

KAP 单晶不同位错密度区域点阵常数变化的“就地”双晶测量

黄依森 赵庆兰 梁桂金

(中国科学院福建物质结构研究所, 福州 350002)

提 要

本文报道用 X 射线双晶衍射的 $(n, -n)$ 几何排列对不同位错密度区域点阵常数的测试结果。从一对 (001) 晶片的 (001) 晶面的对称反射的测试结果表明, 不同位错密度区域的点阵常数变化的最大范围为 $3.8 \sim 1.92 \times 10^{-4} \text{ nm}$ 。

关键词: KAP 单晶; 位错密度; 点阵常数。

邻苯二甲酸氢钾(KAP)单晶属于正交晶系^[1], 单胞参数 $a=0.647 \text{ nm}$, $b=0.961 \text{ nm}$, $c=1.386 \text{ nm}$, 空间群为 $P2_1ab$, 每个单胞中含有 4 个 $\text{C}_8\text{H}_5\text{K}$ 分子。该单晶是用水溶液降温法培养, 它是一种较好的 X 射线分光晶体。KAP 单晶曾用 X 射线形貌术^[2~4]; 普通光学、化学腐蚀等方法研究了其缺陷与结构之间的关系^[5]以及晶体结构对单晶生长习性和缺陷的影响^[6]。但是, 关于 KAP 单晶中位错密度对点阵常数影响的研究工作尚未见报道。本文应用 X 射线双晶衍射的 $(n, -n)$ 几何排列测量不同位错密度区域点阵常数及其最大变化范围。

一、实验原理和方法

由于双晶衍射仪的分辨本领高, 测量范围小, 因此, 若采用无色散效应^[7]的 $(n, -n)$ 对称反射几何排列, 则为晶体点阵常数及其变化的高精度测量^[8]提供了一种强有力的实验手段。根据布喇格定律 $2d \sin \theta_B = n\lambda$, 从而获得

$$\Delta d = -d \operatorname{ctg} \theta_B \cdot \Delta \theta_B,$$

式中 Δd 为晶面间距的变化值, θ_B 为布喇格角度。从上式可以看出, 若测出布喇格峰中心位置的角度变化 $\Delta \theta_B$, 便可获得点阵常数变化值 Δd 。当 $\Delta \theta_B > 0$ 时, 即 θ_B 向高角度方向位移, Δd 为负值, 点阵发生收缩, 反之, 若 $\Delta \theta_B < 0$ 时, θ_B 向低角度方向位移, Δd 为正值, 点阵却处于伸张状态。在晶体生长过程中, 生长条件的变化或温度波动, 将引起有关掺杂剂或俘获的杂质浓度的起伏, 图 1 示出了第一晶体和第二晶体 Du Mond 图, 即第二晶体内部的点阵发生局部膨胀导致 θ_B 向低角度位置位移 ($\Delta \theta_B < 0$) 的情况。

双晶方法检测的灵敏度取决于反射曲线的斜率, 一般位于曲线低角度一侧的陡部处, 图 2 为一对理想完整和无吸收的双晶的摆动曲线其 D 处斜率最大, 即检测的灵敏度最高处^[9],

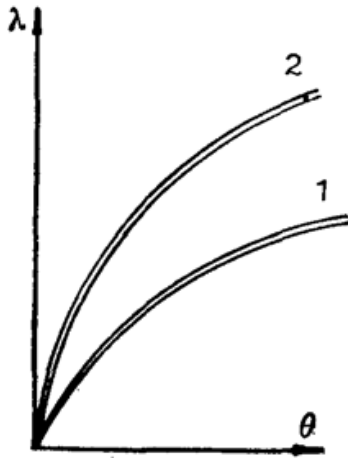


Fig. 1 Du Mond diagram corresponding to local dilation of the lattice in the second crystal

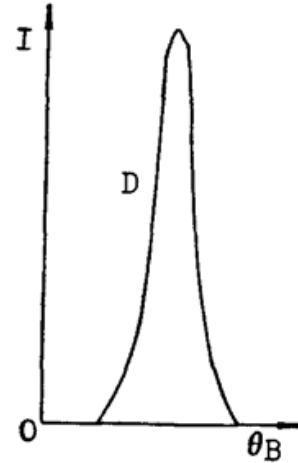


Fig. 2 Rocking curve showing the position of the crystal on the flank of the curve used for high strain sensitivity

它们的衍射强度和点阵常数的变化值存在下列线性关系^[10]。

$$(\delta I/I) = k \cdot [\tan \theta_B (\Delta d/d) \pm n_g n_t \Delta \theta_B],$$

式中 $(\delta I/I)$ 为强度变化, n_g 和 n_t 分别为入射面的法向和平行于倾斜轴的单位矢量, 对高级和短波长的布喇格反射, 斜率 k 可以大到 10^6 量级。

二、实验结果与讨论

众所周知, 晶体结构不完整的缺陷与晶体的微观结构有着密切的联系。因此, 用作光谱仪的 X 射线分光晶体, 在实际应用中, 单晶表面的完整性显得尤其重要。

为了保证在该晶面解理时不影响各区域点阵常数测量的精度, 实验将沿(001)晶面完全解理的 KAP 晶片置于 $C_2H_5OH:H_2O=3:1$ 体积比所配制的溶液中化学抛光, 获得表面平整且无任何机械损伤的晶体作为待测样品(即第二晶体)。不同位错密度区域的样品晶体在双晶测量后, 采用文献[5]中介绍的化学腐蚀、光学观测方法分别选取完整性好、且位错密度小于 $120/cm^2$ 的为低密度区域; 籽晶区正上方的位错密度为 $280 \sim 770/cm^2$ 的为中等密度区域; 籽晶成锥处上方高达 $3 \times 10^4/cm^2$ 以上的为高密度区域。同时, 选取无位错、高完整性的 KAP 单晶的(001)晶片作为参考晶体(即第一晶体)。为了使 X 射线的反射强度均匀, 所用晶体尺寸皆为 $13.5 \times 12 mm^2$ 。

双晶衍射仪中两个晶片(参考晶体 I 和待测试样 II)采用对称反射($n, -n$)排列, 以消除色散。参考晶体与待测试样均为同种材料的晶体, 两者的衍射晶面相同, 表面相互平行如图 3 所示。采用 $36 kV/6 mA$ 的 $Cu_{K\alpha 1}$ 辐射, 环境温度均为 $19.5 \pm 0.2^\circ C$ 。其测试结果如表 1 所示, 表 1 表明, 低位错密度区域的点阵常数最大变化范围为 $3.8 \sim 6.9 \times 10^{-4} nm$; 中等密度区域为 $5.6 \sim 11.3 \times 10^{-4} nm$; 高密度区域为 $14.3 \sim 19.2 \times 10^{-4} nm$ 。从总体上说, 不同位错密度区域的点阵常数均有较大的变化, 即 $\Delta d_n > \Delta d_m > \Delta d_l$ 。在文献[11]中, 对优质和大截面的 KDP 单晶, 从一对(100)晶片的(600)晶面的对称反射双晶形貌图证实, 呈现弱而弥散的层状衬度分布是垂直于 C 轴向的弱生长层, 而生长层的点阵常数相对变化的最大范围

为 $0.2 \sim 4.5 \times 10^{-5}$ 。众所周知, X 射线形貌图中的缺陷象是缺陷周围点阵畸变的记录。相干散射的 X 射线受缺陷周围应变场的影响, 使它的强度相对于点阵完整区域产生增强或减弱, 形成衬度, 从而显示出缺陷的存在。在晶体缺陷周围点阵中, 总是存在某种畸变场, 它与 X 射线波场的交互作用, 使得它们在貌相中成像。所以, 像的衬度取决于缺陷周围畸变的种类和大小。这种点阵畸变包括各向异性的应变场及取向的改变。晶体相邻各部分点阵常数的微小变化的界面也都能在 X 射线形貌相图中产生衬度。一般不能用常规的 Lang 形貌术定量地检测位错密度区域点阵常数的变化值。然而, X 射线双晶衍射仪对晶体中相邻各部分点阵常数的微小变化却非常灵敏, 能够精确地测量不同位错密度区域的点阵常数的变化值。位错的产生不仅与 KAP 分子在晶胞中的取向有关, 而且与(001)晶面两侧分子存在较弱的作用力以及该晶面附近的原子堆砌大致在 $\langle 110 \rangle$ 方向有较宽阔的空间密切相关。KAP 单晶在(001)晶面上的不完整性致使晶片解理时, 人为地引入应力场导致了试样的微解理。X 射线形貌术的研究结果表明^[4], KAP 单晶中存在着丰富的位错, 它是由点阵向几乎全部的低指数的晶体学方向位移产生的。刃型和螺型位错本身都会不同程度地引起局部晶面的弯曲和晶面位移, 导致点阵常数的变化。在位错的密集区, 还可能由位错应力场的共同作用产生局部微解理(沿(001)完全解理面), 使点阵常数进一步处于伸张状态。其点阵常数变化值为 10^{-4} nm 的量级。

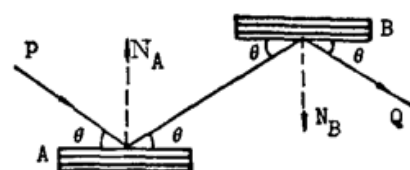


Fig. 3 $(n, -n)$ parallel setting, illustrating the non-dispersive nature of the system. In this arrangement, the lattice plane spacing of the two crystals are equal

Table 1 Testing results of the Lattice constant changes in different dislocation density zones

layer order		up			middle			low		
relative position		A	B	C	A	B	C	A	B	C
low	$\Delta\theta''$	-4.68	-3.16	-3.66	-3.38	-3.41	-4.43	-4.33	-3.81	-5.71
	$\Delta d \times 10^{-4}$ nm	5.6	3.8	4.4	4.1	4.1	5.3	5.2	4.6	6.9
middle	$\Delta\theta''$	-9.32	-8.94	-8.98	-4.62	-5.39	-4.60	-6.99	-7.25	-7.17
	$\Delta d \times 10^{-4}$ nm	11.3	10.8	10.8	5.6	6.5	5.6	8.4	8.8	8.7
high	$\Delta\theta''$	-14.81	-15.55	-15.88	-11.83	-12.09	-12.28	-14.10	-13.92	-12.92
	$\Delta d \times 10^{-4}$ nm	17.9	18.8	19.2	14.3	14.6	14.8	17.0	16.8	15.6

综上所述, 实验结果与理论预言是相吻合的。

三、结 论

(1) 对不同位错密度区域的 KAP 单晶, 用常规的 Lang 形貌术无法定量地检测位错密度区域点阵常数的变化值。利用双晶对称反射几何排列的测试结果表明, 该单晶不同位错密度区域点阵常数发生局部膨胀是符合预想的结果。

(2) 本方法的优点是建立了不同位错密度与点阵常数变化的对应关系, 所以只要间接地知道 KAP 单晶(001)晶面内的位错密度分布, 就可直接获得大块单晶的晶面内的点阵常数变化值。尤其是 KAP 单晶透明度很好, 腐蚀后的样品用人眼可直接观察到蚀坑的分布轮廓。这样, 当样品尺寸太大而不便于放在显微镜的载物台上, 也可用本方法来粗估点阵常数的变化值。而且, 蚀坑深度只有几十微米, 腐蚀后的样品经处理后不影响使用和性能。这就使本法有可能成为一种用于选取 KAP X 射线分光晶体器件的快速、有效和简便的方法。

参 考 文 献

- [1] Y. Okaya; *Acta Cryst.*, 1965, **19**, No. 6 (Dec), 879~882.
- [2] 赵庆兰;《物理学报》, 1988, **37**, No. 8 (Aug), 1345~1349.
- [3] 赵庆兰, 黄依森;《人工晶体学报》, 1990, **19**, No. 3 (Aug), 249~254.
- [4] 赵庆兰, 黄依森;《物理学报》, 1989, **38**, No. 7 (Jul), 1134~1139.
- [5] 黄依森, 赵庆兰, 陈金长;《人工晶体》, 1989, **18**, No. 1 (Mar), 64~68.
- [6] 赵庆兰, 黄依森;《人工晶体学报》, 1990, **19**, No. 1 (Mar), 78~83.
- [7] R. W. James; *The Optical Principles of the Diffraction of X-Rays*, (Ed by Sir Lawrence Bragg, Reprinted in 1954), 304.
- [8] B. K. Tanner 著; 赵庆兰译,《X 射线衍射形貌术》, (科学出版社, 北京, 1985), 61.
- [9] U. Bonse; *In Direct Observation of Imperfections in Crystals*, (Ed by J. B. Newkirk, Interscience, New York, 1961), 431.
- [10] 黄依森, 赵庆兰;《人工晶体学报》, 1989, **18**, No. 2 (Jun), 165~170.

In situ measurements of lattice constants changes corresponding to different dislocation density ranges in KAP ($n, -n$) double crystals diffraction

HUANG YISEN, ZHAO QINGLAN AND LIANG GUIJIN

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

(Received 6 August 1990; revised 25 October 1990)

Abstract

In situ measurements of the relative changes in the lattice constants of KAP corresponding to the different dislocation density ranges has been carried out by means of ($n, -n$) double crystal diffraction. The ($n, -n$) double crystal reflection of the (001) plane with $\text{Cu}_{K\alpha 1}$ radiation shows that the relative change in lattice constants due to dislocations are in the range of $3.8 \sim 19.2 \times 10^{-4}$ nm.

Key words: KAP single crystal, dislocation density, lattice constant.