

低温偏硼酸钡 (BBO) 单晶包裹物的 X 射线形貌衬度

赵庆兰 黄依森

中国科学院福建物质结构研究所, 福州, 350002

1989年10月31日收到

本文叙述低温相偏硼酸钡 β -BaB₂O₆ (BBO) 单晶包裹物的两套等三角锥形 X 射线形貌衬度, 并且讨论了其衬度的主要来源.

PACC: 6170Q; 4265K; 0785; 6470

一、引言

低温相偏硼酸钡, Ba₃(B₃O₆)₂, 是我国首先发现的一类新型无机非线性晶体材料^[1]. 其晶体结构属于三方晶系^[2], 空间群为 C_{3i}^2-R3 , 取六方坐标系, 晶胞参数 $a = b = 13.532 \text{ \AA}$ 和 $c = 12.717 \text{ \AA}$, 每个单胞含有 6 个分子.

熔盐籽晶法培育的大块单晶中, 一般沿着(0001)晶面的径向方向, 出现等速和较快生长, 沿着[0001]晶体学方向, 生长速度却慢得多, 而且在生长的后期阶段较常出现各种尺寸不同的助熔剂和气体包裹物^[3]. 同时, 在大块晶体的透明区还存在着位错环、钉扎较严重的以及包裹处诱发的位错、丝状物和晶界. 根据(0001)晶片上下两表面的蚀坑形态, 晶体极性表现在平行于 c 轴方向. 预计还应当观测到平行于该轴的畴界. 从现有揭示的许多晶体不完整性, 特别是那些分散分布的亚宏观包裹物, 不但直接影响了大块单晶用于各类倍频器件的利用率, 而且不能不通过它们的光散射作用进一步影响其倍频性能. 本文的兴趣集中在那些急待克服的包裹物上, 从包裹核心外围应变场的 X 射线形貌衬度入手, 探讨其衬度来源和包裹成因, 这在学术和实践方面都具有现实意义.

二、实验观测

实验用样品晶片的粗坯为含有包裹物的(0001)晶片, 经过细金刚砂水磨到厚度大约为 $500 \mu\text{m}$ 后, 利用 CS-1 型抛光剂进行化学抛光和控制减薄, 以大体满足实验条件 $\mu_l t_0 \approx 1$, 其中 μ_l 为晶体的线性吸收系数, t_0 为晶片厚度. Ba₃(B₃O₆)₂ 分子中 Ba 原子百分比含量之高(61.6%)和 X 射线吸收系数之大, 都给制备薄的样品带来困难. 就具有较大穿透能力的 $\text{AgK}\alpha_1$ 辐射而言, 其线性吸收系数仍然达 $\mu_l \approx 59.1 \text{ cm}^{-1}$, 所以实验用的样品最佳厚度 $t_0 \leq 170 \mu\text{m}$. 考虑多数包裹物的线度远小于这个尺寸, 满足了包裹外围

总体衬度的观测要求。

X 射线投影形貌资料系利用日本理学株式会社 A-3 型 Lang 相机拍摄的, 入射光束的水平发散度为 0.33368rad , 远小于该单晶所有低指数衍射晶面的 K_{α_1} 和 K_{α_2} 的角间距, 所以能够很好分辨出它们的 α_1 和 α_2 两个衍射峰。各个形貌图系利用国产 P-5F 感光胶片来记录细焦点管所发射的 AgK_{α_1} 辐射在 $(30\bar{3}0)$, $(0\bar{3}30)$ 和 $(30\bar{3}0)$ 等晶面的对称衍射, 因而它们的形貌象或衬度沿 c 轴方向具有最小的畸变。图 1 和图 2 (见图版 I) 分别示出相同切型的两个不同样品的 $(30\bar{3}0)$ 晶面投影形貌图。显然, 除了那些钉扎较严重的密积位错、包裹处诱发的位错以及位错环等不属于本文讨论的范围, 全部包裹核心的外围都展现出令人感兴趣的呈三次对称性的应力场花样。根据 X 射线形貌“立体对”技术的进一步观测证实, 它们成“等三角锥形”分布。以数目和取向上分类可明显地分为两组, 绝大多数包裹物的应力三角锥的锥顶朝着 $[000\bar{1}]$ 晶体学方向; 只有少数的其锥顶沿着 $[0001]$ 轴向, 且其锥棱各沿 c 轴旋转 60° 角度。从等三角锥应力花样在 (0001) 晶面的投影取向来看, 前者分别沿着 $[01\bar{1}0]$, $[1\bar{1}00]$ 和 $[\bar{1}010]$ 晶向, 后者分别平行于 $[10\bar{1}0]$, $[0\bar{1}10]$ 和 $[\bar{1}100]$, 即前者的相反方向。此外, 在包裹核心处常可观察到白色(无衬度)小区域。

三、结果讨论

熔剂法生长的 BBO 单晶包裹物大体上分为两类^[3], 有助熔剂和气体包裹(或气泡)。从它们的尺寸范围来看, 有小于 10 , $10-30$ 和 $30-50\mu\text{m}$ 以上的。依据形貌图上它们的衬度形态, 其尺寸分布大体是均匀的, 多数小于 $30\mu\text{m}$ 。在透射光下观测, 气体包裹完全呈严格的球体; 而助熔剂包裹, 其形态不一, 大体上呈球形, 边界出现不规则的扭曲, 观测不出有明显的角和棱, 并有助熔剂沉积或粘附在边界周围的迹象。

1. 包裹物成因

助熔剂和水溶液两个生长体系基本上大同小异, 晶体中多数包裹物是母液包裹^[4,5], 它们一方面通过杂质吸附或沉积使点阵错配范围进一步扩大而包入, 另一方面还可利用生长台阶的悬挂机理 (Step Overhangs) 而包入母液, 甚至两者兼而有之。从 BBO 的生长实践表明, 多数包裹现象是在生长后期发生的, 应当与晶体排杂过程后期杂质富集有密切关系, 所以通过杂质俘获而形成包裹应当是主要的, 当然还不能完全排除通过台阶悬挂机理而包入助熔剂的可能性。

熔剂法和水溶液法的明显差别之一表现在培养液的粘滞性方面, 而且前者明显地大于后者。无论化学反应或机械搅拌过程所带入的微小气泡, 在越稠的熔(溶)液中残存或停留的时间就越长, 越难于溢出液面, 进而粘附在生长界面上再转移到生长台阶悬挂处而被包入。可以推测气体包裹的形成和母液的粘滞性大小之间有着密切关系。

2. 包裹物的衬度来源

基于上述实验观测结果, 完全证实了 BBO 单晶包裹物的 X 射线投影形貌衬度均呈典型的三角锥状。再从其取向和数目而言, 又明显地分成两类: 多数锥顶朝向 c 轴负方

向和少数的朝着正方向并伴随沿该轴旋转 60° 。有关衬度来源必然涉及结构中原子的弹性畸变进而位移,而这种位移或者牵涉到局部相变问题,或属于点阵的单纯平移。

包裹和局部微小相变区 BBO 单晶存在着高温相^[6]和低温相^[2]两种结构,空间群分别为 $R\bar{3}c$ 和 $R3$ (相当接近于 $R3c$)。前者具有对称心而无任何倍频效应。Ba 原子的分布呈中心对称,其中一套 Ba 原子位于空间群中具有 D_3 对称性的特殊等效点上,配位数为 6,而另一套 Ba 原子恰位于具有 C_3 对称性的特殊等效点上,配位数为 9。然而,具有很强非线性光学效应的后者晶体结构,两套 Ba 原子都位于一般位置上,配位数均为 7。图 3 和图 4 分别示出前后两种结构中两套 Ba 原子近邻和次近邻的 O 原子配位情况。如果两两比较两种不同结构中两套 Ba 原子周围 O 的原子排布,不难发现在低温相中两套 Ba 原子并没有多大差异,配位情况基本上相同,而高温相结构中(见图 3) Ba_1 和 Ba_2 的配位情况大不一样, Ba_1 周围 O 原子的更松散排列结果,应表现出更高的弹性畸变进而位移的能力。

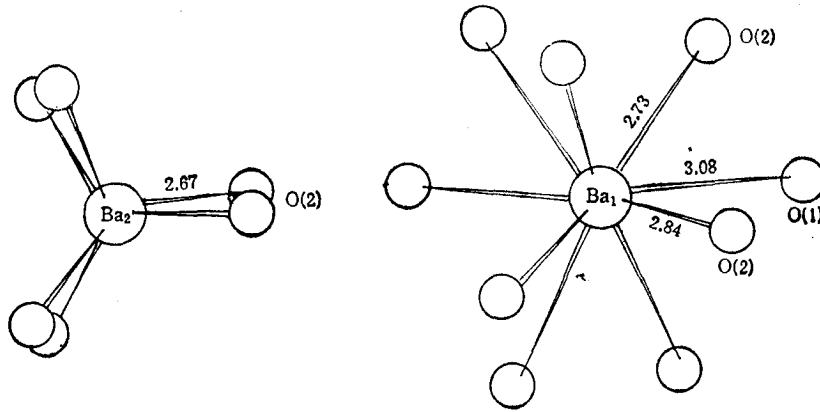


图 3 高温相 BBO 中两套 Ba 原子外围的 O 原子配位情况 原子位移能力: Ba_1 大于 Ba_2

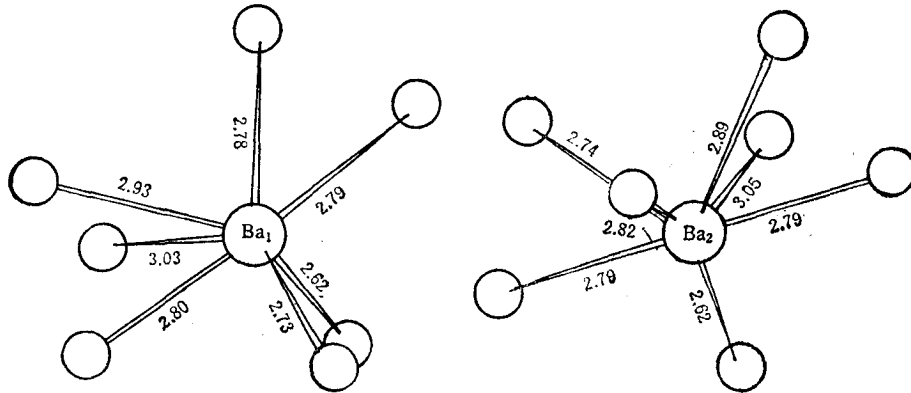


图 4 低温相 BBO 中两套 Ba 原子外围的 O 原子配位情况 原子位移能力: Ba_1 约等于 Ba_2

BBO 单晶不单存在着可逆的相转变^[7],同时,根据晶体中含有痕量 Sr 和 Ca 的化学分析证据,以及 BaB_2O_4 - SrB_2O_4 相图的研究资料^[8],已有可能存在 Sr 或 Ca 替代 Ba 的局部

微小高温相区。联合考虑这类高温相区存在的可能性和高温相与低温相间相变的根本点在于 Ba 原子分布的改变,所以在 Sr 或 Ca 替代的核心部位即局部微小的相变区仍有可能形成包裹物。诚然,无论从高温相到低温相或相反方向过渡,均涉及到核心区中一套硼氧环沿 c 轴的适当转动和另一套 Ba 原子的位移(见文献[2]中图 4 和图 5)。假定包裹发生在原高温相区,显然,其中一套 Ba 离子的位移比较容易和伴随另一套硼氧环阴离子基团的转动,就与包裹衬度的总体观测结果基本上符合。有关 Ba 原子的位移方向下面讨论。

包裹衬度和 Ba 原子位移 Ba 的位移不外乎有 3 种情形: 朝着另一套 Ba 离子方向、硼氧环和其他空位 3 个方向位移,其中往极性负性区所关联的空位方向位移具有最大的可能性。从低温相和高温相中两套 Ba 原子近邻的硼氧环排布看出,只要原子位移涉及相变,低温相中一套 Ba 原子务必位移 $\left(\frac{1}{3} a; nc\right)$ 或 $\left(\frac{1}{3} b; nc\right)$ (n 为小于 1 的分数如 $n = 1/3$), 伴随另一套硼氧环沿 c 轴的适当转动,就有可能实现从低温相到高温相过渡,反之亦然。如果相变过程是通过形成包裹物来实现的,多数的原子位移应当发生在图 3 中那套 Ba_1 原子上,且朝着正 c 轴一侧的负性空位区,只有少数发生在 Ba_2 上,向负 c 轴一侧的硼氧环阴离子基团(详见文献[6]中图 3(a) 和(b)),那么在数目和取向上与包裹衬度的观测结果就有一一对应关系。

就低温相结构本身而言,不涉及相变的 Ba 原子单纯位移并不是不可能的。基于晶体存在极性,且极性轴平行于 c 轴,如果本结构中 Ba_1 和 Ba_2 (图 4) 分别位移 $\left(\frac{1}{3} a; \frac{1}{3} b; -\frac{1}{3}(a+b); \frac{1}{2} c\right)$ 和 $\left(-\frac{1}{3} a; -\frac{1}{3} b; \frac{1}{3}(a+b); -\frac{1}{2} c\right)$,就符合不同三角锥取向的观测事实。然而,由于两套 Ba 原子的氧配位基本上是相同的,难于解释两类包裹衬度在数目上的明显差别。当然,若考虑极性晶体沿极性轴两侧负性区的方向性和数量上差异,阳离子的位移多数发生在一个方向上,少数在相反方向上,也不是完全不可能的。显然,在上述位移模型中,涉及相变的一个还是比较满意的。

最后,每一个包裹物的应力场花样均沿着 c 轴表现三次对称性,它是由本身结构决定的。核心区出现的白色(无衬度)小区域无疑是那里的点阵畸变太大以致不能满足布喇格衍射条件。

总之,在 BBO 单晶内部,无论是助熔剂、杂质沉积、气体和相变等产生的包裹物,它们的周围区域均出现两套三次对称的三角锥形应力花样。主要应变源来自 Ba 原子的弹性畸变进而位移,这种位移除了主要涉及相变问题外,还兼有单纯位移或两者同时发生的可能性。

[1] 陈创天、吴柏昌、江爱栋、尤桂铭,中国科学 B 辑,7(1984),598.

[2] 卢绍芳、何美云、黄金陵,物理学报,31(1982),948.

[3] D.Y.Tang, R.K. Route and R.S. Feigelson, *J. Crystal Growth*, 91(1988), 81.

[4] 赵庆兰、黄依森,物理学报,38(1989),1134.

[5] W. J. P. van Enkevort, in: *Verification of Crystal Growth Models by Detailed Surface Microtopography and X-ray Diffraction Topography*, Druk: Stichting Studentenpers Nijmegen,

(1982), p.167.

[6] A.D. Mighell, A. Perloff and S. Bloch, *Acta Cryst.*, **20**(1966), 819.

[7] 梁敬魁、张玉苓、黄清镇, *化学学报*, **40**(1982), 994.

[8] 王国富、黄清镇、梁敬魁, *化学学报*, **42**(1984), 503.

X-RAY TOPOGRAPHIC CONTRAST OF INCLUSIONS IN THE CRYSTAL OF LOW TEMPERATURE FORM BARIUM BORIC OXIDE

ZHAO QING-LAN HUANG YI-SEN

Fujian Institute of Research on the Structure of Matter, Academia Sinica, Fuzhou, 350002

(Received 31 October 1989)

ABSTRACT

The inclusion contrast in the crystal of low temperature form barium boric oxide (BBO) has been studied by use of X-ray topography. Two types of contrasts arranged in equi-triangular cones have been observed experimentally, and believed to be due to the atomic displacement of Ba.

PACC: 6170Q; 4265K; 0785; 6470