这就表明: 当我们选用 (hkl) 衍射面时, l/h 和 l/k 愈小, 则要观察到缺陷所需加的电场就愈高. 这与加 c 向电场时观察不到 (100) 面中子衍射增强属于同样原因^[2]. α -LiIO₃ 的晶格参数 a 原来就存在很大的不均匀性, 空间电荷缀饰引起的 a 的变化不超过原来的不均匀性, 所以晶格参数 a 不能反映出电场的影响^[10].

本工作得到了许政一同志的帮助, 样品由成希敏、谢安云同志磨制, 由罗田同志镀电极. 作者在此一并表示感谢.

参 考 文 献

- [1] 中国科学院物理研究所碘酸锂晶体研究小组, 物理, **1**(1972), 28.
- [2] 杨楨、程玉芬、牛世文、李荫远, 物理学报, **24**(1975), 6.
- [3] 许政一、李永津、李荫远, 物理, **8**(1979), 9.
- [4] S. Yamashita and N. Kata, *J. Appl. Cryst.*, **8** (1975), 623.
- [5] J. B. Newkirk, *Phys. Rev.*, **110** (1958), 1465.
- [6] 朱镛、张道范、成希敏, 物理学报, **26**(1977), 115.
- [7] 例如 C. Prim, *Bell System Tech. J.*, **32** (1953), 665.
- [8] 张安东、赵世富、谢安云、许政一, 物理学报, 待发表.
- [9] 顾本源、许政一、赵世富、张安东, 中国科学, 1979, 5, 447.
- [10] 易孙圣、梁敬魁, 物理学报, **27**(1978), 314.

X-RAY TOPOGRAPHICAL STUDY ON DEFECTS IN α -LiIO₃ DECORATED BY SPACE CHARGE DUE TO THE APPLIED DC FIELDS

GU YUAN-XIN GE PEI-WEN ZHAO YA-QIN
HU BO-QING WU LAN-SHENG FU QUAN-GUI

(Institute of Physics, Academia Sinica)

ABSTRACT

The diffraction contrast in the X-ray topographs, taken for the crystal face parallel to the c -axis of the α -LiIO₃ single crystals, appears to change remarkably under the action of an applied DC field along the c axis. The contrast in the topographs is restored after the removal of the applied field. After either turning on or turning off the DC voltage, relaxation processes are observed in both the change and the restoration of the diffraction contrast in the X-ray topographs. The change of the contrast depends on the polarity and magnitude of the applied voltage, but appears to be independent of the wave length of the X-ray.

The X-ray topographs taken under the condition that a DC field is applied to the crystal displays the macroscopic crystal defects decorated by the space charges. In other words, we can observe the originally undetectable defects, while the space charges accumulate on the crystal defects, the local lattice distortion around the defects is enhanced.