

$\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$ 晶体的位错蚀斑与对称群

张杏奎 刘显杰 徐秀英 吕 鹏

(南京大学物理系、固体物理研究所, 南京 210008)

(1994 年 2 月 18 日收到; 1995 年 12 月 15 日收到修改稿)

用化学浸蚀法系统的研究了 $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$ 晶体 $\{100\}$, $\{110\}$, $\{111\}$ 等晶面独特浸蚀斑规律, 并用对称群理论进行分析. 理论预示的蚀斑形态与实验结果符合很好. 显示位错蚀斑是由 $\{112\}$ 晶面组成, 即晶体的惯态面为 $\{112\}$.

PACC: 6150J; 6170; 6170J

1 引 言

锗酸铋($\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$)(简称 BGO)晶体是极为重要的技术晶体, 它不仅在高能粒子和射线的探测方面被广泛应用, 而且由于它独特的物理性质等方面的应用也逐渐显示出其潜在的前景. 晶体所属空间群为 I_{23} , 点群为 $23^{[1]}$. 没有对称中心. 特别反映在样品的正、反两面的腐蚀速率具有极大差异. 位错浸蚀斑具有独特的规律.

浸蚀现象是化学分解过程, 可视为生长的逆过程. 因此生长过程中的某些规律可应用到分解, 反之亦然, 二者可相互佐证. 例如: 构成位错蚀斑的显露面常常是晶体生长中的惯态面, 因此蚀斑的结晶学形态和浸蚀规律的研究可为晶体生长动力学过程提供重要的信息.

有关晶体蚀斑的研究以往的工作着重在结晶形态学方面的报道^[2,3]. 本文则对 GBO 不同取向的样品作了系统的观察和分析, 用极射赤平投影获得蚀斑的形态图, 并用晶体对称性的诺埃曼(Neumann)原理加以论证. 实验结果与理论预测一致, 确定 BGO 晶体组成浸蚀斑的惯态面主要为 $\{112\}$ 面.

2 实验与结果

实验所用的样品为(100), (110), (111)面, 样品 1 mm 厚, 采用一般的切割抛光程序使成为光学薄片, 经 X 射线劳厄定向验证晶面取向.

要获得理想的浸蚀图像首先是浸蚀剂的选择, 特别重要的是配比的确定. 本实验所用的浸蚀剂为氢氟酸、硝酸和醋酸的混合液, 并对不同取向的晶面采用不同的配比. (100), (110)面所用配比为 $\text{HF}:\text{HNO}_3:\text{CH}_3\text{COOH}=5:91:4$ (体积比), 它们的含量分别为 CH_3COOH 99.0%, HNO_3 65.0—68.0%, HF 40%. 采用 100 °C 水浴. 浸蚀时间 5—15 s 均能获得较佳的图像, 但对(111)面, 由于正反两面腐蚀速率相差甚大, 要获得较好的图像比

较困难,用同一种浸蚀液不可能在正负两面同时获得较佳图像,只好采用对正负两面分别浸蚀的办法来进行.经多次探索最佳的配方为 $\text{HF}:\text{HNO}_3:\text{CH}_3\text{COOH}=5:85:10$.对正面(慢面)浸蚀条件为温度 40°C ,时间 20 s,反面(快面)浸蚀条件为温度 40°C ,时间 2 s.

实验所得的蚀斑图像见图 1, 2 和 3. 图 1 为(100)面蚀斑图像,它具有二次对称的菱形,菱形的两对角方向为 $\langle 110 \rangle$,而且在正、反两面的菱形相互正交,利用显微镜聚焦在样品上、下表面观察时菱形旋转 90° .

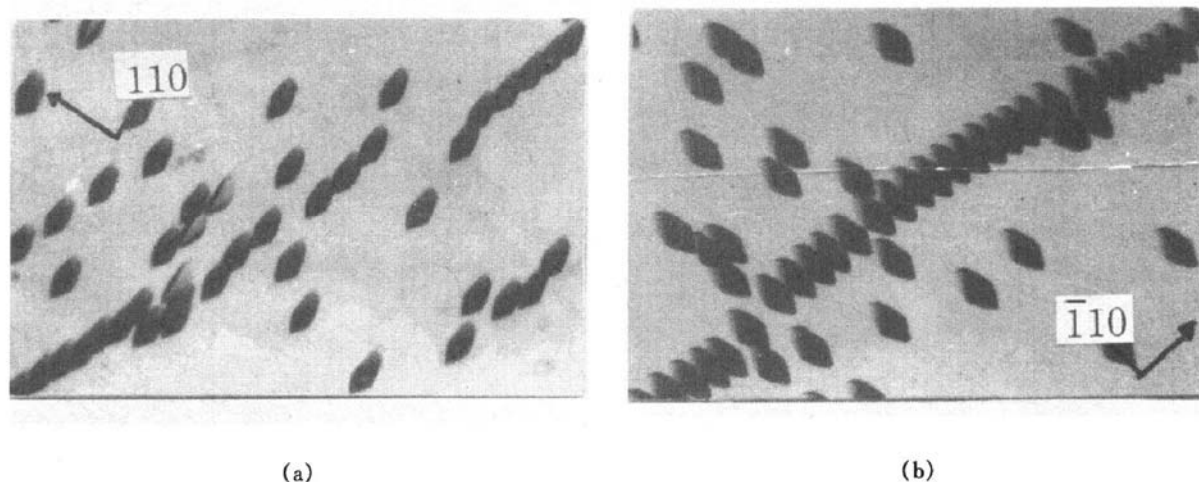


图 1 (100)面位错浸蚀斑 (a)正面;(b)反面

(110)面的蚀斑图像如图 2(a), (b), (c)所示,它呈五边形,往往带有一条“尾巴”,利用显微镜聚焦在上、下表面观察正、反面图像时,其“尾巴”的弯向是相反的,“尾巴”的指向为 $\langle 111 \rangle$ 方向,但请注意,为确保反面图像的清晰是将样品翻过面来拍摄的.所以从反面拍摄的反面图像(图 3(a))和从正面拍摄的正面图像上的(图(b))的“尾巴”的弯向应该是一致的.极少数样品的(111)面蚀坑图像中“尾巴”很不显著(图 3(c)). X 射线定向结果表明图像中无“尾巴”的样品表面接近理想(110)面,而有“尾巴”的样品其表面法线与 $[110]$

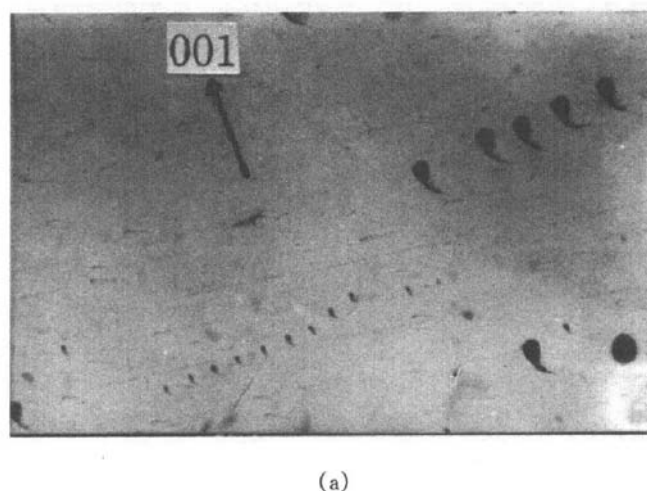


图 2 (110)面位错浸蚀斑图像 (a)正面;(b)反面,样品与(110)面有几度偏离;(c)样品与(110)面较接近

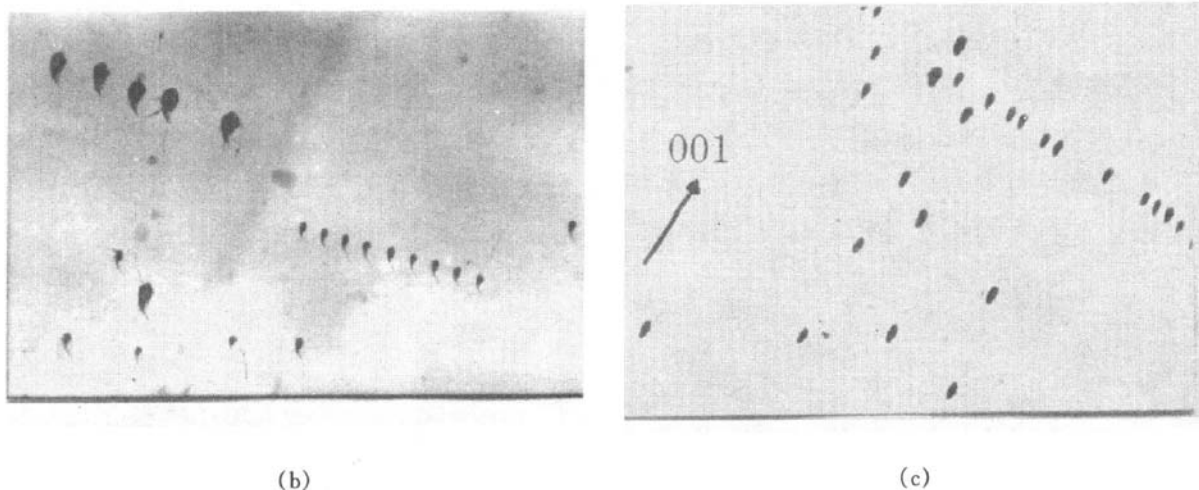


图 2 (110)面位错浸蚀斑图像 (a)正面;(b)反面样品与(110)面有几度偏离;(c)样品与(110)面较接近

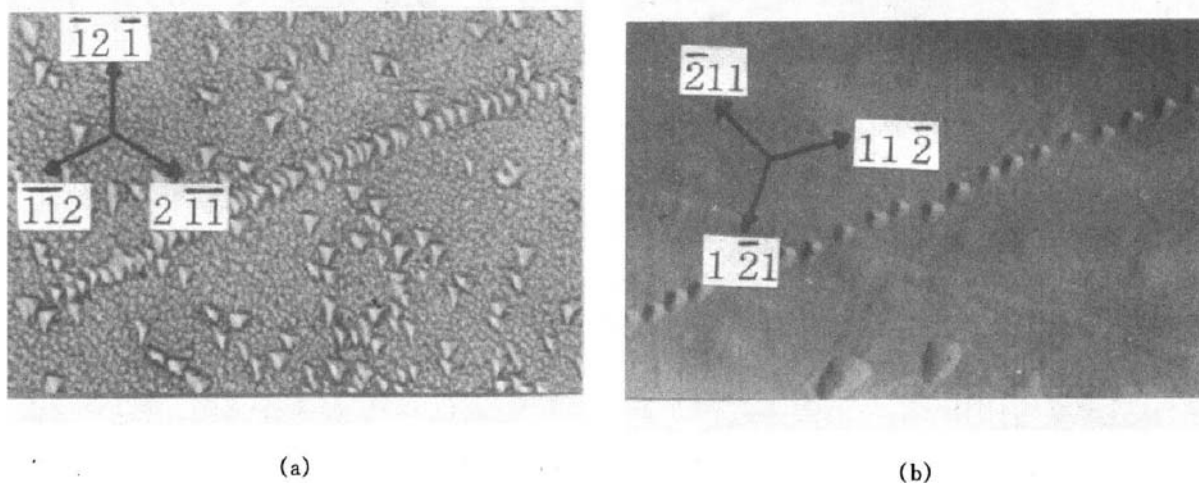


图 3 (111)面位错的浸蚀斑 (a)正面;(b)反面

方向均有 5° 以上的偏离. 实验表明“尾巴”之有无与样品表面的结晶学取向极为敏感.

我们曾对 BGO 晶体中的位错进行了双折射形貌观察^[4], 发现(110)面的位错大多数走向沿 $\langle 112 \rangle$ 方向, 而与(110)面是斜交截的, 但经仔细观察分析(110)面蚀斑的“尾巴”弯向与位错走向无关.

图 3 为(111)面蚀斑(a)为正面, (b)为反面, 它们为三角形. 或近似三角形上、下表面的三角形的取向是有差异的, 经劳厄定向, 它们的棱均为 $\langle 112 \rangle$ 方向. 上、下表面的三角形的棱边错开 60° .

3 蚀斑形态的理论分析

晶体的浸蚀类似于晶体生长的逆过程. 自由生长的晶体具有对称的外形, 这是生长速率各向异性所致, 生长快的面被消失, 显露的是生长慢的面即惯态面, 而浸蚀是生长的逆过程, 它是连续分解过程, 由分解的各向异性导致浸蚀斑也具有对称的外形, 它在一般情

况下最后显露的也是惯态面. 位错的弹性能使晶体解体时的成核激活能在位错露头处大

为降低, 使分解沿位错线以较高的速度进行, 这就导致位错蚀斑不仅有一定的对称外形, 并且具有尖底的特征蚀斑. 因而这种具有对称外形的浸蚀斑与晶体的对称性密切相关, 它应该符合晶体对称性的诺埃曼原理^[5]. 即晶体的宏观物理对称性至少应当包含晶体点群的对称性, 对 BGO 晶体而言它属立方晶系, 空间群为 I_{23} , 属 23 点群. 如果 BGO 晶体惯态面是 $\{112\}$ 面的话, 则可解释实验中各晶面蚀斑图像的对称性. 23 点群共 24 个 $\{112\}$ 面分为二组各有 12 个等效 $\{112\}$ 极点, 但彼此没有对称中心联系, 这与 O_h 点群中 24 个 $\{112\}$ 极点均属一组等效点有所不同.

在 (100) 面上的 12 个 $\{112\}$ 等效点, 它们分别与 (100) 极点呈 35.27° , 65.90° , 而且六个在上半球(用圆圈表示)六个在下半球(用黑点表示)见图 4 所示, 运用极射赤平投影方法可画出上半球六个 $\{112\}$ 面构成的蚀斑图像为菱形(见图 4 实线所构成的图像), 图中构成蚀斑轮廓的诸直线是外缘惯态面与晶体表面的交截线, 内部的直线是某二个惯态面之间的交线. 同理, 将下半球的六个极点可以构成如虚线所示的菱形, 这二个菱形相互正交, 菱形的两对角线方向均为 $\langle 110 \rangle$. 这与实验所得的图形及经 X 射线劳厄定向所得的结果是一致的.

在理想 (110) 面上 12 个 $\{112\}$ 极点分布如图 5 所示, 它们分别与 (110) 极点呈 30° , 54.37° , 73.22° , 90° . 其中 5 个极点它们在上、下半球的极点是重叠在一起的共 10 个. 呈 90° 的二个极点在基圆上一般而言敞口蚀斑中惯态面与晶体表面交角是钝角, 即其极点与

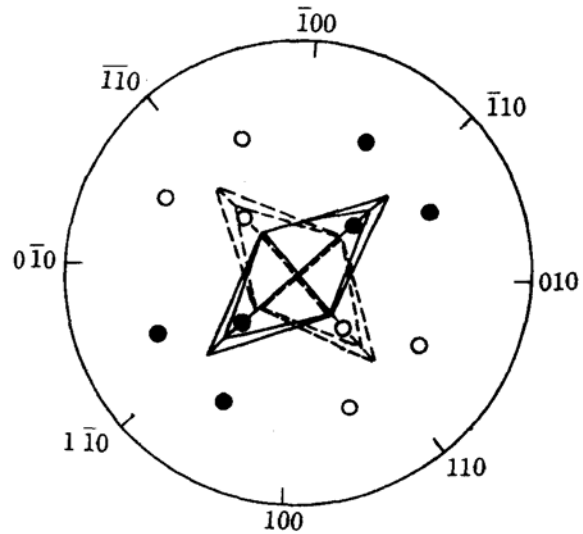


图 4 (100) 正、反面上蚀斑图像及其对应的 $\{112\}$ 等效极点
“○”表示点群 23 分布在上半球的六个 $\{112\}$ 等效极点, 可构成如实线所示的正面像; “●”表示分布在下半球的六个等效极点, 可构成如虚线所示的反面蚀斑图像

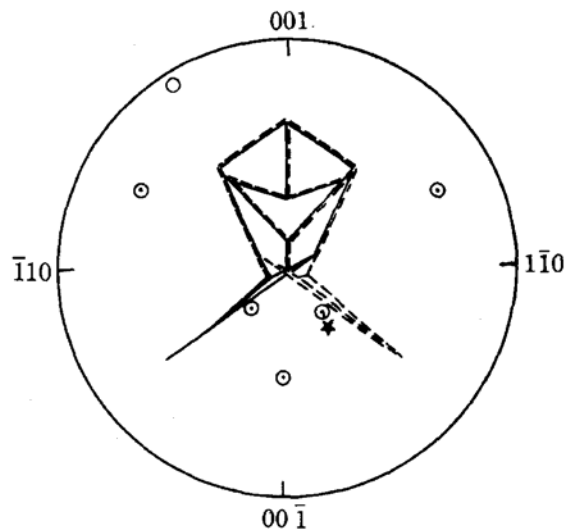


图 5 (110) 正反面上蚀斑图像及其对应的 $\{112\}$ 等效极点
“○”表示点群 23 分布在上半球的六个 $\{112\}$ 等效极点, 其构成的正面蚀斑图像如实线所示; “●”表示分布在下半球的六个 $\{112\}$ 等效极点, 其构成的反面蚀斑图像如虚线所示

(110)极点夹角要小于 90° . 所以在基圆上的两个极点不会成为蚀斑的显露面. 因此 10 个极点构成的蚀斑图像为具有 2 次对称的五边形, 正、反两面的图像是相互重叠的. 这是理想 (110) 面蚀斑的图像, 见图 5 中无尾巴的实线所示图形. 经 X 射线定向表明实验所用大多数样品的表面都略有几度偏差的 (110) 面. 此时原来在极图基圆上的两个 $\{112\}$ 极点现在将离开基圆而必须考虑进去, 图 5 为考虑了绕 SN 轴有 5° 偏差的 (110) 面蚀斑的图形, 原来基圆上的两极点分别处在上、下半球, 它和另一极点 (图上打 $\star$) 构成“尾巴”. 图中实线为正面的图形, 虚线为反面的图形. 五边形部分略有变形, 仍基本保持二次轴对称, 正、反两面的“尾巴”弯向不同. 与实验所得图像十分一致. 这就说明了蚀斑“尾巴”产生的主要原因是由于样品的取向偏离.

在 (111) 面上有效的 12 个 $\{112\}$ 极点, 它们分别与 (111) 极点呈 $19.47^\circ, 61.87^\circ, 90^\circ$, 分属二组, 在上半球的六个 $\{112\}$ 极点, 它与 (111) 极点呈 61.87° . 构成的蚀斑图形为六边形, 它们由三个锐角三个钝角组成, 近似为三角形, 其三个棱边方向分别为 $[\bar{1}\bar{1}2], [2\bar{1}\bar{1}], [\bar{1}2\bar{1}]$, 如图 6 中实线所示. 在下半球六个极点, 其中三个极点分布在基圆上对构成蚀斑图形不起作用, 因为它们与 (111) 极点呈 90° , 其余三个与 (111) 极点呈 19.87° 构成的蚀斑图形为三角形, 如图 6 中虚线所示. 其三个棱方向为 $[211], [\bar{1}21], [11\bar{2}]$. 正、反两面的三角形相互错开 60° , 这正是实验观察的情形.

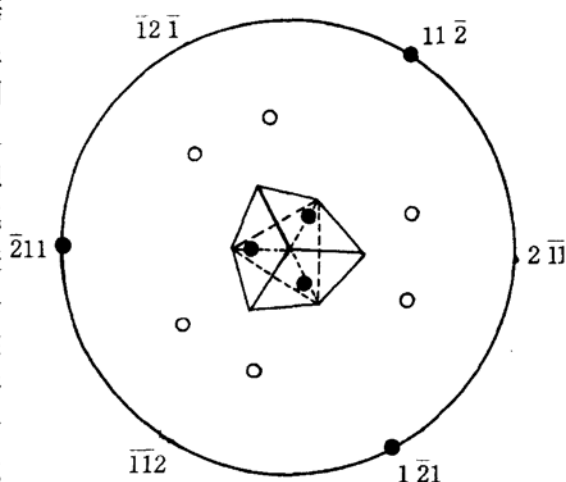


图 6 (111) 正反面蚀斑图像及其对应的 $\{112\}$ 等效极点 “O” 表示点群 23 上半球六个等效 $\{112\}$ 极点, 可构成正面的六边形蚀斑 (以实线所示); “●” 表示下半球三个 $\{112\}$ 等效极点, 可构成反面的三角形蚀斑 (如虚线所示)

4 结果讨论

1. 实验结果和理论分析表明, 位错蚀斑的对称性和晶体所属的点群对称性紧密相关, 它遵循晶体对称性的诺埃曼原理即晶体的宏观物理对称性至少应当包含晶体点群的对称性, 属 23 点群 BGO 晶体其位错浸蚀斑的对称性与 23 点群完全一致.

对于具有对称中心的晶体如激光晶体钇铝石榴石或钇镓石榴石^[6], 它们属 O_h 点群, 因此蚀斑的对称性与 23 点群晶体有所不同, (100) 面上呈 4 次对称, (110) 面具有 2 次对称性, (111) 面蚀斑具有三次对称. 因为晶体具有对称中心任何取向的正、反两面蚀斑的图形必定是一致的. 晶体惯态面不同, 蚀斑的具体形态可以有很大差异, 但对称性条件必然满足.

2. 浸蚀近似于生长的逆过程, 二者可相互佐证. 实验证实组成蚀斑的显露面为

($\{112\}$, 即晶体的惯态面为 $\{112\}$, 这为晶体生长特性提供了重要的信息, 但必须注意惯态面往往随晶体组分、渗杂、生长条件或浸蚀液不同而有所改变。

3. 立方晶系 23 点群它可能的极轴为 $\langle 111 \rangle$ 方向, 因为它不具备二尾轴条件即垂直于三次轴不存在偶次轴, 对称平面, 而且实验验证它正、负(111)面浸蚀速率相差 10 倍, 可以说它的极轴为 $\langle 111 \rangle$ 方向. 但共有 4 个 $\langle 111 \rangle$ 方向. 所以不是极性晶体而是压电晶体。

历届毕业班同学刁京丽、倪山林、王彦斌参加了实验工作, 在此一并致谢。

- [1] S. C. Abrahams, P. B. Yamieson and G. L. Bernstein, *J. Chem. Phys.*, **47**(1967), 4035.
- [2] 廖晶莹, 人工晶体学报, **22**(1993), 353.
- [3] 廖晶莹, 人工晶体学报, **21**(1992), 329.
- [4] X. Y. Xu, D. Feng, *J. Mater. Sci.*, **20**(1980), 612.
- [5] 蒋民华编著, 晶体物理(山东省科技出版社, 济南, 1980), 第 71 页.
- [6] 徐秀英、葛传珍, 南京大学学报(自然科学版), (4)(1981), 457.

THE ETCH PITS OF DISLOCATIONS AND SYMMETRY GROUP IN $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$ CRYSTAL

ZHANG XING-KUI LIU XIAN-JIE XU XIU-YING LI PENG

(Department of Physics and Institute of Solid State Physics, Nanjing University, Nanjing 210008)

(Received 18 February 1994; revised manuscript received 15 December 1995)

ABSTRACT

The etch pits of dislocations in $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$ crystal at (100), (110) and (111) planes have been studied by means of chemical etching. The pattern of etch pits are very special compared with the common cubic system crystal, and we have analyzed it with theory of symmetry group. The patterns of etch pits by theoretical analysis are in conformity with the experiment. It shows that the pattern of etch pits of dislocations consists of $\{112\}$ planes. It is clear that the habitual plane of crystal of $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$ crystal is $\{112\}$ plane.

PACC: 6150J; 6170; 6170J