

邻苯二甲酸氢钾 (KAP) 单晶中 包裹物的 X 射线衍射形貌衬度

赵庆兰 黄依森

中国科学院福建物质结构研究所

1988年10月13日收到

本文描述邻苯二甲酸氢钾 (KAP) 单晶中包裹物的 X 射线衍射形貌衬度及其本质的测定结果。提出应用“包裹物点缀”形貌技术测定单晶中大面积应变区本质的实验方法和结果, 为深入了解晶体结构内部薄弱环节提供另一可行的途径。

一、引 言

邻苯二甲酸氢钾 (KAP) 单晶属于有机化合物, 是一种良好的长波 X 射线分光晶体和高偏振度的晶体棱镜材料。晶体属于正交晶系^[1], 空间群为 $P2_1ab$, 单胞轴长 $a = 6.466 \text{ \AA}$, $b = 9.509 \text{ \AA}$, $c = 13.857 \text{ \AA}$ 。每个单胞含有四个分子, $C_8H_6COOH \cdot COOK$ 。在 a 轴正端的四个 $\{111\}$ 型斜方双锥面中常只有一对快生长面 (111) 和 $(\bar{1}\bar{1}\bar{1})$ 发生严重的缺陷生长。有关这对锥面上特征层状包裹列的结构成因虽已有报道^[2], 但涉及这类包裹物的 X 射线衍射形貌衬度的研究工作目前仍未见发表。为了进一步阐述 X 射线形貌术^[3] 在测定包裹物或沉积物周围的点阵畸变类型和本质方面的作用, 本文单从它们的衍射衬度分析报道了有关包裹物本质的研究结果。同时, 根据大应变区中包裹物黑白衬度的变化和衬度反转规律, 提出这类大应变区本质的“包裹物点缀技术”的测量方法和测定结果。这为了解应力区的点阵畸变类型和本质以及探讨微观结构中存在的薄弱环节等, 提供另一可行途径。

二、实 验 观 测

样品为 (001) 解理晶片, 粘装在金属框架后, 于无水乙醇和蒸馏水的混合液中进行化学抛光和减薄, 获得了端面几近平行和厚度为 $535 \mu\text{m}$ 的样品。拍摄形貌图时, 分别利用乳剂厚度为 50 和 $25 \mu\text{m}$ 的伊尔福 L₁ 核底板, 来记录细焦点管所反射的 $\text{MoK}\alpha_1$ 和 $\text{CuK}\alpha_1$ 辐射在 $\{111\}$ 型晶面上的衍射, 均属于非对称 Laue 几何排列。文中凡应用 $\text{MoK}\alpha_1$ 或 $\text{CuK}\alpha_1$ 波长所拍摄的 (hkl) 晶面形貌图都分别简写为 $M(hkl)$ 或 $C(hkl)$ 。

图 1 至图 4 (见图版 I) 分别示出 $M(111)$, $M(\bar{1}\bar{1}\bar{1})$, $C(111)$ 和 $M(1\bar{1}\bar{1})$ 形貌图。晶片的晶体学取向一并示于图 5 中。除 $M(\bar{1}\bar{1}\bar{1})$ 外, 其他的在水平方向上都具有最小的

象畸变(收缩)。本文所研究的中心问题是包裹物,而那些滑移位错、长入位错和 $\{111\}$ 型生长界面暂不讨论。

形貌实验的结果表明,包裹物具有下列衬度形态及变化规律:

1. 全部包裹物出现黑白衬度。在黑色衬度区中间均存在一条垂直于衍射矢量 g 的白色衬度带,在某些大包裹物白色衬度带的中心还留有清晰的黑色小圆点。

2. 根据它们的尺寸和黑白衬度形态,可分成以下两类:(1)大中尺寸(约 $100-200 \mu\text{m}$)的包裹物在正 g (衍射矢量)方向一侧出现黑色衬度;(2)小尺寸的(小于 $30 \mu\text{m}$) 在正 g 方向一侧表现白色衬度。

3. 在靠近晶片中部的上下两侧区域,存在着晶片装架烘烤时所产生的两对花瓣状热应力区。仔细检查位于这些区中包裹物的黑白衬度,又出现以下有趣的变化规律:(1)在 $M(111)$, $M(\bar{1}\bar{1}\bar{1})$ 和 $C(111)$ 形貌图中,通过上侧右瓣和下侧左瓣应变场的作用,原包裹物的黑白衬度提高了,而且仍在正 g 方向一侧表现黑色衬度。然而在同侧异瓣区中的,黑白衬度发生了反转,却出现白色衬度;(2)将 $M(111)$ (或 $M(\bar{1}\bar{1}\bar{1})$ 和 $C(111)$) 其 $M(1\bar{1}1)$ 加以对照,在它们的同侧同瓣应力区中全部包裹物的黑白衬度都出现反转;(3)另一有趣的现象是,原位于 $M(111)$ 中上侧右瓣和下侧左瓣而现在却移到 $M(1\bar{1}1)$ 中同侧异瓣的部分包裹物,在正 g 方向一侧仍然表现黑色衬度。

4. 进一步对照 $M(111)$ 和 $C(111)$,就包裹物黑白衬度的面积范围而言,前者的均倾向大于后者。

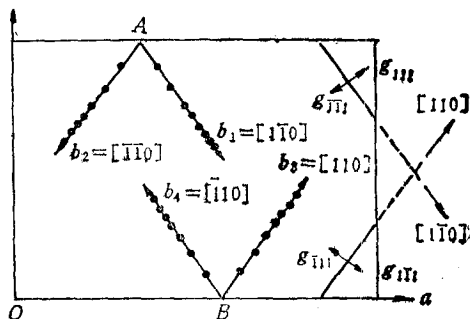


图5 花瓣状应力区中阵点沿 $\langle 110 \rangle$ 和 $\langle 1\bar{1}0 \rangle$ 晶体方向位移对该区中包裹物黑白衍射衬度影响示意图

三、衬度分析理论

根据包裹物周围点阵应变场的表现尺寸, Penning, Polder 和 Kato^[4,5] 的均匀畸变理论是适用的,均匀畸变的平均应变梯度 β 和阵点位移 u 存在如下关系:

$$\beta = \frac{\sin 2\theta}{p|\chi_h|} \left(\frac{\partial^2 u_x}{\partial z^2} - \tan \theta \frac{\partial^2 u_z}{\partial x^2} \right)$$

$$u_x = \frac{1}{d_{hkl}} (h \cdot u) \quad (1)$$

其中坐标 x 和 z 分别垂直和平行于间距为 d_{hkl} 的晶面 (hkl) , $|\chi_h| = \frac{c^2}{mc^2} \cdot \frac{\lambda^2 F_H}{\pi V}$, F_H 为结构因子, θ 为 Bragg 角度, V 为单胞体积, p 为偏振因子和 c^2/mc^2 为电子的经典半径 ($2.8179 \times 10^{-13} \text{ cm}$), $\partial^2 u_x / \partial x^2$ 和 $\partial^2 u_z / \partial z^2$ 为分别量度晶面间距变化梯度 $\beta_{\Delta d}$ 和晶面平均曲率 β_c 的物理量。

如果将方程(1)分开处理,就有

晶面平均曲率

$$\beta_p = \frac{\pi V m c^2}{p d F_H e^2} \cdot \frac{\cos \theta}{\lambda} \cdot \frac{\partial^2 u_x}{\partial z^2} \quad (2)$$

和

晶面间距梯度

$$\beta_{\Delta d} = -\frac{\pi V m c^2}{4 p d^3 F_H e^2} \cdot \frac{\lambda}{\cos \theta} \cdot \frac{\partial^2 u_x}{\partial x^2} \quad (3)$$

表 1 和表 2 分别给出晶面弯曲和位移以及 X 射线波长变化对包裹物黑白衬度的影响结果。

表 1 晶面弯曲和位移对包裹物衬度的影响

$\frac{\partial^2 u_x}{\partial z^2}$	β_p	衬度	$\frac{\partial^2 u_x}{\partial x^2}$	$\beta_{\Delta d}$	衬度	总 衬 度	
						$\frac{\partial^2 u_x}{\partial z^2} > \frac{\partial^2 u_x}{\partial x^2}$	$\frac{\partial^2 u_x}{\partial z^2} < \frac{\partial^2 u_x}{\partial x^2}$
正	正	黑色	正	负	白色	黑 色	白 色
正	正	黑色	负	正	黑色	黑色增强	黑色增强
负	负	白色	正	负	白色	白色增强	白色增强
负	负	白色	负	正	黑色	白 色	黑 色

表 2 波长变化对晶面弯曲和位移所产生的包裹物衬度的影响

$\frac{\partial^2 u_x}{\partial z^2}$	β_p	衬度	$\lambda \downarrow$	$\frac{\partial^2 u_x}{\partial x^2}$	$\beta_{\Delta d}$	衬度	$\lambda \downarrow$
正	正	黑色	黑色 $\uparrow$	正	负	白色	白色 $\downarrow$
负	负	白色	白色 $\uparrow$	负	正	黑色	黑色 $\downarrow$

四、包裹物的衬度和本质

在完整单晶内部,畸变区中阵点发生位移 R ,畸变区和完整区相应的波场位相将改变 $g \cdot R / \partial x_i$,其中 g 为衍射矢量即衍射平面的法向矢量。在 $g \cdot R \approx 0$ 处,基本上观测不到任何包裹物衍射衬度,因而那些几乎呈球形应力场分布的包裹物或沉积物在黑色衬度区中出现一条垂直于 g 方向和横贯它的白色(无)衬度带(参阅各图中所有白色衬度带走向和 g 方向之间的关系)。那些中、大尺寸的包裹物,衬度带的结构比较复杂呈弯勾状形态,可能与它们的真实形态、质点在各晶向的位移难度,它们离出射面的位置和观测方向等都有关系。同时在中、大包裹物衬度带的中心均出现黑色小圆点。它们应当是包裹形成初期杂质沉积现象的反映^[2]。

除了位于应力区中那些包裹物另作讨论外,其他中大尺寸的都在正 g 方向一侧出现黑色衬度。那些小尺寸的表现白色衬度。表明前者周围的点阵处于被挤压状态^[6],属于俘获杂质所引起的母液包裹;后者的点阵处在被拉伸状态,应当是微小气泡或空洞。

五、包裹物的应变场类型

在包裹物周围,点阵畸变不外乎有三个来源:点阵平面的弯曲,点阵平面的位移(或

平面间距变化)和两者兼而有之。根据方程(2)和(3), β_p 为与波长 λ 成反比, 而 $\beta_{\Delta d}$ 与波长成正比。假定包裹物的黑白衬度是由点阵平面弯曲所作出的贡献, $\partial^2 u_x / \partial z^2$ 为正和负时或畸变的符号改变, 不但沿 g 方向的两侧它们表现黑白衬度, 而且随着波长减小 (以 $\text{MoK}\alpha_1$ 代替 $\text{CuK}\alpha_1$ 辐射) 平均应变梯度 β_p 增大, 黑白衬度区的面积范围都应当增加。若以晶胞体积 $V = 861.769 \text{ \AA}^3$, $F_{(111)} = 67.74$, $d_{(111)} = 5.00 \text{ \AA}$ 和其他常用的物理量代入方程(2), 对 $\text{MoK}\alpha_1 (\lambda = 0.709 \text{ \AA})$ 和 $\text{CuK}\alpha_1 (1.541 \text{ \AA})$ 辐射进行计算, 获得

$$\beta_p(\text{MoK}\alpha_1) = (4.01 \times 10^5) \frac{\partial^2 u_x}{\partial z^2}$$

和

$$\beta_p(\text{CuK}\alpha_1) = (1.86 \times 10^5) \frac{\partial^2 u_x}{\partial z^2}.$$

显然, 点阵平面曲率的符号改变时, $\beta_p(\text{MoK}\alpha_1)$ 的变化量要比 $\beta_p(\text{CuK}\alpha_1)$ 的更为可观。如果将 $\text{C}(111)$ 与 $\text{M}(111)$ 和 $\text{M}(1\bar{1}1)$ 两两进行对照, 容易看出实验观测和理论分析的结果满意地符合。诚然包裹物的主要衬度来源是由点阵平面弯曲引起的, 它们在 $\text{M}(111)$ 和 $\text{M}(1\bar{1}1)$ 中具有范围更大和较鲜明的黑白衬度。

由于晶体的吸收作用, 包裹物衬度呈不对称。如果它们周围的点阵畸变小, 其衬度就简单地与 $\frac{1}{2} \beta t$ 因子成正比^[7], 其中 t 为晶片厚度。就偏离对称透射程度不大的情况下,

它们沿 g 矢量的投影方向的黑白衬度取决于该方向两侧点阵畸变的符合相反或 β_p 符号的改变。

根据表 1 和表 2, 如果它们的衬度是由点阵平面位移引起的, 包裹处两侧的黑白衬度应当出现反转, 而且两者衬度均随波长增加而提高。这里涉及到花瓣状应力场的作用问题, 留待下面讨论。

六、花瓣状应力场的点阵畸变类型及其对包裹物衬度的影响——“包裹物点缀技术”

图 5 示出样品晶片中部上下两侧 A 和 B 粘着点附近的两对花瓣状应力场中阵点位移方向对该区内包裹物衬度的影响。图中部带有黑圆点的四个箭头分别表示相应应力区中阵点的位移方向, 图右侧两个单箭头分别为拍摄有关形貌图的 $[110]$ 和 $[1\bar{1}0]$ 晶带轴取向, 而垂直于各自晶带轴的一对双箭头代表所对应的衍射矢量 g 的方向。显然, 根据本文的研究对象, 完整的形貌资料收集工作应当包括分别与 $[110]$ 和 $[1\bar{1}0]$ 共带的 $\text{M}\{111\}$ 和 $\text{C}\{111\}$ 共十六个形貌图资料。这显示出的 $\text{M}(111)$ 、 $\text{M}(1\bar{1}\bar{1})$, $\text{C}(111)$ 和 $\text{M}(1\bar{1}1)$ 是最基本和主要的。

根据上述有关 $\{111\}$ 型晶面的衍射几何, 衍射矢量 g 和阵点位移矢量 b 的夹角满足以下关系, $g_{(111)} \wedge b_1(b_1) = g_{(111)} \wedge b_2(b_2) = g_{(1\bar{1}\bar{1})} \wedge b_1(b_1) = g_{(1\bar{1}\bar{1})} \wedge b_2(b_2) = 90^\circ$, 而 $g_{(111)} \wedge b_2(b_2) = g_{(1\bar{1}\bar{1})} \wedge b_1(b_1) = g_{(111)} \wedge b_1(b_1) = g_{(1\bar{1}\bar{1})} \wedge b_2(b_2) = \pm 30.2^\circ$ 。假定 A 和 B 粘着处的热场导致阵点分别朝着 b_1 和 b_2 以及 b_2 和 b_1 两对晶体学方向位移, 在 $g_{(111)}$ 和

$g_{(111)}$ 以及 $g_{(1\bar{1}1)}$ 和 $g_{(11\bar{1})}$ 两组形貌图上将观测不出阵点分别向 b_1 和 b_1 以及 b_2 和 b_2 两组方向位移对包裹物衬度的额外贡献。然而, 阵点分别朝 b_1 和 b_1 以及 b_2 和 b_2 方向位移时, 它们对称度的贡献在 $g_{(111)}$ 和 $g_{(1\bar{1}1)}$ 以及 $g_{(11\bar{1})}$ 和 $g_{(111)}$ 形貌图上很强烈地被观测出来。

从表 1 证据看出, $\beta_{\Delta\Delta}$ 和 β_p 因子对包裹物黑白衬度的影响恰恰相反, $\partial^2 u_x / \partial x^2 > 0$ 时 $\beta_{\Delta\Delta} < 0$, 在正 g 方向一侧的衬度应当发生反转, 这与 $M(1\bar{1}1)$ 和 $M(111)$ 等同侧同瓣应力区内和各自形貌图上同侧异瓣区中包裹物衬度的实验观测结果是一致的。“包裹物点缀技术”的测定结果表明, 在晶片中部上下两侧两对大面积花瓣状应力区中, 上侧右瓣和下侧左瓣以及上侧左瓣和下侧右瓣两对应变场是阵点分别向 $\pm[1\bar{1}0]$ 和 $\pm[110]$ 方向位移导致点阵平面间距变化的结果, 它是结构薄弱环节(如结构隧道和自由空间存在)的反映^[8]。

另一重要而有趣的现象是 $M(111)$ (或 $C(111)$) 上侧右瓣和下侧左瓣区的部分包裹物, 当它们转移到 $M(1\bar{1}1)$ 同侧异瓣区时, 其衬度出现两次反转, 仍在正 g 方向一侧表现黑色衬度。显然, 该应力区内点阵位移场所产生的点阵平面间距的变化梯度(或 $\beta_{\Delta\Delta}$) 如此之大, 远超出包裹物周围晶面弯曲效应本身对衍射衬度的贡献。

总之, 在外加力场(热场等)作用下, 样品总是容易产生大面积的应变区(包括损伤), 而这类区域的点阵畸变类型是很难利用 X 射线形貌术中衍射消光效应来进行真实测定。然而, 在包裹处或附近区域施加任何外部力场来制备这类应变区, 简称“包裹物点缀技术”, 不但为真实测定这类大应变区中应变场的类型和本质, 而且为了解结构中所存在的薄弱环节如结构基元在各晶体学方向上位移的易难程度和原因等, 提供一方个便而可行的途径。同时, 研究结果表明, 大中尺寸的包裹物是生长初期俘杂引起的母液包裹, 小尺寸的属于气泡或空洞; 包裹处周围的点阵畸变类型和衍射衬度来源是点阵平面的弯曲效应; 大面积的应变区是由点阵分别沿 $\langle 110 \rangle$ 型晶体学方向位移引起的, 而且应变场中 $\beta_{\Delta\Delta}$ 之大远超出包裹周围本身的 β_p 效应。

[1] Y. Okaya, *Acta Cryst.*, 19(1965), 879.

[2] 赵庆兰、陈金长、黄依森, 物理学报, 32(1983), 294.

[3] B. K. Tanner, X 射线衍射形貌术, 科学出版社, (1985), 85 页.

[4] P. Penning and D. Polder, *Philips Res. Rep.*, 16(1961), 419.

[5] N. Katō, *J. Phys. Soc. Jap.*, 18(1963), 1785; 19(1964), 971.

[6] E. S. Meieran and I. A. Blech, *J. Appl. Phys.*, 36(1965), 3162.

[7] M. Hart, in *Characterization of Crystal Growth Defects by X-ray Methods*, eds. B. K. Tanner and D. K. Bowen, Plenum Press, New York and London, (1979), p. 216.

[8] 赵庆兰、黄依森, 人工晶体, 17(1988), 175.

X-RAY TOPOGRAPHIC CONTRAST OF INCLUSIONS IN CRYSTAL OF POTASSIUM ACID PHTHALATE

ZHAO QING-LAN HUANG YI-SEN

Fujian Institute of Research On The Structure of Matter, Academia Sinica, Fuzhou

(Received 13 October 1988)

ABSTRACT

X-ray topographic contrast of inclusions in the crystal of potassium acid phthalate (KAP) has been studied experimentally and theoretically. The nature of inclusion formation was determined in view of their black and white contrast. An "Inclusion Decoration Method" for use in determining the nature of the strained regions in the crystal with very large areas has been proposed. The results together with such an analysis technique are presented in this paper. It has provided a practical way to identify the structural weakness in single crystals.