

邻苯二甲酸氢铷 (RAP) 晶体中的缺陷研究

黄 依 森 赵 庆 兰

(中国科学院福建物质结构研究所)

1988年6月22日收到

本文从邻苯二甲酸氢铷晶体中位错等缺陷的分布、形态,结合该晶体的微观结构特性,讨论了缺陷与结构之间的关系,并简要地探讨了缺陷的成因。

一、引 言

邻苯二甲酸氢铷 (RAP) 晶体是继邻苯二甲酸氢钾 (KAP) 之后,我所成功地用水溶液降温法培养的又一种新型 X 射线分光晶体。它属于正交晶系,空间群为 $P2_1ab$, 晶胞参数 $a = 6.561 \text{ \AA}$, $b = 10.064 \text{ \AA}$, $c = 13.068 \text{ \AA}$, $z = 4^{[1]}$ 。大块透明单晶被发育程度不同的 14 个自然面围绕着,其中 2 个基面,4 个棱柱面和 8 个斜方锥面。由于 RAP 晶体峰背比高,分辨率好,二级衍射干扰小,适用于氢元素,超氢元素及状态分析。因此,研究 RAP 晶体的缺陷就更显得重要。

在本文中,我们通过晶体中位错等缺陷的分布、形态及其密度,探讨了位错的成因及其与晶体中微观结构之间的关系,并根据位错蚀坑的形态和分布,进一步佐证了生长条件波动对层状包裹形成的影响。

二、实 验

用文献[2]中介绍的方法,观测了 RAP 晶体(001)晶面上的位错蚀坑的分布、形态和密度。我们发现

1. 在(001)晶面上位错的分布和密度

位错在(001)晶面上的分布很不均匀。计数表明,完整透明区的位错密度小于 $100/\text{cm}^2$, 有的区域没有看到位错蚀坑,籽晶区正上方的透明区的位错密度为 $200\text{--}700/\text{cm}^2$; 籽晶成锥处上方高达 $1000/\text{cm}^2$ 以上(图 1 (见图版 I)); 而包裹区上的位错蚀坑则是密密麻麻,难以准确计数[图 2 (见图版 I)]。

我们把(001)晶面根据其对应的自然晶面按图 3(a)(见图版 I)分成七个区域,发现各个区域中的位错蚀坑密度也不均匀(图 3(b)(见图版 I)),图 3(b)中示出了区域 I 和 II 中位错蚀坑密度的悬殊差异,但具有一定的规律性,除区域 VII 以外,通常是区域 I 中的位错密度较高,而区域 II 和 V 中的较低。

2. 在(001)晶面上位错蚀坑的形态

(001)晶面上的菱形位错蚀坑均朝 α 轴方向畸变, 取向很有规律。长的对角线 BD [图 4 (见图版 II)] 都平行于晶体的 b 轴, 且被短的对角线 AC 垂直平分; 而短的对角线皆平行于 α 轴, 且长度 $AO \approx OC$, 大约为 3:2, 短的总是朝着 α 轴的正方向, 这正是晶体容易产生母液包裹的那一端。蚀坑靠近 α 轴正方向的那两条边 AB 和 AD 分别平行于 $[110]$ 和 $[\bar{1}10]$ 晶棱 (或 (111) 和 $(\bar{1}11)$ 晶面), 且夹角也正好等于 $[110]$ 和 $[\bar{1}10]$ 晶棱, 其夹角为 112° , 而靠近 α 轴负方向的那两条边 BC 和 CD 则略偏离 $[\bar{1}10]$ 和 $[110]$ 晶棱, 它们的夹角也略有差异。这些结果与我们在 KAP 晶体中看到的蚀坑和晶体中微观结构之间具有密切的联系是一致的^[3]。

三、晶体中微观结构与晶体习性、晶体缺陷之间关系的探讨

1. 晶体微观结构对晶体生长习性的影响

在文献[4]中详细介绍了 RAP 晶体的异质同构体 KAP 的微观结构特征。对于 RAP 晶体而言, 我们同样认为, 羧基 II 在晶体生长过程中起着主要作用, 它在晶体 α 轴正方向的“择优取向”, 导致了 α 轴正方向那端的生长速度大大快于负方向那端。实验结果表明, α 轴正方向的生长速度约为负方向的 2.0—2.7 倍。然而 KAP 晶体, 据 George 等人^[5]的报道, α 轴正方向的生长速度约为负方向的 1.7—2.0 倍; 而据 Van Enckevort 等人^[6]报道, 约为 10 倍。晶体的八个 $\{111\}$ 面是以离子层堆砌形式进行生长, 由于 (111) 和 $(\bar{1}\bar{1}\bar{1})$ 晶面位于 α 轴正方向, 又具有较高的离子密度, 所以是八个 $\{111\}$ 面中生长速度最快的一对晶面, 对生长条件的变化最敏感, 因此最容易产生晶体缺陷。图 3 中 I 区域的位错较其它区域高, (111) 和 $(\bar{1}\bar{1}\bar{1})$ 晶面较容易产生母液包裹^[4], 有力地证实了这一看法。图 5 (见图版 II) 的位错蚀坑的形态, 清晰地显示出晶体在 $\langle 111 \rangle$ 方向的层状生长, 由于 $\{111\}$ 面生长最快, 面间距也比 (011) 和 (001) 晶面小, 所以, 在正常的 pH 值下, 晶体在 α 轴方向生长速度最快, 而在 b 轴和 c 轴方向的增大和增厚主要靠 $\{111\}$ 面一层层向前推进来实现的。所以, 晶体在 a, b, c 方向的生长速度是 $a > b > c$ (见图 6)。

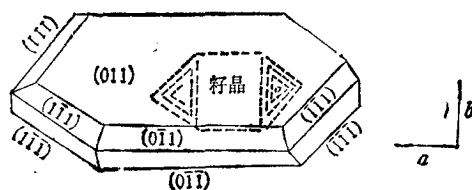


图 6 RAP 晶体外形和晶面指数 α 轴正方向生长速度大于负方向

2. 位错与微观结构的关系及其成因

图 7 是邻苯二甲酸分子在 (001) 面上的排列示意图, 这些分子与 $[110]$ 和 $[\bar{1}10]$ 晶棱的连线构成的菱形图样和沿 (001) 自然晶面的投视图具有相同的取向和角度。根据

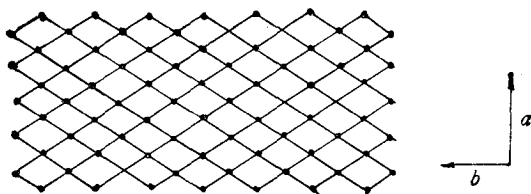


图7 邻苯二甲酸分子在(001)晶面上的分布

Wooster 的观点, 位错蚀坑的形态与所在晶面上的原子排列有关。按理说, (001)晶面上的位错蚀坑的取向和形态应该和图7中的图样一致, 但是, 由于 a 轴方向的两向异性生长, 所以, 蚀坑只在取向上和图7保持一致, 而在形状上就略有差异, 出现了 a 轴方向不对称的现象。腐蚀是生长的逆过程, 所以, 朝向 a 轴正方向的那端 AO 腐蚀较慢, 造成蚀坑的不对称。

位错的产生和生长过程有很大关系。前面提及的籽晶区上方的位错, 主要来自籽晶位错的遗传和界面位错的延伸, 所以其密度大于透明区而低于成锥区; 成锥区上方的位错密度之所以较大, 是在于成锥时生长速度较大, 位错在杂质或母液包裹处成核和其应力 (如堆砌失配或不均匀) 诱发位错所致; 包裹区的位错主要由母液包裹诱发和点阵畸变引起, 所以密度最大; 而透明生长区是在生长条件大体稳定后正常生长的, 质点堆砌较均匀, 位错较难成核, 所以位错密度最低, 并且有部分无位错区存在。

3. 母液包裹与微观结构的关系及其成因

文献[4]认为(111)和(1 $\bar{1}\bar{1}$)晶面较容易出现特征层状母液包裹是由于晶体中存在 A , B 和 C 三种微观结构隧道, 使(111)和(1 $\bar{1}\bar{1}$)晶面较易在与这三种结构隧道交截的区域俘获杂质。在生长条件正常时, 杂质进入隧道施给周围点阵的应力可以通过位错来释放, 晶体仍然透明生长。但生长条件波动时, 由于界面稳定性受破坏, 杂质渗入量增大, 位错密度明显增大, 当诱发位错不足以克服点阵应变时, 就会出现母液包裹生长。从图5的位错蚀坑可以看出, 蚀坑一致记录了晶体生长过程中出现过的几次生长条件波动。图8 (见图版 II) 也示出了包裹出现前、后位错密度的明显增加, 这些都进一步证实了以上的假设。

四、结论与看法

1. (001)晶面上位错的产生和生长过程与籽晶质量密切相关, 而位错蚀坑的形态和分布又受晶体微观结构的影响。

2. (111)和(1 $\bar{1}\bar{1}$)一对晶面上层状分布且具有特定取向的母液包裹的产生, 既受外界因素的影响, 又受内部因素的制约, 实验事实进一步证实了文献[4]的假设。

3. 位错和母液包裹既是 KAP 晶体^[3], 也是 RAP 晶体中的主要缺陷, 这两者的产生都和溶液中的杂质及生长过程中的温度波动有关。

感谢本所晶体生长车间提供样品。

- [1] R. A. Smith, *Acta Cryst.*, **B32** (1975), 2347.
- [2] 黄依森、赵庆兰, 全国第四届固体缺陷学术讨论会论文集 1987 年 10 月, 44 页.
- [3] 黄依森、赵庆兰、陈金长, 人工晶体, 待发表.
- [4] 赵庆兰、陈金长、黄依森, 物理学报, **32**(1983), 294.
- [5] J. George and S. K. Premachandran, *J. Phys. D*, **14** (1981), 1277.
- [6] W. J. P. Van Enckevort *et al.*, *J. Cryst. Growth*, **60** (1982), 275.

DEFECTS IN RUBIDIUM ACID PHTHALATE (RAP) CRYSTALS

HUANG YI-SEN ZHAO QING-LAN

(Fujian Institute of the Structure of Matter, Academia Sinica, Fuzhou)

ABSTRACT

Based on the distribution and the morphology of the dislocations and other defects as well as the structural feature, the relationship between the defects and the structure of the rubidium acid phthalate crystal is discussed. In addition, a brief account of the defect formation is also given.

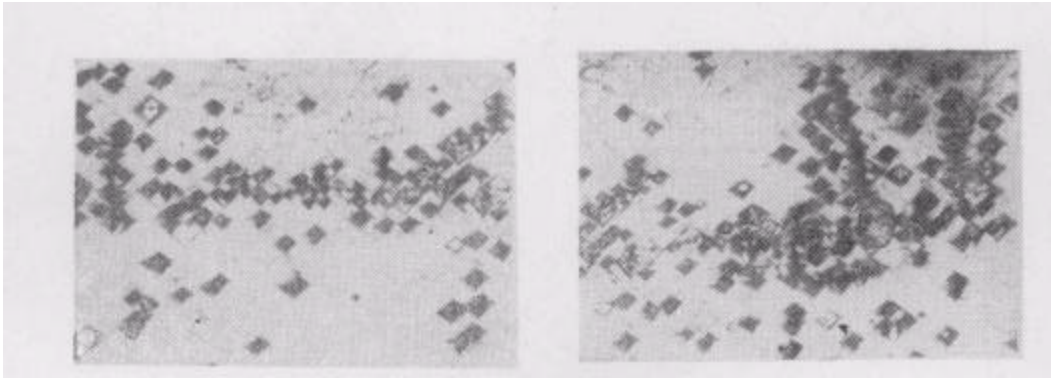


图 1 籽晶成锥处上方的位错蚀坑 左图为反射；右图为透射。

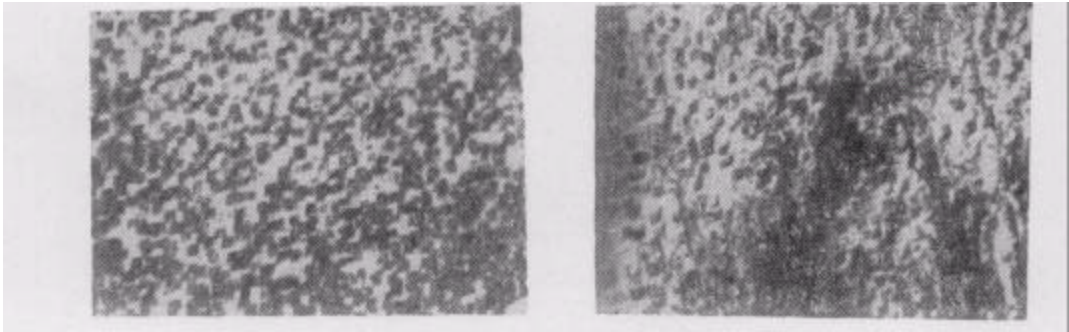
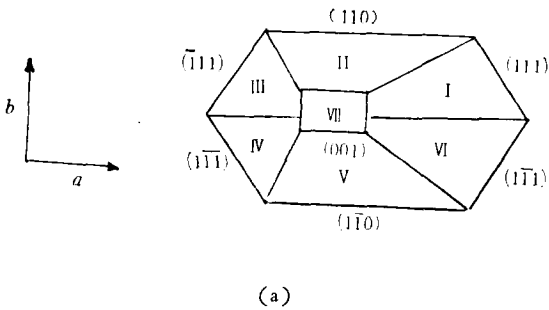
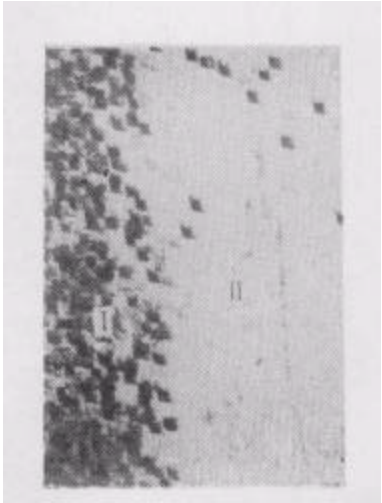


图 2 包裹区的位错密度
左图,反射;右图,透射。

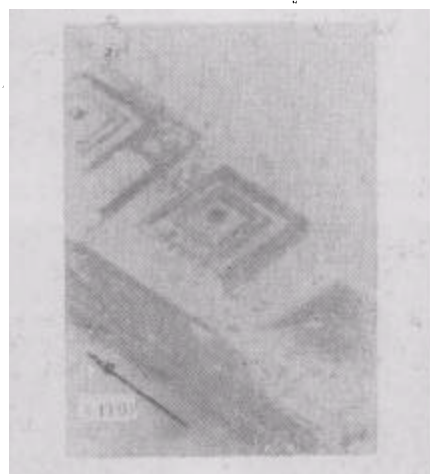
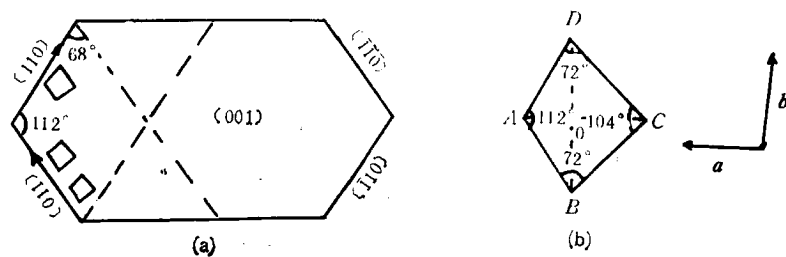


(a)



(b)

(a) 区域 I 对应于(111)晶面,其余类推, VII 是籽晶区正上方的区域; (b) 区域 I 和 II 中蚀坑密度悬殊差异
图 3



(c)

(a) 蚀坑在(001)晶面上的取向示意图；

(b) 蚀坑的边缘及夹角示意图，

$AB = AD$, $BC = CD$, $BO = OD$, $AO:OC = 2:3$;

(c) (001)晶面上实际蚀坑与[110]晶棱的取向关系

图 4



图 5 腐蚀 2h 的蚀坑图样 蚀坑上较白和较黑溶解层是生长过程中温度变化的具体反映

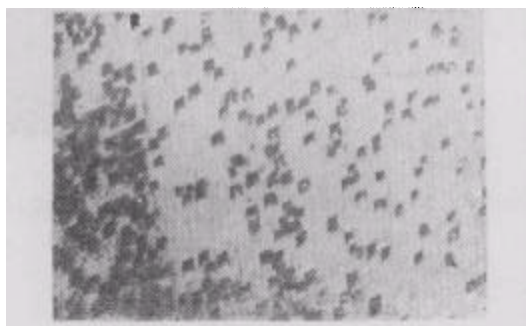


图 8 “白纹”出现前、后位错密度的变化