

ZnS晶体 $3C \rightleftharpoons 2H$ 结构转变的 LAUE衍射图中“奇异点”的标定*

高大超 刘维娜

(中国科学院长春物理研究所)

1983年4月7日收到

摘 要

在ZnS晶体 $3C \rightleftharpoons 2H$ 结构转变的X—射线Laue衍射分析中,为了解释一维无序造成的异常衍射现象,本文推导了Laue衍射图曲线晶带的“奇异点”计算公式,并应用此公式,计算了ZnS Laue衍射照片上数条晶带上的“奇异点”,计算值与实验值完全吻合。另外,本文还对“奇异点”的形成、特点、标定的意义以及计算公式适用范围进行了讨论。

一、引 言

ZnS晶体是具有层状结构的半导体化合物,其结构中通常出现一维无序的排列,ZnS在晶体生长和热处理过程中常可引入这种层错^[1,2]。在ZnS晶体 $3C \rightleftharpoons 2H$ 结构转变的Laue衍射图中,除了正常衍射斑点和弥散条纹之外,还出现一些形状和正常衍射斑点不同的异常衍射斑点(即所谓的“奇异点”,如图4—10)。为了确定基体发生的结构变化,层错、新相的产生,以及结构转变的方向,就必须对“奇异点”进行标定。这一标定的意义已经在[2]工作中得以证实。

“奇异点”是由于特征X—射线反射球与无序排列形成的密度较低的倒易点阵强度分布空间部分相交所产生的,这一点文献[3]已对SiC晶体进行过讨论,并推导出直线晶带“奇异点”的计算公式。我们在解释热处理后ZnS花样繁多的衍射图案时发现,只计算直线晶带上的“奇异点”,仍无法确定转变后的结构及方向。所以,我们推导了Laue衍射图曲线晶带上“奇异点”的计算公式,并应用此公式对立方硫化锌的(111)、(22 $\bar{4}$)、(220)晶面和六角硫化锌的(00·1)、(10·0)晶面上的“奇异点”进行了理论计算,结果和实验值完全吻合。

二、公式的推导

在层状错排晶体中,错排层相应于倒易空间的一个个杆状体^[4,5]。这些杆状体沿

* 本文曾在1982年10月召开的82年全国晶体生长与材料学术会议上报告(北京),有修改。

c^* 方向通过 $H-K \approx 3N$ 的倒易结点, 而 $H-K = 3N$ 的结点则不受影响^[4]。在实际晶体中, 当特征 X—射线反射球和倒易杆相截时, 在 Laue 底片非正常衍射位置上便形成了“奇异点”^[3]。

为了说明“奇异点”的衍射几何, 当 X—射线垂直于倒易杆入射时, 用衍射示意图 1、2 表示之; 当 X—射线平行于倒易杆入射时, 用衍射示意图 3 表示之。由示意图上倒易杆和特征反射球之间简单的几何关系, 可以推导出 Laue 底片上“奇异点”的一般计算公式。

图 1、2 中 O 是倒易点阵原点, B 是反射球心, A 是反射球与倒易杆相截点, C 是 A 在倒易平面上的投影点, C' 是 C 在 X—射线射入射线上的投影点 (C 和 C' 点可从几何关系求出); \overline{BC} 是衍射线在 $a_1^* a_2^*$ 平面上的投影, θ 是 $\overline{C'B}$ 与 $\overline{CC'}$ 之间夹角; D 是底片到晶体距离, X、Y 是底片上斑点的直角坐标, D' 是衍射斑点到晶体距离在 $a_1^* a_2^*$ 平面上的投影。

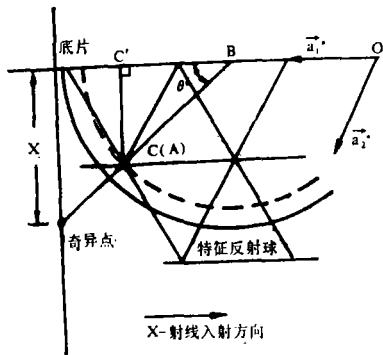


图1* X—射线垂直于倒易杆入射的衍射示意图之一——倒易点阵及反射球在 $a_1^* a_2^*$ 平面上的投影

Fig.1 One of the diffraction sketch maps when the X-ray perpendicular to the reciprocal rods.

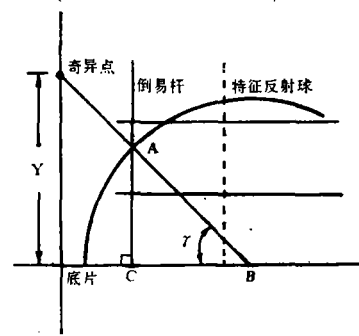


图2** X—射线垂直于倒易杆入射的衍射示意图之二——沿图1中 \overline{BC} 线且垂直于 $a_1^* a_2^*$ 平面的断面

Fig.2 One of the diffraction sketch maps when the X-ray perpendicular to the reciprocal rods.

由图可知

$$\overline{C'C} = H \text{ (倒易晶面间距)}$$

$$\overline{BA} = \frac{1}{\lambda} \text{ (\lambda: 特征辐射波长)}$$

$$\overline{BC'} = \overline{C'O}^{***} - \frac{1}{\lambda}$$

* 倒易杆垂直纸面

** 此图上无法表示 O 点和 X—射线入射方向, 但运用了厄瓦尔德作图的几何关系。

*** 当 X—射线垂直于 $(10 \cdot 0)$ 入射时, $\overline{C'O} = (h + \frac{k}{2})a_0^*$; 当 X—射线垂直于 $(11 \cdot 0)$ 入射时, $\overline{C'O} = (h +$

$k) \frac{\sqrt{3}}{2} a_0^*$; 其他情况, 亦可计算,

表 1 六角ZnS中“奇异点”计算值和实验值对照表
 Table 1 The calculated and experimental data of the“ADS”in $2H$ -ZnS. 单位: mm unit: mm

2H—ZnS		K_{α}		$K_{\alpha 1}$		$K_{\alpha 2}$		K_{β}	
		X_{α}	Y_{α}	$X_{\alpha 1}$	$Y_{\alpha 1}$	$X_{\alpha 2}$	$Y_{\alpha 2}$	X_{β}	Y_{β}
(00·1)面(10·l)晶带上“奇异点”	计算值 Cal.	0	19.5					0	17.2
The“ADS”in(10·l)zone of (00·1)plane	实验值 Exp.	0	19.4					0	17.1
(10·0)面(h0·l)晶带上“奇异点”	计算值 Cal.			0	21.7	0	21.2	0	39.5
The“ADS”in(h0·l)zone of(10·0)plane	实验值 Exp.			0	21.8	0	21.3	0	39.6
(10·0)面(31·l)晶带上“奇异点”	计算值 Cal.			23.7	39.0	23.6	38.5		
The“ADS”in(31·l)zone of(10·0)plane	实验值 Exp.			23.7	39.1	23.6	38.5		
(10·0)面(32·l)晶带上“奇异点”	计算值 Cal.							39.5	2.6
The“ADS”in(32·l)zone of(10·0)plane	实验值 Exp.							39.5	2.8

注: 实验值数据来自照相底片

Note: The experimental data come from the photographs.

表 2 立方ZnS中“奇异点”计算值和实验值对照表
 Table 2 The calculated and experimental data of the“ADS”in $3C$ -ZnS. 单位: mm unit: mm

3C—ZnS		K_{α}		$K_{\alpha 1}$		$K_{\alpha 2}$		K_{β}	
		X_{α}	Y_{α}	$X_{\alpha 1}$	$Y_{\alpha 1}$	$X_{\alpha 2}$	$Y_{\alpha 2}$	X_{β}	Y_{β}
(111)面(hhl)晶带上“奇异点”	计算值 Cal.	0	19.5					0	17.1
The“ADS”in(hhl)zone of(111)plane	实验值 Exp.	0	19.4					0	17.0
(224)面(hhl)晶带上“奇异点”	计算值 Cal.			0	21.8	0	21.4	0	39.7
The“ADS”in(hhl)zone of(224)plane	实验值 Exp.			0	21.8	0	21.4	0	39.5
(224)面(41·l)晶带上“奇异点”	计算值 Cal.			23.7	39.1	23.6	38.6		
The“ADS”in(41·l)zone of(224)plane	实验值 Exp.			23.6	39.2	23.5	38.5		
(224)面(52·l)晶带上“奇异点”	计算值 Cal.							39.5	3.7
The“ADS”in(52·l)zone of(224)plane	实验值 Exp.							39.3	3.8
(220)面(23·l)晶带上“奇异点”	计算值 Cal.							9.5	23.8
The“ADS”in(23·l)zone of(220)plane	实验值 Exp.							9.6	23.6

注: 1) 实验值数据来自照相底片, 2) 部分晶带用六角指标

Note: 1. The experimental data come from the photographs.

2. Using hexagonal index in some zones.

四、讨 论

表 1、2 表明：计算值和实验值吻合很好，从而确认了“奇异点”是层错的一种 X 射线衍射效应；也说明了前人^[4]关于倒易杆存在的假定是合理的。

仔细观察本实验条件下拍摄的数十张 Laue 照片，可以看到：“奇异点”大部分迭加在弥散条纹之上，形状多数呈椭圆形，并且长轴方向垂直于条纹方向（见图 6—10 箭头→处）；少数与正常衍射斑点相似，近似圆形（见图 4、5 箭头→处）；还有个别“奇异点”形状呈“月牙形”或“哑铃形”（见图 7、8 箭头⇒处）。另外，“奇异点”

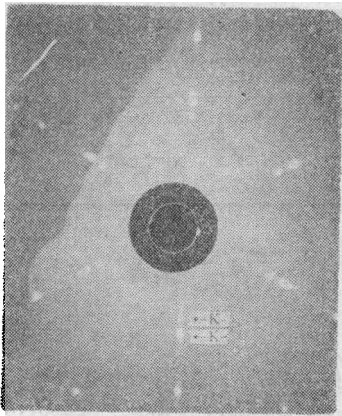


图 4 立方 ZnS(111) 晶面 Laue 背射照片，晶体沿 $\langle 111 \rangle$ 方向微孪晶化，照片呈伪六次对称
Fig.4 3C-ZnS(111) Laue back reflection photograph, the crystal microtwin direction is $\langle 111 \rangle$, the diffraction patterns have pseudo-sixfold symmetry.

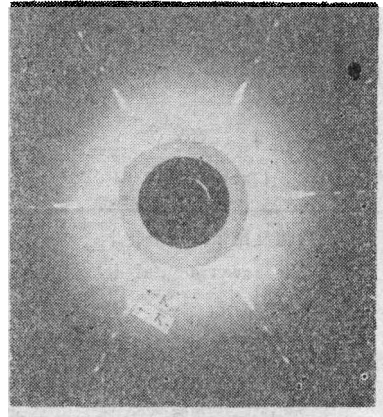


图 5 六角 ZnS(00·1) 晶面 Laue 背射照片，晶体错排方向是 $(00\cdot1)$
Fig.5 2H-ZnS(00·1) Laue back reflection photograph, the crystal disorder direction is $(00\cdot1)$.

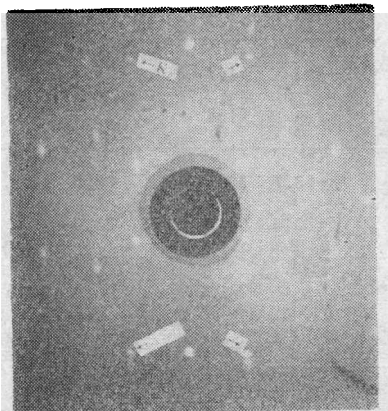


图 6 立方 ZnS(220) 晶面 Laue 背射照片，晶体沿 $\langle 111 \rangle$ 方向微孪晶化，衍射花样呈伪二次对称
Fig.6 3C-ZnS(220) Laue back reflection photograph, the crystal microtwin direction is $\langle 111 \rangle$, the diffraction patterns have pseudo-twofold symmetry.

的黑度一般较强，但有时也较弱（见图 6 箭头→处和图 8 箭头 K_p →处）。

因为在 Laue 照片上的“奇异点”和弥散条纹均是层错的衍射效应，只不过前者是特征反射球和倒易杆相截的产物，而后者是连续反射球不断与倒易杆相截的产物，所以“奇异点”必然迭加在弥散条纹之上。我们认为“奇异点”的形状与倒易杆和特征反射球的相对位置有关。“奇异点”是特征反射球和倒易杆相截后在 Laue 底片上的投影，而正常衍射斑点是连续反射球和倒易结点（近似球形）相截后在 Laue 底片上的投影。一般概况下，二者的投影是不同的。尽管“奇异点”形状受方法、晶体缺陷等因素影响很大，但在本文

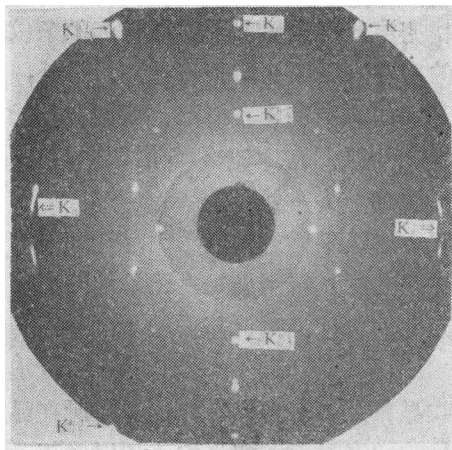


图 7 立方 ZnS(224) 晶面 Laue 背射照片, 晶体沿 $\langle 111 \rangle$ 方向微孪晶化, 花样伪二次对称
注: 在原底片上, 可以清楚地看出 $K_{a_2}^{a_1}$, $K_{a_1}^{a_2}$ 等点是轮廓清晰的二个椭圆形斑点

Fig.7 3C-ZnS(224) Laue back reflection photograph, the crystal microtwin direction is $\langle 111 \rangle$ the diffraction patterns have pseudo-twofold symmetry. Note: In the original photograph, it is clear that the spot $K_{a_2}^{a_1}$ et al. are made of two elliptic spots.

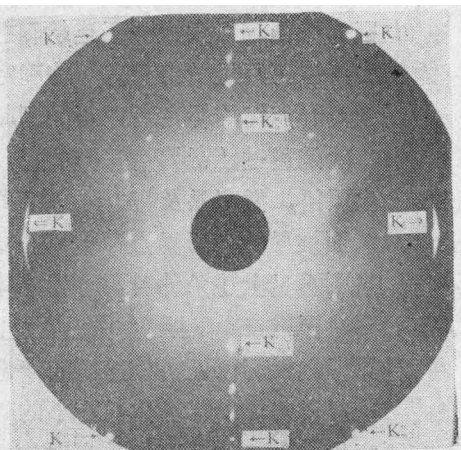


图 8 六角 ZnS(10.0) 晶面 Laue 背射照片, 错排方向是 $\langle 00.1 \rangle$
Fig.8 2H-ZnS(10.0) Laue back reflection photograph, the disorder direction is $\langle 00.1 \rangle$.
Note: The same note as Fig.7.

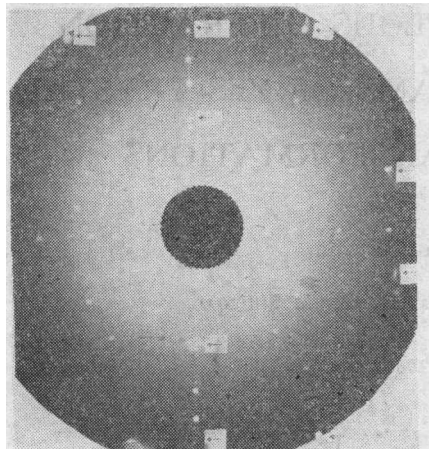


图 9 晶面同图 8, 弥散条纹基本消失, 但“奇异点”仍清晰可见

Fig.9 The same crystal plane as Fig.8, the diffuse streaking tends to disappear, but the “ADS” are clear.

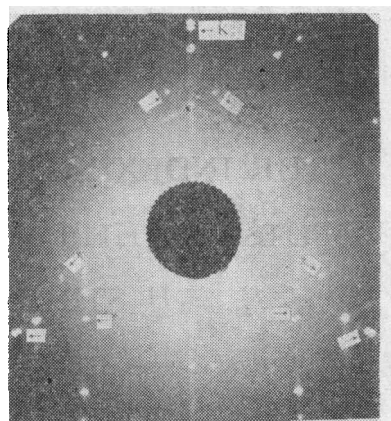


图 10 热处理后立方 ZnS(111) 晶面 Laue 背射照片, 晶体沿四个 $\langle 111 \rangle$ 方向同时产生层错, 微孪晶和微 2H 结构

Fig.10 The Laue back reflection photograph of 3C-ZnS(111) after heat treatment, the stacking faults, microtwin and 2H structure are created along the crystal four $\langle 111 \rangle$ directions.

采用的实验方法(背射 Laue 法, 园光栏等)中, 可看到大多数“奇异点”形状呈椭圆形, 而只有少数呈圆形, 在特殊情况下, 特征反射球与倒易杆相切或近似相切时, “奇异点”的形状呈“月牙形”和“哑铃形”。“奇异点”的黑度变化取决于特征反射球与倒易杆相截处的强度分布密度, 而倒易杆的强度分布密度是晶体中一维无序的函数。所以, “奇异点”强弱的变化反映了晶体中一维无序的程度和分布。

因为特征辐射大大强于连续辐射，所以在层错密度较低的情况下，即使弥散条纹基本消失，也可通过“奇异点”的确定来判断层错的存在（见图9箭头→处）。另外，通过对“奇异点”的标定可以帮助判断晶体中一维无序的方向和分布情况。我们在〔2〕工作中，就是通过“奇异点”的确定，进一步佐证了热处理引起 $3C-ZnS$ 沿四个 $\langle 111 \rangle$ 方向产生层错，微孪晶及微 $2H-ZnS$ 的结构转变（见图10箭头→处）。

前面推导的“奇异点”计算公式适用于计算X—射线平行或垂直于倒易杆入射的晶体。当不满足上述条件时，可将晶体逐步（每次转动几度）转至满足上述条件的方位，与此同时摄取 Laue 照片并在照片上跟踪“奇异点”的位移。对位移后的“奇异点”进行计算标定，可以证实位移前的“奇异点”。

一般说来，实际晶体总有小的倾斜，因此曲线晶带上“奇异点”的位置随所在晶带有所变化。当 Laue 斑点具有对称性，可计算对称的“奇异点”取平均值加以修正；当非对称时，可从正常斑点偏离的程度，适当加以修正。

参 考 文 献

- 〔1〕 G.C.Trigunayat, *Phys. Stat. Sol.*, (a)4,9(1971).
- 〔2〕 高大超、刘维娜，发光与显示，2,35(1983).
- 〔3〕 郭常霖，物理学报，21,1308(1965).
- 〔4〕 W.A.Wooster, *Diffuse X-Ray Reflections From Crystals*, Oxford p139(1962).
- 〔5〕 许顺生，金属X射线学，上海科技出版社，409 (1962).

THE INDEXING OF "ANOMALOUS DIFFRACTION SPOTS" IN THE LAUE DIAGRAMS OF ZnS CRYSTAL $3C \rightleftharpoons 2H$ STRUCTURE TRANSFORMATIONS

Gao Dachao Liu Weina

(Changchun Institute of Physics, Academia Sinica)

Received 7 April 1983

Abstract

In the Laue diffraction photographs of ZnS single crystal containing one-dimensional disorder, there are some anomalous diffraction spots which are different from the normal diffraction spots in shape, i. e. so called "Anomalous Diffraction Spots" ("ADS") (see Fig. 4—10). In the Laue diffraction analysis of ZnS crystal $3C \rightleftharpoons 2H$ structure transformations, in order to define the stacking faults, new phases created from the matrix, and their created directions, the "ADS" must be indexed.

In the present article, at first the formulas for calculating "ADS" in curve

zones of the Laue diffraction diagram have been derived. The formulas are shown as follow:

$$X = \frac{CC'}{BC'} D \quad Y = \frac{\sqrt{BA^2 - BC^2}}{BC'} D$$

Using the formulas, some “ADS” in $3C$ and $2H$ ZnS Laue photographs have been calculated. The calculated values are in good agreement with the experimental data, so that the “ADS” could be regarded as one of the X-ray diffraction effects due to the stacking faults. The results also show the hypothesis that there are reciprocal rods in the stacking faults' crystals is reasonable. Both the “ADS” and the streaking in the Laue photographs are the diffraction effects due to the stacking faults, but the former is a outcome resulted from characteristic reflection spheres intersecting the reciprocal rods, and the latter is the outcome resulted from the continuous reflection spheres intersecting the reciprocal rods. Therefore, the “ADS” will overlap certainly upon the diffuse streaking.

The shape of the “ADS” depends on the relative position of the reciprocal rods and the characteristic reflection sphere. When the sphere intersects the rods, the most “ADS” are elliptical (see Fig. 6—10), and a few spots round (see Fig. 4—5); when the sphere intersects the rods tangentially, the “ADS” are just like a “crescent moon” or a “dumbbell”.

The black extent of the “ADS” depends on the intensity distribution at the point where the characteristic reflection sphere intersects the reciprocal rods, and the intensity distribution of the reciprocal rods is a function of one-dimensional disorder in the crystal. Therefore, the intensity variation of the “ADS” indicates directly the extent of one-dimensional disorder in the crystal.

When the density of the stacking faults is lower, although the diffuse streaking tends to disappear, people can judge the existence of the stacking faults by determining the “ADS” (see Fig. 9), and also can judge the directions and distribution of one-dimensional disorder in the crystal by analysing the “ADS” (see Fig. 10 and reference[2]).

The formulas for calculating the “ADS” are fit to the case in which the incident X-ray is parallel or perpendicular to the reciprocal rods in the crystal. When the condition is not satisfied, the crystal may be gradually returned (several degrees per time) to the proper orientation, at the same time the Laue photographs would be taken, and finally the indexing of “ADS” would be performed.