

三硼酸锂 (LBO) 单晶的位错研究*

赵庆兰 黄依森 唐鼎元

中国科学院福建物质结构研究所, 福州, 350002

1991 年 1 月 28 日收到; 1991 年 2 月 25 日收到修改稿

本文叙述新型无机非线性单晶三硼酸锂 (LBO) 中位错的 X 射线衍射形貌观测和鉴定结果, 探讨了位错形成的结构影响因素。

PACC: 6170G; 4265K; 0785

一、引 言

无机非线性光学晶体三硼酸锂 (LBO) 是中国科学院福建物质结构研究所继 BBO 后发现的另一种新型材料^[1]。晶体结晶为斜方晶系^[2], 空间群为 $Pna2_1$, 单胞轴长 $a = 8.446 \text{ \AA}$, $b = 7.380 \text{ \AA}$ 和 $c = 5.147 \text{ \AA}$ 。该单晶具有良好的倍频性能, 兼备相位匹配容许角度大、破坏阈值高、透光范围宽和化学稳定性好等优点。诚然, 除了晶体结构决定其性能外, 不同类型的晶体不完整性仍然会不同程度地影响它们的性能。然而目前尚未见任何有关其位错观测和性质鉴定等报道。本文报道位错方面的研究工作。

二、实 验 观 测

大块透明的 LBO 单晶是在籽晶上应用熔剂法生长的, 呈碟盘状且无明显的自然面。为了研究晶体中普遍存在的最基本的缺陷类型, 分别从两个炉次生长的晶块中切制三个实验样品 s_1, s_2 和 s_3 , 其中 s_1 属于 (001) 晶片, 位于远离籽晶最后期稳定生长的晶区, 而 s_2 和 s_3 是从靠近籽晶、早期阶段生长的和含有包裹物的同一晶块上切割的, 分别为 (001) 和 (010) 晶片。显然, 三个典型的样品应当提供较丰富的位错资料。由于 LBO 对短波 X 射线具有较小的吸收作用, 应用 X 射线形貌术^[3,4], 待测样品的透明厚度可达 4.0—7.0 mm, 实现整个 LBO 倍频器件总体观测。三个样品晶片粗坯均经过细金刚砂水磨后在 CS-2 溶液中进行化学抛光和减薄以消除表面机械损伤。 s_1, s_2 和 s_3 样品的最终厚度分别为 1.586, 1.213 和 1.705 mm。为了便于拍摄各个样品中所有低指数晶面的衍射, 每个晶片均用蜂蜡粘着在边缘带有固定孔的铝框架内, 以利变换晶带轴。铝框架必须根据样品尺寸量制且尺寸尽量小以减小样品和底板间距离和提高分辨率。在收集 X 射线形貌资料过程中, 全部使用伊尔福 L₄ 核乳胶底板来记录细焦点管所发射的 MoK_{α_1} (或 AgK_{α_1})

* 国家自然科学基金资助的课题。

辐射在该样品中所有低指数晶面上的衍射, 所以就 $\text{MoK}\alpha_1$ 而言, μt 值介于 0.30—0.42 之间, 可近似视为无吸收样品。

三、结果与讨论

三个有代表性样品 s_1, s_2 和 s_3 的典型 X 射线投影形貌图分别示于图 1 (见图版 I), 图 2 和图 3 (见图版 II)。文中以 $M_n(hkl)$ 和 $A_n(hkl)$ 分别表示 $\text{MoK}\alpha_1$ 和 $\text{AgK}\alpha_1$ 辐射在第 s_n 晶片中 (hkl) 晶面上的衍射形貌图。显然, 几乎所有不同取向的位错其走向都是笔直的, 与 BBO 单晶中位错的形态^[9]完全不同。关于位错性质鉴定, 位错形成的结构影响因素以及位错的某些衍射衬度特征等将在下面分别进行讨论。

1. 位错与性质

位错是由结构基元中质点平移所产生的线性缺陷, 而同一平移方向可以形成不同性质的位错, 取决于它们的走向和形态。表 1 列出有关样品的位错鉴定结果, 其中 s_2 和 s_3 样品只给出数目众多的那些位错的结果。表 1 的结果表明, 大量出现的位错是由质点沿 (010) 晶面上低指数晶体学方向位移产生的, 绝大多数属于纯螺型位错, 而且在 $\langle 001 \rangle$, $\langle 101 \rangle$, $\langle 100 \rangle$ 和 $\langle 011 \rangle$ 方向质点具有较大畸变进而位移的能力。

表 1 LBO 中位错的鉴定结果

样品(晶片取向)	位错类别	位错走向 l	消光晶面 (hkl)	伯氏矢量 b	类型	其他
$s_1(001)$	A	$[011]$	$(11\bar{1}), (1\bar{1}1)$	$[011]$	螺型	大量
	B	$[100]$	$(020), (03\bar{1})$	$[100]$	螺型	少量
	C	$[01\bar{1}]$	$(03\bar{1}), (020)$	$[100]$	刃型	中等
	D	$[001]$	$(220), (020)$	$[001]$	螺型	大量
	E	$[010]$	$(11\bar{1}), (1\bar{1}\bar{1})$	$[101]$	刃型	少量
	F	$[10\bar{1}]$	$(020), (11\bar{1})$	$[10\bar{1}]$	螺型	少量
	G	—	$(11\bar{1}), (1\bar{1}\bar{1})$	$[101]$	$[101](010)$	滑移位错
$s_2(001)$	D	$[001]$	$(220), (020)$	$[001]$		大量
$s_3(010)$	D	$[001]$	$(220), (220)$	$[001]$		大量
	F	$[10\bar{1}]$	$(111), (1\bar{1}1)$	$[10\bar{1}]$		大量
	F'	$[101]$	$(11\bar{1}), (1\bar{1}\bar{1})$	$[101]$		中等

2. 位错形成的结构影响因素

$\text{LiB}_3\text{O}_5(\text{LBO})$ 的晶体结构实际上是由 $(\text{B}_3\text{O}_7)^-$ 阴离子基团在空间组成三维结构网络和 Li 阳离子沿 c 轴结构隧道充填所构成的。图 4 和图 5 (见图版 II) 分别为单胞中分子在 (001) 和 (010) 晶面上的投影, 其中硼氧环或 Li 离子各自都以层状分布平行于 $(100), (010)$ 和 (001) 平面。表 2 列出上述两类离子层在三个轴向上的层间距。众所周知, 无论是哪种类型的平面层, 如果平面层的层间距越大, 平面上的质点分布越密集, 所谓

表 2 平行于(100),(010)和(001)面的硼氧环或 Li 离子平面层的层间距 ($\text{\AA}$)

层平面	层类别	层数/单胞	层序	层间距 ($\text{\AA}$)
(100)	B—O 环	4	ABAB...	2.58
	Li 离子	4	ABAB...	2.74和1.48相间
(010)	B—O 环	4	ABB'A'*...	1.85
	Li 离子	2	AA'BB'*...	2.71 和 0.98 相间
(001)	B—O 环	2	ABAB...	2.16
	Li 离子	2	ABAB...	2.57

* A 和 A' 或 B 和 B' 系指 B—O 环的取向不同或 Li 离子的相对位置差别。

密堆面。根据表 2 中数据,就层面上 B—O 环分布密度而言, $(100) > (001) > (010)$,但层面上 Li 离子的密度平均而言有 $(001) > (100) > (010)$ 倾向。浅而易见,无论是 B—O 环或 Li 离子, (010) 平面其分布密度最低,换言之环间或者 Li 离子间具有最大的距离,为质点在该面上所有低指数晶体学方向即 $\langle 100 \rangle$, $\langle 001 \rangle$ 和 $\langle 101 \rangle$ 型方向发生畸变进而位移提供最有利条件,这与大量出现的位错伯格矢量 $\mathbf{b}$ 的实验鉴定结果完全符合(见表 1)。图 1(a)或(b)中数目繁多的位错 A,其 $\mathbf{b}$ 矢量为 $[011]$ 恰与该方向 Li 原子间具有最大的距离(大于 $4.50 \text{\AA}$) 仍有直接关系。同时,那些 $\mathbf{b}$ 为 $\langle 101 \rangle$,且大量出现的位错 F 和 F' (见图 3) 还是取决于该方向具有最大的 B—O 环间距 ($3.51 \text{\AA}$) 和 Li 离子间距 ($2.90 \text{\AA}$) (均未在表 2 中列出)。所以许多由原子或原子集团在(010)平面上有关方向位移所产生的纯螺型位错,必然在这个平面上形成复杂的位错网络(如图 3),显然,在(100)和(001)样品中常出现平行(010)面的应力层应当是由这类位错网络形成的,并不是生长层(参阅图 2)。

在 LBO 结构中,考虑到 B—O 环三维结构网络比较稳固,位移应当首先发生在 Li 离子上。从表 3 中不同结构和不同键合类型的 Li 原子(或离子)间距离看出,LBO 结构中 Li 原子间距最大,因而结合力最弱。这对离子正是图 4 中沿 $\mathbf{c}$ 轴结构隧道排列的其中任意一对,它们应当具有沿 $\mathbf{c}$ 轴作相向位移形成高强度键合作用的最大潜力。诚然,晶体从 17°C 加热到 790°C 时, $\mathbf{a}$ 和 $\mathbf{b}$ 轴共同伸长,而 $\mathbf{c}$ 轴缩短¹⁾,以及 $\mathbf{c}$ 轴方向具有最小的显微硬度,应当都与沿 $\mathbf{c}$ 轴方向 Li 离子具有最大位移能力密切相关,系由这类位移直接引起的。此外,从 LBO 的熔盐籽晶法生长实践表明,采用 $\mathbf{a}$ 轴或 $\mathbf{b}$ 轴取向的籽晶时,总是在(100)面上出现附生晶(添晶),在(001)面上偶尔出现,而在(010)面上从未发生这类生长现象。从结构考虑,它们不能不与(100)面上 B—O 环或 Li 离子的较密集分布有关。

3. 位错衬度

类似于 X 射线衍射截面形貌术,投影形貌术仍然能够检测出位错的三种衍射象:直接象、中间象和动力学象。图 1 中 $M_1(1\bar{1}1)$ 和 $M_1(40\bar{1})$ 上的位错 A 都不同程度地展示

1) 黄清镇,私人通讯。

出三种位错象,分别为黑带、干涉条纹带和白带。它们是本样品中一套共 15 张(包括立体对)完整形貌图其中最为典型的,既显示晶片中所有的位错,又刻画出完全不同的衬度形态和特征。经过立体对形貌术、晶片厚度测量、位错走向和位错长度等核对证实,三根相互平行的位错 A 其两端都分别在入射面和出射面上露头,且表现典型的衍衬干涉条纹,其条纹数目在图 1 中 $M_1(1\bar{1}1)$ 和 $A_1(1\bar{1}1)$ 分别为 15 和 12。

晶体对位错成象波场的散射作用尤以 $M_1(40\bar{1})$ 形貌图最为典型,其象衬度在出射面一端明锐,入射面一端弥散,形成喇叭口朝向入射面一侧的喇叭形位错象。它们既清晰又直观地显示各类位错的走向。从各个晶面的异常透射(或异常吸收)系数的计算结果表明, $(40\bar{1})$ 晶面散射波场的最大能力与具有最高的 σ 值相对应,所以位错成象波场的散射程度不但与晶体中波场的实际传播途程有关,而且不能不取决于该晶面的异常吸收强弱(本晶面衍射具有最大的 σ 值 0.40)。

总之,LBO 单晶中主要位错都是笔直走向,多数为纯螺型。包裹区中位错主要分布在(010)层面上,由原子或分子沿层面上各低指数晶体学方向位移产生的,形成螺型位错网络。同时扼要讨论了结构对位错形成和有关性质的影响和作用。

[1] 陈创天,国际激光会议,中国厦门,(1987)。

[2] 赵书清、张红武等,人工晶体,18(1989),9。

[3] 许顺生、冯端,X射线衍射形貌学,科学出版社,北京,(1987)。

[4] 赵庆兰译,X射线衍射形貌术,科学出版社,北京,(1985)。

[5] 赵庆兰、黄依森,硅酸盐学报,18(1990),518。

STUDY ON DISLOCATIONS IN LITHIUM BORIC OXIDE (LBO) CRYSTAL

ZHAO QING-LAN HUANG YI-SEN TANG DING-YUAN

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

(Received 28 January 1991; revised manuscript received 25 February 1991)

ABSTRACT

Dislocations in a new non-linear crystal, Lithium Boric Oxide(LBO), have been observed and identified by X-ray diffraction topography. The structural factor which plays important role on dislocations formation, the lattice expansion and twinned growth is given.

PACC: 6170G; 4265K; 0785