

1) 本实验用的样品由建筑材料工业部人工晶体研究所提供。

层错(如 D);在 A 处可看到杂质沉淀物在晶界上引起很强的应力.在图的上部和右上边缘是严重的层错区.图 3 是 $m(10\bar{1}0)$ 片的形貌图(见图版 III),可以看到位错线主要从靠近籽晶部分产生,然后向上延伸;层错出现在生长后期,与 c 轴约成 13° .同时,还观察到生长层和边界层错.图 4 是 $R(10\bar{1}1)$ 片形貌图(见图版 III).所得结果与图 2 和图 3 相同.为了探明片状层错的空间形态和成因,我们还拍摄了一组 $(2\bar{1}\bar{1}0)$ 切片的 $[0003]$ 和 $[01\bar{1}0]$ 衍射形貌图; $R(10\bar{1}1)$ 片 $[\bar{1}011]$ 衍射的立体对和 $m(10\bar{1}0)$ 片 $[0003]$ 衍射的立体对以及 (0001) 片的 $[01\bar{1}1]$ 衍射形貌图.离子探针分析是在 LT-1 型离子探针质谱微分析仪上进行,束宽 $50\mu\text{m}$,分辨率为 10^{-7} .

三、讨 论

水晶属三方晶系,结构比金刚石型复杂,因此,其缺陷情况也更为多变,本文仅扼要讨论实验中观察到的缺陷.

1. 片状层错

从图 2 至 4 可以观察到,沿 $[11\bar{2}0]$ 和 $[01\bar{1}0]$ 方向的晶界上存在着片状层错(如图 2 中 D).它们出现在晶体生长后期,经过一段发育后,其形状、大小基本保持不变,一直延至晶体最终生长表面,层错面与生长方向 c 轴夹角约为 13° .从 X 射线衍射理论可知,当错层的厚度与 X 射线的消光距离可比拟时,晶格周期性的破坏才可视作突然的.根据消光距离公式

$$\frac{1}{\xi_g} = \frac{e^2}{mc^2} \frac{F\lambda c}{\pi V \cos \theta_B},$$

其中 $e^2/(mc^2)$ 为电子半径; F 为晶体结构因子; λ 为 X 射线波长; c 为偏振因子; V 为晶体单胞体积; θ_B 为衍射角.我们的实验条件对 $[0003]$ 衍射, ξ_g 为 $205\mu\text{m}$; $[10\bar{1}1]$ 衍射, ξ_g 为 $45\mu\text{m}$. Penning 和 Goemans^[8] 讨论了形成位错反差的极限厚度.我们借用其分析结果并从经验可知,要获得缺陷的反差,其缺陷厚度最小极限为 $\frac{1}{3} \xi_g$.从所得的形貌图分析,

层错厚度约为百微米量级.层错的存在使得晶格点阵的周期性遭受破坏.由于晶面间距和取向失配造成局部应力,从而使层错两侧的晶格产生相同的取向变化, X 射线通过层错时就会发生位相差和额外衍射,造成层错衍衬(见图 2).对某些衍射,形变区中部的衍射强度比两侧低,呈现双线象[见图 2(f)].

从图 2 看到,对 $[11\bar{2}0]$ 衍射层错象沿 $[11\bar{2}0]$ 方向部分衍衬强度完全消光,对 $[1\bar{1}00]$ 衍射为极大,而对其它两个 $[10\bar{1}0]$, $[01\bar{1}0]$ 和 $[2\bar{1}\bar{1}0]$, $[\bar{1}2\bar{1}0]$ 只是部分减弱. Authier^[9], Kato^[10] 等应用球面波衍射理论对缺陷引起的 X 射线衍射强度变化作了大量的理论推导.本文只作最简单的分析.对层错矢量为 $\mathbf{f}$ 的层错, X 射线在层错两侧衍射所产生的位相差为 $\alpha = (2\pi\mathbf{g} \cdot \mathbf{f})$, 其中 $\mathbf{g}$ 为衍射矢量.当 $\mathbf{f}$ 为简单位移时,由 X 射线衍射强度消光定律可以决定 $\mathbf{f}$ 的取向.但对于复合位移层错, $\mathbf{g} \cdot \mathbf{f} = 0$ 的条件不存在,借用螺旋位错衍衬强度的计算机计算结果^[11],表明本实验观察到的层错包含 $[1\bar{1}00]$ 和 $[0001]$ 分量.

从晶体位错理论^[12]得知,对六角晶系的晶体,位错的 Burgers 矢量最常见为 $\frac{1}{3}[11\bar{2}0]$ 型. 当晶格参数 c/a 值较小时, $\frac{1}{3}[\bar{1}2\bar{1}0]$ 位错很容易在棱柱面上发生分解,即

$$\frac{1}{3}[\bar{1}2\bar{1}0] \rightarrow \frac{1}{3}[\bar{1}100] + \frac{1}{3}[01\bar{1}0].$$

这样,在位错两侧晶格产生矢量为 $A\sigma$ 的切变(见图 5). 如果有两个位错 AB 和 AC , 其相互作用, AB 分解为 $A\sigma + \sigma B$, 而 AC 分解为 $\sigma C + A\sigma$. 然后 σB 和 σC 相互作用,即有

$$\sigma B + \sigma C \rightarrow A\sigma,$$

其结果产生一个层错. 其 Burgers 矢量增加为

$$A\sigma + \sigma S = AS,$$

$$\frac{1}{3}[\bar{1}100] + \frac{1}{2}[0001] \rightarrow \frac{1}{6}[\bar{2}203]$$

上述分析结果与实验相符.

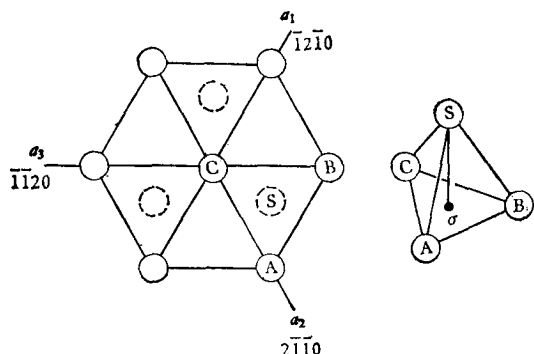


图 5 六角结构晶体位错模型示意图

大量实验证明,人工水晶在一定生长条件下出现明显的胞状结构,晶体的某些表面为许多凸起的三角形生长丘,称为卵石状结构^[13]. 这种胞状结构的小面是晶体在该生长条件下的某些显露面在溶液中推移的结果. 显露面随生长条件变化而变,但又具有一定的结晶学指数和对称分布的特点^[14],其底面多为等边三角形(见图 6 中 C),也有少数其底边不是等边三角形(见图 6 中 A). z 切籽晶生长的水晶(0001)面形貌图揭示了多边形胞状晶界结构,这种结构一直延伸到晶体小丘形外表面. Brown 和 Thomas^[15] 指出,小丘状表面与铝杂质有关,铝杂质浓度越高,小丘表面越明显. 离子探针分析结果表明: 实验样品中主要的杂质是铝、钠、钾等,在晶体中其含量很小,对晶格参数的影响不大. 但层错处杂质浓度比晶体正常含量高很多,如铝高十倍;钠高十四倍;钾高四倍. 这表明在生长后期,由于杂质浓度、高压釜内温度、压力等变化,使晶体生长偏离其最佳生长条件¹⁾,甚至短时间地进入不稳定生长区. 生长条件的波动除造成生长条纹外,还使杂质原子容易在胞

1) 中国科学院物理研究所晶体学研究室水热晶体生长组,第一届全国晶体生长会议报告(1965).

状结构小晶面上和生长丘相邻的胞壁间富集、沉积。由于杂质原子的填隙,使晶格点阵产生不均匀的膨胀和歪扭畸变,并导致大量位错向该区域运动、集聚,在这些缺陷共同作用下产生前述的点阵位移而形成层错。从图 4 可看到层错是在晶界面上,并沿 $[01\bar{1}0]$ 方向,这证实了上述分析。对比图 2 和图 4,可得到层错的空间形态。层错经腐蚀后成为蚀沟,一直延伸至表面生长丘的谷底。这些层错在晶体外表面的露头正是那些底面不是等边三角形小丘的长底边。实验指出,如果籽晶取向偏离 $[0001]$,由生长动力学可知,偏离越大各生长面的生长速率差越大,越容易出现层错。从而生长丘的不对称也越明显。由此可见,切准籽晶,保持最佳生长条件的稳定,是获得大块优质人工水晶的关键,必须给予足够的重视。

从图 2 和图 4 可以看到 C 处是晶体沿 z 向生长部分与 z 面及 r 面的边界。大量位错和杂质在此边界上聚集,形成一个强应力区。因此,在形貌图上显现出明显的衍衬。在边界的对应一面平滑,这反映 z 面取向生长的开始,取向生长区的衬度比主体弱,这是由于取向失配而偏离 Bragg 衍射条件所致,其偏离值约为 $1'$ 。实验表明, z 面小台阶的出现与籽晶偏离 (0001) 面有关。由于这一偏离,在 $[01\bar{1}0]$ 方向出现边峰结构(见图 6B)。它是由两族高指数晶面构成,这是生长速率比主体快的区域。边峰结构小台阶与主体的交界就是形貌图所示的强烈层错区。

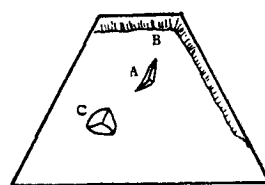


图 6 (0001) 面上三方丘结构和 z 面小台阶边峰结构示意图

2. 位错线

图 3 是 $m(10\bar{1}0)$ 切片的形貌图。它给出了晶体沿生长方向缺陷分布情况,籽晶靠近图的下方。可以看到,生长初期位错密度较高。大部分起源于籽晶和其附近的沉淀物,然后成束状发散向上延伸,其走向与 $[0001]$ 的夹角约为 10° 。随着晶体的生长,部分位错被钉扎在沉淀物、晶界、层错等缺陷周围,位错密度降低。但是由于生长条件的变化,晶体上部沉淀物、包裹物增多,甚至出现层错。离子探针分析表明:晶体上部的杂质浓度约为下部的五倍,这些缺陷也可能成为新的位错源。图 3(a) 中的水平波纹线是生长条纹,它与生长温度变化相对应。生长条纹在 $[0003]$ 衍射中有强的衬度,而在 $[\bar{1}2\bar{1}0]$ 衍射中完全消光。说明生长条纹相应的晶面晶格参数的位移方向垂直于生长条纹,即垂直于 (0001) 面;而没有沿 $[\bar{1}2\bar{1}0]$ 方向的位移分量。其次,由于沿生长层与样品表面交线的应力弛豫所引起的位移只产生绕 $[\bar{1}2\bar{1}0]$ 方向的晶格转动,这种微转动不破坏 Bragg 衍射条件。

对比图 3(a) 和 (b),发现大多数位错线对 $[\bar{1}2\bar{1}0]$ 衍射具有强的衍衬和较宽的位错象,而对 $[0003]$ 衍射衍衬较弱甚至消光或呈较窄的位错象。这是由于 $[0003]$ 衍射比 $[\bar{1}2\bar{1}0]$ 衍射具有较大的 $g \cdot b$ 值和消光距离。大部分位错线的 Burgers 矢量为 $[\bar{1}2\bar{1}0]$,它们在 $[0003]$ 衍射中消光,只有少部分位错线的 Burgers 矢量含有 c 分量。故它们在 $[0003]$ 衍射中仍有弱的衍衬显示。从所得的形貌图可以看到,晶体不同部位位错密度不同,其平均值约为 $200/\text{cm}^2$ 。

从图 4 可观察到在晶体的下部(即靠近籽晶部分)位错分布是杂乱的,但随着晶体沿

c 轴生长,位错择优地分布为多边形晶胞网格,这些网格是晶体生长丘胞壁. 胞网格的尺寸随着晶体生长而长大,在生长最后阶段达极大.

综上所述,我们观察 z 向生长人工水晶除了一般的位错线外,还观察到特殊的层错. 它出现在晶体生长后期,并与生长条件、杂质富集等因素有关. 它的存在将影响人工水晶的完整性和使用性能. 因此,有必要进一步研究.

参 考 文 献

- [1] C. S. Brown, *Mineral. Mag.*, **29**(1952), 858.
- [2] J. W. Nielsen *et al.*, *Am. Mineralogist*, **45**(1960), 229.
- [3] W. J. Spencer *et al.*, *J. Appl. Phys.*, **37**(1966), 549.
- [4] F. Lwasaki, *J. Crystal Growth*, **39**(1977), 291.
- [5] K. Moriya *et al.*, *J. Crystal Growth*, **44**(1978), 53.
- [6] 仲维卓, 物理学报, **28**(1979), 240.
- [7] A. R. Lang, *Acta Metal.*, **5**(1957), 358.
- [8] P. Penning *et al.*, *Phil. Mag.*, **18**(1968), 297.
- [9] A. Authier, *Phys. Stat. Sol.*, **27**(1968), 77.
- [10] N. Kato *et al.*, *Advance in X-ray Analysis*, Vol. **10** (Plenum Press, 1967), 46.
- [11] C. G'sell *et al.*, *J. Appl. Cryst.*, **12**(1979), 119.
- [12] A. Kelly *et al.*, *Crystallography and Crystal Defects*, (Longman 1973), 246.
- [13] B. K. Tanner, *X-ray Diffraction Topography*, (1976), 136.
- [14] C. J. Schneer, (Ed), *Crystal Form and Structure*, (1977).
- [15] C. S. Brown *et al.*, *J. Phys. Chem. Sol.*, **13**(1960), 337.

THE OBSERVATION OF DEFECTS IN SYNTHETIC QUARTZ BY X-RAY TOPOGRAPHY

MAI ZHEN-HONG GE PEI-WEN CUI SHU-FAN WU LAN-SHENG
(Institute of Physics, Academia Sinica)

ABSTRACT

The grown-in defects in a synthetic quartz crystal grown from a z -cut seed plate have been surveyed by X-ray topography and ion probe method. Besides usual dislocations, it has also been found some rare fault surfaces which have not been reported so far. The configuration, fault vector and formation of the fault surfaces are discussed.