

磷酸铝 (AlPO_4) 晶体中缺陷的 X 射线形貌研究

蒋柏林 徐 斌 刘希玲 韩建儒
(北京钢铁学院) (山东大学)

1984年8月24日收到

提 要

用X射线衍射形貌法研究了 AlPO_4 晶体中的微观缺陷。在所研究的晶体中,主要晶体缺陷是生长层,沉淀物和位错。位错密度在晶体表面附近最大,晶体中部较低。位错主要起源于热应力和由沉淀物或生长层所造成的晶格畸变。多数位错的柏氏矢量是 $\mathbf{b} = (a+c)\langle 1123 \rangle$ 型,部分的是 $\mathbf{b} = a[2\bar{1}10]$ 。分析了晶体缺陷与生长条件之间的关系。控制生长过程中的温度波动,特别是晶体出炉时的冷却速度,对提高晶体完美性是重要的。

一、引 言

随着声表面波技术的发展,对磷酸铝(AlPO_4)晶体的研究愈来愈受到重视。继 Stanley^[1] 长出大晶体工作之后,Chang 和 Garsch^[2]证明了 AlPO_4 晶体与石英晶体一样,是一种热补偿材料,而且具有高的机电耦合系数,有些性质超过石英晶体,在频率控制方面具有重要意义。不论在器件的实验和理论方面^[3,4],还是在材料的生长和基础研究方面^[5-8],都有较多的报道。但是用X射线形貌法研究该晶体中的缺陷,分析缺陷与生长条件之间的关系,寻找提高晶体质量途径的工作却极少报道。虽然 Kolb 等人^[9]用化学腐蚀法,X射线衍射谱线宽度法以及X射线形貌法,研究了 AlPO_4 晶体中的缺陷,但由于晶体极不完整,X射线形貌法无法区分单个位错等微观缺陷,更无法分析缺陷的类型及性质。徐斌等人^[10,11]报道了他们生长晶体的方法,选用超纯 H_3PO_4 和高纯铝做生长晶体的母液,得到了大尺寸和较完整的晶体。在此基础上,我们用X射线形貌法观察了晶体中的微观缺陷,研究了主要缺陷的类型、位错密度、柏氏矢量的方向,以及缺陷与生长条件之间的关系。

二、实验方法

晶体采用重复升温水热法生长^[11]。试样按垂直 z 轴切片。晶片经研磨后,在热 H_3PO_4 中浸泡 20min,除去晶片表面的损伤层,晶片的最终厚度约 0.8mm。用 Lang^[12]X射线形貌法观察晶体中的缺陷。辐射采用 $\text{MoK}\alpha$, 衍射晶面选用图1中的 $\{1100\}$ 及 $\{1110\}$ 型晶面。

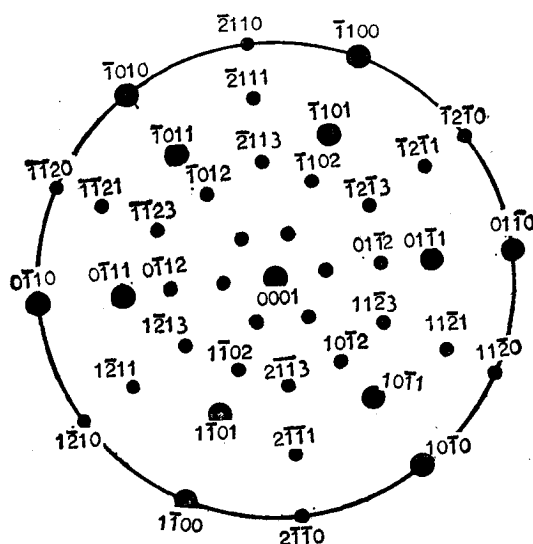


图1 六角晶系的(0001)标准极图

三、实验结果及讨论

1. 晶体中的主要缺陷

图2(见图版I)是晶体(01 $\bar{1}$ 0)晶面的X射线形貌相。图3(a)(见图版I)是图2中A区的放大照片。图3(b)(见图版I)是图2中B区的放大照片。由图2和图3可以看出,晶体中主要缺陷是位错(图3(a)中的d),沉淀物(图3(a)中的P),生长层(图3(a)和(b)中的f),及少量的包裹物(图3(b)中的D)。生长层显然平行各自的生长界面,沉淀物一般沿生长层分布,晶体中含有大量位错,其分布特征可归纳如下:

- 1) 晶体中部位错密度较低,而在晶体界面附近位错密度很高。
- 2) 位错多起源于沉淀物或生长层,在界面附近沉淀物的密度较高,其位错密度也较高。

2. 位错柏氏矢量 $\mathbf{b}$ 方向的决定

为了决定图2中,E,F,G处位错的柏氏矢量 $\mathbf{b}$ 的方向,我们分别拍摄了六组{0111}型晶面的X射线形貌相。对于图2中的G区位错,其(01 $\bar{1}$ 0), (0 $\bar{1}$ 11), ($\bar{1}$ 011)晶面的X射线形貌相分别为图4(a), (b), (c)(见图版I)。由图可以看出,对于图4(a)中的D区位错,在(0 $\bar{1}$ 11)及($\bar{1}$ 011)反射中发生消光。根据图1极图,可以确定其柏氏矢量方向应为 $\mathbf{b} = (\mathbf{a} + \mathbf{c})[11\bar{2}3]$ 。对于图2中的E区位错,其(01 $\bar{1}$ 0), (0 $\bar{1}$ 11), ($\bar{1}$ 101)晶面的X射线形貌相分别如图5(a), (b), 及(c)(见图版II)所示。可以看出,对于图5(a)中的位错,在(0 $\bar{1}$ 11)及($\bar{1}$ 101)反射中发生消光,其柏氏矢量方向应为 $\mathbf{b} = (\mathbf{a} + \mathbf{c})[1\bar{2}13]$ 。对于图2中的F区位错,其(01 $\bar{1}$ 0), (0 $\bar{1}$ 11), (10 $\bar{1}$ 1)晶面的X射线形貌相分别如图6(a), (b), (c)(见图版III)所示。图6(a)中的F区位错在(10 $\bar{1}$ 1)及(0 $\bar{1}$ 11)反射中发生消光,

其柏氏矢量方向应为 $\mathbf{b} = (a + c)[\bar{1}\bar{1}23]$. 对于图 6(c) 中的 G 区位错, 它在 $(01\bar{1}0)$ 及 $(01\bar{1}1)$ 反射中发生消光, 其柏氏矢量方向 $\mathbf{b} = a[2\bar{1}\bar{1}0]$.

3. 晶体缺陷与生长条件的关系

晶体中所观察到的主要晶体缺陷是生长层, 沉淀物和位错. 它们的成因与生长条件密切相关.

实验所用晶体是采用重复升温水热法生长, 这种重复升温容易引起较大的温度波动. 因此容易在晶体生长界面附近, 使溶液产生过饱和, 出现生长层及沉淀物. X 射线形貌观察证实了上述分析. 晶体中存在大量生长层及沉淀物, 它们的分布大都平行于生长界面 (见图 3 至图 5).

实验所用晶体的另一生长特点是, 高温出炉, 且快速冷却. 由于 AlPO_4 晶体在 H_3PO_4 溶液中, 其溶解度有负的温度系数, 如果晶体在出炉时冷却速度过慢, 晶体会回溶. 为了使晶体少回溶, 晶体出炉时, 常以 $40-50^\circ\text{C}/\text{h}$ 速度快速冷却. 这种快速冷却将会产生较大的热应力, 因而在晶体表面附近或在其它晶格畸变区中, 将发生大量的位错增生. 在 X 射线形貌相中, 观察到的位错分布, 确实具有上述特点 (见图 2 和图 3). 为了提高晶体的完整性, 控制生长过程中的温度波动, 以及控制出炉时的冷却速度是重要的.

四、结 论

在重复升温水热法生长的 AlPO_4 晶体中, 观察到了生长层, 沉淀物, 及位错等晶体缺陷. 生长层和沉淀物的分布平行于晶体的生长界面. 位错密度在晶体表面附近最高、中部较低. 位错主要起源于热应力和生长层、沉淀物所造成的晶格畸变. 分析了四组位错, 其柏氏矢量方向分别为 $\mathbf{b} = (a + c)[11\bar{2}3]$, $\mathbf{b} = (a + c)[1\bar{2}13]$, $\mathbf{b} = (a + c)[\bar{1}\bar{1}23]$ 以及 $\mathbf{b} = a[2\bar{1}\bar{1}0]$. 控制生长过程中的温度波动和出炉时的冷却速度, 对提高晶体完整性是重要的.

感谢北京有色金属研究总院程洪育和王超群等同志提供了实验上的帮助.

参 考 文 献

- [1] J. M. Stanley, *Indust. Eng. Chem.*, **46**(1954), 1684.
- [2] Z. P. Chang, G. R. Garsch, *IEEE Trans. Sonics and Ultrasonics*, **SU-23** (1976), 127.
- [3] J. Detaint, M. Feldmann, J. Henaff, H. Poignant, Y. Toudic, *Proc. 33rd Symposium Frequency Control*, (1979), 70.
- [4] P. H. Carr, R. M. Oconnell, *Proc. 30th Symposium Frequency Control*, (1976), 129.
- [5] E. D. Kolb, R. A. Laudise, *J. Crystal Growth* **43**(1978), 313.
- [6] E. J. Ozimek, B. H. Tchai, *Proc. 33rd Symposium Frequency Control*, (1979), 80.
- [7] H. Poignant, L. Lemarchal, Y. Toudic, *Mat. Res. Bull.*, **14**(1979), 603.
- [8] E. D. Kolb, R. L. Barns, J. C. Grenier, R. A. Laudise, *J. Crystal Growth*, **50**(1980), 404.
- [9] E. D. Kolb, J. G. Grenier, R. A. Laudise, *J. Crystal Growth*, **51**(1981), 178.
- [10] 徐 斌、韩建儒、杨忠森, *山东大学学报(自然科学版)*, (1)(1982), 1.
- [11] 徐 斌、韩建儒、刘希玲、杨忠森, *压电晶体技术*, (1)(1984), 1.
- [12] A. R. Lang, *J. Appl. Phys.*, **30**(1959), 1748.

X-RAY DIFFRACTION TOPOGRAPHY STUDY OF DEFECTS IN AlPO_4 CRYSTALS

JIANG BAI-LIN

(*Beijing University of Iron And Steel Technology*)

XU BIN LIU XI-LIN HAN JIAN-RU

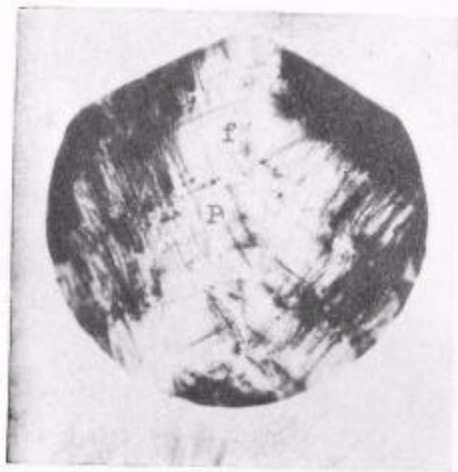
(*Shandong University*)

ABSTRACT

The microscopic defects in AlPO_4 crystals have been studied by means of X-Ray diffraction topography. It was found that the major defects in these crystals are growth layers, precipitates and dislocations. The density of dislocations is maximum near the crystal surface, and is less in the center of the crystal. The dislocation originates in thermal stress and the lattice distortion induced by the precipitates or growth layers. The Burgers vector of most of dislocations is of the type $b=(a+c) \langle 1123 \rangle$, and that of the others is $b=a[2\bar{1}10]$. The relationship between growth conditions and crystal defects are analysed. We think that for improving the perfection of crystals, it is important to control temperature fluctuation during crystal growth, and especially the cooling rate after the growth process.



图2 晶体 $(01\bar{1}0)$ 晶面的X射线形貌相 $\times 5$



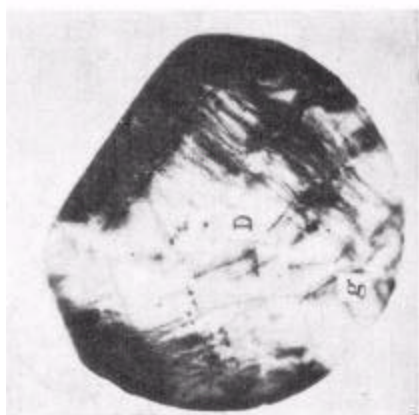
(a)

图2中A区的放大照片
 d 是位错; P 是沉淀物; f 是生长层 $\times 10$

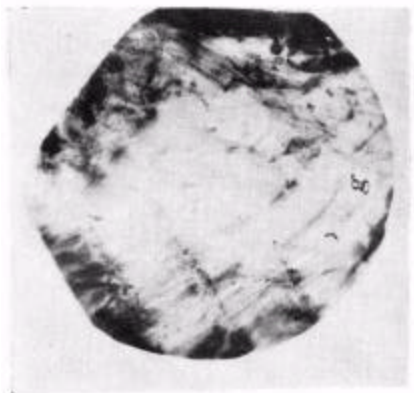


(b)

图2中B区的放大照片
 f 是生长层; D 是包裹物 $\times 10$



(a) 图 2 中 G 区的 $(01\bar{1}0)$ 晶面的 X 射线形貌相 $\times 10$

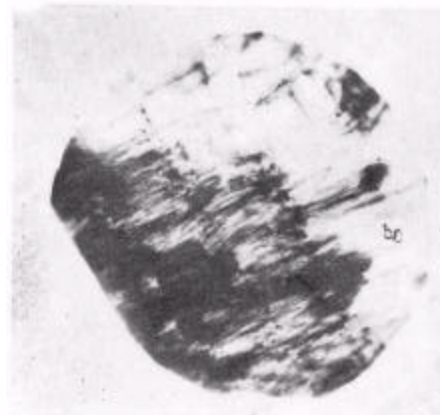


(b) 图 2 中 G 区的 $(01\bar{1}1)$ 晶面的 X 射线形貌相 (a) 中的 D 处位错消光 $\times 10$



(c) 图 2 中 G 区的 $(\bar{1}011)$ 晶面的 X 射线形貌相 (a) 中的 D 处位错消光 $\times 10$

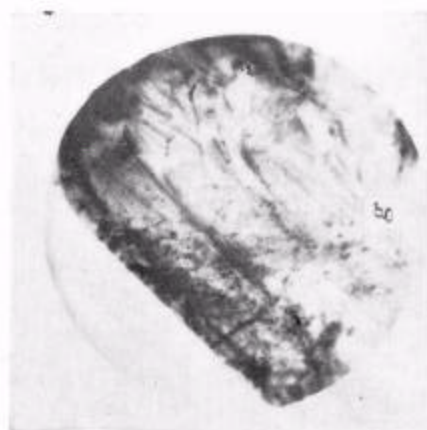
图 4



(a) 图 2 中 E 区的 $(01\bar{1}0)$ 晶面的 X 射线形貌相 $\times 10$

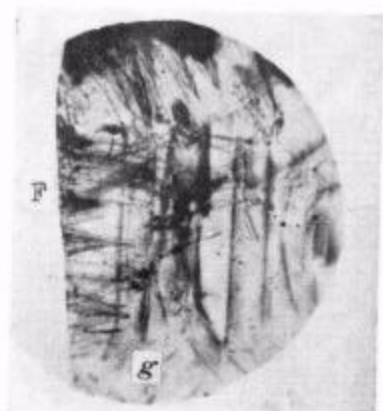


(b) 图 2 中 E 区的 $(01\bar{1}1)$ 晶面的 X 射线形貌相 (a) 中的 E 处位错消光 $\times 10$



(c) 图 2 中 E 区的 $(\bar{1}101)$ 晶面的 X 射线形貌相 (a) 中的 E 处位错消光 $\times 10$

图 5



(a) 图2中F区的 $(01\bar{1}0)$ 晶面的X射线形貌相 $\times 10$



(b) 图2中F区的 $(01\bar{1}1)$ 晶面的X射线形貌相 (a)中的F处一组位错消光 $\times 10$



(c) 图2中F区的 $(10\bar{1}1)$ 晶面的X射线形貌相 F处原有位错消光,另一组位错G出现 $\times 10$