

LiNbO₃ 晶体中包裹物和位错的 X 射线形貌研究*

葛传珍 蒋树声 闵乃本 冯 端

(南京大学固体物理研究所)

1986年5月19日收到

提 要

用X射线透射扫描形貌方法研究了LiNbO₃晶体中的包裹物和位错.在实验中发现了包裹物的相应于不同衍射矢量的X射线形貌与基于各向同性理论预言的形貌之间存在分歧,这被解释为弹性各向异性效应.同时还观察到 Burgers 矢量为最短点阵平移矢量 $\frac{1}{3}\langle 1120 \rangle$ 的纯刃型位错和次短点阵平移矢量 $\frac{1}{3}\langle 0111 \rangle$ 的纯螺型位错,以及由该螺型位错组成的纯扭转晶界.

一、引 言

晶体中的包裹物或沉淀相粒子对晶体的物理性质有着重要的影响. Tanner 在 Si 中观察到沉淀相粒子的X射线形貌^[1], Ashby 得到 Cu-Co 合金中沉淀粒子 Co 的电子显微镜衍衬象^[2], Tanner^[3] 和我们^[4]曾观察到石榴石晶体中包裹物的双折射形貌. 关于包裹物或沉淀相粒子的成像规律(衬度分布),只对包裹物的电子显微镜衍衬象^[5]和光学双折射形貌^[6]作过定量的处理,而X射线形貌只给出了半定量的解释^[1],然而这些理论处理和解释都没有考虑晶体(基质)的各向异性效应. 因而首先在实验上探明晶体的各向异性对包裹物或沉淀相粒子成像的影响是必要的.

关于 LiNbO₃ 晶体中的位错类型和亚晶界的位错结构, Levinstein 和 Capio 利用缀饰法显示了倾侧性晶界^[6]. 我们曾用缀饰法显示了一般性的倾侧晶界和扭转晶界,并利用 Frank 公式进行了定量的检验,同时确定了其位错结构^[7],但未发现纯扭转晶界.

本文报道我们用X射线形貌法研究 LiNbO₃ 晶体中缺陷的初步结果,即获得的晶体的弹性各向异性对包裹物的X射线形貌的影响,以及所观察到的由纯螺型位错所构成的纯扭转性亚晶界.

二、实 验 方 法

应用 Lang 方法拍摄形貌,相机是丹东仪器厂生产的 ZX-1 型 Lang 相机. X射线

* 中国科学院科学基金资助的课题.

底片是 Ilford-L4 核乳胶片。 LiNbO_3 晶体是用直拉法沿 z 轴生长的,取 y 切片,磨制成 $180\mu\text{m}$ 厚的晶片,经化学抛光(两份 HF 酸与一份 HNO_3 的混合液,于 100°C 抛光 10 min) 消除其表面损伤层。

三、实验结果与讨论

包裹物

相应于不同衍射矢量 g 的包裹物的 X 射线形貌的典型照片如图 1(a), (b), (c) 所示(见图版 I)。该样品为 y 切片,即样品表面的法矢量为 $[01\bar{1}0]$ 。图 1(a) 相应的衍射矢量 $g = [2\bar{1}\bar{1}0]$, 即衍射矢量平行于 z 轴,可以看到在包裹物的形貌中出现消光线,该消光线与衍射矢量正交,这和通常观测到的包裹物形貌中出现的消光规律相符^[1]。值得注意的是,当衍射矢量 $g = [0006]$ 时,所摄取的形貌在与衍射矢量的正交方向并不出现消光线,这和通常的包裹物的 X 射线成像理论的预言不符^[1],参阅图 1(b)。进一步选取衍射矢量 $g = [30\bar{3}0]$, 该衍射矢量与样品表面的面法线(即 y 轴)夹角为 60° , 所摄得的包裹物的形貌如图 1(c) 所示;可以看到,形貌中仍然存在消光迹象,与图 1(a) 比较,其衬度较弱。关于 LiNbO_3 包裹物的形貌的几何形状亦具有明显特征,其形貌中的等强度轮廓线近似地为一椭圆,椭圆的长轴平行于 LiNbO_3 晶体的三次轴 $[0001]$, 对同一衍射矢量的不同包裹物的像在几何上几乎完全相似,但对应于不同衍射矢量的像,虽然都可近似地看为椭圆,但其几何形状仍有区别。对同一衍射矢量,不同的包裹物显示出近于相同的形貌,这暗示了包裹物本身具有相同的几何形状。对不同的衍射矢量,同一包裹物的形貌出现差异,这反映了晶体弹性各向异性对包裹物的位移场的影响。

在现有的包裹物的成像理论中,都是将包裹物或沉淀相粒子看为在无限大的各向同性介质中的一个各向同性的错配球体 (misfitting sphere), 其位移场是纯径向的^[8]; 通过错配球中心的任意平面,由于原子位移都保持在该平面内,故不引起该平面的畸变。因而对任意衍射矢量 g , 其相应的通过错配球心的 Bragg 平面在形貌中总是消光的,在这种情况下,消光线总是垂直于 g 矢量并通过错配球心。这正是 Tanner 在 Si 中所观察到的包裹物的 X 射线形貌的特征以及他对该特征的解释^[1]。如上所述,在 LiNbO_3 中所观察到的实验事实,不能以各向同性介质中的错配球的模型解释,必须考虑到晶体的各向异性。 LiNbO_3 属 $3m$ 点群,其 $[0001]$ 为三次轴, $(2\bar{1}\bar{1}0)$ 为反映面。考虑在 LiNbO_3 介质中的一错配球产生的位移场,由于弹性顺服系数(四阶张量)反映了晶体的对称性,因而错配球的位移场也必然反映了晶体的对称性。对 $g = [2\bar{1}\bar{1}0]$, 其 Bragg 平面 $(2\bar{1}\bar{1}0)$ 为反映面,考虑到位移场关于该平面的对称性,该平面内的原子位移必然在该平面内,因而消光线存在并垂直于 g 矢量,这和各向同性的情况相似,参阅图 1(a)。 LiNbO_3 晶体中除 $\{2\bar{1}\bar{1}0\}$ 面外,不存在别的反映面,进一步考察 LiNbO_3 的晶体结构,相对于 $\{0001\}$ 面的原子组态的不对称性最大,而 $\{10\bar{1}0\}$ 面的不对称性比较微弱,这也由 LiNbO_3 中只存在 180° 电畴而电极化矢量平行于 $\langle 0001 \rangle$ 这一事实反映出来^[9]。故在 LiNbO_3 中的错配球模型中,在 (0006) 面内的原子的位移场必然具有垂直于该面的较大的法向分量,因而对 $g = [0006]$, 将不出现与 g 矢量正交的消光线,参阅图 1(b), 这种设想也和所有形貌

的椭圆长轴平行于 $[0001]$ 这一事实相符,对 $g = [30\bar{3}0]$, 由于相对于 $(30\bar{3}0)$ 面的不对称性比较微弱,因而仍出现垂直于 g 矢量的消光线,但其衬度较弱,参阅图 1(c).

位错和亚晶界

典型的位错 X 射线形貌如图 2 (见图版 I) 所示,样品表面的面法线为 $[01\bar{1}0]$, 晶体的生长方向为 $[0001]$; 图 2(a), (b) 的衍射矢量分别为 $[2\bar{1}\bar{1}0]$, $[0006]$, 图 2(a) 显示了两类位错, 其中一类的走向大体上平行于晶体生长方向 $[0001]$, 另一类位错的走向与晶体生长方向斜交. 在图 2(b) 中可以看出平行于生长方向的位错线全部消光, 由位错消光的条件 $g \cdot b = 0$ 可知 (b 为位错的 Burgers 矢量), 该类位错的 Burgers 矢量必然与位错线正交并落在 (0001) 平面内, 故该类位错是纯刃型位错; 进一步在 (0001) 面内选取可能存在的 Burgers 矢量为衍射矢量, 以比较位错像的衬度变化, 发现当 $g = \langle 2\bar{1}\bar{1}0 \rangle$ 时位错的衬度最大, 如图 2(a) 所示, 故平行于生长方向的位错, 其 Burgers 矢量为最短点阵平移矢量的纯刃型位错, 即 $b = \frac{1}{3} \langle 2\bar{1}\bar{1}0 \rangle$ 的纯刃型位错. 在图 2(a) 中 A 处可以观察到位错反应的迹象, 选取衍射矢量 g 分别为 $[2\bar{1}\bar{1}0]$, $[\bar{1}2\bar{1}0]$ 和 $[\bar{1}\bar{1}20]$, 比较结点 A 处诸位错衬度的相对变化, 可以确定 A 点下面的两位错的 Burgers 矢量分别为 $b_1 = \frac{1}{3} [\bar{1}2\bar{1}0]$, $b_2 = \frac{1}{3} [\bar{1}\bar{1}20]$, 而 A 之上的 $b_3 = \frac{1}{3} [2\bar{1}\bar{1}0]$. 从位错反应的几何判据 $b_3 = b_1 + b_2$ 和能量判据 $b_3^2 < b_1^2 + b_2^2$ 看来^[10], LiNbO_3 晶体中存在 $b_1 + b_2 \rightarrow b_3$ 的位错反应是完全合理的. 图 2(b) 中 B 与 C 为生长层(稍后仔细讨论), 显示了生长过程中界面的形状, 可以看出, $b = \frac{1}{3} \langle 2\bar{1}\bar{1}0 \rangle$ 的刃型位错大体上与生长界面垂直, 在生长过程中总是终止于当时的生长界面 (这是 Burgers 矢量守恒规律的要求). 因而生长时界面连续推移, 位错随之延伸. 由于 $b_1 = \frac{1}{3} [\bar{1}2\bar{1}0]$ 和 $b_2 = \frac{1}{3} [\bar{1}\bar{1}20]$ 间的夹角为钝角 (120°), 两位错间存在引力, 故在生长过程中两者相互接近并产生上述位错反应以降低当时的生长层中位错的能量, 这是支配生长过程中位错延伸的 Klapper 定理所要求的^[11].

现在我们分析图 2 中的两组与生长方向斜交的位错, 并参阅图 3 (见图版 II). 值得注意的是图 2 中显示的位错像实际上是位错线在相应的像平面内的投影. 可以看出, 这两组与生长方向 $[0001]$ 斜交的位错线是直线, 我们先来确定这些直位错线的空间走向. 显然, 若能在实验上确定某空间直线在两不同的已知平面上的投影, 则该空间直线的走向将被唯一地确定. 于是我们测得了在 $g = [2\bar{1}\bar{1}0]$ 像平面内的两组位错投影与 $[0001]$ 的夹角分别为 $+24^\circ$ 和 -34° (绕像平面的法线逆时针旋转为正; 反之为负), 参阅图 2(a), 图 3(a). 同样在 $g = [30\bar{3}0]$ 像平面内分别为 $+28^\circ$ 和 -29° , 参阅图 3(c). 而 $g = [2\bar{1}\bar{1}0]$ 和 $g = [30\bar{3}0]$ 的像平面为已知平面, 通过极图分析可以唯一地确定该两组直位错线的空间走向, 结果表明, 它们分别沿着 $[10\bar{1}1]$ 和 $[\bar{1}101]$ 方向 (与标准极图上的相应方向偏差在 3° 范围之内). 下面我们估计这两组斜交位错的 Burgers 矢量. 从图 2(a) 和 (b) 可以看到, 对同一衍射矢量 g , 两组位错像具有相同的衬度; 而 $g = [0006]$ 的位错像衬度大于 $g = [2\bar{1}\bar{1}0]$ 的像衬度. 另一方面, $g = [0006]$ 时位错像不消失, 就排

除了其 Burgers 矢量为最短点阵平移矢量 $\frac{1}{3}\langle 11\bar{2}0 \rangle$ 的可能性。而 LiNbO_3 结构的次短点阵平移矢量为 $\frac{1}{3}\langle 10\bar{1}1 \rangle$, 若两组斜交位错的 Burgers 矢量分别为 $\frac{1}{3}[10\bar{1}1]$ 和 $\frac{1}{3}[\bar{1}101]$, 则在 $g = [2\bar{1}\bar{1}0]$ 或 $g = [0006]$ 形貌中, 两组位错像的衬度应相等, 且前者 ($g = [2\bar{1}\bar{1}0]$) 的衬度应小于后者 ($g = [0006]$), 这是和上述实验事实一致的, 参阅图 2(a), (b)。为了证实这种关于 Burgers 矢量的估计, 若摄取 $g = [\bar{5}501]$ 或 $g = [50\bar{5}1]$ 的形貌, 可从相应位错像的消光而得到确切的论证, 然而在 LiNbO_3 结构中 $g = \langle 5501 \rangle$ 不出现衍射(消光)。于是在 $[50\bar{5}1]$ 邻近选取 $g = [30\bar{3}0]$, 预计所得的形貌中 Burgers 矢量 $b_1 = \frac{1}{3}[10\bar{1}1]$ 的位错像的衬度将大于 $b_2 = \frac{1}{3}[\bar{1}101]$ 的衬度, 所得的实验结果证实了这一推论(见图 3(c)), 摄取图 3(c) 时, 由于底片相对于晶片的倾角较大, 故分辨率较低)。于是我们得出, 两组斜交的位错其 Burgers 矢量分别为 $\frac{1}{3}[10\bar{1}1]$ 和 $\frac{1}{3}[\bar{1}101]$ 的纯螺型位错。图 3 给出了位错网的形貌。这是由 Burgers 矢量 $\frac{1}{3}[10\bar{1}1]$ 和 $\frac{1}{3}[\bar{1}101]$ 两组螺型位错构成的纯扭转亚晶界, 亚晶界平面为 $(0\bar{1}11)$; 其旋转轴垂直于晶界平面为 $[0\bar{5}51]$, 晶界平面两侧晶体相对扭转角可以根据亚晶界平面内位错间距及其 Burgers 矢量求得^[10], 其结果为 $\theta = 3.05 \times 10^{-6} - 3.23 \times 10^{-6} \text{ rad}$ 。值得注意的是, 由于构成亚晶界的两组螺位错的 Burgers 矢量间的夹角为锐角 (55.9°), 因而它们之间不可能发生位错反应而形成通常观察到的六方网络, 而保持菱形网络的形式。这种纯扭转晶界是在 LiNbO_3 晶体中过去没有观察到的^[6,7]。

图 2(b) 和图 3(b) 中 B, C 为生长层, 在 $g = [2\bar{1}\bar{1}0]$ 的形貌中生长层 B 完全消光, 而生长层 C 是部分消光(参阅图 2(a) 和 3(a)), 这表明存在两种类型的生长层。进一步用光学显微镜观察, 相应于生长层 C 内出现铁电畴界, 而生长层 B 内不出现畴界。畴界导致的附加位移场, 大概是两类不同生长层 X 射线形貌中其消光规律出现差异的原因。我们过去的工作曾经指出, 只当生长层中溶质浓度梯度足够大时才能在生长层中产生畴界^[12], 这就有可能在通常 LiNbO_3 晶体生长过程中形成上述两种类型的生长层。

参 考 文 献

- [1] B. K. Tanner, X-ray Diffraction Topography. Pergamon, (1976), p. 84.
- [2] M. F. Ashby, in "Electron Microscopy of Thin Crystals", Edited by P. B. Hirsch *et al.*, Robert E. Krieger Publishing co. 2nd Edition, p. 329.
- [3] B. K. Tanner and D. J. Fathers, *Phil. Mag.*, 29(1974), 1081.
- [4] 徐秀英、葛传珍、冯端, *J. De Physique*, 4(1980), C6-186.
- [5] F. M. Ashby and L. M. Brown, *Phil. Mag.*, 8(1963), 1083.
- [6] H. J. Levinstein and C. D. Capiro, *J. Appl. Phys.*, 38(1967), 2761.
- [7] 葛传珍、王有涛、王建文、冯端, *物理学报*, 32(1983), 1361.
- [8] N. F. Mott and F. R. N. Nabarro, *Proc. Phys. Soc.*, 52(1940), 86.
- [9] A. Rauber, in "Current Topics in Materials Science" Edited by E. Kaldis and H. J. Scheel, North-Holland and Amsterdam and New York, (1977), p. 481.
- [10] 冯端、王业宁、丘第荣, *金属物理(上册)*, 科学出版社, (1964), 第五章、第六章.
- [11] 闵乃本, *晶体生长的物理基础*, 上海科学技术出版社, 第 459 页.
- [12] Nai-ben Ming (闵乃本), Jing-fen Hong (洪静芬), Duan Feng (冯端), *J. Mater. Sci.*, 17(1982), 1663.

A STUDY OF INCLUSIONS AND DISLOCATIONS IN LiNbO_3 CRYSTALS BY X-RAY TOPOGRAPHY

GE CHUAN-ZHENG JIANG SHU-SHENG MING NAI-BEN FENG DUAN

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

ABSTRACT

The inclusions and dislocations in LiNbO_3 crystals have been studied by means of X-ray topography. The influence of elastic anisotropy on the contrast of inclusions was observed. The Burgers vectors of dislocations in this crystals were found to be of the type of $1/3\langle\bar{1}\bar{1}20\rangle$, the smallest lattice vector, and $1/3\langle 0111\rangle$, the next smallest lattice vector. The pure twist sub-boundary which consists of two sets of pure screw dislocations with Burgers vectors $1/3\langle 10\bar{1}1\rangle$ was also observed.