

三羟甲基甲胺单晶缺陷的 X 射线衍射 形貌研究

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 11 月 13 日收到

三羟甲基甲胺 (Trihydroxymethylaminomethane, 缩写为 TAM) 是一种新型的 X 射线分光晶体, 综合分光性能优于季戊四醇 (PET). X 射线形貌鉴定结果表明, 除了宏观包裹物和包裹列外, 主要是门类繁多的位错, 还有面缺陷干涉条纹. 文中扼要讨论了缺陷形成的结构影响因素.

PACC: 6170; 0785

一、引 言

三羟甲基甲胺 (简称 TAM) 属于有机分子晶体. 它结晶为斜方晶系^[1], 空间群为 $P2_1cn$, 单胞轴长 $a = 7.786 \text{ \AA}$, $b = 8.785 \text{ \AA}$ 和 $c = 8.835 \text{ \AA}$, 单胞内含有四个分子 $C_4H_{11}O_3N$. 其化学稳定性和综合分光性能^[2]均优于季戊四醇 (PET) 单晶, 属于一类新型的 X 射线分光晶体材料, 并兼有热释电效应. 在热场作用下容易发生塑性形变, 是一种可塑性单晶. 除了单晶的习性和缺陷生长的结构成因已有另文讨论外^[3], 有关晶体缺陷的资料收集和实验观测研究工作仍未见报道. 普查、收集和分析研究这些资料, 对晶体生长者和器件制作者都有参考价值, 在学术和实践上也应当具有较重要的意义.

二、实验观测

晶形完整的大块透明 TAM 单晶是在籽晶上应用溶液降温法生长的. 晶体外形如图 1, 呈斜方双锥体. 晶体外部被 14 个自然生长面包围着, 其中有 8 个 $\{111\}$ 型斜方双锥面, 4 个矩形的 $\{011\}$ 棱柱面和一对沿 a 轴向拉长的六角形 $\{010\}$ 柱面. 尽管借助肉眼常可在生长现场观察到白纹面和白纹列, 为了更深层次了解其他的亚微观和微观缺陷, 我们在晶块上远离籽晶区肉眼无疵瑕处解理和切割两种不同取向的样品晶片粗坯 S_1 和 S_2 . S_1 属于 (010) 晶片, S_2 为 (001) .

经过在 $C_2H_5OH:H_2O = 4:1$ 体积比所配制的溶液中化学抛光和减薄后, 分别获得厚度大体均匀且无表面机械损伤的样品 $S_1(010)$ 和 $S_2(001)$, 用于收集 X 射线投影形貌数据. 样品晶片的厚度分别为 $t_{s_1} = 0.96 \text{ mm}$ 和 $t_{s_2} = 2.31 \text{ mm}$. 在收集 X 射线形貌资料

过程中, 全部使用国产的 P-5F 胶片来记录细焦点管所发射的 $\text{Mo K}\alpha_1$ 辐射在 $\{200\}$, $\{020\}$, $\{002\}$, $\{220\}$, $\{202\}$, $\{011\}$ 和 $\{111\}$ 型晶面上的衍射。显然, S_1 中的 $\{200\}$, $\{002\}$ 和 $\{202\}$ 以及 S_2 中的 $\{200\}$, $\{020\}$ 和 $\{220\}$ 反射均属于对称几何排列, 适用于进行各种形貌测量工作。晶体的线性吸收系数 $\mu_i = 1.208\text{cm}^{-1}$, 所以 $\mu_i t_{s_1} = 0.12$ 和 $\mu_i t_{s_2} = 0.28$, 可近似视为无吸收样品。

三、结果与讨论

基于两个样品的切型或取向上不同, 下面将分别进行讨论。

1. $S_1(010)$ 晶片中的缺陷

图 2, 图 3 和图 4 (见图版 I) 分别为 $(\bar{2}20)$, $(20\bar{2})$ 和 (200) 晶面的典型投影形貌图, 它们综合展示出该样品所存在的全部不完整性。除了几个近呈圆形衬度且有一条横贯其中心并与衍射矢量 \mathbf{g} 相垂直的白色衬度带, 属于孤立的包裹物, 其他的全部是位错, 且其走向多数是笔直的。根据它们的取向关系, 不但是门类繁多, 而且分布密度也有明显差异。

位错 A1: 分布最均匀且密度最高, 达到 $750\text{--}800\text{cm}^{-2}$ 。位错走向平行于 $[010]$ 方向即 (010) 生长面的法线方向, 个别的最大偏离角度小于 4° 。众所周知, 多数笔直的位错不是属于纯螺型位错 (Burgers 矢量 \mathbf{b} 平行于位错线走向 \mathbf{l} 即 $\mathbf{b} // \mathbf{l}$) 就是纯刃型 ($\mathbf{b} \perp \mathbf{l}$)。位错组态的确定无疑地在于测定它们的 \mathbf{b} 矢量和 \mathbf{l} 矢量。对于理想的位错 (位错中心为实空管道), 在完整收集一套 (该晶片的所以低指数衍射平面的反射) 形貌资料后, 至少应找到该组位错在两个不共面的晶面衍射中发生消光。显然这两个不共面的晶面交棱就是它们的 \mathbf{b} 矢量 (原子或质点的位移方向)。本位错已在 4 个不共面的晶面衍射中消光, 确定它们的 $\mathbf{b} = [010]$ (两两晶面间的交棱) (见表 1)。对于缀饰位错, 因有分散杂质或杂质群体沉积现象, 就不能不在位错管壁上产生其他类型的应变场, 因而不能观察到位错完全消光现象。这时, 人们只能根据粗略的消光判据即 $\mathbf{g} \cdot \mathbf{b} = 0$ 衬度为零和 $\mathbf{g} \cdot \mathbf{b} = 1$ 衬度最大 (其中 \mathbf{g} 为衍射矢量即衍射平面的法线方向), 从位错衬度的变化规律来推测 \mathbf{b} 矢量。当然, 混合位错一般观测不到直接消光现象。位错线走向问题完全可以在有关对称衍射的形貌“立体对”上进行测量。显而易见 X 射线衍射形貌术是确定位错组态和向指的强有力工具。总之 A1 位错 $\mathbf{l} // [010]$, $\mathbf{b} = \pm [010]$, 属于纯螺型位错。这样一对发育程度最小 (生长速度较快) 的长六角形的 $\{010\}$ 生长面 [如图 1 (见图版 I)], 对溶液的过饱和度特别敏感, 在高过饱和度条件下晶面完全消失。这种沿生长面法线方向分子层间的结合力本来就比较弱的 (出现完整的解理现象), 恰能以那样快的生长速度向前推进, 不能不与密集分布的螺旋位错生长中心直接发生关系, 进而通过螺位错生长机理发生快速生长, 见图 2。

位错 B1: 躺在 (100) 晶面上相互平行的笔直位错, 其走向倾出 (010) 生长面大约 $10^\circ\text{--}15^\circ$, 并大体沿着 $[001]$ 方向, $\mathbf{b} = \pm [001]$, $\mathbf{b} \wedge \mathbf{l} \approx 10^\circ\text{--}15^\circ$, 含有丰富的螺型成分, 见图 3。

位错 C1: 仍然躺在 (100) 面上, 位错线平行于 (011) 生长面 (次弱结合面) 的法线方向,

$\mathbf{b} = \pm[100]$, $\mathbf{b} \wedge \mathbf{l} = 90^\circ$, 为纯刃型位错, 见图 4.

位错 D1: 大致位于(201)晶面上. 其分布密度最小, 线度最大. 位错走向偏离(010)面 $10^\circ-15^\circ$, $\mathbf{b} = \pm[11\bar{1}]$, $\mathbf{b} \wedge \mathbf{l} \approx 28^\circ-33^\circ$, 主要含有螺型成分, 见图 4.

位错 E1: 位于(100)面上的位错列, 尤在图 3 中最清楚. 位错线垂直于(001)晶面, $\mathbf{b} = \pm[100]$, 属于纯刃型位错, 见图 4.

位错 F1 和 G1: 同属于滑移位错, 均以(010)晶面(弱结合面)为滑移面. 共同以 $\mathbf{b} = \pm[100]$ 为它们的 Burgers 矢量. 前者(图 4 上半部中许多大圆弧)走向基本上沿着[001]方向; 后者(图 4 左上角和右侧)平行于[100]. 诚然, 它们分别是刃型和螺型位错, 见图 4.

表 1 和表 3 分别为 (hkl) 晶面衍射中位错衬度的实验观测结果和衍射矢量 $\mathbf{g}_{(hkl)}$ 与 Burgers 矢量 $\mathbf{b}_{[uvw]}$ 间夹角的理论计算值. 显然, 凡 $\mathbf{g}_{(hkl)} \cdot \mathbf{b}_{[uvw]} = 0$ 时位错消光. 从表 1 进一步看出, 众多类型的位错是由 TAM 分子朝着多数低指数晶体学方向位移产生的, 其中大约占类型的 60% 是向能量最低的[100]方向位移形成的. 此外, 晶片左下角那些密集的位错, 由于相互交错和重叠并在有关形貌图上出现浓黑的应力场, 给位错鉴定带来困难.

2. $S_2(001)$ 晶片中的不完整性

这里只要选取(202), $(\bar{1}11)$ 和(020)三个晶面的 X 射线投影形貌图就足以综合展示本样品内部的全部缺陷. 它们分别示于图 5, 图 6 和图 7 (见图版 II). 除在大面积完整区上出现了平面状缺陷的干涉条纹外, 其他的仍然是位错、包裹物和应力场. 主要的还是位错, 表 2 中列出位错衬度的实验鉴定结果.

表 1 $S_1(010)$ 晶片中位错的衬度变化

| \mathbf{b} | 衬度 位错 | (hkl) | | | | | | | | | | | |
|--------------|----------|---------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------------|-------|-------------|-------------|-------------------|
| | | (200) | (002) | (220) | (220) | (202) | (202) | (011) | (01\bar{1}) | (111) | (11\bar{1}) | (1\bar{1}1) | (1\bar{1}\bar{1}) |
| [010] | A1 | 无 | 无 | 强 | 强 | 无 | 无 | 中 | 中 | 弱 | 中 | 中 | 弱 |
| [001] | B1 | 无 | 强 | 无 | 无 | 中 | 中 | 中 | 中 | 中 | 中 | 中 | 中 |
| [100] | C1 | 强 | 无 | 弱 | 中 | 中 | 中 | 无 | 无 | 中 | 中 | 中 | 中 |
| [11\bar{1}] | D1 | 中 | 中 | 中 | ? | 无 | 强 | 无 | 强 | 中 | 强 | 中 | 中 |
| [100] | E1 | 强 | 无 | 弱 | 中 | 中 | 中 | 无 | 无 | 中 | 中 | 中 | 弱 |
| [100] | F1 | 强 | 无 | 中 | 弱 | 中 | 中 | 无 | 无 | 中 | 中 | 中 | 中 |
| [100] | G1 | 强 | 无 | 弱 | 弱 | 中 | 中 | 无 | 无 | 弱 | 中 | 中 | 中 |

位错 A2: 严格平行于 \mathbf{a} 轴向, $\mathbf{b} = \pm[101]$, $\mathbf{b} \wedge \mathbf{l} \approx 45^\circ \pm 5^\circ$, 属于混合型. 它们都分别位于入射面和出射面上, 且部分与位错 C2 的滑移带(见图 5)混杂或重叠在一起. 同时还存在部分应力场引起的(010)面微解理痕迹.

位错 B2: 在晶片大面上的投影取向非常类似于 A2 (图 5 或图 7 的左下部). 根据立体对技术验证, 其走向沿着 $\pm[101]$, 矢量 $\mathbf{b} = \pm[101]$, 属于纯螺型位错.

表 2 $S_2(001)$ 晶片中位错的衬度变化

| \mathbf{b} | 衬度 位错 | (hkl) | | | | | | | | | | | |
|-----------------|----------|---------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-----------------|-------|-----------------|-----------------|-----------------------|
| | | (200) | (020) | (220) | (220) | (202) | (202) | (011) | (01 $\bar{1}$) | (111) | (11 $\bar{1}$) | (1 $\bar{1}$ 1) | (1 $\bar{1}\bar{1}$) |
| [101] | A2 | 强 | 无 | 中 | 中 | 很强 | 无 | 中 | 中 | 弱 | 无 | 弱 | 无 |
| [101] | B2 | 中 | 无 | 弱 | 弱 | 强 | 无 | 中 | 弱 | 弱 | 无 | 弱 | 无 |
| [10 $\bar{1}$] | C2 | * | 无 | * | * | 无 | * | * | * | 无 | 强 | 无 | 强 |
| [010] | D2 | 无 | 强 | 中 | 中 | 弱至无 | 无 | 强 | 弱 | 中 | 弱 | 弱 | 中 |

* 与(010)面解理应力场重叠。

位错 C2: 滑移位错, 它们在(010)滑移面上沿着[100]方向滑移(图 6 近中部, 并调换了入射面和出射面的位置)。它们在入射面和出射面上呈现浓厚的滑移带。位错本身大体平行于[001]方向, $\mathbf{b} = \pm[10\bar{1}]$, 属于混合型。

位错 D2: 笔直的位错, 多数排成位错列(见图 7 下部)。列平面平行于(111)晶面。 $\mathbf{b} = \pm[010]$, 走向大致沿着(1 $\bar{1}\bar{1}$)生长面的法线方向, 含有较丰富的刃型成分。

位错 E2: 它们既不在出射面上露头, 又在所有形貌图中都不消光, 给位错性质的鉴定带来困难。

上述已鉴定的 4 种位错中, 其中有 3 种均取 Burgers 矢量 $\mathbf{b} = \pm[101]$ 。显然, 它们的形成都应该与结构中分子的松散排列(open structure)而存在的 C_s 型隧道有密切关系(如图 8(见图版 II)), 因为 TAM 分子朝着无障碍的空间方向位移总是比较容易的。

包裹物: 除了上述孤立分布的包裹物, 在 TAM 单晶中主要的是以不同取向的宏观包裹列所组成的(111), (010)和(001)白纹面。(111)白纹面上的包裹列分别平行于 $\langle 1\bar{1}0 \rangle$ 和 $\langle 10\bar{1} \rangle$ 方向; (010)上的包裹列则平行于 $\langle 101 \rangle$, $\langle 10\bar{1} \rangle$ 和 $\langle 100 \rangle$ 晶向; 在从未以自然生长面出现的(001)晶面, 白纹却沿着 $\langle 110 \rangle$, $\langle 1\bar{1}0 \rangle$ 和 $\langle 100 \rangle$ 晶体学方向。根据 TAM 单晶结构的剖析资料, 上述各种取向的包裹列的走向都与结构隧道断面间的连线方向存在着——对应关系。显然, 包裹形成和这些断面位置俘获或沉积杂质之间有密切关联。有关 TAM 单晶的习性和缺陷生长的结构影响因素, 已有另文详述^[3]。

这里只是孤立分布的几个包裹物(见图 7)。由于 $\mathbf{g} \cdot \mathbf{b} = 0$, 全部包裹物都存在一条横贯中心并与衍射矢量 \mathbf{g} 垂直的白色衬度带。因为它们中多数靠近或位于入射面上, 通过波场的散射作用, 表现有更大的衬度范围。只有严格位于出射面上的少数几个, 表现明锐的衬度。它们类似于 KAP 单晶的母液包裹^[4], 多数都在衍射矢量的正 \mathbf{g} 一侧出现黑色衬度, 表明包裹核心区外围的点阵处于受挤压状态。只有个别严格在表面上的, 通过表面弛豫效应, 晶面曲率的符号改变, 出现了衬度反转。

平面状缺陷: 堆垛层错、孪晶界面、错向晶界和平面状杂质或空位夹层等都归属于面缺陷。这类几乎布满整个完整区的大面积($\sim 6 \times 12\text{mm}^2$)和等间距(相当于消光距离 $\xi_{\mathbf{g}(202)} = 230\mu\text{m}$)的干涉条纹在 TAM 中仍属罕见。条纹可见度和相应衍射矢量 \mathbf{g}_{hkl} 间的关系列于表 4。面缺陷严格平行于(001)晶面。由于晶片大面以条纹为轴偏离(001)面

表 3 $b_{[hkl]}$ 和 $g_{(hkl)}$ 矢量间夹角的计算值 ($^{\circ}$)

| 夹角 $b_{[hkl]}$ | $g_{(hkl)}$ | | | | | | | | | | | | | |
|-------------------|-------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-----------------|-------|-----------------|-----------------|-----------------------|--|
| | (200) | (020) | (002) | (220) | (220) | (202) | (202) | (011) | (01 $\bar{1}$) | (111) | (11 $\bar{1}$) | (1 $\bar{1}$ 1) | (1 $\bar{1}\bar{1}$) | |
| [100] | 0 | 90 | 90 | 41.6 | 41.6 | 41.4 | 41.4 | 90 | 90 | 51.3 | 51.3 | 51.3 | 51.3 | |
| [010] | 90 | 0 | 90 | 48.5 | 131.6 | 90 | 90 | 44.8 | 44.8 | 56.4 | 56.4 | 123.6 | 123.6 | |
| [001] | 90 | 90 | 0 | 90 | 90 | 48.6 | 131.4 | 45.2 | 134.8 | 56.6 | 123.4 | 56.6 | 123.4 | |
| [101] | 48.6 | 90 | 41.4 | 60.3 | 60.3 | 7.2 | 90 | 58.1 | 121.9 | 34.3 | 90 | 34.3 | 90 | |
| [10 $\bar{1}$] | 48.6 | 90 | 41.4 | 60.3 | 60.3 | 90 | 7.2 | 121.9 | 58.1 | 90 | 34.3 | 90 | 34.3 | |
| [11 $\bar{1}$] | 58.0 | 53.3 | 127.0 | 37.5 | 90 | 90 | 37.3 | 90 | 32.0 | 70.7 | 6.7 | 109.3 | 70.7 | |

大约 11° , 所以在面缺陷通过晶片厚度的中心部位, 总有一、二个条纹模糊甚至消失(见图 5)。从图 8 推测, 原平行于 (001) 面的分子层面堆积层序为 ABABABAB, 如果分子借助 C_n 型结构隧道位移 $\frac{1}{2}$ [101] 或通过大面积的空位片崩塌, 仍有可能形成 ABACBABA 高能层错或 ABAECBCB 低能层错^[2]。考虑这类面缺陷和晶片大面间倾斜角度很小, 很难摄取漂亮的“砂漏”状截面象, 且更难判断通过 A 和 C_n 型隧道的共同作用形成平面杂质夹层的可能性。然而根据表 4 中干涉条纹的可见度以及条纹间距资料, 它最大可能属于平移性平面^[6]。

表 4 条纹可见度和衍射矢量 g_{hkl} 之间的关系

| 衍射矢量 g_{hkl} | 020 | 220 | 011 | 202 | 111 | 1 $\bar{1}$ 1 | 11 $\bar{1}$ | 1 $\bar{1}\bar{1}$ |
|----------------|-----|-----|-----|-----|-----|---------------|--------------|--------------------|
| 条纹可见度 | 无 | 很弱 | 很弱 | 强 | 弱 | 弱 | 无 | 无 |

[1] 林贤梯等, 结构化学, 6(1987), 214.

[2] 苏根博等, 人工晶体, 15(1986), 95.

[3] 赵庆兰、黄依森, 结构化学, 9(3)(1990).

[4] 赵庆兰、黄依森, 物理学报, 38(1989), 1134.

[5] Derek Hull in: Introduction to Dislocation, eds. W. S. Owen and D. Eng Pergamon Press, (1965), p122.

[6] 蒋树声等, 物理学报, 38(1989), 1253.

STUDY OF DEFECTS IN CRYSTAL OF TRIHYDROXYMETHYLAMINOMETHANE BY X-RAY TOPOGRAPHY

ZHAO QING-LAN HUANG YI-SEN

Fujian Institute of the Structure of Matter, Fuzhou, 350002

(Received 13 November 1989)

ABSTRACT

Trihydroxymethylaminomethane (TAM) is a new crystal analyzer with both chemical stability and X-ray analytical performance better than pentaerythrite (PET). The X-ray topographic experiment results show that there are not only a variety of dislocations with Burgers vectors $\mathbf{b} = \pm[100], \pm[010], \pm[001], \pm[101], \pm[10\bar{1}]$ and $\pm[01\bar{1}]$ etc, but also macroscopic inclusion arrays or isolate inclusions. The planar defect parallel to (001) plane is occurred rarely. Origins of defective formation are discussed briefly.

PACC: 6170; 0785