

Krzysztof WIETESKA, Zofia SZMID, Stanisław SZARRAS
Instytut Badań Jądrowych, Świerk

Jerzy CZESZKO

Wojskowa Akademia Techniczna, Warszawa

Defekty struktury w kryształach ADP ($\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$)

WSTĘP

Kryształy ADP należące do grupy symetrii $\bar{4}2m$ odznaczają się dobrymi właściwościami elektrooptycznymi, a ponadto względną łatwością hodowania z roztworów wodnych. Stosunkowo duże współczynniki elektrooptyczne i małe straty sygnału modulującego sprawiają, że kryształy tej grupy są dobrymi modulatorami optycznymi promieniowania widzialnego. Jednakże otrzymanie kryształu o dużych rozmiarach i wysokiej jakości optycznej wymaga hodowania w ściśle określonych warunkach fizykochemicznych. O przydatności kryształu np. jako modulatora decyduje w zasadniczy sposób wysoki stopień jego doskonałości strukturalnej, dlatego też znajomość rodzaju i rozkładu defektów struktury powstających podczas wzrostu kryształu ma istotne znaczenie zarówno dla technologa wytwarzającego kryształy jak i dla tych, którzy stosują je w optyce nieliniowej.

Celem niniejszej pracy jest przedstawienie - na podstawie wyników badań rentgenowskich - najbardziej charakterystycznych defektów struktury ujawniających się na topogramach.

1. METODA BADAŃ

Badaniami objęto trzy kryształy ADP otrzymane z surowca o czystości podwyższonej w następujących warunkach krystalizacji:

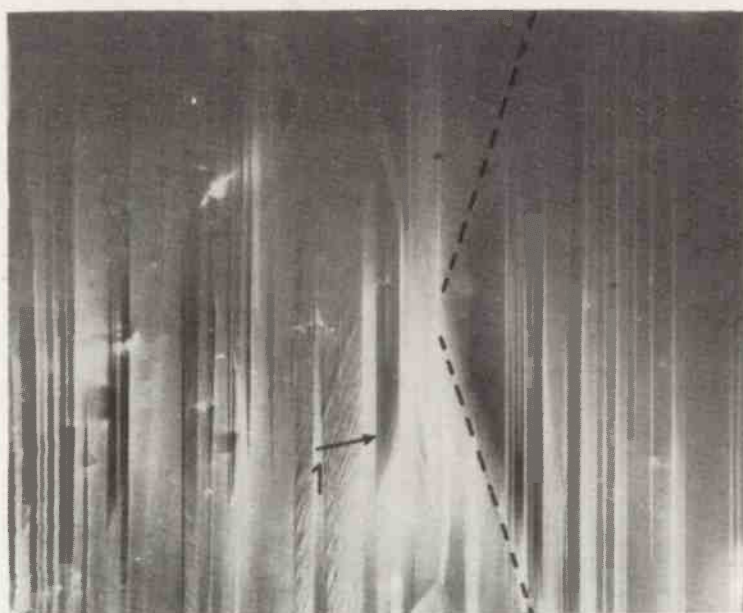
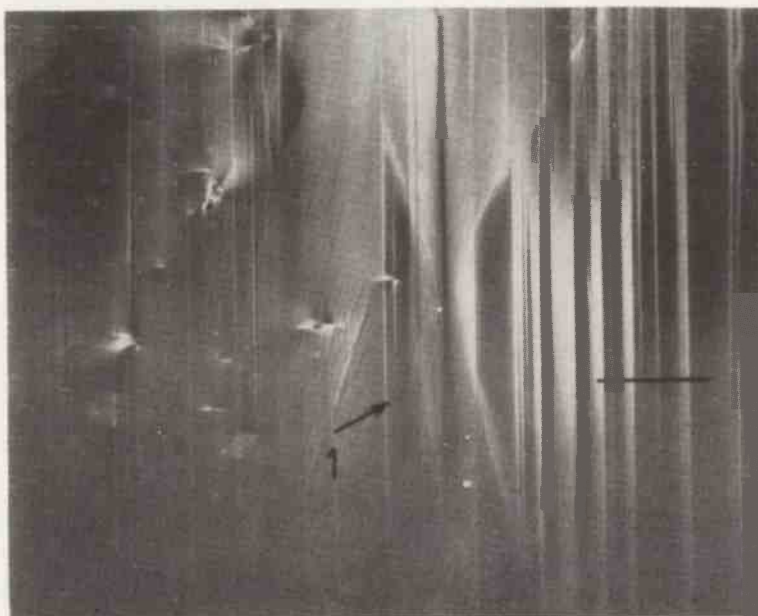
	kryształ		
	3/74	4/74	27/74
kwasowość roztworu, pH	3,41	3,45	4,30
temperatura krystalizacji, K	323,05	323,00	326,15
temperatura wysycenia, K	324,12	323,78	328,40
czas trwania krystalizacji, h	696	912	744

Do badań defektów zastosowano precyzyjny, dwukrystaliczny spektrometr rentgenowski z lampą miedziową zasilaną z generatora DRON-1 przy napięciu 50 kV i prądzie anodowym 20 mA. Topogramy odbiciowe odśrodkowanych, wypolerowanych i wytrawionych płaszczyzn (001) rejestrowano na filmach Ilford F korzystając z odbicia 008 i promieniowania $\text{CuK}\alpha$. Czas ekspozycji jednego topogramu wynosił około 2 godzin.

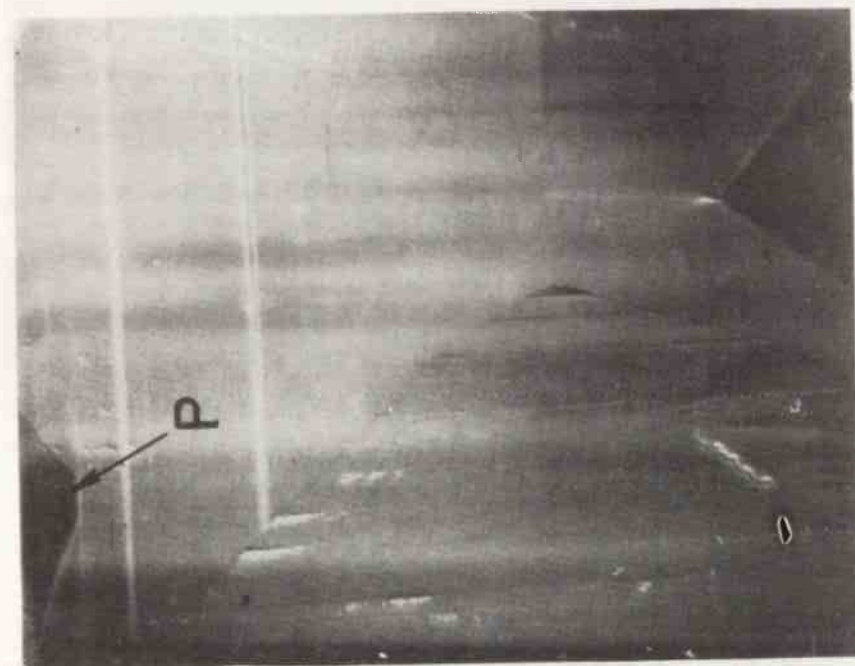
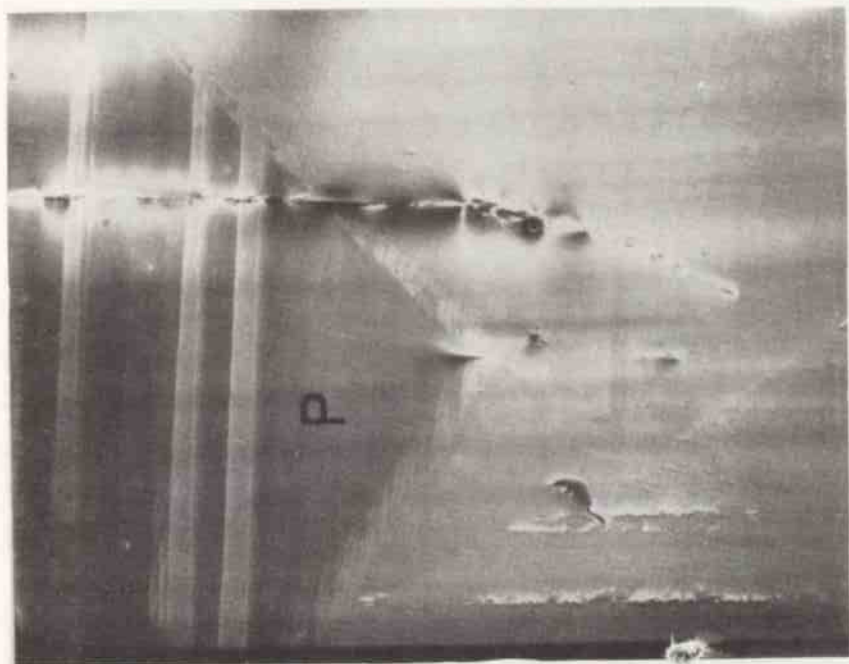
W celu objęcia wiązką rentgenowską możliwie największego obszaru badanego kryształu /kilka cm^2 / jako monochromatora na pierwszym stanowisku spektrometru użyto doskonałego kryształu krzemu o odśrodkowanej płaszczyźnie (111). Dla monochromatora stosowano asymetryczne odbicie 440, które ze względu na mały kąt wejścia promienia rentgenowskiego pierwotnego ($\theta - \phi = 18^\circ 4'$) i duży kąt



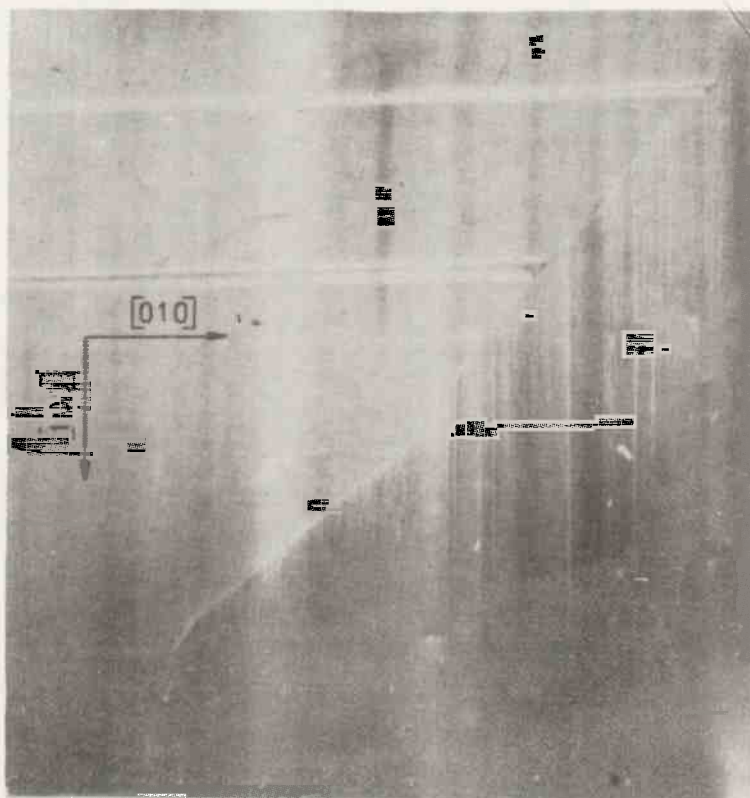
Rys. 2. Topogram dla symetrycznego $/11/$ odbicia 008 kryształu ADP 27/74



Rys. 3. Topogram dla symetrycznego // odbicia 008 kryształu ADP 3/74:
 a/ przy $+\frac{n}{g}$, b/ przy $-\frac{n}{g}$

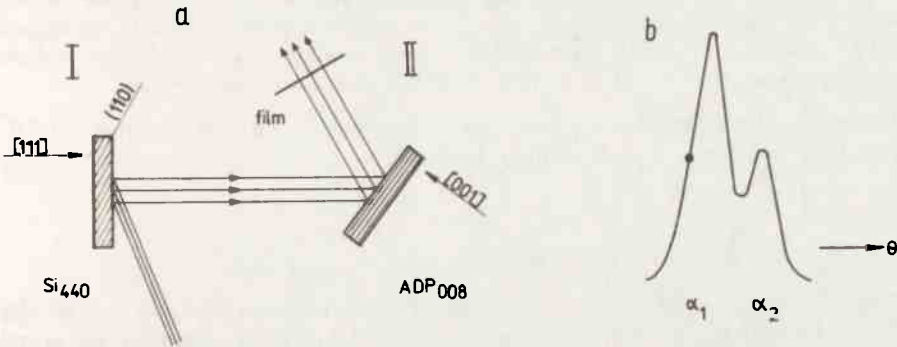


Rys. 6. Topogram dla symetrycznego /11/ odbicia 008 kryształu ADP 4/74. Topogram a wykonano dla powierzchni bardziej oddalonej od zarodko niż topogram b: $\Delta l \approx 9$ mm



Rys. 7. Topogram dla symetrycznego /11/ odbicia 008 kryształu ADP 4/74 z widoczną granicą naprężeniową między sektorami wzrostowymi: 101 i 011

wyjścia promienia ugiętego ($\theta + \phi = 88^{\circ}36'$) pozwoliło otrzymać znacznie poszerzoną wiązkę promieniowania padającego na badany kryształ ADP. Na rys. 1a przedstawiono schematycznie bieg promieni rentgenowskich.



Rys. 1. Odbicie $/Si_{440}, ADP_{008}/$ na dwukrystalicznym spektrometrze rentgenowskim (a). Miejsce na krzywej podwójnego odbicia, w którym wykonywano topogramy (b)

Odstępy $/d_{hkl}/$ płaszczyzn biorących udział w odbiciu wynoszą: $d_{440}^{Si} = 0,96 \text{ \AA}$; $d_{008}^{ADP} = 0,94 \text{ \AA}$. układ pomiarowy był więc typu $/m, -n/$ z niewielką dyspersją.

Uzyskana w ten sposób krzywa podwójnego odbicia miała stosunkowo małą szerokość półwoku $\Delta\theta \approx 4 \text{ sekundy kątowe}$, co wystarczyło, aby topogram dobrze

ujawniał subtelne defekty struktury badanej próbki. Niewielka wartość $\Delta d = d_{440}^{Si} - d_{008}^{ADP} = 0,02 \text{ \AA}$ powodująca wyżej wspomnianą dyspersję dała

w efekcie rozdzielenie pasm $Cu K\alpha_1$ i $Cu K\alpha_2$. Topogramy wykonano w pozycji zaznaczonej na rys. 1b.

Zmianę natężenia (ΔI) wiązki ugiętej, odpowiedzialną za powstanie kontrastu na topogramie rentgenowskim, można wyrazić następująco [1, 2]:

$$\Delta I = K \left(\frac{\Delta d}{d} \operatorname{tg} \theta_0 + \vec{n}_g \cdot \vec{n}_t \Delta \theta \right)$$

gdzie: K - stała proporcjonalności zależna od nachylenia i znaku zbocza krzywej odbicia,

\vec{n}_g - wektor jednostkowy prostopadły do płaszczyzny padania,

\vec{n}_t - wektor jednostkowy równoległy do osi skręcenia płaszczyzny sieciowej,

θ_0 - kąt Bragga,

$\Delta \theta$ - wielkość skręcenia płaszczyzn sieciowych,

d - odległość międzypłaszczyznowa.

Zależność ta umożliwia oddzielenie efektu lokalnej zmiany parametru (Δd) od efektu lokalnego skręcenia ($\Delta \theta$). Wykonując dwa topogramy dla $+\vec{n}_g$ i $-\vec{n}_g$ można wyznaczyć $(\Delta d/d)$, ponieważ drugi człon zmienia wtedy znak i redukuje się przy dodawaniu ΔI_1 i ΔI_2 .

Natomiast odejmując od siebie te dwa wyniki uzyska się wartość kąta skręcenia ($\Delta\theta$), pod warunkiem, że \vec{n}_g nie będzie prostopadłe do \vec{n}_t . Jeżeli oba topogramy dadzą jednakowy kontrast, g oznacza to, że \vec{n}_t jest prostopadłe do \vec{n}_g , co pozwala wyznaczyć kierunek i zwrot \vec{n}_t leżącego w płaszczyźnie próbki. Dla \vec{n}_t prostopadłego do powierzchni próbki wyznaczenie jego kierunku i zwrotu wymaga wykonania topogramów $+\vec{n}_g$ i $-\vec{n}_g$ dla innej rodziny płaszczyzn sieciowych.

Dokładność wyznaczenia ($\Delta d/d$) przy użyciu tej metody jest nie mniejsza niż 10^{-6} a ($\Delta\theta$) nie mniejsza niż 0,1 sekundy kątowej.

2. OGÓLNA CHARAKTERYSTYKA DEFECTÓW

Badane próbki ujawniły cały szereg mikro- i makrodefektów, między innymi dyslokacje charakterystyczne dla kryształów grupy KDP. Na przykład na topogramie przedstawionym na rys. 2 w lewej części zdjęcia widoczny jest obszar o dużej gęstości dyslokacji śrubowych /patrz punkty z czarnobiałym kontrastem/, których wektor Burgersa leży w płaszczyźnie (100). Źródłem tych dyslokacji są inkluzje ułożone na płacie równoległym do płaszczyzny (011). Ten płat inkluzji widoczny był w próbce gołym okiem. Przecięcie się płata z badaną płaszczyzną (001) zaznaczono na topogramie strzałką.

Jednym z często spotykanych zaburzeń w sieci kryształów typu KDP jest struktura pasmowa o różnych odstępach międzypłaszczyznowych d_{hkl} w poszczególnych pasmach. Można przyjąć, że przyczyną tych różnic w d_{hkl} jest obecność zanieczyszczeń o niejednakowym rozkładzie [2, 3, 4].

Przedmiotem przedstawionych tutaj badań były defekty wzrostowe i naprężenia wynikające z niejednakowego rozkładu domieszek. Relaksacja naprężeń na powierzchni próbki powoduje powstawanie lokalnych skręceń sieci w miejscu, gdzie odcięta powierzchnia kryształu przecina granicę obszarów o różnym stopniu zanieczyszczenia. Odprężenie to wywołuje również lokalne zmiany odległości międzypłaszczyznowych d_{hkl} . Oba efekty /skręcenie i dylatacja sieci/ występują zarówno w obszarze jednego sektora jak i między sektorami wzrostu.

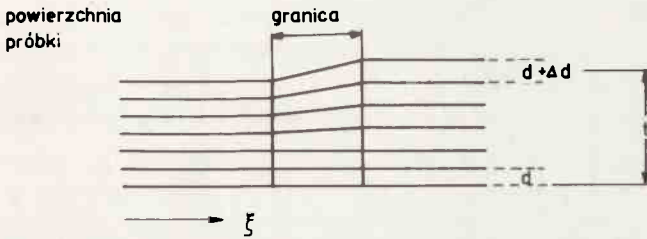
3. NAPRĘŻENIA W SEKTORACH WZROSTU

Na rys. 3 przedstawiono topogramy wykonane dla odbicia 008 sektorów piramidalnych dla $+\vec{n}_g$ i $-\vec{n}_g$. Zdjęcia wykazują, że kryształ jest silnie zdefektowany;

składa się z podłużnych pasm równoległych w obszarze jednego sektora do ścian {100}. Kontrasty pasm nie zmieniają się po odwróceniu znaku \vec{n}_g , co wskazuje, że pasma te różnią się między sobą wielkością parametru sieciowego d_{hkl} .

Te różnice parametru powinny powodować cylindryczne wygięcie sieci wzdłuż granicy, a ono z kolei wywoła odwrócenie się kontrastu na granicy po zmianie znaku \vec{n}_g /zobacz granicę 1 na rys. 3 /a/ i /b/. Taką sytuację przedstawiono schematycznie na rysunku 4.

W pierwszym przybliżeniu skręcenie sieci ($\Delta\theta$), w obszarze granicznym można szacować jako [2]:



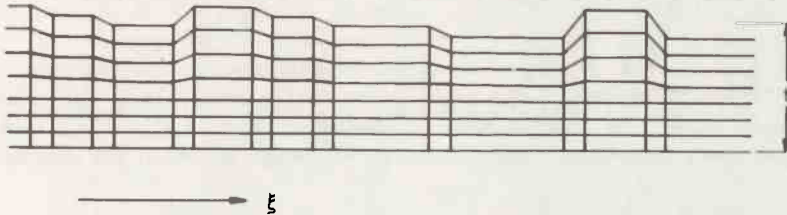
Rys. 4. Schematyczne przedstawienie naprężeń na powierzchni kryształu

$$\Delta \theta = \frac{t_0}{d} \frac{\partial(\Delta d)}{\partial \xi}$$

gdzie: t_0 - grubość warstwy odprężonej,
 ξ - odcinek równoległy do powierzchni.

Ponieważ w wielu przypadkach skrócenie płaszczyzn sieciowych względem siebie może nie być dominującym powodem powstania kontrastu w obszarze granicznym, należałoby starannie wydzielić efekt skrócenia dla różnych odbić, co z kolei pozwoliłoby określić charakter funkcji $\Delta d(\xi)$. Na ogół naprężenia sieci spowodowane różną gęstością domieszek ujawniają się na powierzchni według schematu przedstawionego na rys. 4. Umożliwia to przesledzenie w kryształach zniekształceń struktury powstałych podczas procesu wzrostu. Na topogramie 3a zaznaczono odcinek, który był dokładniej analizowany. Wynik tej analizy przedstawiono na rys. 5. Widoczny jest schematyczny przekrój warstwy odprężonej zawierającej 9 obszarów o powierzchniowo zmiennym parametrze d .

powierzchnia próbki



Rys. 5. Schematyczne przedstawienie zniekształceń sieci w badanym kryształe ADP wzdłuż odcinka zaznaczonego na rys. 3a

Na rys. 3b oznaczono także, linią przerywaną, granice pola bardzo silnych naprężeń obejmujących prawie cały sektor 011. Naprężenie to wywołuje w obszarze zmiennego parametru zarówno dylatację jak i skrócenie sieci, co utrudnia przeprowadzenie analizy obszarów zdeformowanych oraz granic między nimi. Granice tego zaburzenia nie są równoległe do granic sektora.

4. ZMIANY ZABURZEN WZDŁUŻ KIERUNKU [001]

Na rys. 6 pokazano topogramy 000 tego samego kryształu z tym, że topogram /a/ wykonano od płaszczyzn znajdujących się o 9 mm dalej od zarodka niż płaszczyzny użyte w dyfrakcji dla topogramu /b/.

W lewym górnym rogu zdjęcia /a/ widzimy nieduży ciemny obszar oznaczony literą P. Obszar ten ma parametr sieciowy d_{008} mniejszy w stosunku do parametru otoczenia. Na zdjęciu b /b/ defekt ten zajmuje poważną część sektora. Wynika z tego, że podczas wzrostu zaburzenie "ucieka" z kryształu. Jeżeli przez $v_{[001]}$ oznaczymy prędkość wzrostu kryształu wzdłuż osi $c \equiv [001]$, to widoczny na topogramie defekt "porusza się" w kierunku prostopadłym do osi c z prędkością v_p , na ogół dużo większą niż prędkość wzrostu wzdłuż osi c . W obserwowanych kryształach prędkości v_p znacznie różniły się dla poszczególnych sektorów $\langle 011 \rangle$.

Dla jednego z obserwowanych defektów prędkość v_p wynosiła 1,2 prędkości $v_{[001]}$. Ogólnie rzecz biorąc, w miarę oddalania się od zarodka wzdłuż osi $[001]$ powierzchnia i położenie wszystkich tego typu zaburzonych obszarów zmieniają się niezależnie od prostopadłego do tej osi ruchu granic sektorów wzrostu.

5. ZMIANY PRĘDKOŚCI WZROSTU

Poza wspomnianym wyżej przemieszczeniem się granicy sektorów wzrostu w płaszczyźnie prostopadłej do osi c w miarę posuwania się wzdłuż tej osi, o zmianach prędkości wzrostu poszczególnych sektorów można wnioskować dodatkowo na podstawie następującej analizy topogramu. Topogram 00b na rys. 7 przedstawia granicę między sektorami $\bar{1}01$ i 011 . Jest to granica naprężeniowa z naprężeniem skierowanym do sektora $\bar{1}01$. Widoczne jest, że granica nie jest linią prostą, lecz załamuje się wielokrotnie. Obraz granicy na topogramie można traktować wprost jako wykres zależności przyrostu sektora $\bar{1}01$ w kierunku $[\bar{1}00]$ od przyrostu sektora 011 w kierunku $[010]$ (przez przyrost sektora 011 w kierunku $[010]$ rozumiemy tutaj rzut na kierunek $[010]$ wypadkowej prędkości wzrostu wektora, której składowymi są prędkości wzrostu w kierunku $[011]$ i $[010]$). Ponieważ wykres nie jest linią prostą, stosunek prędkości wzrostu sektora $\bar{1}01$ nie jest stały. Prostoliniowość przebiegu granicy, jak to widzimy na topogramie 7, ulega zakłóceniu na liniach jednakowego wzrostu sektora 011 , co świadczy o tym, że w tym właśnie sektorze następowały skokowe zmiany prędkości wzrostu. Przyrost taki można łatwo obliczyć. Dla obserwowanego tutaj sektora 011 maksymalne zmiany prędkości wzrostu w kierunku $[011]$ wynosiły 77%. Wydaje się prawdopodobne, że zmiany te wywołane są lokalnymi zmianami pH podczas wzrostu kryształu.

PODSUMOWANIE

Jako metodę badania oraz ilustracji defektów strukturalnych wybrano rentgenowska topografię odbiciową ze względu na jej wysoką czułość, krótkie czasy ekspozycji i możliwość objęcia kontrolą stosunkowo dużego obszaru kryształu.

Poza dyslokacjami ujawniono następujące elementy zaburzeń struktury:

- 1/ granice naprężeniowe na styku sektorów piramidalnych,
- 2/ pasmowe obszary naprężeń dające - w wyniku odprężenia na powierzchni próbki - zwiększenie parametru sieciowego d_{001} ,
- 3/ izolowane obszary zaburzeń występujące w ramach jednego sektora wzrostu,
- 4/ przesuwanie się obszarów zaburzonych w kierunku prostopadłym do osi c w miarę wzrostu kryształu,
- 5/ zmiany szybkości wzrostu poszczególnych sektorów przejawiające się w postaci załamania granic sektorów i zmiany położenia granicy w płaszczyźnie (001) podczas wzrostu kryształu.

Literatura

1. U. Bonse: Direct Observation of Imperfections in Crystals. Interscience Publ. 431, New York, 1962
2. U. Bonse: Ztsch. Phys. 184, 71, 1965
3. U.G. Lutsau, Ju. M. Fishman, I. S. Res: Kristall und Technik 5, 3, 445, 1970
4. C. Belonet, E. Dunio, J. F. Pétrouff: J. Cryst. Growth 93, 243, 1974