

前 言

20 世纪是自然科学迅速发展的 100 年,物理学、化学、数学等基础学科的发展,促使现代测试分析技术进入高科技新层次,使人们能够对复杂的物质世界有了更加深入的认识,对深层次物质结构理论和应用的研究成为重要学科领域。面向 21 世纪,大力培养各方面科学技术人才,是我国高等教育发展的重中之重。

为了适应社会主义现代化建设对高层次晶体学、准晶体学、固体物理、晶体化学、物质结构、材料科学、矿物学、宝石学等专门专业人才的需求,本书注意跟踪世界最新科学研究成果,总结学科新理论知识,反映学科前沿新成就,同时也是 1990 年以来陈敬中、张汉凯、吴秀玲、赵珊茸等人 6 项国家自然科学基金资助项目成果和相关研究论文的汇总。本书力求做到理论严谨、结构合理、文字精炼、图件清楚,从物质结构的基础理论、基本分类规则和现代测试分析研究方法系统地阐述了传统晶体化学向现代晶体化学发展的科学进程,展望了 21 世纪现代晶体化学发展的必然趋势,适应新时代对科学技术人才的要求。

本书由上篇、中篇、下篇三部分组成,其中上篇有 10 章、中篇有 8 章、下篇有 8 章。

上篇重点为晶体化学基础理论:绪论,内容有晶体形态学、晶体结构几何学、晶体化学、准晶体学及对称新理论、现代晶体化学及其现代研究方法等发展历史和研究现状;群论基础及晶体对称,内容有群论的基本概念、晶体学中的点群和空间群、群的基本性质、晶体学中的群论应用;晶体几何学理论基础,内容有对称操作、点群、空间点阵及空间格子、空间群;倒易点阵及晶体衍射方向,内容有布拉格定律、倒易点阵、正点阵与倒易点阵指数变换;晶体化学基础,内容有晶体化学研究内容和研究方法、原子结构、原子和离子半径、最紧密堆积、配位数和配位多面体、化学键、电负性、离子极化、晶体结构模型、类质同像、型变(晶变)现象、同质多像、多型、有序和无序结构;晶体生长,内容有晶体生长概念、晶体生长基本理论、晶体生长实验方法;准晶形态学,内容有准晶态物质、准晶体的对称(点群)和单形、晶体准晶体新的几何对称分类、晶体准晶体对称性的基本

规律、准晶体物质基本性质;准晶体空间几何学,内容有准晶空间几何特征、具有 5、8、10、12 次对称的准几何格子、具有 5、8、10、12 次对称准晶结构的平面准点阵、准晶结构与 Penrose 拼图、准晶结构的分数维特征;晶体结构缺陷,内容有晶体结构缺陷、点缺陷、线缺陷(位错)、面缺陷、晶体表面和界面、晶体缺陷的研究方法、晶体缺陷研究的意义;物质结构对称新理论,内容有对称性的哲学定义、对称性的范围、对称性的尺度、简单对称性和复合对称性、对称性基本特征及对称理论新进展。

中篇重点为一些物质的晶体化学特征:单质氧化物及类似物的晶体化学,内容有单质及类似物的晶体化学、氧化物及类似物的晶体化学、复杂氧化物晶体化学;硅酸盐的晶体化学特征,内容有硅酸盐的化学组成、硅酸盐的晶体结构、硅酸盐的分类;硅氧骨干的定量分类,内容有硅酸盐晶体结构研究的阶段、硅氧骨干的新分类、阳离子对硅氧骨干形状影响;硅酸盐中过渡性晶体结构,内容有过渡性晶体结构研究的重要性、黑云辉闪石、调幅结构、反相晶畴结构、层状硅酸盐中的非周期结构;材料科学与晶体化学,内容有结构缺陷、尖晶石结构材料、萤石结构材料、石榴石结构材料、钙钛结构材料、其他结构材料;纳米物质结构,内容有新兴的纳米科学技术、纳米科技研究方法、纳米微粒晶体结构、粘土矿物中的纳米微粒、纳米材料科学;二十面体准晶结构模型,内容有正多面体的结晶学分类、正多面体的分数维堆垛及准晶意义、二十面体准晶结构模型、大块准晶共轭结构模型;二维准晶结构模型,内容有二维准晶结构的多重分数维模型、具有 8 次对称性的准晶结构模型、具有 10 次对称性的准晶结构模型、具有 12 次对称性的准晶结构模型。

下篇重点为现代晶体化学研究方法:电子光学基础,内容有电子光学基础、电子束和物质之间的相互作用;透射电子显微分析(TEM),内容有透射电子显微镜的构造、透射电子显微镜的性能、透射电子显微图像原理、样品制备方法简介、透射电子显微分析与 X 射线分析的特点对比;电子衍射分析,内容有电子衍射特点、电子衍射原理、明场和暗场成像、电子衍射谱的指数标定、复杂电子衍射谱;高分辨透射电子显微分析,内容有高分辨透射电子成像、长周期结构、矿物中的变形结构;扫描电子显微分析(SEM),内容有扫描电子显微镜的结构、扫描电子显微镜的成像原理、扫描电子显微镜的图像、扫描电子显微镜的样品制备;电子探针显微分析(EPM),内容有电子探针的基本性能、特征 X 射线的产生、X 射线波长色散谱仪的工作原理、X 射线能量色散谱仪的工作原理、电子探针显微分析

仪的构造和功能;晶体结构的X射线分析,内容有X射线产生、晶体对X射线的衍射、晶体几何参数计算、系统消光及空间群的确定、单晶X射线分析、晶体结构X射线分析进展;扫描探针显微镜,内容包括扫描隧道显微镜(SIM)、原子力显微镜(AFM)、扫描隧道显微镜和原子力显微镜的应用。

本书可供晶体学、准晶体学、固体物理、晶体化学、物质结构、材料科学、矿物学、宝石学等专业领域的研究人员、教师 and 研究生使用,也可供地质科学、环境科学、土壤科学和其他学科的研究人员、教师 and 研究生参考。

本书上篇第一、三、四、七、八、九、十章由陈敬中执笔,第二章由孟大维、陈敬中执笔,第五章由张荣红执笔,第六章由赵珊茸执笔,最后由陈敬中、张汉凯修改定稿。本书中篇第十一、十三、十四、十六、十七、十八章由陈敬中执笔,第十二章由张汉凯执笔,第十五章由何涌执笔,最后陈敬中修改定稿。本书下篇第十九、二十、二十三、二十四、二十五章由陈敬中执笔,第二十一、二十二章由吴秀玲执笔,第二十六章由赵珊茸执笔,最后由陈敬中修改定稿。胡再云负责文字录入、图件整理、参考文献编辑工作。参加本书编写工作的还有车遥、杨建虎、韩炜、王秋玲、彭珏、陈洁瑜、于梅花等。

陈敬中

2001年6月

目 录

上篇 晶体化学基础理论

第一章	绪论	1
	1. 晶体形态学	1
	2. 晶体结构及晶体化学	2
	3. 准晶结构及对称新理论	5
	4. 现代晶体化学研究意义	9
第二章	群论基础与晶体对称	12
	1. 群论的基本概念	12
	2. 晶体学中的点群和空间群	13
	3. 群的基本性质	14
	4. 晶体学中的群论应用	16
第三章	晶体几何学理论基础	23
	1. 对称操作	23
	2. 点群	35
	3. 空间格子(点阵)	38
	4. 空间群	45
第四章	倒易点阵及晶体衍射方向	60
	1. 布拉格定律	60
	2. 倒易点阵	62
	3. 正点阵与倒易点阵的指数变换	69
	4. 六方晶系的指数变换	76
第五章	晶体化学基础	83
	1. 晶体化学研究内容和研究方法	83
	2. 晶体化学基础	87
	3. 晶体结构变异	113
第六章	晶体生长	125
	1. 引言	125
	2. 晶体生长基本理论	126

	3. 晶体生长实验方法	164
第七章	准晶体形态学	172
	1. 准晶体学基础	172
	2. 晶体、准晶体生长的基本规律	178
	3. 准晶态物质	180
	4. 准晶体的对称型(点群)和单形	184
	5. 晶体、准晶体新的几何对称分类	199
	6. 晶体、准晶体对称性的基本规律	202
第八章	准晶体空间几何学	204
	1. 准晶空间几何特征	204
	2. 具有 5、8、10、12 次对称轴的准晶几何格子	206
	3. 具有 5、8、10、12 次对称轴准晶结构的平面准点阵	210
	4. 准晶结构与 Penrose 拼图	214
	5. 准晶体结构的分数维特征	221
第九章	晶体结构缺陷	228
	1. 晶体结构缺陷	228
	2. 点缺陷	230
	3. 位错(线缺陷)	234
	4. 面缺陷	240
	5. 晶体表面和界面	249
	6. 晶体缺陷的研究方法	251
	7. 晶体缺陷研究的意义	251
第十章	物质结构对称新理论	254
	1. 对称性的哲学定义	254
	2. 对称性的范围	255
	3. 对称性的尺度	255
	4. 简单对称性和复合对称性	256
	5. 对称性基本特征及对称性理论新进展	256

中篇 一些物质的晶体化学特征

第十一章	单质、氧化物及类似物的晶体化学	267
	1. 单质及类似物的晶体化学	267
	2. 氧化物及类似物的晶体化学	269
	3. 彭志忠石 塔菲石等系列氧化物的晶体化学原理	274
第十二章	硅酸盐晶体化学特征	287
	1. 硅酸盐矿物的化学组成	287

	2. 硅酸盐的晶体结构特征	289
	3. 硅酸盐矿物的分类	290
第十三章	硅氧骨干新的定量分类	312
	1. 硅酸盐晶体结构研究的阶段	312
	2. 硅氧骨干的新分类	315
	3. 阳离子性质对硅氧骨干形状的影响	330
第十四章	硅酸盐中过渡性晶体结构	333
	1. 硅酸盐过渡性晶体结构	333
	2. 黑云辉闪石	334
	3. 矿物中的调幅结构	345
	4. 反相晶畴结构	349
	5. 层状硅酸盐矿物中的非周期结构	353
第十五章	材料科学与晶体化学	355
	1. 结构缺陷	355
	2. 尖晶石结构材料及其应用	358
	3. 萤石型结构材料及其应用	366
	4. 石榴石结构材料及其应用	376
	5. 钙钛矿结构材料及其应用	384
	6. 其他结构材料及其应用	400
第十六章	纳米科技与纳米物质结构	404
	1. 新兴的纳米科学技术	404
	2. 纳米科技研究方法	410
	3. 纳米微粒晶体结构	411
	4. 粘土矿物中的纳米微粒	414
	5. 纳米材料科学	417
第十七章	二十面体准晶结构模型	421
	1. 正多面体的结晶学分类	421
	2. 正多面体的分数维堆垛及其准晶意义	427
	3. 二十面体准晶的结构模型	433
	4. 大块准晶的共轭结构模型	443
第十八章	二维准晶结构模型	450
	1. 二维准晶结构的多重分数维模型	450
	2. 具有 8 次对称性的准晶结构模型	451
	3. 具有 10 次对称性的准晶结构模型	458
	4. 具有 12 次对称性的准晶结构模型	465

下篇 晶体化学研究方法

第十九章 电子光学基础	472
1. 电子光学基础	472
2. 电子束和物质之间的相互作用	483
第二十章 透射电子显微分析	492
1. 透射电子显微镜构造	493
2. 透射电子显微镜的性能	499
3. 透射电子显微图像原理	502
4. 样品制备方法简介	510
5. 透射电子显微分析与 X 射线分析的特点对比	514
第二十一章 电子衍射及其分析方法	517
1. 电子衍射特点	517
2. 电子衍射原理	518
3. 明场和暗场成像	524
4. 电子衍射谱的指数标定	525
5. 复杂电子衍射谱	532
第二十二章 高分辨透射电子显微分析	541
1. 成像原理及实验技术	541
2. 长周期结构	545
3. 矿物的变形结构	551
第二十三章 扫描电子显微分析	560
1. 扫描电子显微镜的结构	560
2. 扫描电子显微镜成像原理	563
3. 扫描电子显微镜的图像	567
4. 扫描电子显微镜的样品制备	571
第二十四章 电子探针显微分析	572
1. 电子探针的基本性能	572
2. 特征 X 射线的产生	573
3. X 射线波长色散谱仪的工作原理	576
4. X 射线能量色散谱仪的工作原理	580
5. 电子探针显微分析仪的基本构造和功能	583
第二十五章 晶体结构的 X 射线分析	589
1. X 射线产生	590
2. 晶体对 X 射线的衍射	591

3. 晶体几何参数计算	595
4. 系统消光及空间群的确定	597
5. 单晶 X 射线分析	601
6. 晶体结构 X 射线分析进展	604
第二十六章 扫描探针显微镜	605
1. 扫描隧道显微镜	605
2. 原子力显微镜	610
3. 扫描隧道显微镜和原子力显微镜的应用	613
主要参考文献	624

上 篇

晶体化学基础理论

第一章 绪 论

晶体学研究已有 300 多年历史,经历了晶体形态学、晶体结构几何学、晶体化学、准晶体学、对称新理论、现代晶体化学发展的漫长研究过程,它是伴随着数学、物理学、化学、材料科学、地质学及现代测试分析技术和方法而成长和发展的。

1. 晶体形态学

晶体知识作为一门科学出现,科学界公认始于 17 世纪中叶。丹麦学者斯丹诺(Steno N,1638—1686 年)奠定了基石,1669 年他对系列晶体观察之后,提出了晶体的面角守恒定律,从而奠定了几何结晶学的基础。1688 年,加格利耳米尼斯(Guglielmini,1655—1710 年)把面角守恒定律推广到多种盐类晶体上。一个世纪后,1749 年俄国学者罗蒙诺索夫(1711—1756 年)创立了物质结构的微分于学说,从理论上阐明了面角守恒定律的实质。到 1772 年,法国学者罗姆·得利(Del'lele R,1736—1790 年)测量了 500 种矿物晶体的形态,写出了晶体形态的重要著作,肯定了面角守恒定律的普遍性。从此,人们了解到晶体晶面的相对位置是每一种晶体的固有特征,而晶面的大小在很大程度上取决于晶体生长期间的物理化学条件。

1784 年,法国科学家阿羽伊(Hauy R J,1743—1822 年)发表了晶体结构的新见解,晶体均由无数具有多面体形状的分子平行堆砌而成,1801

年发表著名的整数定律,从而解释了晶体外形与其内部结构的关系。他认为晶体是对称的,晶体的对称性不但为晶体外形所固有,同时也表现在晶体的物理性质上。

1809年,德国矿物学家魏斯(Weiss C S, 1780—1856年)根据对晶体的面角测量数据进行晶体投影和理想形态的绘制等,确定了晶体形态的对称定律,只可能有1、2、3、4和6次旋转对称轴,而不可能有5次和高于6次的旋转对称轴存在。他于1813年提出将晶体分为6大晶系,为晶体对称分类奠定了基础。1830年,德国矿物学家赫塞尔(Hessel J F C, 1796—1872年)推导出晶体形态可能具有的全部对称组合:32种对称型(点群)。到1867年,俄国物理学家加多林(1828—1892年)用严密的数学方法推导出晶体对称形式:32种对称型。德国数学家圣佛里斯(1835—1928年)创立了以他名字命名的对称型符号,格尔曼和摩根创立了国际符号,从而完成了晶体宏观对称理论的总结。在对称理论迅速发展期间,魏斯还确定了晶带定律。魏斯和米勒(Miller W H, 1801—1880年)分别于1818年和1839年还先后创立了用以表示晶面空间位置的魏斯符号和米勒符号。晶体上的左右对称也是这个时期在石英晶体上发现的。到19世纪末,由于晶体形态对称理论的迅速发展,整个几何结晶学理论达到了相当成熟的程度。

2. 晶体结构及晶体化学

19世纪末到20世纪70年代,X射线的发现与应用,使得晶体形态学进一步发展到晶体结构学,微观对称理论日益成熟。近几十年来,大量的实际晶体的结构被揭示出来,并在此基础上发展建立起了研究晶体成分和晶体结构的学科,即晶体化学。

19世纪中叶,晶体构造理论在已有的几何结晶学基础上,借助于几何学、解析几何学、群论和数学逻辑推理方法以及物理学发展所创造的条件进一步得到了发展。在阿羽伊的晶体构造理论的启示下,19世纪产生的空间点阵和空间格子构造理论,逐渐演化成为质点在空间规则排列的微观对称学说。1842年,德国学者弗兰克汉姆(Frankenhein M L, 1800—1869年)推导出15种可能的空间格子。1855年,法国结晶学家布拉维(Bravais A, 1811—1863年)运用严格的数学方法推导出晶体的空间

格子只有 14 种,为近代晶体构造学理论奠定了基础。但是,此理论只能说明各晶系中对称最完全的晶类的对称,而对对称较低的晶类的对称不能解释。德国学者桑克(Sohncke L, 1842—1897 年)进一步发展了晶体结构的几何理论,1879 年引出微观对称群的概念,在 14 种空间格子的基础上,推导出包括平移和旋转动作的 65 个桑克点系。用此可解释每一个晶系中对称性较低的晶类的对称问题,但仍存在着一些局限问题。

俄国结晶矿物学家费德洛夫(1853—1919 年)圆满地解决了晶体构造的几何理论。他创立了平行六面体学说,提出反映及反映滑移等新的对称变换,于 1889 年推导出晶体构造(无限图形)的一切可能的对称形式,即 230 种空间群(费多洛夫群),并发现了结晶学极限定律。此后,德国学者圣佛利斯等分别推导出相同的 230 个空间群。晶体构造的空间几何理论日趋完善。

19 世纪末叶,晶体构造的几何理论已被许多学者所接受,但还有赖于实验的证明。1895 年,德国物理学家伦琴(1845—1923 年)发现了 X 射线。1909 年,德国学者劳厄(Laue M V, 1827—1960 年)提出了 X 射线通过晶体会出现干涉现象的设想,并与他的学生弗利德利希(Friedrich)等用实验证明了晶体格子构造的客观性。劳厄等开创了晶体学研究新时代,因为这一发现为研究固体状态提供了一种威力空前的方法。X 射线分析使晶体结构和分子构型的测定从推断转为测量,这一进展对整个科学的发展有着重要的意义。此后,法国学者布拉格父子(Bragg W H 和 Bragg W L)做了大量的测量工作,发表了第一个测定的晶体结构即氯化钠晶体结构,在一个不长的时期内测定了许多晶体结构,而且改善了晶体结构测定的理论和实验技术,从而开拓了晶体结构研究的新领域。从 1909 年 X 射线通过晶体产生衍射效应的实验第一次获得成功以来,所有已知晶体结构的测定基本上都是应用上述方法作出的。

自 1889 年费德洛夫推导出 230 个空间群之后,晶体对称理论停滞了半个世纪,到 20 世纪 50 年代,前苏联结晶矿物学家舒布尼柯夫(1887—1970 年)将对称理论向前推进了一步,1951 年提出正负对称型(又称反对称、黑白对称或双色对称)的概念,创立了对称理论的非对称学说。1953—1955 年间,扎莫扎也夫和别洛夫(1891—1982 年)根据正负对称型概念增加了晶体所可能有的对称形式,将费多洛夫 230 个空间群发展为 1651 个舒布尼柯夫黑白对称群。1956 年,别洛夫又提出多色对称理论的概念,并探讨了四维空间的对称问题。这些理论在晶体学、晶体化学、晶

体物理学领域中得到广泛的应用。

由于近代科学技术的发展,现在已有可能利用高分辨率透射电子显微镜来直接观察晶体的内部结构了。电子显微镜具有很高的分辨率和放大能力,广泛地用来研究物质的微细结构和各种微观现象。自从1932年德国科学家鲁斯卡(Ruska)等试制出世界上第一台电子显微镜以来,它已经有了近70年的发展历史。在早期,人们主要是利用电子显微镜的放大能力,观察一些细微晶体的形态。1936年,Boersch在电子显微镜中安装了观察晶体的电子衍射图像装置,使人们得以在20世纪50年代广泛地运用电子衍射显微图像来研究晶体的微细结构以及与晶体结构有关的一类现象。1956年,英国科学家Menter在酞氰铂晶体上观察到了晶面间距为1.19 nm的(201)面的晶格像。60年代,逐步建立了高分辨成像理论,与此同时,发展了高分辨透射电子显微镜。现在,它的分辨率已优于0.1 nm,从而可以使人们可以直接观察晶体中的晶格像、结构像,在比较严格的条件下,甚至于可以观察到晶体中的原子像。用500 kV超高分辨电子显微镜拍摄的氯代酞氰铜晶体的分子像,清晰地显示出氯代酞氰铜的分子,并且在分子内可以看出铜原子像、氯原子像等。

X射线衍射法是根据晶体试样中所有晶胞对X射线散射,以散射波叠加后得到的平均效应进行分析的。例如,1 mm³单晶试样中,约有10¹⁷个晶胞,测定晶体结构是根据10¹⁷个晶胞的散射波总和来分析的,所以测得的结构只能是一种“平均结构”,也就是说,它是一种晶胞级上的“平均结果”。电子显微镜,尤其是高分辨电子显微镜则不同,它可以直接在0.1 nm的分辨率上来观察和研究有关结构现象,所以据此而引出的结果真实地反映了晶胞级上的各种微细结构和微观现象。

许多矿物的种属的出现以及其他一些现象都直接或间接地与晶胞级上发生的现象有关。自20世纪70年代以来,电子显微镜研究方法已经成为物质超微结构研究的基本方法。

透射电子显微镜的出现则开创了固态物质中准周期、非周期结构研究的新历程。

3. 准晶结构及对称新理论

3.1 准晶态物质的发现

晶体对称理论诞生近两个世纪以来,一直排斥 5 次或 6 次以上对称轴存在的可能性。1984 年 10 月,肖特曼(Shcchtman D)等在美国物理评论快报上发表的“长程定向有序而没有平移对称的金属相”一文中报导了发现 5 次对称轴后,整个科学界立刻为之震动。中国科学院以郭可信为首的一个研究小组,几乎与美国、以色列等国科学家同时利用高分辨电子显微术、电子衍射及计算机成像模拟技术,深入系统地研究了具有二十面体构造单元的合金相,发现了 5 次对称;在此基础上又于 1985 年春,第一次在 $(\text{Ti}_{1-x}, \text{V}_x)_2\text{Ni}$ ($x=0.1\sim 0.3$) 急冷合金中发现了具有 5 次对称的准晶,首先提出用朗道相变理论解释准晶生长的可能性。传统的经典对称理论受到猛烈的冲击。从此,5 次对称轴作为 20 世纪 80 年代的重大发现载入科学史册。现代准晶体科学从此破土而出,并很快发展成为一门独立的分支学科——准晶体学。

1984 年夏,肖特曼到美国马里兰州国家标准局度假时与 Bleck I(以色列)、Gratias D(美国)、Caha J W(法国)等科学家采用猝冷法制备 Al_6Mn 合金,并用电子衍射法进行分析,得到了具有明锐布拉格散射斑的图像。他们对衍射图作进一步分析,发现除有 15 个 2 次轴和 10 个 3 次轴外,还出现了 6 个 5 次对称轴。几乎在同一时间内,Levine D 及 Steinhardt 则从理论上计算出具有 5 次对称性的衍射图,他们称这种有 5 次对称取向有序无周期平移序的物质为准晶。理论和实践的完美结合,充分肯定了 5 次旋转对称的客观存在。这种图像是具有长程定向有序而没有周期平移有序的一种封闭的正二十面体相,二十面体相被认为是介于晶态与非晶态之间的一种准晶态。所谓准晶体,即具有准周期的晶体。他们提出了一个 Al-Mn 合金二十面体结构模型:半径较小的 Mn 原子位于正二十面体中心,其周围 12 个顶点均为 Al 原子,形成由 20 个正三角形构成的壳层;Mn:Al 为 1:6,故 Al 原子必须为相邻的二十面体所共有,正是这个共有的 Al 原子使外层的二十面体取向一致,这些二十面体按层次等级而重复出现。

关于二十面体图形,最早可追溯到公元前 427 年至公元前 347 年,古希腊的哲学家柏拉图曾研究过由 20 个正三角形围起来的二十面体。由于正五角形不能布满平面,2000 多年前的柏拉图的图形一直没有引起晶体学家们的重视。我国汉代也已注意到植物的花具五出(5 次对称)。对于生物结构来说,球状病毒倾向于二十面体对称。1958 年, Frank 和 Kasper 在研究过渡金属中间相时,就描述过一种二十面体结构,与肖特曼获得的二十面体完全一样。Frank 等又于 1959 年,在 α -Mn 中发现了二十面体配位的结构。

1984—1985 年,几乎同时在美国、中国、加拿大、法国等几个国家的实验室发现准晶,所使用的急冷合金也不尽相同。二十面体原子簇无论从堆积密度大小还是从对称性高的角度来看,都是一种稳定的原子组态,作为液体金属和非晶态的基本结构单元,已基本为人们所接受。准晶就是这一类结构单元按准周期性连接而成的。

1985 年秋,美国的 Bendersky L 等和中国科学院物理研究所冯国光分别在 Al-Mn 和 Al-Fe 合金中发现了 10 次对称的二维准晶相,它是二十面体准晶相晶化过程的中间相。1985 年, Ishimasa T 等人在 Ni-Cr 合金中发现具有 12 次对称的准晶相;稍后,陈焕等在急冷 V-Ni-Si 合金中也发现 12 次对称准晶。王宁等首先在 Cr-Ni-Si 合金中观察到 8 次准晶的电子衍射图。8 次准点阵由 45° 菱形及正方形两种单胞的准周期性分布构成。

张泽等在急冷的镍钛合金中得到二十面体准晶。它的 5、3、2 次对称轴与二十面体中这 3 个轴之间的夹角关系相同。显然,二十面体准晶是三维准晶。

5 次旋转这个禁区被突破后,8、10、12 次旋转对称准晶相继被发现。这些准晶都属于二维准晶,在主轴方向呈周期性平移对称,而在与此垂直的二维平面上呈准周期分布对称。除了二维与三维准晶外,一维准晶也应存在。这是一种二维层在其法线方向的准周期堆垛结构。何伦雄等首先在急冷的 Al-Co-Cu 合金及 Al-Ni 合金中发现一维准晶。三维、二维和一维准晶在 5 年内相继被发现,充分说明准晶存在的普遍性。

1986 年,法国 Pechiney 研究中心的 Dubost 及其同事们和雷诺五金公司的 Gayle Frank W 制得的样品是生出许多美丽小平面分支的块状体。每个分支上的小平面与其他分支的小平面的方向完全一致。这种小平面的结构在该样品上的面积有 1 cm^2 左右。早期制备准晶大多是用急冷

方法,因此准晶颗粒多在微米尺度,后来在缓冷 Al-Cu-Li、Al-Co-Cu、Al-Fe-Cu 合金中得到的准晶已可长大到毫米甚至厘米尺度。这些准晶甚至可能是高温稳定相。

继美、以、法科学家发现准晶之后,不仅在铝和其他过渡元素构成的二元或三元合金中发现 5 次轴,而且在 $Ti_2Ni(Fe)$ 合金系、拓扑密堆相合金和金属硅化物等数十种合金中发现了准晶。

除在 Al-Mn、Al-Cu、Al-Fe 合金中发现准晶外,我国在 Mn_3Ni_2Si 、 $V_{41}Ni_{36}Si_{23}$ 、 Ti_2Fe 等十几种合金中找到了准晶体,还在 Al-Fe-V-Ni-Si、Cr-Ni-Si 中发现二维准晶(10,12,8 次准晶)及 Al-Co-Cu、Al-Ni 中发现一维准晶,使我国准晶体实验研究居于世界前列,受到国际上广泛的关注。

迄今为止,人们不仅在众多的合金系中发现了二十面体准晶的存在,郭可信等于 1989 年还在 V-Ni-Si、V-Co-Si 系合金中发现一些结构具有立方对称的特征,并且能用一种具有立方对称的结构单元在空间作准周期排列加以说明。这是继二十面体准晶之后的第二种三维准晶,属国际上首次发现具有立方对称准晶的新类型。

3.2 准晶结构及对称理论

起初,人们认为准晶态(具有长程定向有序而无周期平移序)是介于具有长程序的晶态与只有短程序的非晶态之间的一种新的物质态,甚至有人称之为二十面体玻璃(icosahedral glass)。二十面体是指它具有二十面体对称,玻璃表示无长程序平移序。另一种极端的看法认为它是 5、10 或 20 个同样晶体并列在一起的孪晶。现在,多数人认为准晶仍然属于晶体,有严格的位置序,只不过是像经典晶体那样有周期性平移对称关系。

英国数学物理学家 Penrose R 早在 1974 年就设计出一种没有周期平移的 5 次对称拼图。它由两种菱形拼成,一种内角是 72° 和 108° 菱形,另一种的内角是 36° 和 144° 菱形。这两种菱形之间的连接虽无周期性但有严格的匹配规定,排错了就会产生两种菱形的位置颠倒。这种拼图中菱形的边分别指向 5 个相夹 36° 角的方向,显示 5 次对称特征。另一方面,这些菱形是按一定的规则连接起来的,具有 5 个方向平行线,而且间距上宽(L)窄(S)不等,LSLLSLSL...排列显示准周期性。两种四边形的块数比为定值,即 $(\sqrt{5}+1)/2=1.6180$,其倒数为 0.6180。这种拼图称为 Pen-

rose 图。

Mackay A L 在 1978—1982 年首先用 Penrose 拼图解释晶体中 5 次对称存在的可能性,并称之为准点阵(quasilattice)。它的特点是两种单胞(胖、瘦两种菱形)呈非周期性排列。除了得到 Penrose 准点阵的 5 次光学衍射图外,Mackay 还把这种概念推广到三维空间,得到具有二十面体对称的三维准点阵,它的两种单胞是胖的和瘦的两种菱形面体。由此可见,在准晶发现之前,准点阵概念在晶体中就已经存在了。准晶的发现进一步促进了准晶体学的发展。Mackay 的工作实际上已打开了准晶体学的研究大门。

1984 年,美国宾夕法尼亚大学的 Steinhardt P 和 Levine D 对三维 Penrose 图进一步研究得出了完善的答案,提出了“准晶体”的概念,指出了“准晶体”具有无限的二十面体轴旋转对称,它是“准周期的”,而不是“非周期的”;认为这种二十面体准点阵结构不是一种孤立的情况,而是属于一类新的有序结构。他们还预言,准晶体的构造单元应比通常的固体要松,具有按正二十面体分布的贯通结构的真空间。他们的研究结果并没有清楚地显示出“隐藏的对称性”。1985 年,Elser 应用高维(6 维)超立方点阵投影的方法得到了二十面体准点阵结构,清楚地显示出“隐藏的对称性”,即高维空间对称性。

尽管一些国家的科学家发现了准晶体,但由于初期对准晶结构缺乏理想的解释和科学的论证,致使准晶客观存在的真实性在一段时间内仍受到怀疑,如世界著名化学家鲍林(Pauling L.)就认为所谓准晶体是由某种复杂立方的多重孪晶构成的。几年来,国内外不少学者致力于准晶结构的解释。除前面已谈到的 Shechtman D 和 Levine D 的解释外,Kramer P 和 Ner R 认为三维 Penrose 图形是高维格子投影得到的;Nelse 则利用在弯曲空间中二十面体周期性堆积来解释;Hiraga 等提出了一个二十面体三维聚合体模型。我国结晶矿物学家彭志忠教授于 1985 年,运用二十面体原理和黄金中值原理,对含 5 次轴的准晶理论进行了较为系统的研究,创造性地提出了微粒分数维结构模型。他认为:“二十面体核心向外生长时,由于二十面体不能充满空间,必然产生另一种配位多面体,两种配位多面体之间尺寸上为黄金中值比。配位多面体按 Fibonacci 数列排列。”

彭志忠进一步认识到所推导出的准晶体结构模型实际上是准晶格,由此系统地推导出含 5 次轴准晶体点群和单形,首次引入了等轴晶系、十

方晶系、五方晶系的 14 个新点群, 24 个新单形, 对有关准晶体的结构及几何对称理论作出了贡献, 引起了国内外同行的关注。彭志忠指出: “准晶体可能不限于具有 5 次对称轴的物质, 同时分数维结构的自相似比例因子也不一定是黄金中值, 维数也是多种多样的。因此, 将准晶体与分数维结合起来, 可使我们对物质世界的认识提高到一个新的水平。”

对于 8 次对称准晶来说, 构筑原理与含 5 次对称准晶的二十面体和黄金中值原理的构筑特点肯定是不相同的。中国地质大学施倪承等在研究 8 次对称准晶体的一维准周期时, 发现了一个准周期为 $\sqrt{2} + 1 = 2.4142$, 其倒数为 $\sqrt{2} - 1 = 0.4142$ 的新序列, 该数列与 Fibonacci 数列在数值上迥然不同, 但在属性上又十分相似。可用此数列来解释 8 次准晶体中准晶格结点的排列规律。他们把 8 次对称二维图像中在一维方向的两种准周期的排列规律抽象成数学问题, 这对准晶体学及数学领域都是一项重要的开拓性工作。此外, 他们对 8 次对称准晶体中原子的配位多面体理论进行了探索, 提出具 10 次配位的三角十六面体及带帽反棱柱两种可能配位形式。施倪承等还在此基础上, 推导出八方晶系的 7 个新点群和 9 种新单形; 对前人发现的含 12 次对称轴的准晶体的点群和单形也进行了推导, 新增十二方晶系的 7 个点群和 9 个单形。至此, 在准晶体中共推导出 28 个点群及 42 个单形, 加上经典结晶学中 32 个点群和 47 个单形, 使结晶学(包括准周期晶体)中点群及单形总数分别达到 60 个及 89 个, 从而大大丰富了晶体学的宝库。

陈敬中在准晶结构、分数维理论方面得益于晶体结构晶体化学家彭志忠教授生前亲切指导, 1986 年开始了准晶研究工作; 1987 年初, 运用凝聚态物理、晶体结构晶体化学和分数维几何学等理论, 提出了一种含 5 次对称轴的二十面体共角顶连结的准晶结构模型。此后, 国家自然科学基金资助了陈敬中主持的“准晶结构模型、对称新理论及其矿物学中的意义”及“硅酸盐中准周期、非周期矿物结构的高分辨透射电镜研究”课题, 取得了较好的成果。国内外一些著名专家对这些成果给予了高度评价。

4. 现代晶体化学研究意义

近 200 年晶体对称定律认为, 晶体中不可能出现 5 次对称轴及高于 6 次的对称轴, 晶体是内部格子构造在三维空间按周期重复排列的结果。

具有 5、8、10、12 次对称的准晶物质的发现,突破了德国矿物学家魏斯确定的晶体对称定律。

准晶体的发现及晶系、点群和单形的推导,还突破了原有晶体学理论中晶系、点群和单形的范围。晶体中原有的晶系 7 种、对称型(点群)32 种、单形 47 种,而新增加准晶体晶系有 5 种、对称型(点群)28 种、单形 42 种,从而大大丰富了晶体学理论的宝库。

准晶态物质是传统固态晶体物质与玻璃态物质中间的过渡态新物质,准晶体的结构与晶体结构、玻璃态物质结构有本质差别。与晶体、玻璃态物质不同,准晶态物质在许多物理性质方面有新的特性,许多物理学家对准晶态物质的特殊物理性质进行了新的研究和探索。不久的将来,准晶态物质与其他物质不同的特性将得到开发利用。准晶体学研究的重要成果,把金属学、材料科学的研究推进到了一个新的阶段,对整个自然科学产生了深远影响。

越来越多的科学家认为准晶体物质不仅能在合成材料中发现,而且在地球上、在宇宙物质中都有可能找到准晶态物质。天然准晶物质的发现已有良好的开端,深入的研究将有待于地质科技人员的努力,特别是从事结晶学、矿物学研究人员的刻苦研究。

自然界的矿物结构可以分为具有平移周期的晶体结构,具有数学上严格的有规自相似性的准周期及统计学意义上的无规自相似性准周期的准晶体结构,随机性的非周期性结构以及胶态物质、玻璃物质等。透射电子显微镜,特别是高分辨分析透射电子显微镜在矿物结构研究方面取得的成果,不仅拓宽了矿物晶体结构研究的范围,而且打破了准周期、非周期矿物结构研究的禁区。

准晶体物质的发现,也给矿物学工作者很大启示。过去常常被忽视、回避的矿物中大量准周期、非周期结构的研究必须引起足够的重视,这一研究不仅仅是给矿物结构理论宝库增加几个新品种,而是一个新领域的开拓。这一开拓性工作也不仅仅是矿物学一花独放,而将会引发与矿物学有关的岩石学、矿床学、地球化学及地质学各个学科领域百花争艳。

准晶体在自然界也应该存在,只是条件苛刻,局限甚多而已。如元素简单、原子半径相近的金属互化物,在地质条件中就极为少见。因为地质环境中的物理化学条件较为复杂,如多种复杂元素、温度、压力变化大等,所以矿物中的准周期结构多以二维周期、一维准周期出现,或者呈现一维周期、二维准周期。准周期的表现形式也比合金中的准晶物质更为复杂,

既有数学上严格的有规自相似准周期,又有更多的可能是统计意义上的无规自相似准周期,还会有非周期结构形式。

在自然界已发现的矿物约 3000 种,其中硅酸盐矿物有近千种,无论从矿物学角度看,还是从地质学其他领域看,硅酸盐矿物都占有重要地位。国内外已有人将自然界矿物种类最多的、矿物结构最复杂的、分布范围最广的、与地质领域各学科关系最密切的硅酸盐矿物作为精细结构研究分析的对象。许多高分辨分析透射电子显微镜深入研究结果表明,岛状、岛链状、链状、链层状、层状、层架状、架状之间过渡性和交生性的有规自相似准周期或无规自相似准周期以及随机非周期硅酸盐矿物结构是客观存在的。这样一些研究内容十分丰富,这样一些研究结果具有重要价值,只是人们没有从有规或无规准周期、非周期角度分析这些结果,所以矿物中准周期、非周期结构研究不仅开拓了矿物学结构理论、对称理论研究的新领域,而且对促进地质学各个领域的发展也是很有必要的。

准晶发现虽然只有短短的 10 多年,然而其进展速度却出人预料。准晶客观存在性已被大量实验证明。准晶结构几何理论、准晶结构模型得到了初步的科学论证。日前对准晶研究的兴趣仍有增无减,注意力集中于准晶体的制备、准晶物性的测试、相变理论及准晶结构研究、具有特殊性质准晶材料的研制等方面。可以预言,准晶体学这株新蕾,必将开出绚丽的花朵,结出奇异的科学之果。它的意义远非如此,人类利用研究准晶所提供的新自然观,必将在认识整个物质世界中开拓出自然科学的许多新领域。

第二章 群论基础与晶体对称

群论是数学中高等代数的一个分支,在量子力学和量子化学中是求解薛定谔方程必不可少的一个工具,群论在晶体场理论中、在分子轨道理论和能带理论中得到了极其广泛的应用,但在晶体学中尚需充分发挥其应有的作用。晶体学中的点群和空间群是群论中的一种群,运用群论数学原理来讨论晶体学中的点群、空间群等问题,可以使晶体学中的一些重要问题得到透彻而深入的解释。下面将简述群论在晶体学中的应用,解释晶体学中相关定律和规律,以丰富和加深对晶体学的理解。

1. 群论的基本概念

群是按照某种规律相互联系着的一组元素的集合,是具有特定属性及相互联系的一类元素的集合。群的元素可以是字母、数字、对称操作等。晶体学中点群和空间群中元素为对称操作。群可以表示为:

$$G = \{A_1, A_2, A_3, A_4, \dots, A_N\}$$

$A_1, A_2, A_3, A_4, \dots, A_N$ 称为群的元素, N 称为群的阶数,即元素的个数。它既可以是无限的集合,也可以像晶体学中的点群和空间群是有限的集合,但这一集合 G 必须满足下列四条规则才可以称为群。

1.1 封闭性

群中任意两个元素的乘积或任意的平方仍为群中的一个元素,群的这一规律叫群的封闭性。

可以用 $A \in G, B \in G$ 表示 A, B 均为群 G 中的一个元素。若 $AB = C$, 则 C 也为群 G 中的一个元素,记为 $C \in G$ 。若 $A^2 = D$ 或 $B^2 = F$, 则 D, F 仍为群 G 中的一个元素,记为 $D \in G, F \in G$ 。

但应注意的是, AB 不一定等于 BA , 群论中的交换律不是普遍存在的。如果群中元素相乘是对易的,则这种群可称为阿贝尔(Abel)群。

1.2 单位元素(恒等元素)

群 G 中必有一个单位元素 E 。 E 表示群中每个元素都可与其对易,并使它们不变。即 $AE = EA = A, BE = EB = B, E$ 称为单位元素或称恒等元素(相当于点群中的一次对称轴)。

1.3 乘法结合律

群 G 中的元素都遵守乘法结合律,即 $A、B、C$ 均为同一群中的元素,则 $(AB)C = A(BC) = ABC$ 。

1.4 逆元素

群 G 中的每一个元素必有一个逆元素,它也是群中的元素。 A 的逆元素以 A^{-1} 表示,则 $AA^{-1} = A^{-1}A = E$ 。

凡是具备上述四种基本性质的一组元素的集合,都构成一个群。

2. 晶体学中的点群和空间群

晶体学中的点群或空间群都符合群所具备的性质,满足以上规则。

以 L^2PC 对称型即 C_{2h} 群为例(在群论中点群是以圣弗利斯符号来表示,而不用国际符号),其中共有四个群元素,分别为 $L^1(E), L^2(C_2), P(\sigma_h)$ 和 $C(i)$ 。

(1) 群中任意两个元素的乘积,如 $L^2 \times P \rightarrow C$,可以读作 L^2 与 P 作用产生 C ,或 $P \times C \rightarrow L^2$ (必须垂直对称面),或 $L^2 \times C \rightarrow P$,即每两个对称要素作用均产生一个新元素,这一新元素也是群 C_{2h} 中的一个元素。

(2) C_{2h} 中也具有一个单位元素(恒等元素) $L^1(E)$,群中每个元素与 L^1 相乘均不变: $L^1 \times L^2 \rightarrow L^2, L^1 \times P \rightarrow P$ 。

(3) C_{2h} 群中结合律也存在: $(L^1 L^2)P = L^1(L^2 P) = L^2 PC$ 。

(4) C_{2h} 群中各元素都有其逆元素, $L^1、L^2、P、C$ 的逆元素即各自本身。

综上所述,晶体学中的各个点群和空间群完全符合群的四个基本规律,所以晶体学中的点群和空间群均是群论中的群,这些群也一定服从群

论的各项规律。

3. 群的基本性质

3.1 有限群和无限群

群可分为有限群和无限群,晶体学中的点群和空间群均属有限群,即群中元素的数目是有限的。

3.2 元素相乘

群中各元素可以相乘,这里的乘是指群中的两个元素可以作用。 $A \times B$ 在群论中称为 B 被 A 左乘,左乘时先右边元素作用,后左边元素作用,即先 B 后 A 。一般来说,群论中 $AB \neq BA$,不属于阿贝尔群。以 C_{3v} 群为例,用极射赤平投影来表示 $AB \neq BA$ 。在图 2.1 中清楚地表明 C_{3v} 群中确是 $AB \neq BA$ 。令 $A = \sigma_{v1}$, $B = \sigma_{v2}$, $C = \sigma_{v3}$, $D = C_{31}$ (逆时针方向右旋), $F = C_{32}$ (顺时针方向左旋)。

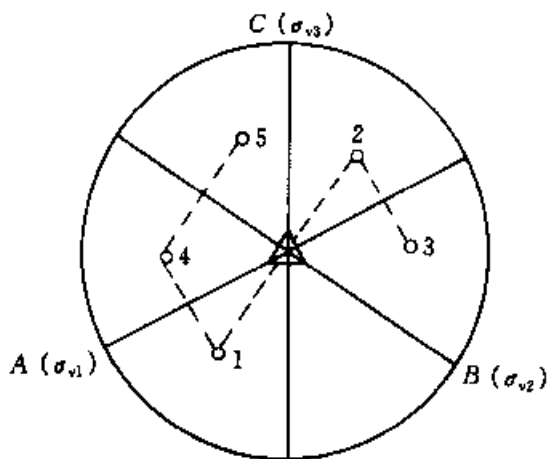


图 2.1 C_{3v} 群赤平投影图

$A \times B$ 应是 B 作用后 A 再作用,图中 1 点先经 B 作用移至 2 点,再经 A 作用到 3 点。3 点的位置相当 C_{31} 作用使 1 点移至 3 点,故 $AB = D$ 。再看 BA ,即先作用 A 后再作用 B ,这时 1 点经 A 作用先移至 4,再经 B 作用,使 4 移至 5 点,即 BA 相乘使 1 点移至 5 点,相当于 C_{32} 的作用,故 $BA = F$ 。所以, $AB = D$, $BA = F$, $AB \neq BA$ 。

群元素相乘的这种性质在晶体学中应更加重视,在点群中常常忽视对称轴分解为左旋和右旋的两个元素,也没有专门重视点群中的单一一个对称要素与群(点群)的关系。

3.3 重排定理

群中元素相乘服从群乘法重排定理。点群中各对称要素的“相乘”，也服从重排定理。在 C_{3v} 群中共有六个元素： $E(C_1)$ 、 $A(\sigma_{v1})$ 、 $B(\sigma_{v2})$ 、 $C(\sigma_{v3})$ 、 $D(C_{31})$ 和 $F(C_{32})$ 。将这些元素相乘，列为乘法表（见表 2.1）。从表中可以看出，其依次相乘时乘得的结果是各元素的位置重新排定，在每一横行和每一竖列中，元素是不能重复出现的，这就是群的重排定理。

表 2.1 C_{3v} 群元素乘法表

C_{3v} 群	E	A	B	C	D	F
E	E	A	B	C	D	F
A	A	E	D	F	B	C
B	B	F	E	D	C	A
C	C	D	F	E	A	B
D	D	C	A	B	F	E
F	F	B	C	A	E	D

3.4 共轭元素

群中共轭元素的集合构成群中的类。在晶体学的点群中，也有一些对称要素是相互共轭的元素，它们也构成点群中的类。

若 A 、 B 、 X 均为群 G 中的元素，当 $X^{-1}AX = B$ 时，可称 B 是借助于 X 所获得的相似变换，也叫 A 与 B 是共轭的元素。若 A 与 B 共轭， $A = X^{-1}BX$ ，则 B 与 A 也共轭。若 A 既与 B 共轭又与 C 共轭时，则 B 与 C 也共轭，即 $B = X^{-1}CX$ 。

凡是相互共轭元素的完整集合称为群的类，同一类内元素间均是共轭的。在晶体学点群和空间群中也可划分出类，以 C_{3v} 点群为例，群中共有元素（即对称操作）： E （一次对称轴）， σ_{v1} 、 σ_{v2} 、 σ_{v3} （三个直立对称面）， C_{31} 和 C_{32} 共六个，分为三类， E 自成一类，三个对称面属于一类，两个三次轴属于第三类。每类内的对称要素可借另一对称要素使其相互重复，但不同类的对称要素之间，不能借对称要素使其重复。

4. 晶体学中的群论应用

4.1 对称操作的矩阵表象

如果将对称要素放在直角坐标系中,可以将矢量 r 的三维坐标 x, y, z 经对称操作后使矢量 r 的坐标变换成 x_1, y_1, z_1 。矢量坐标的这种变换称为对称换算。这种对称换算的坐标可以用矩阵来表示。所以,对称操作的矩阵表象就是用矩阵来描述对称操作前后的矢量 r 的坐标变换,下面以矩阵形式来表示各种对称操作。

(1) $I(L^1)$ 矩阵表象

称为一次对称轴,在群论中也称为恒等操作或全同操作。经 L^1 操作后向量不产生位移,即操作后新坐标 x_1, y_1, z_1 与初始坐标相同,因之恒等操作可以用单位方阵表示:

$$\begin{bmatrix} x_1 \\ y_1 \\ z_1 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} x \\ y \\ z \end{bmatrix}$$

这里,单位方阵就是一次对称轴(L^1 或 I)的矩阵表象。

(2) 对称面(σ)的矩阵表象

对称面的对称操作是反映,反映的结果是对称面两侧的坐标相同但符号相反,当对称面与直角坐标系中的三个主平面 xy, xz 和 yz 一致时,则一个矢量在对称面的作用下,其反映结果是垂直于反映面的坐标改变符号,即

$$\sigma_{xy} \begin{bmatrix} x_1 \\ y_1 \\ z_1 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} x \\ y \\ z \end{bmatrix}$$

$$\sigma_{xz} \begin{bmatrix} x_1 \\ y_1 \\ z_1 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} x \\ y \\ z \end{bmatrix}$$

$$\sigma_{yz} \begin{bmatrix} x_1 \\ y_1 \\ z_1 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} x \\ y \\ z \end{bmatrix}$$

(3) 对称轴的矩阵表象(C_n)

对称轴的操作是沿顺时针或逆时针转动 θ 角后重复。如确定 z 轴为对称轴,则绕 z 轴转动的任何操作,都不改变 z 轴的坐标,其逆时针引起的坐标变换(一般为 $3_1, 4_1, 6_1$ 等)为:

$$\begin{bmatrix} x_1 \\ y_1 \\ z_1 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \cos\theta & -\sin\theta & 0 \\ \sin\theta & \cos\theta & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} x \\ y \\ z \end{bmatrix}$$

其顺时针(一般为 $3_2, 4_3, 6_5$ 等)的坐标变换为:

$$\begin{bmatrix} x_1 \\ y_1 \\ z_1 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \cos\theta & \sin\theta & 0 \\ -\sin\theta & \cos\theta & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} x \\ y \\ z \end{bmatrix}$$

从上述两矩阵表象看,其逆时针转动与顺时针转动的矩阵表象正好是转置矩阵,也称换位矩阵关系,即乙矩阵是甲矩阵的行变列,列变行。

(4) 旋转反映轴(S_n)矩阵表象

旋转反映轴与对称轴(C_n)操作不同之处,只是多一个对 z 轴的反映而已,通过反映可使 z 轴坐标符号改变:

$$\begin{bmatrix} x_1 \\ y_1 \\ z_1 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \cos\theta & -\sin\theta & 0 \\ \sin\theta & \cos\theta & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} x \\ y \\ z \end{bmatrix}$$

(5) 对称中心(i)操作的矩阵表象

对称中心使之成为反向平行的反伸操作,变换后坐标为初始位置的坐标,但均须改变符号,其表象为:

$$\begin{bmatrix} x_1 \\ y_1 \\ z_1 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} x \\ y \\ z \end{bmatrix}$$

以 C_{3v} 群为例, C_{3v} 点群共有六个对称要素, 该点群全部对称操作的矩阵表象为:

$$\begin{aligned}
 E & \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} & C_{31} & \begin{bmatrix} -\frac{1}{2} & -\frac{\sqrt{3}}{2} & 0 \\ \frac{\sqrt{3}}{2} & -\frac{1}{2} & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} & C_{32} & \begin{bmatrix} -\frac{1}{2} & \frac{\sqrt{3}}{2} & 0 \\ -\frac{\sqrt{3}}{2} & -\frac{1}{2} & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \\
 \sigma_{va} & \begin{bmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} & \sigma_{vb} & \begin{bmatrix} \frac{1}{2} & -\frac{\sqrt{3}}{2} & 0 \\ -\frac{\sqrt{3}}{2} & -\frac{1}{2} & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} & \sigma_{vc} & \begin{bmatrix} \frac{1}{2} & \frac{\sqrt{3}}{2} & 0 \\ \frac{\sqrt{3}}{2} & -\frac{1}{2} & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}
 \end{aligned}$$

对称群的矩阵表象是群的一种数学表示, 这种表示使对称操作的运算更为具体和形象化。每一对称操作均伴随有坐标换算, 都可用三维方阵来表示, 因而每一点群均有与群元素相同数目的这种方阵, 构成一个以方阵集合的群。方阵群中每两个方阵相乘之积, 必然等于方阵集合中的一个方阵, 相当于方阵群中的一个元素, 即点群中的一个对称要素。坐标 x, y, z 和矢量 r 称为三维表象的基。

4.2 对称要素组合定律与乘法

晶体学中对称要素组合定律的证明, 过去一般都用对称操作的概念或几何学方法来加以证明, 但是总不能准确表达对称要素“相乘”就产生一个新的对称要素问题。用群论的群乘法原理便可以透彻地说明对称要素的组合定律。

对称要素的组合就是点群中两个对称要素的“相乘”, 两元素“相乘”, 也就一定会出现一个新的对称要素, 并且也是这一点群中的一个对称要素, 正如表 2.1 群乘法表所列的结果, 就是 C_{3v} 群各元素的乘法结果。

更形象更有说服力的证明还可以用对称操作的矩阵表象, 直接将相乘的对称要素的表象矩阵相乘, 即可获得新的矩阵, 这新的矩阵就是两对称要素相乘产生的对称要素的对称操作矩阵表象, 例如 C_{3v} 群中 σ_{va} 与 σ_{vb} “相乘”, 其矩阵表象为:

$$\begin{bmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \times \begin{bmatrix} \frac{1}{2} & -\frac{\sqrt{3}}{2} & 0 \\ -\frac{\sqrt{3}}{2} & -\frac{1}{2} & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} -\frac{1}{2} & \frac{\sqrt{3}}{2} & 0 \\ -\frac{\sqrt{3}}{2} & \frac{1}{2} & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} = C_{32}$$

所以, $\sigma_{va} \times \sigma_{vb} = C_{31}$, 即在 C_{3v} 群中 σ_{va} 与 σ_{vb} 两对称面相乘产生一个 C_{32} 对称轴。

利用对称操作的矩阵表象也可证明在晶体学点群中也是 $AB \neq BA$ (A, B 为群中两元素)。如上述 $\sigma_{va} \times \sigma_{vb} = C_{32}$, 现在用矩阵表象来看 $\sigma_{va} \times \sigma_{vb}$ 是否也等于 C_{32} :

$$\begin{bmatrix} \frac{1}{2} & -\frac{\sqrt{3}}{2} & 0 \\ -\frac{\sqrt{3}}{2} & -\frac{1}{2} & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \times \begin{bmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} -\frac{1}{2} & -\frac{\sqrt{3}}{2} & 0 \\ \frac{\sqrt{3}}{2} & -\frac{1}{2} & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} = C_{31}$$

结果是, $\sigma_{va} \times \sigma_{vb} = C_{32}$, $\sigma_{vb} \times \sigma_{va} = C_{31}$, 故 $\sigma_{va} \times \sigma_{vb} \neq \sigma_{vb} \times \sigma_{va}$ 。从赤平投影图上也可证明上述关系。

4.3 转置矩阵

从晶体群的矩阵表象来看, 对称轴顺时针旋转与逆时针旋转, 如 C_{31} 与 C_{32} , C_{41} 与 C_{43} 正好都是转置矩阵的关系, C_{31} 、 C_{41} 矩阵的行变列、列变行就是 C_{32} 和 C_{43} 的矩阵:

$$C_{31}: \begin{bmatrix} -\frac{1}{2} & \frac{\sqrt{3}}{2} & 0 \\ \frac{\sqrt{3}}{2} & -\frac{1}{2} & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \quad C_{32}: \begin{bmatrix} -\frac{1}{2} & -\frac{\sqrt{3}}{2} & 0 \\ \frac{\sqrt{3}}{2} & -\frac{1}{2} & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}$$

$$C_{41}: \begin{bmatrix} 0 & -1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \quad C_{43}: \begin{bmatrix} 0 & 1 & 0 \\ -1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}$$

4.4 晶体点群中类的划分及意义

群中共轭的集合构成群的类。在晶体点群中,若干个对称要素也可以构成类。以 C_{4v} 群为例,讨论该群中哪些元素构成一类。 C_{4v} 群共八个有对称要素: σ_{va} 、 σ_{vb} 、 σ_{vc} 、 σ_{vd} 、 C_1 、 C_{41} 、 C_{42} 、 C_{43} , 并分别以 A 、 B 、 C 、 D 、 E 、 F 、 H 和 G 代表上述各元素。先按群乘法重排原理得该群的乘法表,见表 2.2。

表 2.2 C_{4v} 群乘法表

C_{4v}	E	A	B	C	D	F	G	H
E	E	A	B	C	D	F	G	H
A	A	E	H	G	F	D	C	B
B	B	H	E	F	G	C	D	A
C	C	F	G	E	H	A	B	D
D	D	G	F	H	E	B	A	C
F	F	C	D	B	A	H	E	G
G	G	D	C	A	B	E	H	F
H	H	B	A	D	C	G	F	E

群中共轭元素的集合便构成群中的类。同一类中的元素均为共轭元素。通过一些运算即可判断元素间的共轭关系,如: $C^{-1}AC = C^{-1}G = CG = B$ ($AC = G$ 和 $CG = B$ 在表 2.2 中可以查出, C 代表对称面 σ_{va} , 逆元素 $C^{-1} = C$), 即 A 借助 C 与 B 共轭。

$D^{-1}AD = D^{-1}F = DF = B$, 即 A 亦可借助 D 与 B 共轭。

$A^{-1}CA = A^{-1}F = D$, 故 C 借助 A 与 D 共轭。

$F^{-1}DF = F^{-1}B = GB = C$ ($F^{-1} = C_{41}^{-1} = C_{43} = G$), 故 D 亦可借助于 F 与 C 共轭。

$A^{-1}FA = A^{-1}C = G$, 故 F 借助 A 与 G 共轭。

$B^{-1}GB = B^{-1}C = F$, 故 G 亦可借助 B 与 F 共轭。

$A^{-1}HA = AB = H$, 故 H 借助 A 与 H 共轭。

$F^{-1}HF = GG = H$, 故 H 亦可借助 F 与 H 共轭。

综上所述,通过群元素乘法重排定理证明:

A 只与 B 共轭, 是 C_{4v} 群中的一类。

C 只与 D 共轭, 是 C_{4v} 群中的一类。

F 只与 G 共轭, 是 C_{4v} 群中的一类。

H 自身共轭, 是 C_{4v} 群中只有一个元素构成的类。

E 也是自身构成一类。

所以, 在 C_{4v} 群中共有八个元素, 分成五类, A 和 B 以及 C 和 D 虽然是包含 C_4 轴的对称面, 但分属于两个不同的类。从 C_{4v} 群极射赤平投影图(图 2.2)上可看出, A 、 B 两对称面可以通过 C_4 轴将二者联系起来, 但不能将其与 C 、 D 两对称面联系在一起; 反之, C 、 D 可以通过 C_4 轴联系在一起, 而不能与 A 、 B 相联系。这种关系也可以称为 A 、 B 两对称面是处于“等效”位置上的对称面, 它们与 C 、 D 两对称面是处在不“等效”位置上。

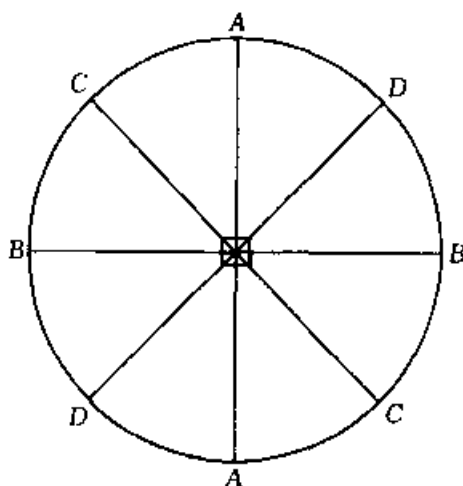


图 2.2 C_{4v} 群赤平投影图

综合上述可见, 凡是通过对称要素能联系在一起的元素就属于群中的同一类元素, 一个点群是类的集合。

4.5 国际符号与群的分类

晶体学中点群符号常以国际符号来表示, 国际符号按晶系的不同, 分别表示三个或两个不同结晶方向的主要对称要素。

4.5.1 等轴晶系

选 a 方向、 $(a+b+c)$ 方向和 $(a+b)$ 方向。这三个方向彼此不能借助其他对称要素的操作彼此重复, 因此我们称等轴晶系的 a 方向、 $(a+b+c)$ 方向和 $(a+b)$ 方向为三个“不等效”方向。这三个方向正是等轴晶系点群中的三个主要类的方向。如在 $m\bar{3}m$ 或 432 点群中通过乘法表和元素的共轭关系能够证明, 六个 L^2 为一类, 三个 L^4 为一类, 四个 L^3 为一类, 即分别为三种“不等效”方向。

4.5.2 四方晶系

选择 c 、 a 和 $(a+b)$ 三个方向, 这三个方向也是四方晶系的点群中的

三个主要类的方向,也是三种“不等效”方向用点群中任何对称要素的操作也不能使这三个方向重复。

从以上实例分析可以获得一个普遍规律:国际符号所选择的三个方向均为点群中不同类元素的分布方向,不同类的元素(对称要素)处在“不等效”的位置上,群中任何对称要素也不能使不同的元素重复。

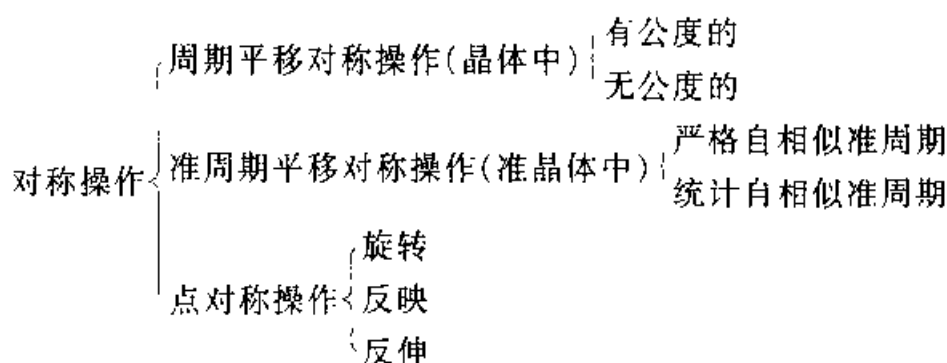
群论是一重要的数学工具,在晶体学及固体物理学、晶体化学中还有更为广泛的用途。群论在现代晶体化学的发展中将起日益重要的作用。

第三章 晶体几何学理论基础

对称性是一种规律的重复,具有变化中的不变性,是自然科学中一个重要的基本概念。晶体就是指原子或分子在空间按一定规律重复排列构成的固体物质。晶体结构的基本特征是其中的质点在三维空间作规律的重复排列。晶体结构研究的就是揭示晶体内部原子和分子在空间排列上的对称规律,这种规律只有在晶体结构中每个原子在空间相对位置揭示出来时才能得到完整证明。

1. 对称操作

晶体学中的对称图形是通过对称操作来表征的。



1.1 平移

1.1.1 平移对称的概念

在传统晶体学中,平移对称仅仅是指周期的或有公度的平移对称,不承认 5 次或高于 6 次等旋转对称轴的存在,因为这些轴次与有公度的平移对称是不相容的。据此理论,俄罗斯科学家费德洛夫(Федоров Е С)于 1889 年完成了 230 个空间群的推导。

周期平移是晶体学中最基本的对称操作。它通过平移操作使晶体中的某个点或图形在某些晶体学方向上作有规律的周期重复。晶体结构正是周期性平移操作的结果。

图 3.1 表示了周期平移对称性。将图中的一个星形图形的中心作为原点 A , 则图中的其他星形图案均可通过对位于 A 的星形图案的平移来获得。可以将图案从 A 平移至 B 和 G , 也可将图案从 A 平移至 C 然后再平移至 F 。

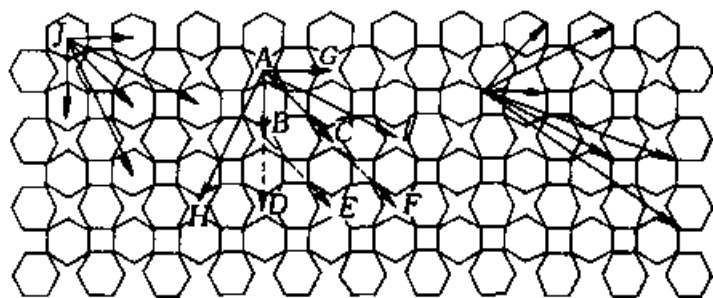


图 3.1 点阵平移的单位矢量的几种选择方法

1.1.2 空间点阵

在图 3.1 的单位平移中, 有两个最短的矢量, 如图 3.2 所示。原点

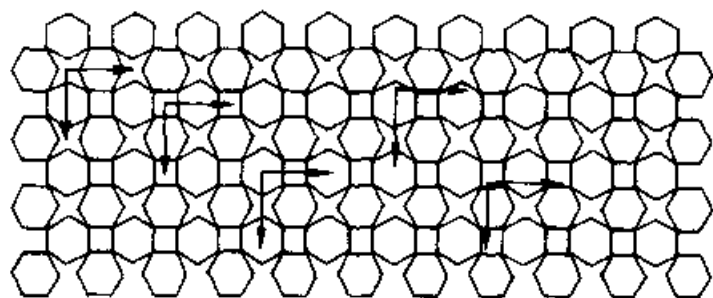


图 3.2 单位网格的原点的选择是任意的

的选择是任意的, 任何图案的平移对称都可从图形的一点开始描述。如将图案抽象成一个点, 通过上述的一套平移对称操作即可得到一套平面上点的集合, 称为网格或二维点阵 (图 3.3)。在空间三维情况下, 称作空间格子或空间点阵, 点阵中的每个点称为结点或点阵点。

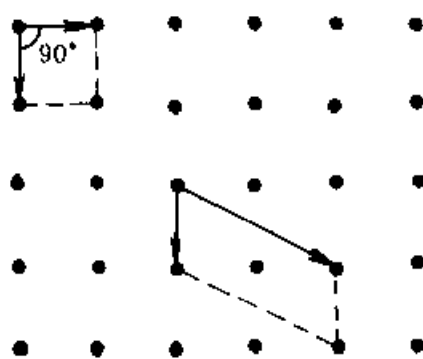


图 3.3 二维点阵或网格

由两个平移矢量限定的区域叫做单位网格。在三维空间中, 由 3 个单位矢量所限定的体积叫做单位晶胞。单位网格是一个平行四边形, 而单位晶胞则是一个平行六面体。

同一点阵可用不同的单位平移矢量套来描述,如图 3.1 表示,既可用 AG 和 AB 这一对矢量,也可用 AH 和 AI 这一对矢量来描述。对于同一点阵来说,可有多种晶胞选取方式,通常将 3 个最短的不共面的单位平移矢量所限定的区域称为约化晶胞(简称约化胞)。

单位平移符号用 t 表示,

对于二维点阵,一般用 a 和 b 这两个平移矢量及其夹角 γ 来描述单位网格。根据两个单位矢量所构成的平行四边形的形状,二维点阵可分为 5 种网格。

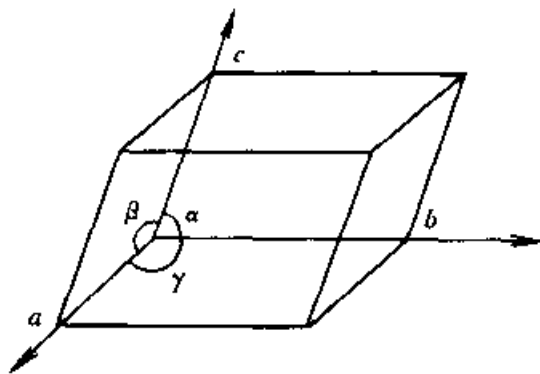


图 3.4 三维点阵的单位晶胞

在三维点阵中,可用 3 个不共面的单位矢量 a 、 b 、 c 将三维点阵划分为平行六面体,平行六面体的顶点都落在点阵点上。这样的平行六面体称作单位晶胞。矢量 a 、 b 、 c 的长度(a 、 b 、 c)及其相互间的夹角 α 、 β 、 γ 称为点阵参数或晶胞参数。如图 3.4 所示。由图可以看出:

$$|a| = a \quad \alpha = \angle(bc) \quad |b| = b \quad \beta = \angle(cd) \quad |c| = c \quad \gamma = \angle(ab)$$

根据矢量 a 、 b 、 c ,按右手定则选择晶体的坐标轴 x 、 y 、 z ,它们分别和矢量 a 、 b 、 c 平行。

a 、 b 、 c 规定了空间点阵的一种素单位,通过平移对称操作即可形成该点阵的平移群,可用下式表示:

$$T_{mnp} = ma + nb + pc$$

在传统晶体学中, m 、 n 、 p 必须是整数。对晶胞内的平移对称操作而言,平移可与旋转或倒反操作结合起来形成螺旋轴及滑移面,此时平移周期可以是一个分数值(t/m)。上述两种平移统称有公度平移。

1.1.3 点阵中结点、行列及面网的指标

单位晶胞的原点及单位矢量 a 、 b 、 c 确定后,点阵中的任一点阵点、直线点阵及平面点阵都可用一定的指标来标记确定的位置。

① 点阵点指标(结点符号)

一点阵点的坐标,可作从原点至该点的矢量 r ,并将 r 用单位向量 a 、 b 、 c 表示。若 $r = ua + vb + wc$,则该点阵点的指标即为 $[[uvw]]$ 。

点阵点指标表示的是空间点阵中任一点阵点坐标,分布在晶胞角顶

上点的指标为整数。如图 3.5 所示, 结点 A 的坐标为 $(1a, 2b, 0c)$, 指标为 $[[120]]$; 结点 B 的坐标为 $(\frac{1}{2}a, \frac{1}{2}b, 0c)$, 指标 $[[\frac{1}{2}\frac{1}{2}0]]_c$ 。

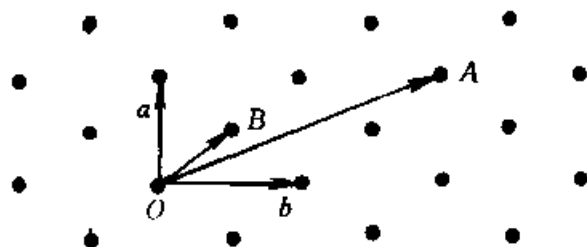


图 3.5 点阵点指标

② 直线点阵指标及晶棱指标 $[uvw]$

直线点阵指标及晶棱指标 $[uvw]$ 又称为行列符号, 用来表示某一直线点阵(行列)的方向。其中 u, v, w 是 3 个互质的整数, 行列 $[uvw]$ 的取向与矢量 $ua + vb + wc$ 平行。在图 3.6 中, OA 的取向为 $1a + 1b + 1c$, 指标为 $[111]$, OB 取向为 $\frac{1}{2}a + 0b + 1c$, 指标为 $[102]$; OC 取向为 $-\frac{2}{3}a + 1b + 1c$, 指标为 $[\bar{2}33]$ 。晶体外形上的晶棱符号与和它平行的行列符号相同。

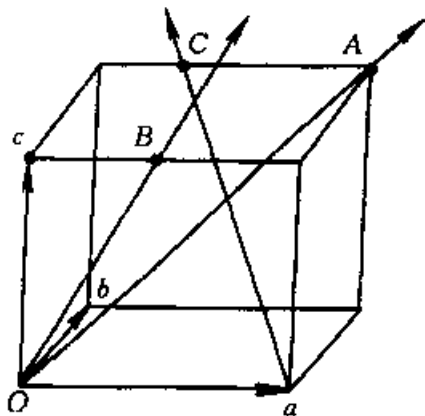


图 3.6 直线点阵指标

③ 平面点阵指标(面网符号) (hkl)

空间点阵可划分为一族平行且等距的平面点阵, 要描述这组平面, 需要知道这组平面对坐标的取向以及各相邻平面间距离。为此, 就要确定该组平面中与原点距离最近的平面对坐标轴的取向及这个平面到原点的距离。

面网符号是采用米氏符号 (hkl) 形式, h, k, l 是平面在晶轴上的分数截距的倒数。米氏符号为 (hkl) 的面网在晶轴平面上的截距为 $a/h, b/k, c/l$, 见图 3.7(a), 其分数截距为 $1/h, 1/k, 1/l$ 。以图 3.7(b) 为例, 平面在 3 个轴上的分数截距为 $a/2, 3b/4, 1c$, 其截距的倒数分别为 $2, 4/3, 1$, 它们的互质为 6, 4, 3, 故与此面平行的等间距的平面族的面网指

标 (hkl) 为 (643) 。

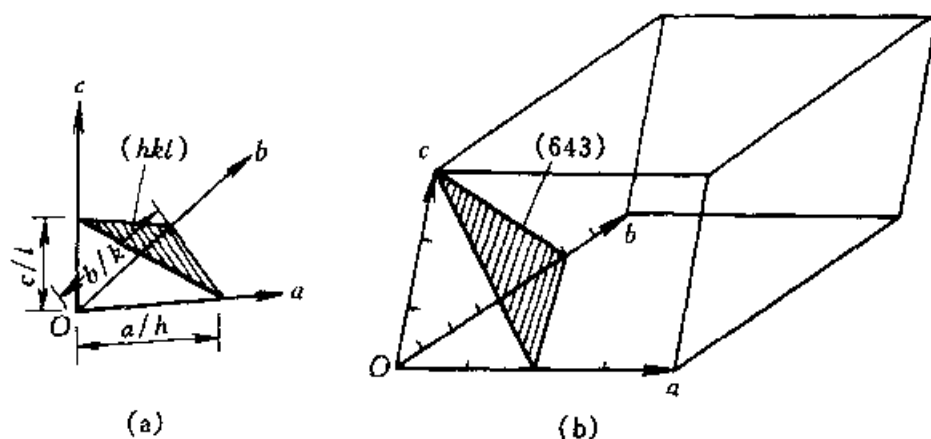


图 3.7 面网符号

晶体的每个晶面都和一组平面点阵平行,可用 (hkl) 作为与该平面点阵平行的晶面的指标。但是,面网符号与晶面的米氏符号是有差别的,晶面的米氏符号中的指数总是化简为最简单的整数,且相互平行的晶面的米氏符号中的指数总是相同的,它只有取向的意义,而面网不仅有确定的方向,还有确定的位置。在面网符号中, h 、 k 、 l 之间可有公因子 n (即不是最简单的整数比)。当 n 不同时,其面网间距也就不同。如图 3.8,对于平面 B,它在晶轴上的截距分别为 ∞ 、 $\frac{1}{2}b$ 、 ∞ ,则截距倒数的互质整数比为 $0:2:0$,面网符号 (hkl) 是 (020) ;平面 A 在晶轴上的截距是 ∞ 、 $1b$ 、 ∞ ,则截距倒数的互质整数比为 $0:1:0$,因此其面网符号 (hkl) 即为 (010) 。

由图 3.8 可以看出,从原点至平面 A 的距离与从原点至平面 B 的距离是不同的。用 d_{hkl} 表示某一组面网的相邻面网之间的面网间距,由图可以看出, $d_{020} = \frac{1}{2}d_{010}$ 。对于 $(nhnknkl)$ 的面网,其面网间距为 $d_{nhnknkl} = \frac{1}{n}d_{hkl}$ 。

1.2 旋转

旋转对称操作是指一个点和基本图案围绕一个轴的重复。基本图案围绕轴旋转一定角度后可使相等部分重复。旋转一周间隔 180° 、 120° 、 90° 、 60° 重复,相应轴称为 2、3、4、6 次旋转轴。一个角度间隔 α 就与一个 n 次的旋转轴相对应, $n = 360^\circ/\alpha$ 。 n 值常称为旋转轴的轴次, α 则称为

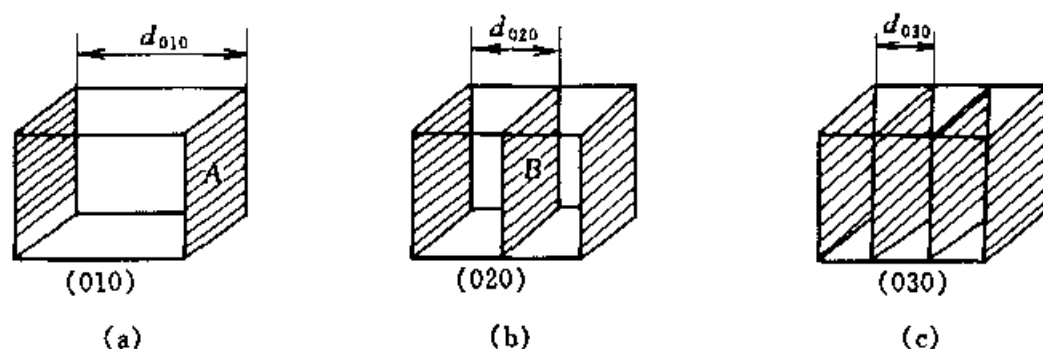


图 3.8 平面点阵指标

基转角。

在传统晶体学中,有公度的平移对称性严格地限制了旋转轴的轴次只有 5 种,即 1、2、3、4、6 次旋转轴,几何证明方法如图 3.9 所示。

设原点位于 A,单位平移长度为 t ,其基转角为 α 的旋转轴通过 A 点并垂直于纸面。由于 α 角间隔的旋转可将一个结点 B 转到另一平移等效的结点 C 上。在点 A 的旋转轴也必在点 C 存在,而且结点 A 和 D 通过 C 点以基转角 α 相关联必为等效,从而 BD 之间的距离必是单位平移 t 的整数倍 m ,即

$$\overline{BD} = mt = t + 2x$$

这里 $x = t \sin \gamma$,从而得出:

$$mt = t + 2t \sin \gamma = t + 2t \sin(\alpha - 90^\circ) = t - 2t \cos \alpha$$

$$\text{或者 } m = 1 - 2 \cos \alpha$$

$$\cos \alpha = (1 - m) / 2$$

因为 $|\cos \alpha| \leq 1$,根据等式计算出 m 值只能是 -1、0、1、2 和 3

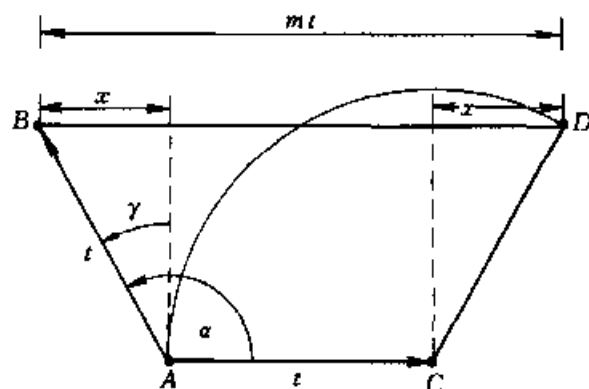


图 3.9 能与周期平移共存的 5 种旋转轴的证明

表 3.1 与整平移适应的旋转轴次

m	$\cos \alpha$	α	n
1	1	360°	1
0	$1/2$	60°	6
1	0	90°	4
2	$1/2$	120°	3
3	-1	180°	2

(表 3.1)。

在传统晶体学中可能存在的旋转轴仅有 1、2、3、4 和 6 次轴,如表 3.1。

旋转对称操作可用矩阵形式表示点的坐标的变换关系,以 2 次旋转轴为例,如图 3.10。

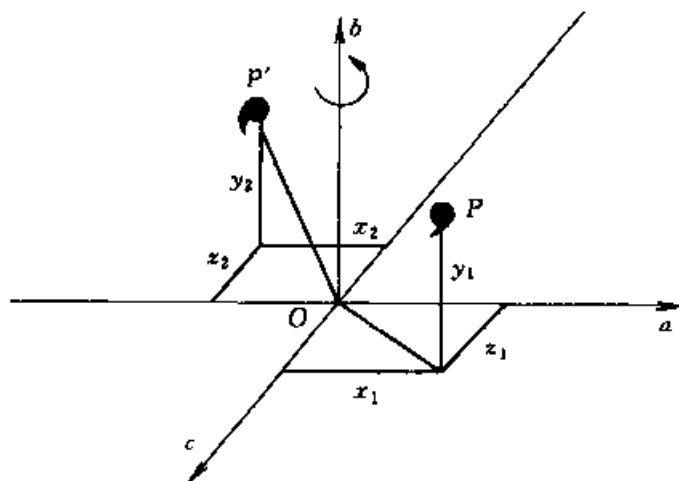


图 3.10 2 次旋转轴的对称操作示意图

设晶胞的基矢量 a 、 b 、 c 为坐标轴,构成一个晶轴系,并设 2 次旋转轴和 b 轴重合,点 P 的坐标为 (x_1, y_1, z_1) ,旋转 180° 的操作把 P 带到 P' , P' 的坐标 (x_2, y_2, z_2) 服从下面的变换关系:

$$\begin{bmatrix} x_2 \\ y_2 \\ z_2 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} -x_1 \\ y_1 \\ -z_1 \end{bmatrix} = R(2) \begin{bmatrix} x_1 \\ y_1 \\ z_1 \end{bmatrix}, \quad R(2) = \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & \bar{1} \end{bmatrix}$$

方阵 $R(2)$ 为 2 次旋转轴操作的矩阵表示。

1.3 反映

一个点或者一个基本图案在空间通过反映进行重复的操作称为反映。如同用一面镜子来反射一个影像一样,因此反映平面被称为镜面。如同旋转轴一样,镜面的位置在一个结构中必须与点阵平面相一致,只能出现在点阵平面处或者点阵平面之间的一半处,点阵平面在垂直于它的方向上必定存在有点阵行列。

在图 3.11 中,镜面是用粗直线及符号 m 标出的。这是从垂直于纸

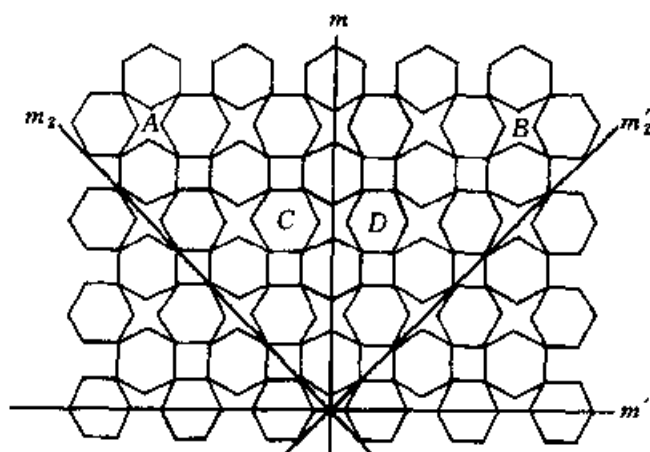


图 3.11 由 4 次旋转轴联系起来的等效的镜面 m 和 m' , m_2 和 m_2'
(镜面 m_2 与 m 没有等效关系)

面的第三方向对镜面的投影。镜面一侧的全部二维空间被镜像反映到另一侧,即基本图案 A 和 B 、 C 和 D 呈镜像反映关系,因此是等效的。第二套镜面 m_2 沿对角线方向穿过星形图案,从而产生两套相交于星形图案中心的等效平面族。

图中的每个星形图案都是通过等效平移操作而产生的,某一个星形图案存在有二套等效的、相互垂直相交的镜面族,则所有的星形图案都存在有这二套镜面族。

对于宏观对称要素的组合来说,对称要素的组合集中在一个特定的点上,因此称为点对称(即点群)。对于微观对称要素的组合来说,由于平移对称操作的存在,对称元素的组合可以分布在整个晶体空间的无限个等效位置上,这样的对称元素的组合称为空间对称群(即空间群)。

在镜面反映中,如果将图 3.11 中的两组镜面的投影线 m' 和 m 分别标记为 a 和 b 的晶轴方向,而与 a 、 b 平面相垂直的方向标为 c ,则用矩阵形式表示的点坐标的变换关系为:

$$\begin{bmatrix} x_2 \\ y_2 \\ z_2 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} -x_1 \\ y_1 \\ z_1 \end{bmatrix} = R(m) \begin{bmatrix} x_1 \\ y_1 \\ z_1 \end{bmatrix}, \quad R(m) = \begin{bmatrix} \bar{1} & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}$$

1.4 反伸

在反伸对称操作中,一个点或基本图案通过一点做等距离投影来进

行重复。这个操作可以想象为通过一个点的反映。前面的镜像例子则是通过一个面的反映。做反伸操作的这个点称作反伸中心(或对称中心),可用记号 i 来标记。图 3.12(a)说明了这种操作。

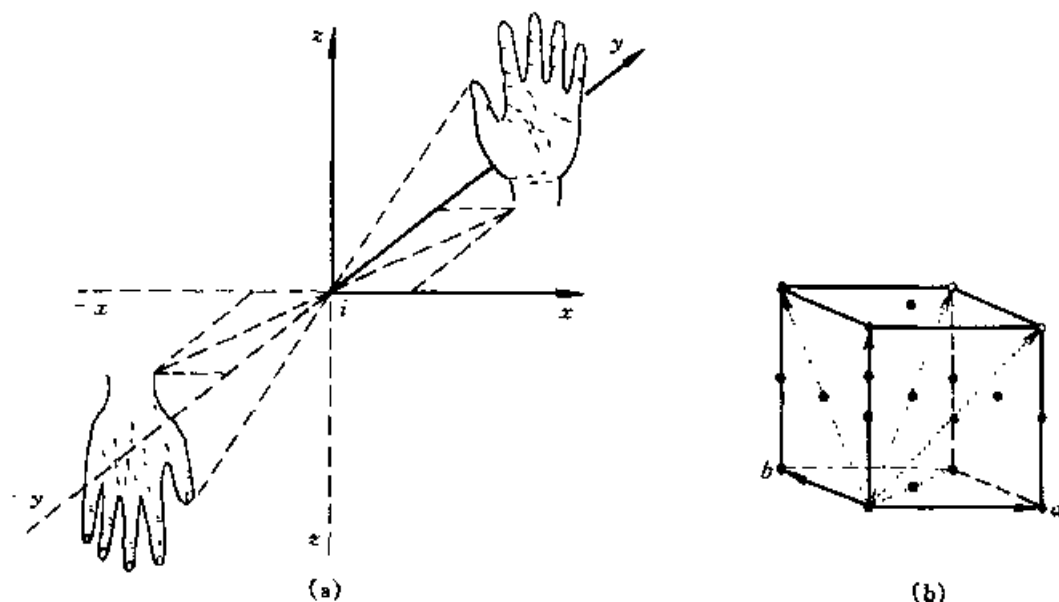


图 3.12 (a)一个反伸中心的操作;(b)当晶胞原点存在有反伸中心时,则晶胞中心及所有面的中心和晶棱的一半处必然存在反伸中心

反伸中心的允许位置限制在该点或结点间的中点上。通过这些点的位置,所有成对的结点按反伸操作是等效的。在图 3.12(b)的三维晶胞中,反伸中心(或对称中心)必须位于所有的角顶和所有的棱的中点、面的中心和晶胞的中心。

反伸对称平移操作中,用矩阵形式表示其点的坐标的变换关系为:

$$\begin{bmatrix} x_2 \\ y_2 \\ z_2 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} -x_1 \\ -y_1 \\ -z_1 \end{bmatrix} = R(i) \begin{bmatrix} x_1 \\ y_1 \\ z_1 \end{bmatrix}, \quad R(i) = \begin{bmatrix} \bar{1} & 0 & 0 \\ 0 & \bar{1} & 0 \\ 0 & 0 & \bar{1} \end{bmatrix}$$

通过平移和旋转操作使一个左手基本图案重复为另一个左手基本图案,而镜面和反伸操作使基本图案的“指向”倒转,即使左手基本图案重复为右手基本图案,故称这种操作为对映操作,如图 3.12(a)所示。

1.5 复合对称操作

复合对称操作是基本对称操作的组合。当两个操作结合时,只有两

个操作都完成时基本图案才能被重复。对称操作的可能组合很多,但其中只有 3 种组合产生的对称图样是独特的,它们不能用一组基本操作的依次作用而复制出来。

1.5.1 螺旋旋转

螺旋旋转由两个基本操作——旋转和平移构成。该旋转轴称为螺旋轴。在点阵中,螺旋轴被限制在旋转轴允许的位置上。为了与点阵相容,平移分量的量值 τ 必须是平行于轴的单位平移的约数。

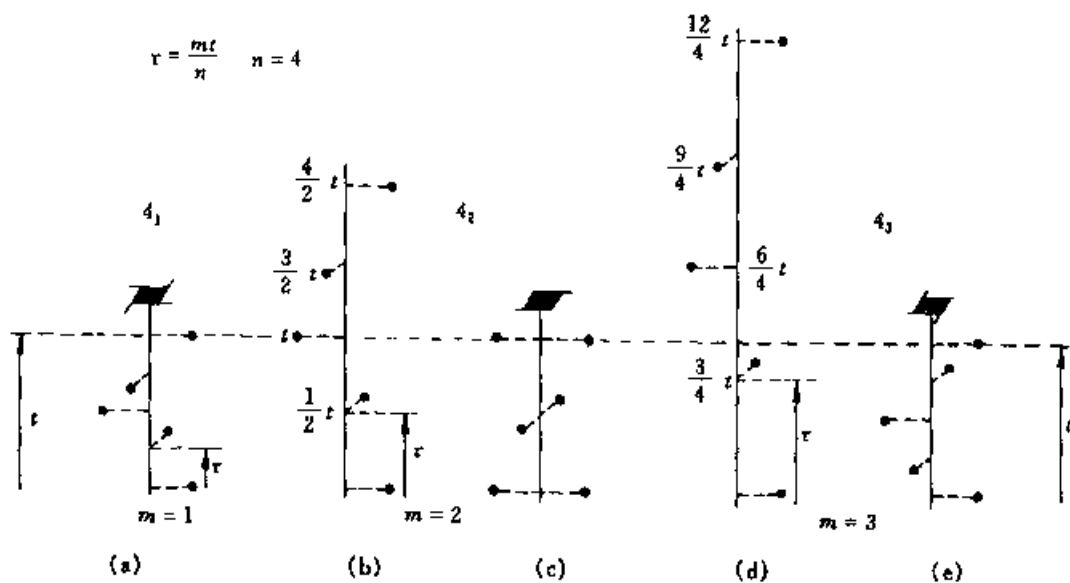


图 3.13 4 次螺旋轴的复合对称操作:(a) 4_1 ;

(b) 4_2 表示出 4 个 90° 旋转后的 $2t$ 平移;(c) 恢复了点阵点的平移等效后的 4_2 ;

(d)、(e) 总平移为 $3t$ 的 4_3 和恢复了平移等效性的 4_3

对于每一个 n 次旋转轴, τ 的可能值由 $\tau = \frac{m}{n}t$ 得出。

这里, m 是一个整数, t 是沿旋转轴的单位平移。例如, 与一个 4 次轴相容的 τ 和 m 值为: $\tau = \frac{1}{4}t$ ($m=1$)、 $\tau = \frac{2}{4}t = \frac{1}{2}t$ ($m=2$) 及 $\tau = \frac{3}{4}t$ ($m=3$)。螺旋轴的惯用符号是 n_m , 在这个例子中其值为 4_1 、 4_2 和 4_3 。图 3.13(a) 中第一个符号的意思是基本图案先旋转 90° , 然后平移 $\frac{1}{4}t$, 然后基本图案再旋转 90° , 再平移 $\frac{1}{4}t$ 。令这个操作再重复两次, 直至旋转 360° 以后, 总共的平移是 $\frac{4}{4}t$ 或一个整的单位平移为止。这样的操作循

环进行使原来的基本图案返回到一个平移等效位置。图 3.13(b)中第二个符号可以理解为将图形先旋转 90° , 然后平移 $\frac{2}{4}t$, 如此一直进行下去, 直到旋转 360° 且平行螺旋轴的全部平移是 $\frac{8}{4}t$ 即 $2t$ 为止。正常的平移要求, 如果一个基本图案在 $2t$ 处存在, 则它必定也在 t 处存在。同样基本图案在 $\frac{5}{4}t$ 处存在, 则它必定也在 $\frac{1}{4}t$ 处存在, 如图 3.13(c) 所示。图 3.13(d) 中在 4_3 螺旋轴情况下, 第一次旋转 90° 后伴随着 $\frac{3}{4}t$ 的平移。这样的操作重复多次, 直到总的旋转为 360° 以及平移为 $\frac{12}{4}t$ 即 $3t$ 为止。点阵平移要求在 $3t$ 处的基本图案必在 $2t$ 及 t 处重复, 而且在 $\frac{9}{4}t$ 处的基本图案应在 $\frac{5}{4}t$ 及 $\frac{1}{4}t$ 处重复, 如图 3.13(e)。其他的螺旋轴及它们的符号见图 3.14。

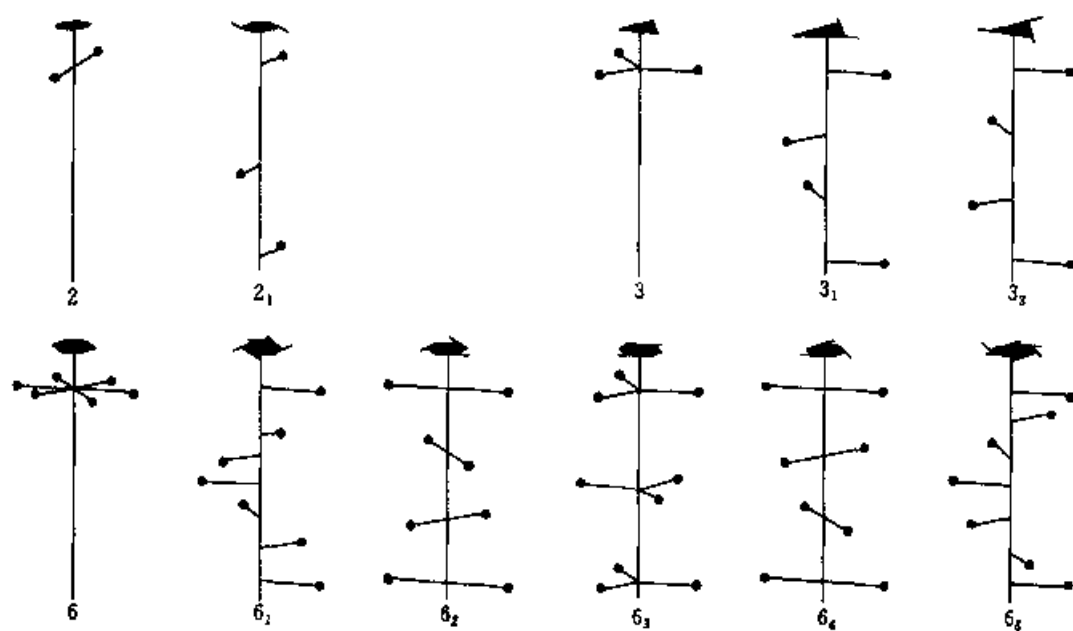


图 3.14 2、3 及 6 次螺旋轴示意图(恢复平移等效性以后)

1.5.2 滑移反映

包含有平移及反映的复合对称操作称滑移反映。反映面称滑移面, 限制在与镜面相同的位置上。滑移的平移分量 τ 必须与在平面中的单

位平移 t 平行, 且其量值为 $\frac{1}{2}t$, 见图 3.15(a)。如果 τ 平行于晶胞的棱, 称之为轴滑移。如果 τ 指向晶胞的中心或晶胞的任一面的中心, 称之为对角线滑移。金刚石型滑移的 τ 值是对角线滑移量的一半, 且只限于有心的晶胞。各种不同类型的滑移列于表 3.2 中。

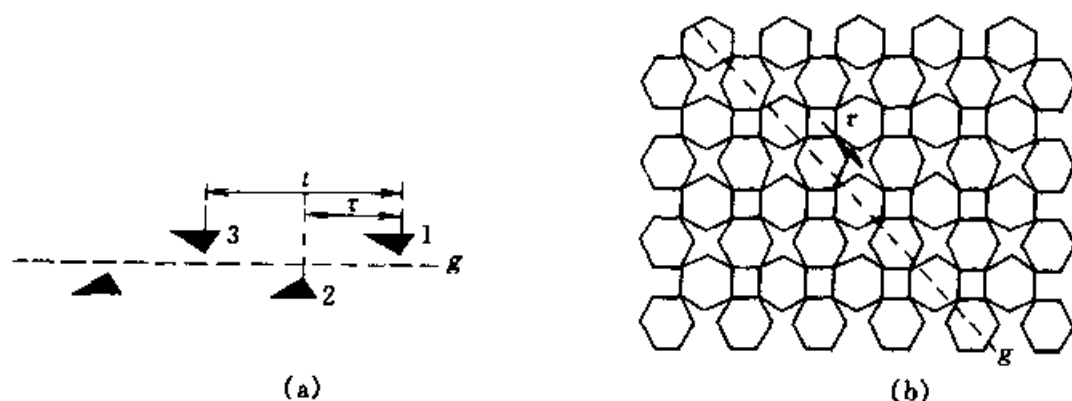


图 3.15 滑移面 g 的操作

(a) 滑移面 g 的操作, (b) 图案上的虚线表示一套滑移面中的一个滑移面 g 的位置

图 3.15(b) 中, 用虚线表示一个与纸面垂直的对角滑移面, 其滑移分量 τ 平行纸面称为水平滑移。除图 3.15(b) 中用虚线表示的水平滑移外, 还有垂直滑移和斜向滑移。另外, 点划线表示一个垂直的滑移面, 其滑移分量 τ 垂直于纸面, 点划线称为斜向滑移或对角线滑移, 表示一个垂直的滑移面而 τ 与纸面成不等于 90° 的角。见表 3.2。

表 3.2 滑移面的类型、平移方向及平移分量

滑移类型	平移方向	τ 值	滑移符号
轴	a	$a/2$	a
	b	$b/2$	b
	c	$c/2$	c
对角线	n	$a/2 + b/2$	n
	n	$a/2 + c/2$	n
	n	$b/2 + c/2$	n
金刚石	d	$a/4 + b/4$	d
	d	$a/4 + c/4$	d
	d	$b/4 + c/4$	d

1.5.3 旋转反伸

旋转反伸操作包括一个旋转轴和一个反伸中心。该旋转轴称为旋转

反伸轴。旋转反伸轴的 4 种类型如图 3.16 所示, 它们的符号分别是 $\bar{2}$ 、 $\bar{3}$ 、 $\bar{4}$ 和 $\bar{6}$, 以区别于正常的旋转轴。这里 n 和 i 的操作次序是无关紧要的。基本图案可以先旋转后反伸, 也可以先反伸后旋转。其中 $\bar{1}$ 相当于 i (反伸中心), $\bar{2}$ 相当于 m (对称面), $\bar{3}$ 相当于 3 次轴加反伸中心, $\bar{6}$ 相当于 3 次轴加对称面, 因此只有 $\bar{4}$ 是具有独立意义的旋转反伸轴。

其他可能的复合对称操作有旋转和反映、反映和反伸以及反伸和平移的联合操作, 它们可用连续的基本操作更简单地表达。

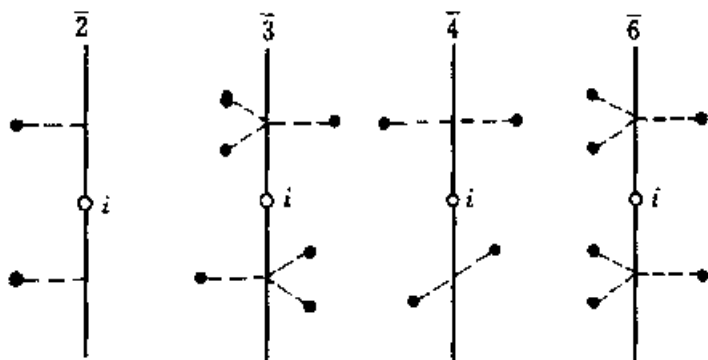


图 3.16 旋转反伸操作

2. 点 群

2.1 点对称要素

晶体外形上可能出现的对称要素称为点对称要素, 包括对称中心、对称面、旋转轴及旋转反伸轴。这些对称要素的特点是在进行对称操作过程中至少有一点是不动的。

二维空间的对称要素有: 旋转点, 2、3、4、6 次轴; 反映线, m 。

三维空间的对称要素: 旋转轴, 2、3、4、6 次轴; 反伸(对称)中心, i ; 镜(对称)面, m ; 旋转倒反轴, $\bar{1}$ 、 $\bar{2}$ 、 $\bar{3}$ 、 $\bar{4}$ 、 $\bar{6}$ 。

点对称要素组合的基本定律有:

(1) 对称面的交线为对称轴, 其基转角等于相邻对称面夹角的两倍。如两个相互垂直的对称面夹角为 90° , 则基转角即为 $90^\circ \times 2 = 180^\circ$, 交线为 2 次轴。因此, 若有一个对称面 P 包含 L^n (轴次为 n 的旋转轴), 则必

有 n 个对称面包含 L^n , 即: $L^n \times P_{(//)} \rightarrow L^n nP$ 。

(2) 有一个 L^2 垂直 L^n , 必有 n 个 L^2 垂直 L^n , 即: $L^n \times L_{(\perp)}^2 \rightarrow L^n nL^2$ 。

(3) 偶次对称轴垂直对称面, 其交点为对称中心, 即: $L^{n(\text{偶})} \times P_{(\perp)} \rightarrow L^n PC$ 。反过来也可以说, 对称面与对称中心组合时一定产生垂直此对称面的偶次轴。

(4) 旋转反伸轴(反轴) L_i^n 中 n 为奇数时必须有对称中心, 即: $L_i^n \rightarrow L_i^n C$ 。

(5) 当 n (偶数)次旋转反伸轴 L_i^n 与包含它的对称面 P 或垂直于它的 2 次旋转轴 L^2 组合时, 则: $L_i^n \times P_{(//)} = L_i^n \times L_{(\perp)}^2 \rightarrow L_i^n \frac{n}{2} L_{(\perp)}^2 \frac{n}{2} P_{(//)}$ 。

2.2 二维点群

二维点对称要素的组合称为二维点群, 共有 10 个点群, 4 个晶系, 如表 3.3。

表 3.3 二维点群

晶 系		斜 方	正 交	正 方	六 方
点	圣佛利斯符号	C_1 C_2	C_1 C_{2v}	C_4 C_{4v}	C_3 C_{3v} C_6 C_{6h}
群	国际符号	1 2	1 m 2 mm	4 $4mm$	3 $3m$ 6 $6mm$
命名方法		第一位置	旋 转 点	旋 转 点	旋 转 点
		第二位置	垂直 X 的对 称线	垂直 X、Y 的对 称线	垂直 X、Y、U 的对称线
		第三位置	垂直 Y 的对 称线	对角线方向的 对称线	[21] 方向的对称 线

2.3 三维点群

三维空间点对称操作中对称要素的组合所得到的对称群称为三维点群。点群不存在平移操作, 所有的对称要素都集中在一个共同的点上。对称要素是旋转、反映、反伸(对称中心)和旋转反伸。这些对称要素组合的 32 个点群的圣佛利斯(Schoenflies)符号及国际符号如表 3.4。

圣佛利斯符号中 C 为循环点群, 表示只有一个对称轴的点群。右下

角的数字为旋转轴的轴次,如存在对称中心,在符号的右下角加字母 i ;如有与对称轴垂直的对称面,在符号的右下角加字母 h ;当有与对称轴平行的对称面时,在符号的右下角加字母 v 。 D 为二面体点群,表示只有对称轴的组合。右下角的数字表示其主轴的轴次,如有对称面与主轴平行,而与其余的轴斜交,在其右下角加字母 d ;如有对称面与主轴垂直,在其右下角加字母 h 。 S 为反伸轴群,其右下角的数字代表旋转反映轴的轴次。 T 为四面体群(四面体的对称轴的组合), O 为八面体群(八面体的对称轴的组合)。

国际符号(Hermann - Mauguin 符号,简称 HM 符号)表示中,简单对称轴以轴次的数字表示;旋转反伸轴亦用轴次的数目表示,但在数字之上加“—”号;对称面以 m 表示;当镜面垂直 4 次轴时,写作 $4/m$;而镜面包含(平行)4 次轴时,则写成 $4mm$ 。现将 32 个点群及劳埃群列于表 3.4。

劳埃群是 32 个点群加进对称中心而得出的,11 个劳埃群在晶体学实验研究中有广泛应用。

表 3.4 32 个点群及其劳埃群

晶系	点群 圣佛利斯符号	点群 国际符号	轴向对称要素方向和数目 (圆括号内数字代表该对称要素的数目)			劳埃群
三斜	C_1	1				$\bar{1}$
	C_i	$\bar{1}$				
单斜	C_2	2				$2/m$
	C_s	m				
	C_{2h}	$2/m$				
正交	D_2	222				mmm
	D_{2v}	$mm2$				
	D_{2h}	mmm				
四方			c	a	$[110]$	$4/m$
	C_4	4	4			
	S_4	$\bar{4}$	$\bar{4}$			
	C_{4h}	$4/m$	$\frac{4}{m}$			
	D_4	422	4	2(2)	2(2)	$4/mmm$
	C_{4v}	$4mm$	4	$m(2)$	$m(2)$	
	D_{2d}	$\bar{4}2m$	$\bar{4}$	2(2)	$m(2)$	
	D_{4h}	$4/mmm$	$\frac{4}{m}$	$\frac{2}{m}(2)$	$\frac{2}{m}(2)$	

续表

晶系	点群 圣佛利斯符号	点群 国际符号	轴向对称要素方向和数目 (圆括号内数字代表该对称要素的数目)			劳埃群
三方			c			
	C_3	3	3			$\bar{3}$
	C_{3i}	3	3			
	D_3	32	3	2(2)		
	C_{3v}	3m	3	$m(3)$		$\bar{3}m$
	D_{3d}	$\bar{3}m$	$\bar{3}$	$\frac{2}{m}(3)$		
六方			c	a	[210]	
	C_6	6	6			
	C_{3h}	$\bar{6}$	$\bar{6}$			$6/m$
	C_{6h}	6/m	$\frac{6}{m}$			
	D_6	622	6	2(3)	2(3)	
	C_{6v}	6mm	6	$m(3)$	$m(3)$	
	D_{3h}	$\bar{6}m2$	$\bar{6}$	$m(3)$	2(3)	$6/mmm$
	D_{6h}	6/mmm	$\frac{6}{m}$	$\frac{2}{m}(3)$	$\frac{2}{m}(3)$	
立方			c	[111]	[110]	
	T	23	2(3)	3(4)		$m\bar{3}$
	T_h	$m\bar{3}$	$\frac{2}{m}(3)$	$\bar{3}(4)$		
	O	432	4(3)	3(4)	2(6)	
	T_d	$\bar{4}3m$	$\bar{4}3(3)$	3(4)	$m(6)$	$m3m$
	O_h	$m\bar{3}m$	$\frac{4}{m}(3)$	$\bar{3}(4)$	$\frac{2}{m}(6)$	

3. 空间格子(点阵)

晶体结构的基本特征是其中的质点在三维空间作有规律的重复排列;表示这种晶体结构基本规律性的几何图形,就是空间格子。

二维空间中平移等效点的集合产生了一个“网格”,而在三维空间中

其基本平移矢量终点的集合组成一个空间格子,常称为“晶格”或“点阵”。

3.1 点阵的定向原则

不同晶系的单位晶胞及基矢量的选取的规定如下:

(1) 每个基矢量是从原点出发到达其行列中最近的网格点的点阵矢量。基矢量的定义要符合右手系原则。

(2) 对于立方点阵,基矢量应与 4 次轴平行。

(3) 对于六方点阵,一个基矢量与 6 次轴平行,记作 c 。其余的两个基矢量是两个 2 次轴的方向,这两个方向必须成 120° 夹角且矢量的长度尽可能地短。

菱面体点阵有两种定向方法:第一种是按“六方”定向,即将 3 次轴当作 c 。定向以后,点阵点占据在 $(0,0,0)$ 、 $\left(\frac{2}{3}, \frac{1}{3}, \frac{1}{3}\right)$ 及 $\left(\frac{1}{3}, \frac{2}{3}, \frac{2}{3}\right)$ 位置时称正定向,晶体学工作中遵循正定向原则。在正定向及负定向的晶胞内两个附加点的分布如图 3.17 所示。第二种定向是选择一个菱面体晶胞,选 a 、 b 、 c 为 3 个与 3 次轴相交成等角度且不共面的 3 个最短的点阵矢量。

(4) 四方晶系,选取 4 次轴为 c ,而 a 、 b 两个基矢量是两个互相垂直的 2 次轴且应是矢量长度最短的那一套。

(5) 正交点阵, a 、 b 、 c 为 3 个互相垂直的 2 次轴。

(6) 单斜点阵,晶体学国际表(Theo Hahn, 1983)上列出了两种定向:第一种定向, b 方向是唯一的,即 b 轴平行于 2 次轴, a 、 c 是垂直于 b 的面网中的两个最短矢量,它们之间的夹角 β 应选为非锐角(即 $\beta \geq 90^\circ$)。另一种定向是 c 作唯一方向,即 c 平行于 2 次轴,在这种情况下, a 和 b 是垂直于 c 的面网中的两个最短的矢量,且 a 与 b 之间的夹角 $\gamma \geq 90^\circ$ 。一般将 b 作为唯一方向的定向方式称作为标准定向。

(7) 三斜点阵,必须用约化胞的方法来加以描述。

运用上述规则时,有时会发现不是所有的点阵点都能用整数坐标来进行描述的。在这种情况下,一个晶胞内可含有 2、3、4 个点阵点。这种含附加的点的晶胞称为带心晶胞(或复晶胞)。在传统定向时应使带心的数目尽可能少。

二维情况下只有两种情况:

P 无心(原始的或素的)

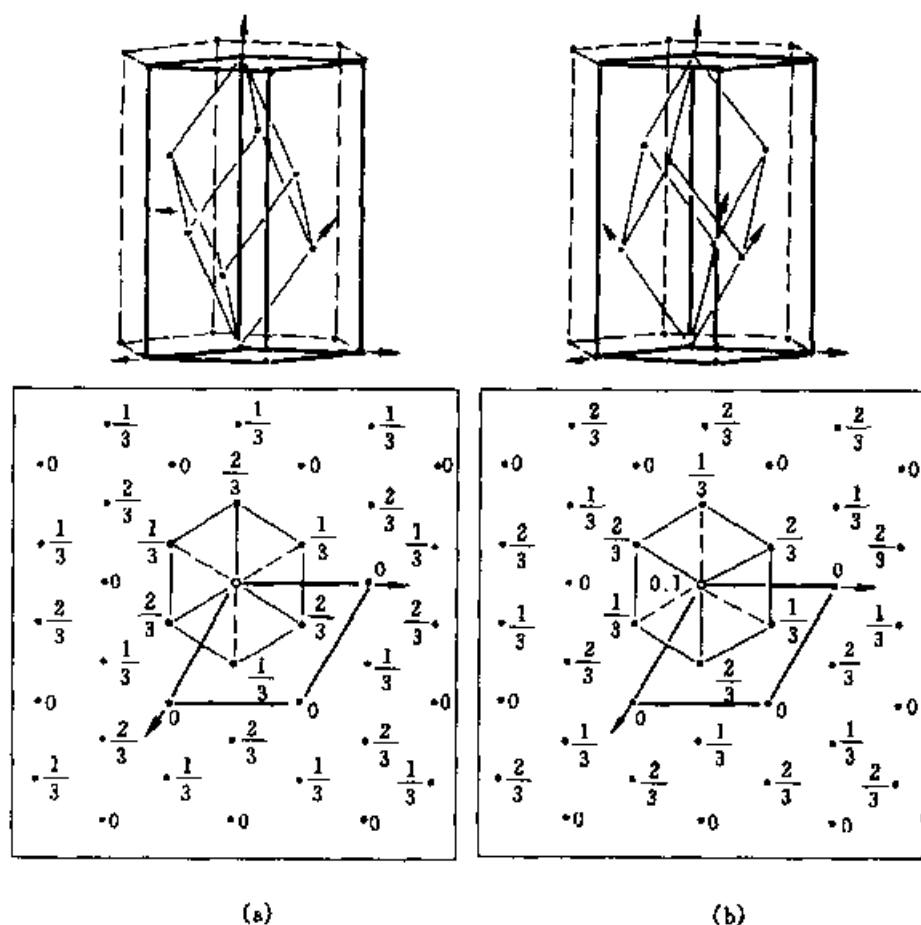


图 3.17 (a)菱面体六方定向正取向;(b)菱面体六方定向负取向

C :面心

三维情况的晶胞:

P :无心(原始的或素的)

I :体心

F :面心

A 、 B 、 C :底心。即 (b, c) 、 (c, a) 及 (a, b) 上带心或称 A 面心、 B 面心、 C 面心。

R :菱面体按六方定向时的带心情况

三斜晶系中不存在带心点阵。

单斜晶系中, A 面心和 C 面心是相同的(a 轴和 c 轴可以互换)。 B 面心可以选为 P , 见图 3.18(a)。 I 、 F 点阵也可以选成 A 及 C , 见图 3.18(b)、(c)。因此, 在标准定向中, 单斜晶系只有 P 、 C 两种, 见图 3.18(d)。

正交晶系中, 原始的 P 、 C 面心(A 及 B 面心可用换轴的方法选为

C)、体心 I 及面心 F 都有。

四方晶系, 点阵类型只有 P 及 I 两种 (C 可改选成 P , F 可改选成 I)。

三方、六方晶系有 P 及 R 两种点阵。

立方晶系有 P 、 I 、 F 点阵。

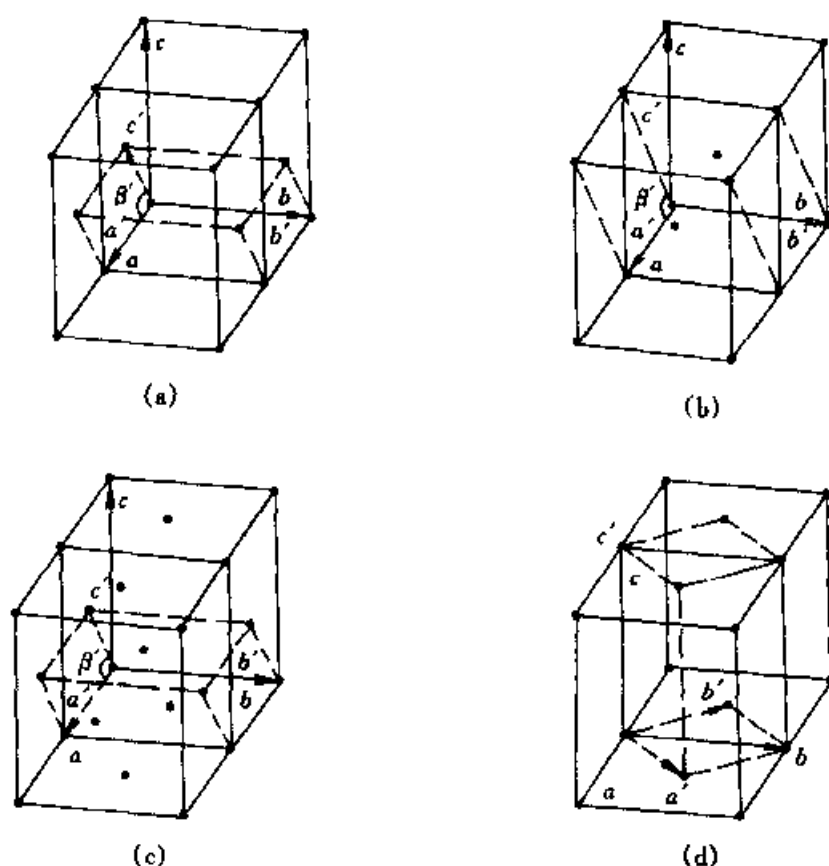


图 3.18 (a)单斜格子 $B \equiv P$; (b)单斜格子 $I \equiv A$;

(c)单斜格子 $F \equiv C$; (d)单斜格子 $C \neq P$

3.2 布拉维 (Bravais) 点阵

考虑到空间格子的点群对称及带心情况, 1866 年布拉维按点群分类的原则得出布拉维晶格。只有在两个晶格的点群对称性及带心情况完全一致时, 它们才被视为同一布拉维晶格类型。布拉维点阵的数目在一维情况下是 1, 二维情况下是 5, 见图 3.19(a), 三维情况下是 14, 见图 3.19(b), 四维情况下是 64。布拉维点阵可用拓扑学方法及代数方法推导出来。布拉维点阵原理也适用于准晶体点阵空间, 如图 3.19(a) 所示,

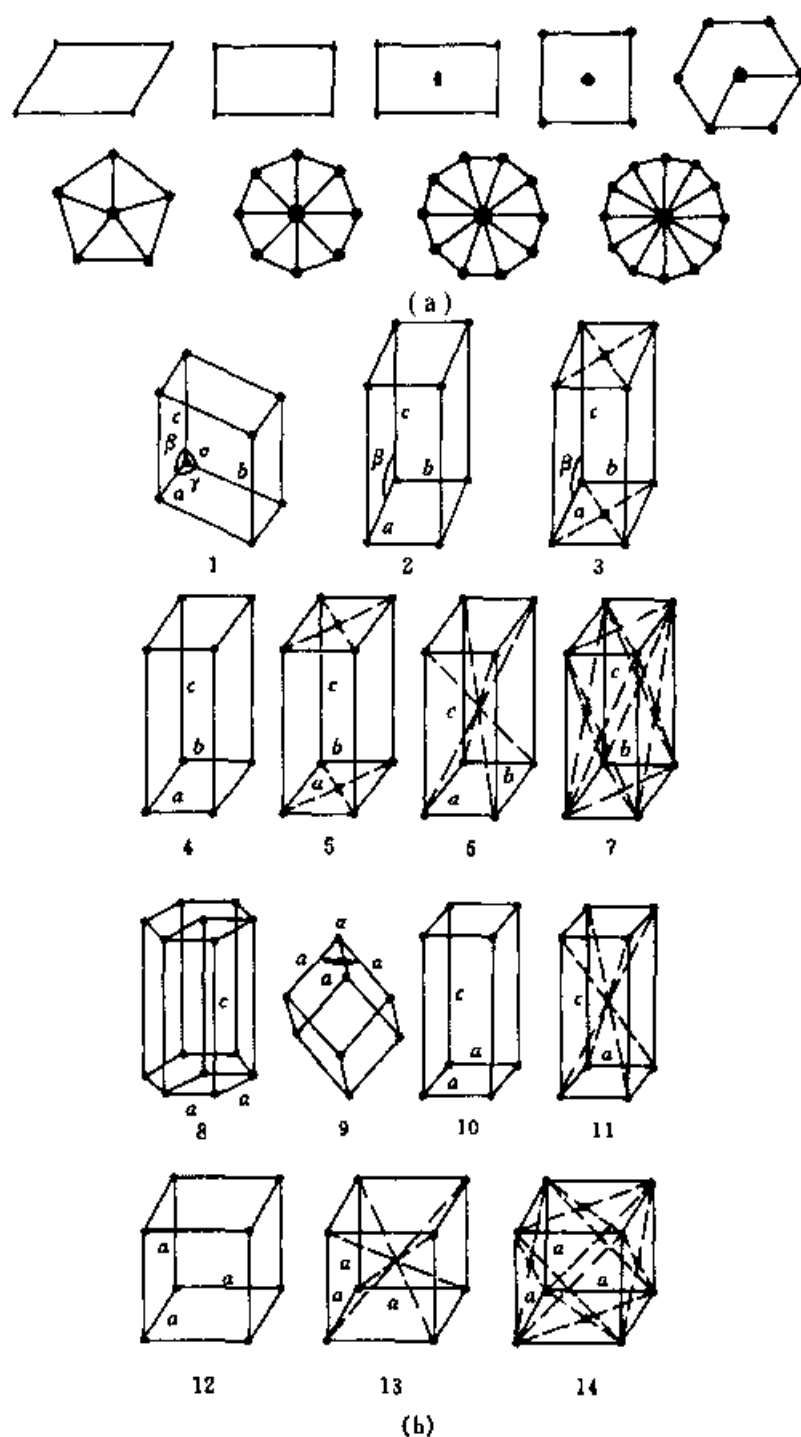


图 3.19 (a)晶体与准晶体的二维布拉维晶胞;

(b)三维布拉维点阵的 14 种常规晶胞

1. 三斜原始(P); 2. 单斜原始(P); 3. 单斜底心(C); 4. 正交原始(P);

5. 正交底心(C); 6. 正交体心(I); 7. 正交面心(F); 8. 六方原始(P);

9. 三方菱面体(R); 10. 四方原始(P); 11. 四方体心(I);

12. 立方原始(P); 13. 立方体心(I); 14. 立方面心(F)

第一行是常规晶体中的 5 种二维布拉维点阵,第二行是准晶体中推导出的 4 种二维布拉维准点阵。该图标出了每个点阵点的点群对称符号。准点阵的平移对称呈以无公度平移矢量为特征的放大或缩小操作。在常规晶体中的三维情况下,各晶系 14 种布拉维点阵是:

三斜晶系: $a \neq b \neq c; \alpha \neq \beta \neq \gamma$, 只有一种原始格子 P 。

单斜晶系: $a \neq b \neq c; \alpha = \gamma = 90^\circ, \beta \neq 90^\circ$ 及 120° 。

有两种定向: ① $\gamma \geq 90^\circ$; ② $\beta \geq 90^\circ$ 。

有两种格子: P 、 C 。

这里应注意: ① A 心格子与 C 心格子相同, 因 a 、 c 轴可以互换(但注意 b 轴的方向); ② B 心格子应选为 P 格子, 即 $B \equiv P$, 如图 3.18(a) 所示, 若 B 心格子晶胞参数为 a 、 b 、 c , P 格子晶胞参数为 a' 、 b' 、 c' , 则 $a' = a$, $b' = b$, $c' = \frac{a}{2} + \frac{c}{2}$; ③ I 及 $F \equiv A$, 见图 3.18(b)、(c); ④ C 心格子不能取成 P 格子, 见图 3.18(d)。

正交晶系: $a \neq b \neq c; \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ 。

以 3 个互相垂直的 2 次轴或垂直对称面的方向为轴向。

格子类型: P 、 A (或 B 、 C)、 I 、 F 。

四方晶系: $a = b \neq c; \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ 。

将 4 次轴选为 c 轴, a 、 b 平行于 2 次轴或垂直于对称面等。

格子类型: P 及 I (这里 $C \equiv P$, $F \equiv I$)。

立方晶系: $a = b = c; \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ 。

4 个 3 次轴为立方体体对角线方向, 立方体的 a 、 b 、 c 与 3 次轴的夹角为 $54^\circ 44'$ 。

格子类型: P 、 I 、 F 。

六方晶系: $a = b \neq c; \alpha = \beta = 90^\circ, \gamma = 120^\circ$ 。

c 平行于 6 次轴, a 、 b 平行于 2 次轴或垂直于对称面。

为 P 格子(可有 O 、 P 、 H 定向)。

三方晶系: 特点是有一个 3 次轴。格子类型有两种: P 及 R 。

P 格子: $a = b \neq c; \alpha = \beta = 90^\circ, \gamma = 120^\circ$, c 平行于 3 次轴, a 、 b 平行于 2 次轴或垂直于对称面。

R 格子: $a = b = c, \alpha = \beta = \gamma < 120^\circ \neq 90^\circ$ 。

菱面体可按六方定向, 将其 3 次轴作为 c 轴, 其最小六方单位晶胞除


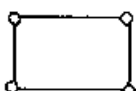
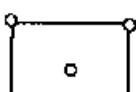
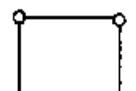

(0,0,0)点外,还有两个附加点 $\left(\frac{2}{3}, \frac{1}{3}, \frac{1}{3}\right)$ 、 $\left(\frac{1}{3}, \frac{2}{3}, \frac{2}{3}\right)$ 。菱面体相对于“6次轴”可有两种取向:一为正取向,点阵点占据在(0,0,0)、 $\left(\frac{2}{3}, \frac{1}{3}, \frac{1}{3}\right)$ 、 $\left(\frac{1}{3}, \frac{2}{3}, \frac{2}{3}\right)$;另一种是负取向,点阵点在(0,0,0)、 $\left(\frac{1}{3}, \frac{2}{3}, \frac{1}{3}\right)$ 、 $\left(\frac{2}{3}, \frac{1}{3}, \frac{2}{3}\right)$,见图 3.17。通常采用正取向。需要注意,此时菱面体按六方定向的衍射条件是: $-h+k+l=3n$ 。

三维点阵的单位晶胞除了用轴长(a, b, c)及轴角 α, β, γ 来描述外,也用可成对的基矢量的数量积表示。各对数量积可写成 3×3 矩阵形式:

$$\mathbf{a}_i \cdot \mathbf{a}_k = (g_{ik}) = G \quad i, k = 1, 2, 3$$

G 称为度量系数矩阵或度量张量(表 3.5)

表 3.5 二维布拉维点阵参数及度量张量

布拉维 点阵	点阵参数		度量参数				投影	
	常规的	原始的	常规的		原始的			系数间关系
mP	a, b γ	a, b γ	g_{11}	g_{12} g_{22}	g_{11}	g_{12} g_{22}		
oP		a, b $\gamma = 90^\circ$			g_{11}	0 g_{22}		
oC	a, b $\gamma = 90^\circ$	$a_1 = a_2$ γ	g_{11}	0 g_{22}	g'_{11}	g'_{12} g'_{11}	$g'_{11} = \frac{1}{4}(g_{11} + g_{22})$ $g'_{12} = \frac{1}{4}(g_{11} - g_{22})$ $g_{11} = 2(g'_{11} + g'_{12})$ $g_{22} = 2(g'_{11} - g'_{12})$	
tP	$a_1 = a_2$ $\gamma = 90^\circ$	$a_1 = a_2$ $\gamma = 90^\circ$	g_{11}	0 g_{22}	g_{11}	0 g_{22}		
hP	$a_1 = a_2$ $\gamma = 120^\circ$	$a_1 = a_2$ $\gamma = 120^\circ$	g_{11}	$\frac{1}{2}g_{11}$ g_{11}	g_{11}	$-\frac{1}{2}g_{11}$ g_{11}		

4. 空间群

4.1 空间对称要素

晶体微观结构的对称要素组合包括点对称操作、平移对称操作,而且对称要素的分布不局限于晶格结点上。这种分布于整个晶体空间的对称要素组合称为空间群。

空间群对称要素中,除了旋转、反映、反伸外,还有螺旋轴及滑移面。各种对称要素的印刷及图形符号在 X 射线结晶学国际表中均有明确规定,见附表 3.1。

4.2 对称要素组合规律

4.2.1 由点阵的平移性推论

由点阵的平移性可知:①旋转轴平行于点阵行列,同时垂直点阵平面。②某一结点有对称轴,所有的点阵点都有对称轴。③对称面平行于点阵平面,垂直于点阵行列。

4.2.2 两个间距为 d 的反映面组合

两个间距为 d 的反映面组合将产生一垂直于它们的平移点列,其平移周期为 $2d$,见图 3.20(a)。

4.2.3 两交角为 90° 的对称面,交线必为对称轴

①相互垂直的两对称面交线为 2 次旋转轴。②对称面与竖直滑移面垂直时,产生 2 次螺旋轴,见图 3.20(b)。③两个竖直滑移面相垂直(滑移方向平行交线方向),交线为 2 次旋转轴,见图 3.20(c)。④反映面(或水平滑移面)与水平滑移面相交,在滑移方向的 $1/4t$ 处(t 为周期)产生 2 次螺旋轴,见图 3.20(d)、(e)。⑤两个滑移面之一是水平滑移面时,在水平滑移方向的 $1/4t$ 处产生 2 次螺旋轴,见图 3.20(f)、(g)。

4.2.4 由带心点阵所派生的对称要素

①底心点阵:(a)有垂直底心平面的反映面,就有与反映面平行的滑移面,相互间为 $1/4t$,见图 3.20(h)。(b)若有竖直方向的滑移面,就有和它平行的 n 滑移面,相互间隔为 $1/4t$,见图 3.20(i)。②侧心点阵:(a)有垂直于 a 轴方向的反映面 m ,则此 m 反映必包含有 n 滑移面,它们相互

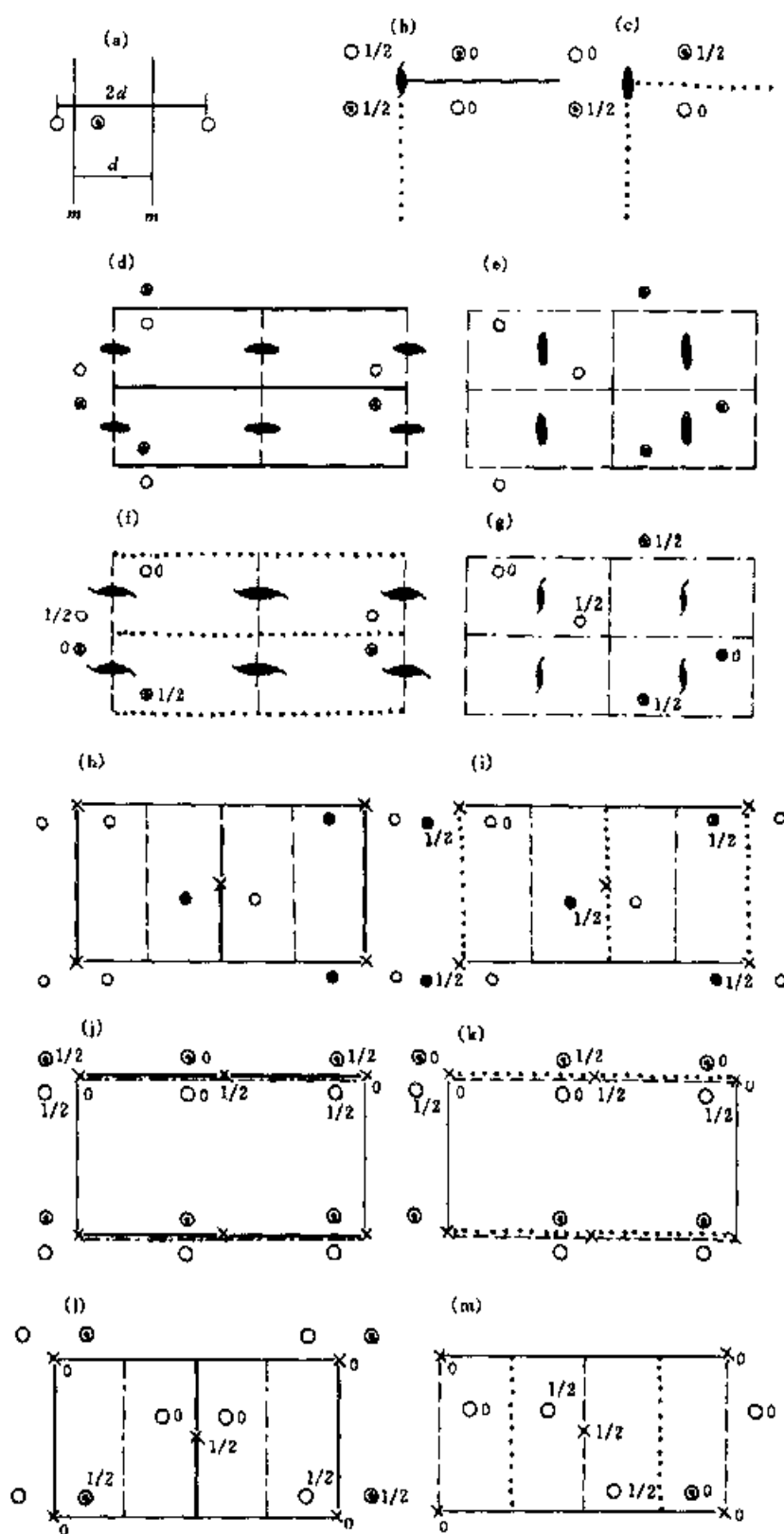


图 3.20 对称要素组合规律图

重合,见图 3.20(j)。(b)有垂直于 a 轴方向的 b 滑移面,则 b 滑移面必包含有 c 滑移面,它们相互重合,见图 3.20(k)。(3)面心点阵:是三维的底心点阵,所以适用底心点阵的组合规律,通过组合可出现 d 滑移面。(4)体心点阵:(a)有对称面 m ,平行它的方向必有斜向滑移面 n ,它们相互间隔为 $1/4t$,见图 3.20(l)。(b)有水平滑移面,必有平行它的竖直滑移面。它们相互间隔为 $1/4t$,见图 3.20(m)。

4.3 平面群

平面群是空间对称要素一切可能的组合在二维平面上的投影,共有 17 个平面群,如图 3.21 所示。以 $P2$ 平面群为例,讨论其对称要素的组合过程。将图 3.22(a)中 2 次旋转点对称要素配置到网格原点上,见图 3.22(b)。进行平移对称操作的结果使网格的每个结点均配置了 2 次旋

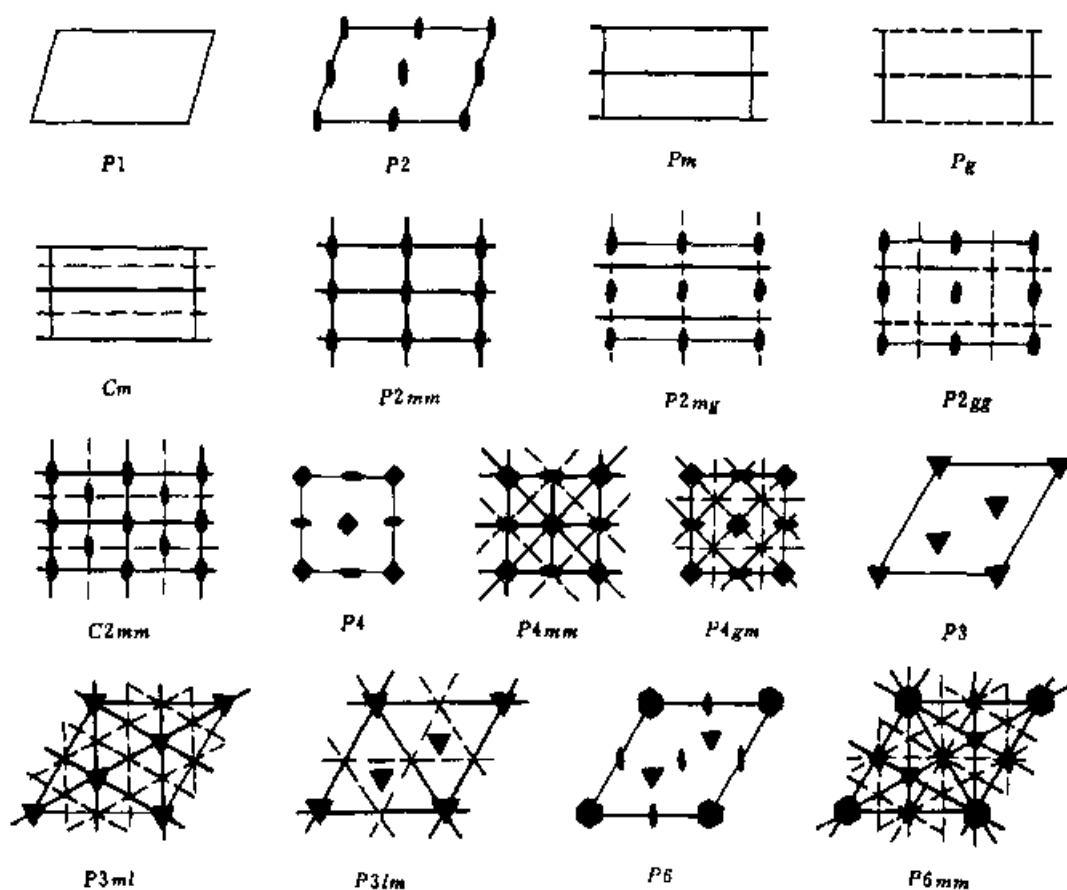


图 3.21 17 个平面群及其符号

粗实线及虚线分别表示镜面和滑移面,其方位与纸面垂直

转点,见图 3.22(c),这样的配置引起了附加的 2 次旋转点。这些 2 次旋转点在图 3.22(c)中是在晶胞的 $(0,1/2)$ 、 $(1/2,0)$ 及 $(1/2,1/2)$ 处。将已配置了上述对称要素的晶胞进行二维方向的平移,其结果如图 3.22(c)所示。此时,这个二维方向无限伸展的平面群即为 $P2$ 。

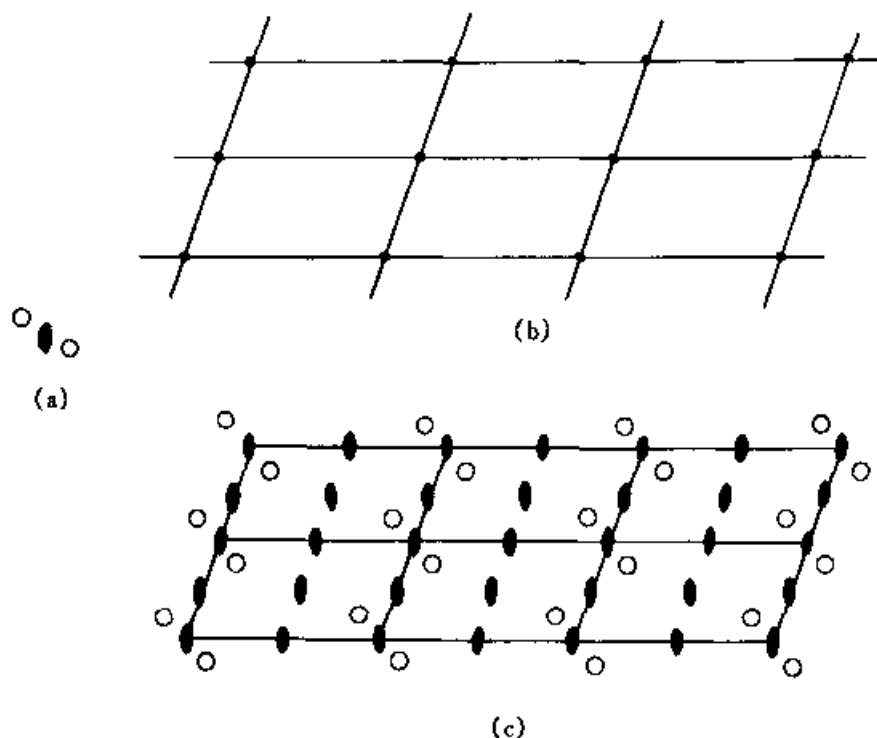


图 3.22 平面群 $P2$ 的组合示意图

在国际表中平面群符号可由 4 个位置(最多是 4 个位置)的符号表示。第一个位置表示晶胞类型,第二个位置表示垂直于纸面的旋转点是一个数字(2、3、4、6),第三及第四位置表示垂直于单位平移矢量的对称要素。如 $P2$ 平面群, P 表示素格子,2 表示 2 次旋转点。平面群 $P2_{gg}$ 中前两位字符仍表示素格子及 2 次旋转点,第三及第四位置上的 gg 表示垂直于平移基矢量 a 和 b 方向均有滑移线。 $P2_{gg}$ 的对称要素及等效点分布如图 3.23 所示。

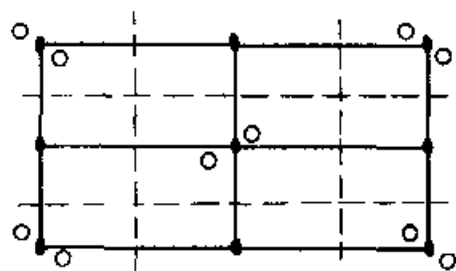


图 3.23 $P2_{gg}$ 平面群的表示

图中规定 x 轴方向是从上至下, y 轴方向是从左至右。原点选在图

形左上角的结点上。网格中点的位置用分数坐标表示。国际表中给出了 $P2_{gg}$ 的不对称单位。不对称单位是指单位晶胞(或单位网格)中不能由对称操作产生的非重复部分。对于 $P2_{gg}$, 范围为 $0 \leq x \leq 1/2, 0 \leq y \leq 1/2$ 的 $1/4$ 网格称为不对称单位。网格的其他部分可由该不对称单位通过对称操作而产生。下面列出了各种等效点位置的分数坐标。

重复 点数	点的 符号	点的 对称	坐 标	反射情况
4	c	1	$x, y; x, y; \frac{1}{2} + x, \frac{1}{2} - y; \frac{1}{2} - x, \frac{1}{2} + y$	hk ; 无
2	b	2	$\frac{1}{2}, 0; 2, \frac{1}{2}$	$h0: h - 2n$ $0k: k - 2n$
2	a	2	$0, 0; \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$	条件同上, 外加 $hk: h + k = 2n$

4.4 空间群

空间群是点对称操作和平移对称操作的对称要素全部可能的组合, 点群反映的是晶体外形上的对称关系, 而空间群则表示了晶体结构内部原子及离子间的对称关系, 空间群共 230 个, 它分属于 32 个点群。

4.4.1 空间群符号

空间群符号中只能把原始的对称要素表示出来, 而把推导出来的其他对称要素略去。与点群一样, 空间群符号有两种——国际符号(HM)和圣佛利斯(Schoenflies)符号。国际符号中, 第一部分为空间格子类型符号 $P, C(A, B), I, F$, 后一部分是与该空间群所属的点群的国际符号基本相同, 只是在相应的位置上换上了内部对称要素的符号。如点群 $C_{2h} - 2/m$, 考虑格子类型及相应的内部对称要素则有:

$$C_{2h}^1 - P2/m \quad C_{2h}^2 - P2_1/m \quad C_{2h}^3 - C2/m$$

$$C_{2h}^4 - P2/c \quad C_{2h}^5 - P2_1/c \quad C_{2h}^6 - C2/c$$

这样共有 6 个空间群, 它们的圣佛利斯符号是在其所属的点群的圣佛利斯符号的右上角加一个数字编号(1~6)。230 个空间群列于表 3.6 中。

表 3.6 230 个空间群

晶系	点 群		空 间 群							
	Schfl.	HM								
三斜	C_1	1	$P1$							
	C_1	$\bar{1}^*$	$P\bar{1}$							
单斜	$C_2^{(1-3)}$	2	$P2$	$P2_1$	$C2$					
	$C_3^{(1-4)}$	m	Pm	Pc	Cm	Cc				
	$C_{2h}^{(1-6)}$	$2/m^*$	$P2/m$	$P2_1/m$	$C2/m$	$P2/c$	$P2_1/c$	$C2/c$		
正交	$D_2^{(1-9)}$	222	$P222$	$P222_1$	$P2_12_12$	$P2_12_12_1$	$C222_1$	$C222$	$F222$	
	$C_{2v}^{(1-22)}$	$mm2$	$Pmm2$	$Pmc2_1$	$Pcc2$	$Pma2$	$Pca2_1$	$Pnc2$	$Pmn2_1$	
			$Pba2$	$Pna2_1$	$Pnn2$	$Cmm2$	$Cmc2_1$	$Ccc2$	$Amn2$	
			$Abm2$	$Ama2$	$Aba2$	$Fmm2$	$Fdd2$	$Imm2$	$Iba2$	
	$D_{2h}^{(1-28)}$	mmm^*	$Ima2$							
			$Pmmm$	$Pnnn$	$Pccm$	$Pban$	$Pmma$	$Pnna$	$Pmna$	
			$Pcca$	$Pbam$	$Pccn$	$Pbcm$	$Pnnm$	$Pmmn$	$Pbcn$	
			$Pbca$	$Pnma$	$Cmcm$	$Cmca$	$Cmmm$	$Cbcm$	$Cmma$	
			$Ccca$	$Fmmm$	$Fddd$	$Immm$	$Ibam$	$Ibca$	$Imma$	
四方	$C_4^{(1-6)}$	4	$P4$	$P4_1$	$P4_2$	$P4_3$	$I4$	$I4_1$		
	$S_4^{(1-2)}$	$\bar{4}$	$P\bar{4}$	$I\bar{4}$						
	$C_{4h}^{(1-6)}$	$4/m^*$	$P4/m$	$P4_2/m$	$P4/n$	$P4_2/n$	$I4/m$	$I4_1/a$		
	$D_4^{(1-10)}$	422	$P422$	$P42_12$	$P4_122$	$P4_12_12$	$P4_222$	$P4_22_12$	$P4_322$	
			$P4_32_12$	$I422$	$I4_122$					
	$C_{4v}^{(1-12)}$	$4mm$	$P4mm$	$P4bm$	$P4_2cm$	$P4_2nm$	$P4cc$	$P4nc$	$P4_2mc$	
			$P4_2bc$	$I4mm$	$I4cm$	$I4_1md$	$I4_1cd$			
	$D_{2d}^{(1-12)}$	$\bar{4}2m$	$P\bar{4}2m$	$P\bar{4}2c$	$P\bar{4}2_1m$	$P\bar{4}2_1c$	$P\bar{4}m2$	$P\bar{4}c2$	$P\bar{4}b2$	
			$P\bar{4}n2$	$I\bar{4}m2$	$I4c2$	$I\bar{4}2m$	$I\bar{4}2d$			
	$D_{4h}^{(1-20)}$	$4/mmm^*$	$P4/mmm$	$P4/mcc$	$P4/nbm$	$P4/nnc$	$P4/mbm$	$P4/mnc$	$P4/nmm$	
		$P4/ncc$	$P4_2/mmc$	$P4_2/mcm$	$P4_2/nbc$	$P4_2/nnm$	$P4_2/mbc$	$P4_2/mnm$		
		$P4_2/nmc$	$P4_2/nem$	$I4/mmm$	$I4/mcm$	$I4_1/amd$	$I4_1/ucd$			
三方	$C_3^{(1-4)}$	3	$P3$	$P3_1$	$P3_2$	$R3$				
	$C_{3i}^{(1-2)}$	$\bar{3}^*$	$P\bar{3}$	$R\bar{3}$						
	$D_3^{(1-7)}$	32	$P312$	$P321$	$P3_112$	$P3_121$	$P3_212$	$P3_221$	$R32$	
	$C_{3v}^{(1-6)}$	$3m$	$P3m1$	$P31m$	$P3c1$	$P31c$	$R3m$	$R3c$		
	$D_{3d}^{(1-6)}$	$\bar{3}m^*$	$P31m$	$P\bar{3}1c$	$P\bar{3}m1$	$P\bar{3}c1$	$R\bar{3}m$	$R\bar{3}c$		

续表

晶系	点 群		空 间 群						
	Schfl.	HM							
六 方	$C_6^{(1-6)}$	6	$P6$	$P6_1$	$P6_5$	$P6_2$	$P6_4$	$P6_3$	
	$C_{3h}^{(1)}$	6	$P\bar{6}$						
	$D_{6h}^{(1-2)}$	$6/m^*$	$P6/m$	$P6_3/m$					
	$D_6^{(1-6)}$	622	$P622$	$P6_122$	$P6_522$	$P6_222$	$P6_422$	$P6_322$	
	$C_{6v}^{(1-4)}$	$6mm$	$P6mm$	$P6cc$	$P6_3cm$	$P6_3mc$			
	$D_{3h}^{(1-4)}$	$\bar{6}m2$	$P6m2$	$P\bar{6}c2$	$P\bar{6}2m$	$P62c$			
	$D_{6h}^{(1-4)}$	$6/mmm^*$	$P6/mmm$	$P6/mcc$	$P6_3/mcm$	$P6_3/mmc$			
	$T_d^{(1-5)}$	23	$P23$	$F23$	$I23$	$P2_13$	$I2_13$		
	$T_h^{(1-7)}$	$m\bar{3}^*$	$Pm\bar{3}$	$Pn\bar{3}$	$Fm\bar{3}$	$Fd\bar{3}$	$Im\bar{3}$	$Pa\bar{3}$	$Ia\bar{3}$
	$O_h^{(1-8)}$	432	$P432$	$P4_232$	$F432$	$F4_132$	$I432$	$P4_332$	$P4_132$
立 方			$I4_132$						
	$T_d^{(1-6)}$	$\bar{4}3m$	$P\bar{4}3m$	$F\bar{4}3m$	$I\bar{4}3m$	$P\bar{4}3n$	$F\bar{4}3c$	$I\bar{4}3d$	
	$O_h^{(1-10)}$	$m\bar{3}m^*$	$Pm\bar{3}m$	$Pn\bar{3}n$	$Pm\bar{3}n$	$Pn\bar{3}m$	$Fm\bar{3}m$	$Fm\bar{3}c$	$Fd\bar{3}m$
			$Fd\bar{3}c$	$Im\bar{3}m$	$Ia\bar{3}d$				

注:Schfl 为圣佛利斯符号, HM 为国际符号, * 为有心点群(对应的空间群亦为有心)。

4.4.2 等效点系

等效点系是利用一个空间群中所有对称要素的操作由一个原始点推导出来的规则点系。由于原始点与空间群中对称要素的相对位置有区别,可以推导出数种等效点系。一般等效点系:从原始点在一般位置上(也包括原始点在螺旋轴及滑移面上)推导出来的等效点系称为一般等效点系。特殊等效点系:从与对称要素有特殊的位置关系(如位于对称面、对称轴、对称要素的交点、对称中心或旋转反伸中心上)的点所得出的等效点系称为特殊等效点系。由于各等效点系的对称要素的位置有别,其本身的对称程度也有区别。一般等效点系的对称程度最低。一套等效点系在一个晶胞中所具有的等效点数称为该等效点系的重复点数。在一个空间群中等效点系可在 X 射线结晶学国际表上查到。

4.4.3 空间群表的说明与使用

在国际表中,每个空间群图表占两页篇幅,其内容是:

左页:

标题第一行:

- ① 空间群的简略 HM 符号,单斜、正交、四方和六方晶系空间群的 HM 符号与晶轴的选取有关(见表 3.9)。
- ② 空间群的圣佛利斯符号,如 $C2/m$ 的符号是 C_{2h}^3 (平面群没有这一项)。
- ③ 空间群的点群的简略 HM 符号,如 $C2/m$ 的点群的简略 HM 符号是 $2/m$ 。将空间群的圣佛利斯符号右上角的序号去掉,就得其点群的圣佛利斯符号。
- ④ 晶系的名称。

标题第二行:

- ① 空间群的序号。
- ② 空间群的完全 HM 符号,如 $C2/m$ 的完全符号是 $C12/m1$ 。
- ③ 帕特逊对称性。

某些空间群标题有三行,第三行的内容是原点选择(origin choice),或是坐标轴定向和单胞选择。

空间群的图示:

标题之下的空间群图标出了对称要素的相对位置和取向,并图示一般等效位置,即一组在对称性上等效的一般位置的配置。

原点(Origin):

原点的选择应有利于晶体结构测定的计算及其描述,空间群图表选择原点的习惯是:

- ① 90 种中心对称的空间群,选对称中心为原点。如其中 24 种空间群含有不在对称中心的高对称性点,就再选高对称性点为原点。
- ② 空间群 $P2_12_12_1$ 的 3 个方向上的 2_1 螺旋轴互不相交,此时原点取位于 3 对 2_1 轴的中心,其他一些含有 $2_12_12_1$ 为子群的非中心对称空间群也照此方式取原点。
- ③ 非中心对称空间群,原点一般取在最高对称点处。若位置对称性都不比 1 高,通常把原点放在螺旋轴上或在滑移面上,或在若干这样的对称元素的交点上。

空间群图表在 origin 这一条中首先给出原点的位置对称性,然后标出通过原点的对称元素。对于原点有两种选法的空间群,还给出该原点相对于另一原点的关系。

不对称单位(Asymmetric unit):

指该空间群独立对称操作的空间,包含了为充分描述晶体结构所必

需的一切信息。

对称操作(Symmetric operations):

列出了从任意点(x, y, z)的位置出发,用所有的空间对称操作进行变换得出的位置(一般位置),及在对称操作中基本对称操作类型及相应对称元素的方向和位置。

表 3.7 HM 符号的对称性方向

布拉维晶系		每一位 HM 符号的对称性方向		
		第一位	第二位	第三位
二 维	斜交	平面中的旋转点		
	矩形		$[10]$	$[01]$
	正方		$\begin{Bmatrix} [10] \\ [01] \end{Bmatrix}$	$\begin{Bmatrix} [\bar{1}\bar{1}] \\ [11] \end{Bmatrix}$
	六角		$\begin{Bmatrix} [10] \\ [01] \\ [\bar{1}\bar{1}] \end{Bmatrix}$	$\begin{Bmatrix} [\bar{1}\bar{1}] \\ [12] \\ [2\bar{1}] \end{Bmatrix}$
三 维	三斜	无		
	单斜	$[010]$ (唯一性轴 b) $[001]$ (唯一性轴 c)		
	正交	$[100]$	$[010]$	$[001]$
	四方	$[001]$	$\begin{Bmatrix} [100] \\ [010] \end{Bmatrix}$	$\begin{Bmatrix} [\bar{1}\bar{1}0] \\ [110] \end{Bmatrix}$
	六方	$[001]$	$\begin{Bmatrix} [100] \\ [010] \\ [\bar{1}\bar{1}0] \end{Bmatrix}$	$\begin{Bmatrix} [\bar{1}\bar{1}0] \\ [120] \\ [\bar{2}10] \end{Bmatrix}$
	菱面体 (六角坐标)	$[001]$	$\begin{Bmatrix} [100] \\ [010] \\ [110] \end{Bmatrix}$	
	菱面体 (菱面体坐标)	$[111]$	$\begin{Bmatrix} [\bar{1}\bar{1}0] \\ [01\bar{1}] \\ [\bar{1}01] \end{Bmatrix}$	
	立方	$\begin{Bmatrix} [100] \\ [010] \\ [001] \end{Bmatrix}$	$\begin{Bmatrix} [111] \\ [\bar{1}\bar{1}\bar{1}] \\ [\bar{1}\bar{1}1] \\ [11\bar{1}] \end{Bmatrix}$	$\begin{Bmatrix} [\bar{1}\bar{1}0][110] \\ [01\bar{1}][011] \\ [\bar{1}01][101] \end{Bmatrix}$

右页:

生成操作的选择(Generators selected):

位于空间群图表右页上方。选择生成操作的原则是:

- ① 同晶类的空间群尽可能选同类对称操作。
- ② 生成操作及其顺序要选择突出该空间群的尽可能多的子群。
- ③ 生成操作应选择适当,使得操作的乘幂的乘积生成该空间群的对称操作时仅出现二次乘幂。
- ④ 中心对称空间群总是选某反伸操作(尽可能位于坐标原点的反伸中心)作为生成操作。

位置(Positions):

在空间群图表中的位置此条款下从左至右给出:

- ① Wyckoff 位置的多重性(Multiplicity)。
- ② Wyckoff 符号(Wyckoff symmetry)。
- ③ 位置对称性(Site symmetry)。
- ④ 坐标(Coordinates)。
- ⑤ 反射条件(Reflection conditions)。

表 3.8 对称要素的印刷符号及其相应的对称操作

印刷符号	对称要素及它的方向	产生滑移或螺旋向量的对称操作
m	$\left\{ \begin{array}{l} \text{反映面, 镜面} \\ \text{反映线, 镜线(二维)} \\ \text{反映点, 镜点(一维)} \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} \text{通过一个面的反映} \\ \text{通过一个线的反映} \\ \text{通过一个点的反映} \end{array} \right.$
a, b 或 c	轴向滑移面	按滑移矢量, 通过一个面滑移反映
a	$\perp [010]$ 或 $\perp [001]$	$\frac{1}{2}a$
b	$\perp [001]$ 或 $\perp [100]$	$\frac{1}{2}b$
c	$\perp [100]$ 或 $\perp [010]$	$\frac{1}{2}c$
	$\perp [110]$ 或 $\perp [\bar{1}10]$	$\frac{1}{2}c$
	$\perp [100]$ 或 $\perp [010]$ 或 $\perp [\bar{1}\bar{1}0]$	$\frac{1}{2}c$
	$\perp [110]$ 或 $\perp [1\bar{1}0]$ 或 $\perp [\bar{2}10]$	$\frac{1}{2}c$
		六方坐标系
n	对角线滑移面	按滑移矢量, 通过一个面滑移反映

续表

印刷符号	对称要素及它的方向	产生滑移或螺旋向量的对称操作
	$\perp[001]; \perp[\bar{1}00]; \perp[010]$	$\frac{1}{2}(a+b); \frac{1}{2}(b+c); \frac{1}{2}(a+c)$
	$\perp[\bar{1}\bar{1}0]; \perp[01\bar{1}]; \perp[\bar{1}01]$	$\frac{1}{2}(a+b+c)$
	$\perp[110]; \perp[011]; \perp[101]$	$\frac{1}{2}(-a+b+c); \frac{1}{2}(a-b+c);$ $\frac{1}{2}(a+b-c)$
d	金刚石滑移面	按滑移向量, 通过一个面滑移反映
	$\perp[001]; \perp[\bar{1}00]; \perp[010]$	$\frac{1}{4}(a+b); \frac{1}{4}(b+c); \frac{1}{4}(a+c)$
	$\perp[\bar{1}\bar{1}0]; \perp[01\bar{1}]; \perp[\bar{1}01]$	$\frac{1}{4}(a+b+c); \frac{1}{4}(\pm a+b+c);$ $\frac{1}{4}(a \pm b+c)$
	$\perp[110]; \perp[011]; \perp[101]$	$\frac{1}{4}(-a+b \pm c); \frac{1}{4}(\pm a-b+c);$ $\frac{1}{4}(a \pm b-c)$
g	滑移线(二维)	按滑移向量, 通过一条线滑移反映
	$\perp[01]; \perp[10]$	$\frac{1}{2}a; \frac{1}{2}b$
1	无	全等
2, 3, 4, 6	$\left\{ \begin{array}{l} n \text{ 次旋转轴}, n \\ n \text{ 次旋转点}, n(\text{二维}) \end{array} \right.$	绕一个轴反时针旋转 $360^\circ/n$ 绕一点反时针旋转 $360^\circ/n$
$\bar{1}$	对称中心, 反伸中心	通过一个点反伸
$\bar{2} = m, \bar{3}, \bar{4}, \bar{6}$	旋转反伸轴 \bar{n}	绕一个轴反时针旋转 $360^\circ/n$, 然后通过轴上一个点反伸
$2_1, 3_1, 3_2, 4_1, 4_2, 4_3, 6_1, 6_2, 6_3, 6_4, 6_5$	$\left. \begin{array}{l} \\ \\ \\ \end{array} \right\} n \text{ 次螺旋轴}, n$	绕一个轴按右手方向旋转 $360^\circ/n$, 并按螺距 $(P/n)t$ 螺旋移动, 这里 t 是螺旋方向上平行该轴最短点阵平移矢量

表 3.9 一维、二维、三维空间对称要素的图形符号

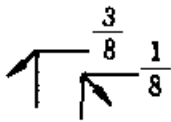
(a) 垂直于投影面的对称面(三维)及图画中的对称线(二维)

对称面或对称线	图形符号	与点阵平移矢量平行或与投影面垂直的晶胞中的滑移量	印刷符号
反映面, 镜面 反映线, 镜线(二维)		没有	m
轴向滑移面 滑移线(二维)		沿平行于投影面的 $\frac{1}{2}$ 沿面中线的 $\frac{1}{2}$	a, b 或 c g
轴向滑移面		垂直投影面的 $\frac{1}{2}$	a, b 或 c
‘对角线’滑移面		沿平行于投影面的线的 $\frac{1}{2}$ 垂直于投影面的 $\frac{1}{2}$	n
‘金刚石’滑移面 (一对平面, 只有在带心晶胞中存在)		沿平行于投影面的线的 $\frac{1}{4}$ 及垂直 投影面的 $\frac{1}{4}$ (对于垂直分量为正) 箭头表示平行于投影面的方向	d












(b) 平行于投影面的对称面

对称平面	图形符号	在平行于投影面的点阵平移矢量的晶胞中的滑移向量	印刷符号
反映面, 镜面		没有	m
‘轴向’滑移面		箭头方向的 $\frac{1}{2}$ 处	a, b 或 c
‘轴向’滑移面		两个箭头方向任一个的 $\frac{1}{2}$ 处	a, b 或 c
‘对角线’滑移面		箭头方向的 $\frac{1}{2}$ 处	n

续表

对称平面	图形符号	在平行于投影面的点阵平移矢量的晶胞中的滑移向量	印刷符号
‘金刚石’滑移面 (一对平面, 只在有心晶胞中出现)		箭头方向的 $\frac{1}{2}$ 处, 滑移矢量始终是一个带心矢量的一半, 即常规晶胞的对角线的 $\frac{1}{4}$	d

(c) 垂直于投影面的对称轴(三维)及图面上的对称点(二维)

对称轴或对称点	图形符号	在平行轴方向点阵的最小右旋平移距离	印刷符号
自身	无	无	1
2次旋转轴 2次旋转点(二维)		无	2
2次螺旋轴‘2 ₁ ’		$\frac{1}{2}$	2 ₁
3次旋转轴 3次旋转点(二维)		无	3
3次螺旋轴‘3 ₁ ’		$\frac{1}{3}$	3 ₁
3次螺旋轴‘3 ₂ ’		$\frac{2}{3}$	3 ₂
4次旋转轴 4次旋转点(二维)		无	4
4次螺旋轴‘4 ₁ ’		$\frac{1}{4}$	4 ₁
4次螺旋轴‘4 ₂ ’		$\frac{1}{2}$	4 ₂
4次螺旋轴‘4 ₃ ’		$\frac{3}{4}$	4 ₃
6次旋转轴 6次旋转点(二维)		无	6
6次螺旋轴‘6 ₁ ’		$\frac{1}{6}$	6 ₁

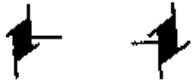
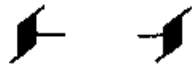


续表

对称轴或对称点	图形符号	在平行轴方向点阵的最小右旋平移距离	印刷符号
6 次螺旋轴 ' 6_2 '		$\frac{1}{3}$	6_2
6 次螺旋轴 ' 6_3 '		$\frac{1}{2}$	6_3
6 次螺旋轴 ' 6_4 '		$\frac{2}{3}$	6_4
6 次螺旋轴 ' 6_5 '		$\frac{5}{6}$	6_5
对称中心, 反伸中心 ' $\bar{1}$ ' 反映点, 镜点		无	$\bar{1}$
带有对称中心的 2 次轴		无	$2/m$
带有对称中心的 2 次螺旋轴		$\frac{1}{2}$	$2_1/m$
倒反轴 ' $\bar{3}$ '		无	$\bar{3}$
倒反轴 ' $\bar{4}$ '		无	$\bar{4}$
带有对称中心的 4 次旋转轴		无	$4/m$
带有对称中心的 4_2 次螺旋轴		$\frac{1}{2}$	$4_2/m$
倒反轴 ' $\bar{6}$ '		无	$\bar{6}$
带对称中心的 6 次旋转轴		无	$6/m$
带对称中心的 6_3 次螺旋轴		$\frac{1}{2}$	$6_3/m$

(d) 平行于投影面的对称轴

对 称 轴	图形符号	在平行轴方向点阵的最小平移距离	印刷符号
2 次旋转轴		无	2
2 次螺旋轴 ' 2_1 '		$\frac{1}{2}$	2_1
4 次旋转轴		无	4

续表

对 称 轴	图形符号	在平行轴方向点阵 的最小平移距离	印刷符号
4 次螺旋轴 ' 4_1 '		$\frac{1}{4}$	4_1
4 次螺旋轴 ' 4_2 '		$\frac{1}{2}$	4_2
4 次螺旋轴 ' 4_3 '		$\frac{3}{4}$	4_3
倒反轴 ' $\bar{4}$ '		无	$\bar{4}$

特殊投影的对称性(Symmetry of special projections):

列出了该空间群的沿 3 个方向的投影的对称性。

在每一投影方向后列出空间群沿该方向投影所得平面群的 HM 符号。

随后一行列出平面群惯用坐标的单位矢量。

列出投影结构的平面群,原点相对于空间群的单胞的位置。

最大不同构子群(Maximal non-isomorphic subgroups):

以下分为三组:

① 同平移子群。

② $\Pi a1$ 同晶类子群,空间群与子群惯用晶胞一样。

③ $\Pi b1$ 中晶类子群,子群的惯用晶胞比空间群的大。

最低指数的最大同构子群(Maximal isomorphic subgroups of lowest index)。

最小不同构超群(Minimal non-isomorphic supergroups)。

第四章 倒易点阵及晶体衍射方向

1. 布拉格定律

一定波长的 X 射线或入射电子与晶体试样相互作用,可以用布拉格定律来表征产生衍射的条件。如图 4.1,设平行电子束 σ_0 入射到晶体中面间距为 d_{hkl} 的晶体面网组 (hkl) ,在入射波前 SS' 处,两电子波位相相同,如果左边一支波经历波程 $PA + AD = n\lambda$, n 为包括零的整数,则两支波离开晶体后达到新波前 TT' 时,将具有相同的位相,相干结果可以达到衍射极大;反之,若 $PA + AD \neq n\lambda$,则达到 TT' 时,它们位相不同,不能相干得到衍射极大。由图 4.1 可知,

$$PA + AD = 2d_{hkl} \sin \theta = n\lambda \quad (4.1)$$

此即布拉格方程, n 称为衍射级数。式(4.1)也可以写成:

$$2 \left(\frac{d_{hkl}}{n} \right) \sin \theta = \lambda$$

因为 $d_{hkl}/n = d_{nh, nk, nl}$,故可把 n 级 (hkl) 反射看成是与 (hkl) 平行但面网间距缩小 n 倍的 (nh, nk, nl) 的一级反射。这样,布拉格方程可以写成一般形式:

$$2d_{hkl} \sin \theta = \lambda \quad (4.1a)$$

还可以写成下述形式:

$$\sin \theta = \frac{1/d_{hkl}}{2/\lambda} \quad (4.1b)$$

只要满足布拉格方程,就获得了产生衍射极大的条件。式(4.1a)中 d_{hkl} 为晶体中晶面组 (hkl) 的晶面间距; λ 为入射电子束的波长; θ 为入射电子束方向相对于晶面 (hkl) 的掠射角。

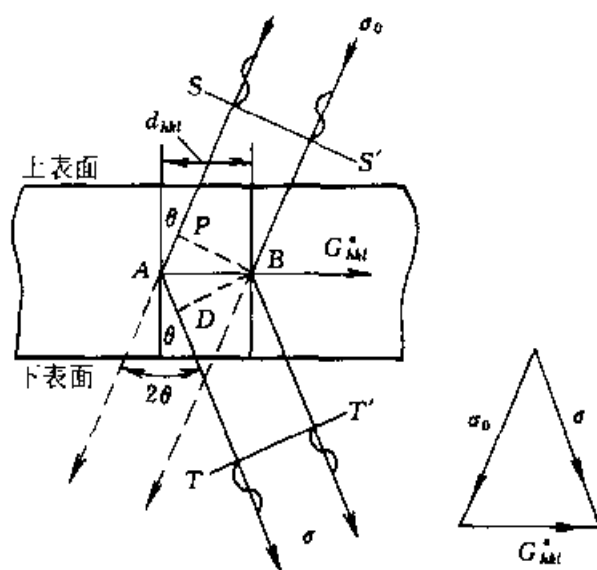


图 4.1 布拉格定律的几何说明

倒易点阵是厄瓦尔德(Ewald P P)在 1913 年建立的一种晶体学表达方法。X 射线和电子衍射的研究对象是晶体,晶体结构的三维周期性可以用点阵的平移对称来描述,称为晶体点阵。晶体点阵不但是一种数学表达,而且有着严格的物理概念。倒易点阵是晶体点阵的倒易,是对晶体点阵(也称正点阵)的一种数学表达,纯粹是一种数学模型。在晶体结构分析中,通常把晶体内部结构称为正空间,而晶体对 X 射线和电子的衍射称为倒易空间。

正点阵中一维的点阵方向与倒易点阵中二维的倒易点阵平面对应,而前者中二维点阵平面又与后者中一维的倒易点阵方向对应。用倒易点阵分析晶体几何关系要比正点阵方便。例如,点阵平面在三维空间中的取向和转动可以用相应的倒易点阵方向或倒易点阵来描述。从电子衍射的几何关系看,电子衍射图相当于一个二维倒易点阵平面的投影,每一个衍射斑点与一个倒易阵点对应。这样,就可以从单晶的电子衍射图绘制倒易点阵。反之,也可以利用倒易点阵解释各种电子衍射图的几何特征。

倒易点阵已成为 X 射线分析、电子衍射分析研究工作中不可缺少的基础理论。

2. 倒易点阵

2.1 倒易点阵定义

若已知晶体点阵的单位矢量 a 、 b 、 c ，可以定义倒易点阵的单位矢量 a^* 、 b^* 、 c^* ，该点阵的方向矢量垂直于同名指数的晶体平面，它的大小等于同名指数晶面间距的倒数，该点阵称为倒易点阵。若将晶体点阵空间称为正空间，则倒易点阵的空间称为倒易空间。

如图 4.2，取一晶体单胞，晶体点阵的单位矢量为 a 、 b 和 c ，相应点阵的 6 个参数是 a 、 b 、 c 、 α 、 β 和 γ 。而此晶体点阵的倒易点阵所具有的 3 个单位倒易矢量为 a^* 、 b^* 和 c^* 。相应的倒易点阵的 6 个参数是 a^* 、 b^* 、 c^* 、 α^* 、 β^* 和 γ^* 。根据倒易点阵的定义可求出 a^* 。其表达式为：

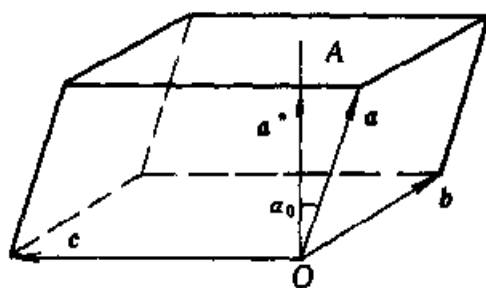


图 4.2 正点阵与倒易点阵
和基矢量的相互关系

$$a^* = R_{100}^* = 1/d_{100} = 1/h_{100}$$

上式中的 h_{100} 为晶体平行六面体单胞中垂直于 (100) 面的高 OA 。设 OA 与 a 的夹角为 α 。则以下两个同名基矢的标量积应有如下结果：

$$a^* \cdot a = a^* \cdot a \cdot \cos \alpha_0 = h_{100}/h_{100} = 1$$

同理，倒易点阵基矢 a^* 、 b^* 和 c^* 有下列性质：

$$a^* \cdot a = b^* \cdot b = c^* \cdot c = 1 \quad (4.2)$$

上式说明正点阵与倒易点阵的同名基矢的点乘积等于 1。由式 (4.2) 可得倒易基矢长度为：

$$\begin{aligned} a^* &= [a \cos(\angle a, a^*)]^{-1} \\ b^* &= [b \cos(\angle b, b^*)]^{-1} \\ c^* &= [c \cos(\angle c, c^*)]^{-1} \end{aligned} \quad (4.3)$$

从图 4.2 中可以看出,正点阵与倒易点阵的异名基矢之间是相互垂直的,即 $a^* \perp b$, $a^* \perp c$, 所以有下列关系式:

$$a^* \cdot b = a^* \cdot c = b^* \cdot a = b^* \cdot c = c^* \cdot a = c^* \cdot b = 0 \quad (4.4)$$

上式说明正点阵与倒易点阵的异名基矢的点乘积等于零。

定义晶体正点阵的单位基矢 (a 、 b 和 c) 与倒易点阵的单位基矢 (a^* 、 b^* 和 c^*) 之间有如下关系:

$$\begin{aligned} a^* &= \frac{b \times c}{V} & a &= \frac{b^* \times c^*}{V^*} \\ b^* &= \frac{c \times a}{V} & b &= \frac{c^* \times a^*}{V^*} \\ c^* &= \frac{a \times b}{V} & c &= \frac{a^* \times b^*}{V^*} \end{aligned} \quad (4.5) \quad (4.6)$$

其中 V 和 V^* 分别是正点阵和倒易点阵单胞的体积。倒易基矢 a^* 在正点阵单胞基矢 b 、 c 构成的平面法线方向, 它的长度等于这个平面族的面间距的倒数。同理, b^* 与 c 、 a 构成的平面正交, c^* 与 a 、 b 构成的平面相交, 它们的长度也分别等于这两个平面族的面间距的倒数。

正倒点阵单胞的体积 V 和 V^* 分别等于 a 、 b 、 c 和 a^* 、 b^* 、 c^* 的三重标量积。

$$V = a \cdot b \times c = b \cdot c \times a = c \cdot a \times b \quad (4.7)$$

$$V^* = a^* \cdot b^* \times c^* = b^* \cdot c^* \times a^* = c^* \cdot a^* \times b^* \quad (4.8)$$

分别以 a 、 b 、 c 乘式 (4.5) 两边即得出式 (4.2) 和式 (4.4) 的标量积关系。

由倒易基矢 a^* 、 b^* 、 c^* 组成的倒易矢量是

$$r_{hkl}^* = ha^* + kb^* + lc^* \quad (4.9)$$

它的端点是 hkl 倒易阵点。如 h 、 k 、 l 取遍所有整数值, 即构成一个无穷尽的倒易点阵, 正如在正空间中 $r_{uvw} = ua + vb + wc$ 的端点处的阵点构成的一个正点阵一样。正点阵与倒易点阵有完全对应的倒易关系。

下面来讨论一下正点阵与倒易点阵基矢之间的定量关系, 假设它们基矢的列矩阵间存在矩阵因子 $[M]$, 其关系式表示如下:

$$\begin{bmatrix} a \\ b \\ c \end{bmatrix} = [M] \begin{bmatrix} a^* \\ b^* \\ c^* \end{bmatrix} \quad (4.10)$$

等式两边分别右乘以正点阵的行矩阵 $[a \ b \ c]$, 则有

$$\begin{bmatrix} a \\ b \\ c \end{bmatrix} [a \ b \ c] = [M] \begin{bmatrix} a^* \\ b^* \\ c^* \end{bmatrix} [a \ b \ c] = [M] \begin{bmatrix} a^* \cdot a & a^* \cdot b & a^* \cdot c \\ b^* \cdot a & b^* \cdot b & b^* \cdot c \\ c^* \cdot a & c^* \cdot b & c^* \cdot c \end{bmatrix}$$

根据公式(4.2)和(4.4), 上述等式右方最后一个矩阵为单元矩阵, 对角线上的元素皆为 1, 其他均为 0。由此可见, 这种定义与式(4.2)、式(4.4)、式(4.8)给出的定义是一致的。不过, 它不受点阵维数的限制(即可扩展到任意维数)。因此由上式可以求出 $[M]$ 并表示如下:

$$[M] = \begin{bmatrix} a \\ b \\ c \end{bmatrix} [a \ b \ c] = \begin{bmatrix} a \cdot a & a \cdot b & a \cdot c \\ b \cdot a & b \cdot b & b \cdot c \\ c \cdot a & c \cdot b & c \cdot c \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} a^2 & ab \cos \gamma & ac \cos \beta \\ ba \cos \gamma & b^2 & bc \cos \alpha \\ ca \cos \beta & cb \cos \alpha & c^2 \end{bmatrix} \quad (4.11)$$

式中 α, β, γ 分别为晶体基轴 b 与 c 、 c 与 a 和 a 与 b 之间的夹角。

将等式(4.10)两边同时左点乘以 $[M]$ 的逆矩阵 $[M]^{-1}$, 因为 $[M]^{-1} \cdot [M]$ 的点乘积等于单元矩阵, 则得到以下结果:

$$[M]^{-1} \cdot \begin{bmatrix} a \\ b \\ c \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} a^* \\ b^* \\ c^* \end{bmatrix}$$

将等式两边同时右点乘以倒易点阵基矢的行矩阵 $[a^* \ b^* \ c^*]$, 有

$$[M]^{-1} = \begin{bmatrix} a^* \cdot a^* & a^* \cdot b^* & a^* \cdot c^* \\ b^* \cdot a^* & b^* \cdot b^* & b^* \cdot c^* \\ c^* \cdot a^* & c^* \cdot b^* & c^* \cdot c^* \end{bmatrix} \quad (4.12)$$

并进一步解得:

$$[M]^{-1} = \frac{1}{A} \begin{bmatrix} \frac{\sin^2 \alpha}{a^2} & \frac{\cos \alpha \cos \beta \cos \gamma}{ab} & \frac{\cos \alpha \cos \gamma - \cos \beta}{ac} \\ \frac{\cos \alpha \cos \beta - \cos \gamma}{ab} & \frac{\sin^2 \beta}{b^2} & \frac{\cos \beta \cos \gamma - \cos \alpha}{bc} \\ \frac{\cos \alpha \cos \gamma - \cos \beta}{ca} & \frac{\cos \gamma \cos \beta - \cos \alpha}{cb} & \frac{\sin^2 \gamma}{c^2} \end{bmatrix} \quad (4.13)$$

式中 $A = 1 - \cos^2 \alpha - \cos^2 \beta - \cos^2 \gamma + 2 \cos \alpha \cos \beta \cos \gamma$ 。

对于常用的七个晶系, $[M]$ 及 $[M]^{-1}$ 的矩阵表达式可以简化, 如表 4.1 所示。

表 4.1 不同晶系的坐标变换矩阵 $[M]$ 及 $[M]^{-1}$

晶系	$[M]$	$[M]^{-1}$
三 斜	$\begin{bmatrix} a^2 & ab \cos \gamma & ac \cos \beta \\ ab \cos \gamma & b^2 & bc \cos \alpha \\ ac \cos \beta & bc \cos \alpha & c^2 \end{bmatrix}$	$\frac{1}{T^2} \begin{bmatrix} \frac{\sin^2 \alpha}{a^2} & \frac{\cos \gamma - \cos \alpha \cos \beta}{ab} & \frac{\cos \alpha \cos \gamma - \cos \beta}{ac} \\ \frac{\cos \gamma - \cos \alpha \cos \beta}{ab} & \frac{\sin^2 \beta}{b^2} & \frac{\cos \alpha - \cos \beta \cos \gamma}{bc} \\ \frac{\cos \alpha \cos \gamma - \cos \beta}{ac} & \frac{\cos \alpha - \cos \beta \cos \gamma}{bc} & \frac{\sin^2 \gamma}{c^2} \end{bmatrix}$ (注 1)
单 斜	$\begin{bmatrix} a^2 & 0 & ac \cos \beta \\ 0 & b^2 & 0 \\ ac \cos \beta & 0 & c^2 \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} \frac{1}{a^2 \sin^2 \beta} & 0 & \frac{-\cos \beta}{ac \sin^2 \beta} \\ 0 & \frac{1}{b^2} & 0 \\ \frac{-\cos \beta}{ac \sin^2 \beta} & 0 & \frac{1}{c^2 \sin^2 \beta} \end{bmatrix}$
菱 形 (三角)	$\begin{bmatrix} a^2 & a^2 \cos \alpha & a^2 \cos \alpha \\ a^2 \cos \alpha & a^2 & a^2 \cos \alpha \\ a^2 \cos \alpha & a^2 \cos \alpha & a^2 \end{bmatrix}$	$\frac{1}{a^2 S} \begin{bmatrix} \sin^2 \alpha & \cos \alpha - \cos^2 \alpha & \cos^2 \alpha - \cos \alpha \\ \cos \alpha - \cos^2 \alpha & \sin^2 \alpha & \cos \alpha - \cos^2 \alpha \\ \cos^2 \alpha - \cos \alpha & \cos \alpha - \cos^2 \alpha & \sin^2 \alpha \end{bmatrix}$ (注 2)
正 交	$\begin{bmatrix} a^2 & 0 & 0 \\ 0 & b^2 & 0 \\ 0 & 0 & c^2 \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} \frac{1}{a^2} & 0 & 0 \\ 0 & \frac{1}{b^2} & 0 \\ 0 & 0 & \frac{1}{c^2} \end{bmatrix}$
四 方	$\begin{bmatrix} a^2 & 0 & 0 \\ 0 & a^2 & 0 \\ 0 & 0 & c^2 \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} \frac{1}{a^2} & 0 & 0 \\ 0 & \frac{1}{a^2} & 0 \\ 0 & 0 & \frac{1}{c^2} \end{bmatrix}$

续表

晶系	$[M]$	$[M]^{-1}$
六 方 (六角)	$\begin{bmatrix} a^2 & \frac{a^2}{2} & 0 \\ a^2 & a^2 & 0 \\ 0 & 0 & c^2 \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} \frac{4}{3a^2} & \frac{2}{3a^2} & 0 \\ \frac{2}{3a^2} & \frac{4}{3a^2} & 0 \\ 0 & 0 & \frac{1}{c^2} \end{bmatrix}$
立 方	$\begin{bmatrix} a^2 & 0 & 0 \\ 0 & a^2 & 0 \\ 0 & 0 & a^2 \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} \frac{1}{a^2} & 0 & 0 \\ 0 & \frac{1}{a^2} & 0 \\ 0 & 0 & \frac{1}{a^2} \end{bmatrix}$

注 1: $T = (1 - \cos^2 \alpha - \cos^2 \beta - \cos^2 \gamma + 2 \cos \alpha \cos \beta \cos \gamma)^{1/2}$ 注 2: $S = \sin^2 \alpha - 2 \cos^2 \alpha + 2 \cos^3 \alpha$

2.2 倒易关系

从式(4.2)和式(4.4)可以看出,正点阵单胞的基矢与倒易点阵单胞的基矢是完全对称的,两者互为倒易关系。倒易点阵在晶体几何方面的重要意义就在于它与正点阵间存在有一系列的倒易关系。分别从 a 、 b 和 c 与 $r_{hkl}^* = ha^* + kb^* + lc^*$ 的标量积得出:

$$r^* \cdot a/h = 1, \quad r^* \cdot b/k = 1, \quad r^* \cdot c/l = 1 \quad (4.14)$$

它们是正点阵矢量 r 与倒易点阵矢量 r^* 的标量积:

$$r \cdot r^* = n \quad (n \text{ 为任意整数}) \quad (4.15)$$

的几个特例, $r \cdot r^* = 0$ 表示 r 在 r^* 上的投影为零。所有与 r^* 正交的正点阵矢量 r 都满足这一关系,并都坐落在一个通过原点且与 r^* 正交的平面上。根据倒易点阵矢量 $r_{hkl}^* = ha^* + kb^* + lc^*$ 的定义, h 、 k 、 l 均为整数,因此, (hkl) 点阵平面的指数也必定是整数。

可将正点阵与倒易点阵之间的关系归纳如下:

(1) 正点阵与倒易点阵互为倒易,即正点阵的倒易是倒易点阵。倒易点阵的倒易是正点阵,这一点可以通过式(4.5)、式(4.6)、式(4.7)和式(4.8)反映出来。

(2) 倒易点阵中的方向 $[hkl]^*$ 与正点阵中同名指数 (hkl) 正交(图 4.3), 倒易原点到倒易点的距离 $r_{hkl}^* = 1/d_{hkl}$ 。同样, 正点阵中的晶向 $[uvw]$ 与倒易点阵中同名指数倒易平面 $(uvw)^*$ 正交, 正点阵原点到 uvw 阵点的距离 $r_{uvw} = 1/d_{uvw}^*$, d_{uvw}^* 是倒易面 $(uvw)^*$ 的面间距, 如图 4.4 所示。

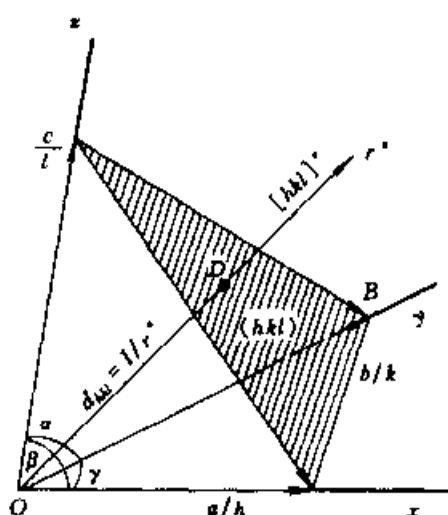


图 4.3 点阵平面 (hkl) 与倒易点阵方向 $[hkl]^*$ 正交, 且 $r_{hkl}^* = 1/d_{hkl}$

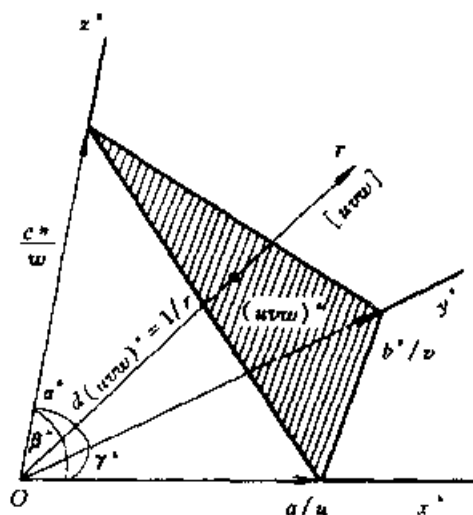


图 4.4 倒易点阵平面 $(uvw)^*$ 与点阵方向 $[uvw]$ 正交, 且 $r_{uvw} = 1/d_{uvw}^*$

表 4.2 正空间和倒空间的相互关系

项 目	正 空 间	倒 空 间
单胞参数	$a, b, c, \alpha, \beta, \gamma$	$a^*, b^*, c^*, \alpha^*, \beta^*, \gamma^*$
单胞结点	原子	倒易点, 各代表一组由原子组成的晶面
平 面	由原子规则排列组成的晶面	由倒易点规则排列组成的倒易面
布喇菲点阵 的倒易关系	简单(P)	简单(P)
	侧心(A、B、C)	侧心(A、B、C)
	体心(I)	面心(F)
	面心(F)	体心(I)
	菱形(R)	菱形(R)
单 位	长度: nm, mm, cm 等	长度: $\text{nm}^{-1}, \text{mm}^{-1}, \text{cm}^{-1}$ 等
	体积: $\text{nm}^3, \text{mm}^3, \text{cm}^3$	体积: $\text{nm}^{-3}, \text{mm}^{-3}, \text{cm}^{-3}$ 等
厄瓦尔球 表 示	晶体位于球 O	倒易原点 O^* 置于沿电子束方向的直径 下端点

注意,只有在立方晶系情况下,正点阵中的晶向 $[uvw]$ 才与正点阵中同名指数晶面 (uvw) 正交,而其他晶系则不一定有这种正交关系(见表4.2)。

(3) 常见的七个晶系空间倒易关系见表4.2。如图4.5中以面心、体心立方为例,示意说明两者互为倒易情况。图中,(a)为正空间的面心立方,其相应的倒空间为体心立方(b);(c)为正空间的体心立方,其相应的倒空间为面心立方(d);(a)、(c)上圆点代表原子;(b)、(d)上的圆点是倒空间的倒易点,从坐标原点到这些点的向量称为倒易矢量,它代表正空间一族晶面。

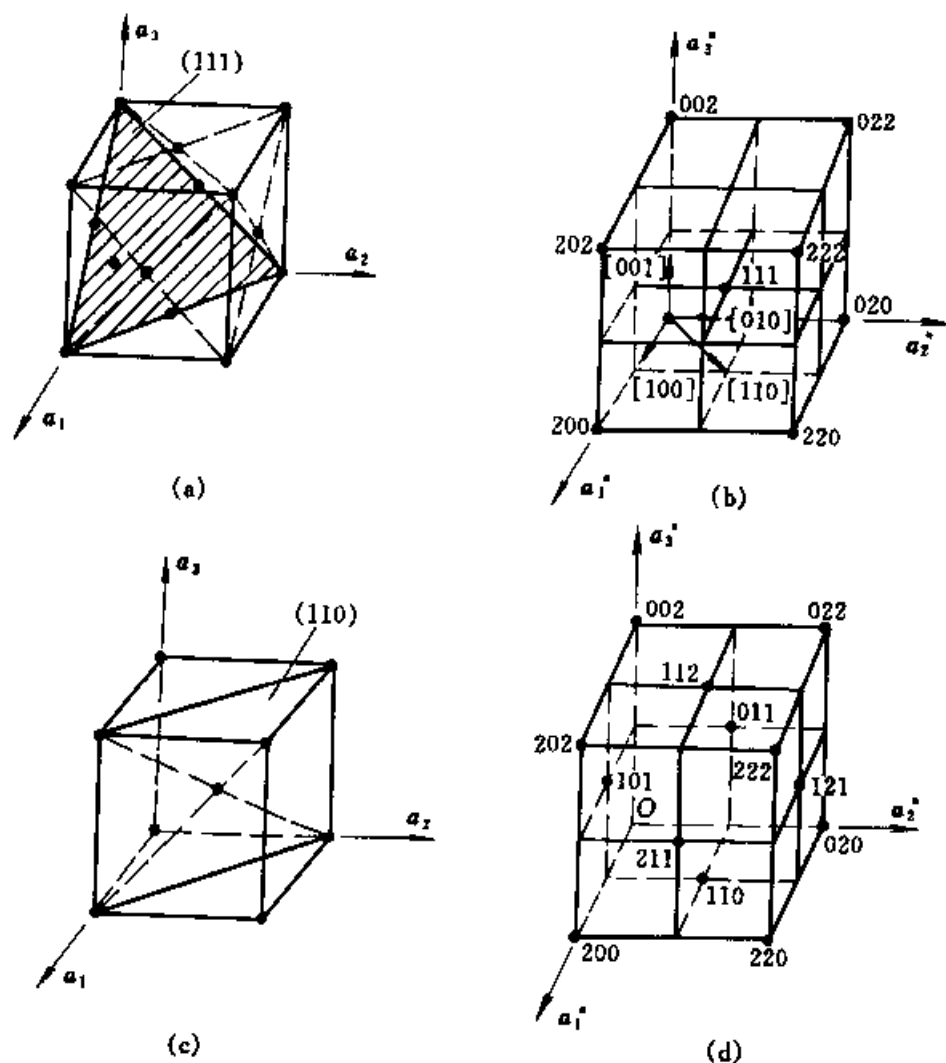


图4.5 面心立方、体心立方正空间与倒空间的相互关系

(4) 正点阵与倒易点阵的单胞体积互为倒易关系。由式(4.4)、

(4.5)、(4.6)、(4.7)、(4.8)和(4.11)不难得到如下结果:

$$V^2 = |M| \quad VV^* = 1$$

$$\text{由此得} \quad V^* = 1/V = |M|^{\frac{1}{2}}$$

3. 正点阵与倒易点阵的指数变换

3.1 晶带及晶带定律

晶体中的许多晶面族(hkl)同时与一个晶向 $[uvw]$ 平行时(见图4.6),这些晶面族总称为一个晶带,这个晶向称为晶带轴。常常用晶带轴代表整个晶带,如 $[uvw]$ 晶带。

既然这些晶面族都平行于晶带轴的方向,那么它们的倒易矢量

$$\mathbf{r}^* = h\mathbf{a}^* + k\mathbf{b}^* + l\mathbf{c}^*$$

就构成一个与晶带轴方向

$$\mathbf{r} = u\mathbf{a} + v\mathbf{b} + w\mathbf{c}$$

正交的二维倒易点阵平面 $(uvw)^*$ 。易于证明,当 \mathbf{r} 在 \mathbf{r}^* 上的投影为零($\mathbf{r} \cdot \mathbf{r}^* = 0$)时,可得出晶带定律

$$hu + kv + lw = 0 \quad (4.16)$$

上式也可写成四轴形式

$$hu + kv + iw + lw = 0 \quad (4.17)$$

它反映了正空间与倒空间一些有特定关系的矢量与平面指数间的关系:

(1) 说明了相互垂直的正空间矢量 $[uvw]$ 和倒空间矢量 $[hkl]^*$ 之间的指数关系或者理解为相互垂直

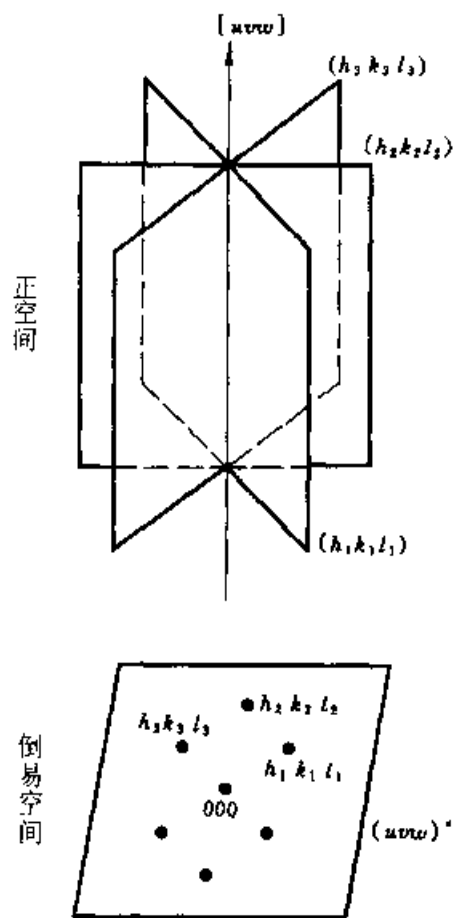


图 4.6 晶带的示意图

的正空间平面(hkl)与倒空间平面(uvw)*之间的指数关系。

(2) 说明了正空间与倒空间各自的平面与平面上直线指数之间的关系,即晶带平面(hkl)和晶带轴 $[uvw]$ 之间以及倒易面(uvw)*和面上倒易矢 $[hkl]^*$ 之间的指数关系。

由晶带定律可很方便地用来求解下列几何命题。

(1) 已知晶面($h_1k_1l_1$)和晶面($h_2k_2l_2$),可求解它们的晶带 $[uvw]$ 。由晶带定律式(4.16)可得到下列方程组:

$$h_1u + k_1v + l_1w = 0$$

$$h_2u + k_2v + l_2w = 0$$

解出它们的晶带轴指数 u 、 v 、 w :

$$\begin{aligned} u &= k_1l_2 - l_1k_2 = \begin{vmatrix} k_1 & l_1 \\ k_2 & l_2 \end{vmatrix} \\ v &= l_1h_2 - h_1l_2 = \begin{vmatrix} l_1 & h_1 \\ l_2 & h_2 \end{vmatrix} \\ w &= h_1k_2 - k_1h_2 = \begin{vmatrix} h_1 & k_1 \\ h_2 & k_2 \end{vmatrix} \end{aligned} \quad (4.18)$$

为了方便起见,通常写为下列便于记忆的形式:

$$\begin{array}{ccc|ccc|ccc} h_1 & & & k_1 & & l_1 & h_1 & & & k_1 & & l_1 \\ & & & & \times & & & \times & & & \times & \\ h_2 & & & k_2 & & l_2 & h_2 & & & k_2 & & l_2 \\ \hline & & u & & v & & & w & & & & \end{array} \quad (4.19)$$

此即常用的由两个点阵平面指数求晶带轴的公式。点阵平面($h_1k_1l_1$)、($h_2k_2l_2$)、($h_3k_3l_3$)同属于同一晶带的条件是倒易点阵矢量 r_1^* 、 r_2^* 、 r_3^* 在一个倒易点阵平面上,即 $V^* = r_1^* \cdot (r_2^* \times r_3^*) = 0$,展开得:

$$\begin{vmatrix} h_1 & k_1 & l_1 \\ h_2 & k_2 & l_2 \\ h_3 & k_3 & l_3 \end{vmatrix} = 0 \quad (4.20)$$

(2) 已知两个晶带指数 $[u_1 v_1 w_1]$ 和 $[u_2 v_2 w_2]$,求解它们所在平面

的指数(hkl)。

根据式(4.16),应有

$$hu_1 + kv_1 + lw_1 = 0$$

$$hu_2 + kv_2 + lw_2 = 0$$

解出它们所在平面指数 h, k, l :

$$\begin{aligned} h &= v_1 w_2 - v_2 w_1 = \begin{vmatrix} v_1 & w_1 \\ v_2 & w_2 \end{vmatrix} \\ k &= u_2 w_1 - u_1 w_2 = \begin{vmatrix} w_1 & u_1 \\ w_2 & u_2 \end{vmatrix} \\ l &= u_1 v_2 - u_2 v_1 = \begin{vmatrix} u_1 & v_1 \\ u_2 & v_2 \end{vmatrix} \end{aligned} \quad (4.21)$$

或写成较易记忆的形式:

$$\begin{array}{c|ccc|c} u_1 & v_1 & w_1 & u_1 & v_1 & w_1 \\ & \times & & \times & & \times \\ u_2 & v_2 & w_2 & u_2 & v_2 & w_2 \\ \hline & h & k & l & & \end{array} \quad (4.22)$$

同理,三个点阵方向 $(u_1 v_1 w_1)$ 、 $(u_2 v_2 w_2)$ 、 $(u_3 v_3 w_3)$ 应满足:

$$\begin{vmatrix} u_1 & v_1 & w_1 \\ u_2 & v_2 & w_2 \\ u_3 & v_3 & w_3 \end{vmatrix} = 0 \quad (4.23)$$

(3) 已知晶面 $(h_1 k_1 l_1)$ 和晶面 $(h_2 k_2 l_2)$ 在一个晶带 $[uvw]$ 上,求解位于此晶带上介于二晶面之间的另一晶面 $(h_3 k_3 l_3)$ 。

同样,根据式(4.16)有:

$$h_1 u + k_1 v + l_1 w = 0$$

$$h_2 u + k_2 v + l_2 w = 0$$

由上式可得

$$(h_1 + h_2)u + (k_1 + k_2)v + (l_1 + l_2)w = 0$$

此结果应满足 $V^* = \mathbf{r}_1^* \cdot (\mathbf{r}_2^* \times \mathbf{r}_3^*) = 0$ 或式(4.20)。

图 4.7 是晶带定律的示意图,属于 $[uvw]$ 晶带的晶面族的倒易阵点

hkl 都在一个二维倒易点阵平面上。根据倒易关系,正点阵的 $[uvw]$ 方向与倒易点阵的 $(uvw)^*$ 倒易平面正交,因此这些 hkl 倒易点构成的二维倒易点阵平面就是 $(uvw)^*$ 。这个倒易点阵平面通过原点,满足关系式 $r \cdot r^* = 0$, 用 $(uvw)_0^*$ 表示。在它上面或下面并与之平行的第 N 层 $(uvw)^*$ 倒易面不通过原点:

$$r \cdot r^* = N$$

或

$$hu + kv + lw = N \quad (4.24)$$

这是广义的晶带定律。由于 hkl 及 uvw 都是一些整数, N 当然也是整数,一般代表 $(uvw)^*$ 倒易面的层数。式(4.24)给出第 N 层 $(uvw)^*$ 倒易面上倒易阵点 hkl 的指数。

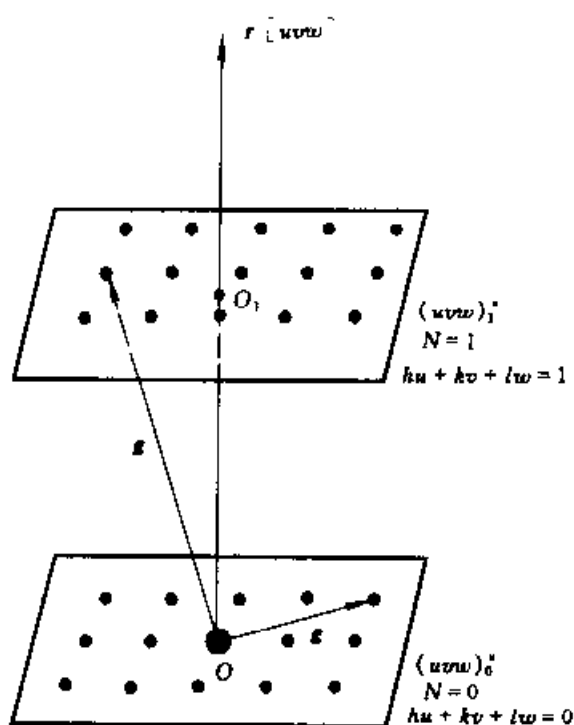


图 4.7 晶带定律的示意图

3.2 点阵的指数变换

在讨论正点阵与倒易点阵互为倒易的关系时已经指出,正点阵的 (hkl) 晶面与倒易点阵的同指数倒易方向 $[hkl]^*$ 垂直,正点阵的 $[uvw]$ 晶向与倒易点阵的同指数倒易平面 $(uvw)^*$ 垂直(见图 4.3 和图 4.4)。在晶体及其衍射谱的分析工作中,还要知道 (hkl) 晶面的法线 $[uvw]$ 的指数,或者反过来,与 $[uvw]$ 垂直的 (hkl) 晶面的指数。只有在立方晶系中,才有 $h = u, k = v, l = w$ 的简单指数关系。对非立方晶系,不能认为电子束是垂直于正空间 (uvw) 面的。一般说来, (hkl) 晶面的法线指数 u, v, w 不一定是整数,与 $[uvw]$ 晶向垂直的晶面的指数也如此。

根据法线的定义,设 $[uvw]$ 与 (hkl) 垂直。倒易坐标的原点与正点阵的坐标原点是相重的,根据倒易点阵与正点阵的倒易关系,在此倒易坐标中引出的、代表 (hkl) 面的倒易矢量 $[hkl]^*$ 也是垂直于 (hkl) 面的,即 $[uvw]$ 和 $[hkl]^*$ 是同一矢量在正、倒空间的不同表示方式,可用数学式

表达如下:

$$ua + vb + wc = ha^* + kb^* + lc^* \quad (4.25)$$

这就是说,在正点阵中的系数是 u, v, w ,在倒易点阵中的系数是 h, k, l 。将式(4.25)分别乘以 a^*, b^*, c^* ,根据式(4.2)和式(4.4)则有:

$$\left. \begin{aligned} u &= ha^* \cdot a^* + kb^* \cdot b^* + lc^* \cdot c^* \\ v &= hb^* \cdot a^* + kb^* \cdot b^* + lb^* \cdot c^* \\ w &= hc^* \cdot a^* + kc^* \cdot b^* + lc^* \cdot c^* \end{aligned} \right\} \quad (4.26)$$

整理以后写成矩阵形式:

$$\begin{bmatrix} u \\ v \\ w \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} a^* \cdot a^* & a^* \cdot b^* & a^* \cdot c^* \\ b^* \cdot a^* & b^* \cdot b^* & b^* \cdot c^* \\ c^* \cdot a^* & c^* \cdot b^* & c^* \cdot c^* \end{bmatrix} \begin{bmatrix} h \\ k \\ l \end{bmatrix} = [M]^{-1} \begin{bmatrix} h \\ k \\ l \end{bmatrix} \quad (4.27)$$

这就是在 (hkl) 晶面为已知的情况下求法线 $[uvw]$ 的公式,也是把一个倒易矢量改用正点阵坐标描述的公式。

如果分别以 a, b, c 乘以式(4.25)两边,同理可以得出:

$$\left. \begin{aligned} h &= ua \cdot a + va \cdot b + wa \cdot c \\ k &= ub \cdot a + vb \cdot b + wb \cdot c \\ l &= uc \cdot a + vc \cdot b + wc \cdot c \end{aligned} \right\} \quad (4.28)$$

或写成矩阵形式:

$$\begin{bmatrix} h \\ k \\ l \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} a \cdot a & a \cdot b & a \cdot c \\ b \cdot a & b \cdot b & b \cdot c \\ c \cdot a & c \cdot b & c \cdot c \end{bmatrix} \begin{bmatrix} u \\ v \\ w \end{bmatrix} = [M] \begin{bmatrix} u \\ v \\ w \end{bmatrix} \quad (4.29)$$

由此可以得出与 $[uvw]$ 正交的 (hkl) 晶面的指数,这也就是正点阵矢量改用倒易点阵描述的系数。式(4.29)和式(4.27)中的 $[M]$ 和 $[M]^{-1}$ 即前述的正、倒基矢转换矩阵和逆矩阵。

可以用图解的方法表示正倒空间指数的转换或对应的关系。图 4.8 中用斜方块表示平面,用箭头表示一维线的方向,用上角“*”表示倒空间所隶属的线或面,图中各行的意义在图右都作了相应的说明。

正空间平面矢量转换成平行的倒易矢量,或者进行相反的转换,其指数不变。

正空间的方向矢量转换成平行的倒易面矢量,或者进行相反的转换,其指数不变。

正空间的方向矢量转换成平行的倒易矢量,其指数必须左乘以 $[M]$ 矩阵,进行相反转换时,其指数必须左乘以 $[M]^{-1}$ 矩阵。

根据正倒点阵线面互应指数不变的规则,可推导出正空间平面转换成平行的倒易面必须左乘以 $[M]^{-1}$ 矩阵,进行相反转换时必须左乘以 $[M]$ 矩阵。

归纳图 4.8 可以组合成一个综合的表示形式,如图 4.9 所示,由图中可以看出图解的上、下两行表示正倒空间线面之间是相互对应的,转换成指数不变;对角之间表示正倒空间平行方向(线)间或平行平面间指数的转换关系,从下一行转到上一行均需左乘以 $[M]$ 矩阵,进行相反的转换,从上一行转到下一行均需乘以 $[M]^{-1}$ 矩阵。

图 4.9 中垂直的两行之间的意义是:左列是 $[uvw]$ 平行于 $[hkl]^*$ 的直线方向,而 $[hkl]^*$ 垂直于 (hkl) ,因此 $[uvw]$ 也是垂直于 (hkl) 的。同理, $[hkl]^*$ 是倒空间垂直于倒易面 $(uvw)^*$ 的倒易矢量的指数。显然,左右两列中从下一行转到上一行同样需要乘以 $[M]$ 矩阵。当然,进行相反的转换需要乘以 $[M]^{-1}$ 矩阵。因此,从图 4.9 可一目了然地了解正倒空间线面之间的各种平行或垂直关系指数转换的简单规则,并归纳如下:

(1) 正空间的垂线转换到其垂面,其垂线指数必须左乘以 $[M]$ 矩阵,进行相反转换时,其垂面指数必须左乘以 $[M]^{-1}$ 矩阵。即 $[uvw] \xrightarrow[M^{-1}]{M} (hkl)$,也可以写成矩阵形式:

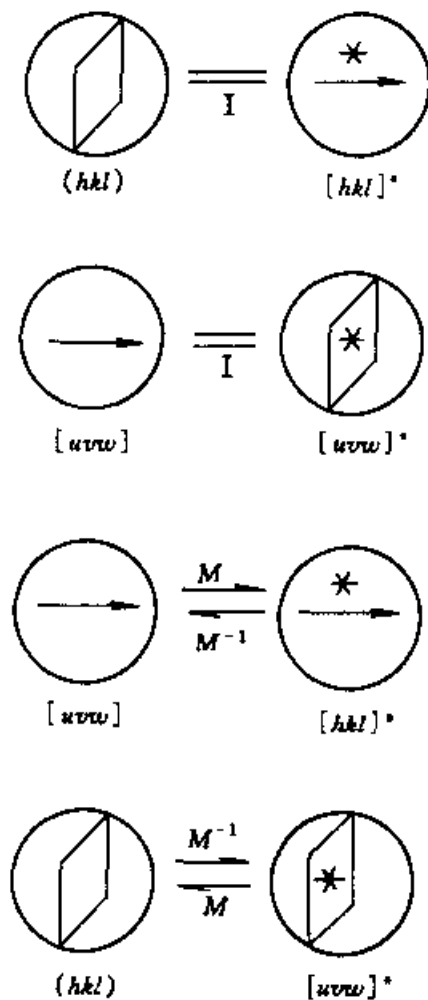


图 4.8 倒空间指数转换关系

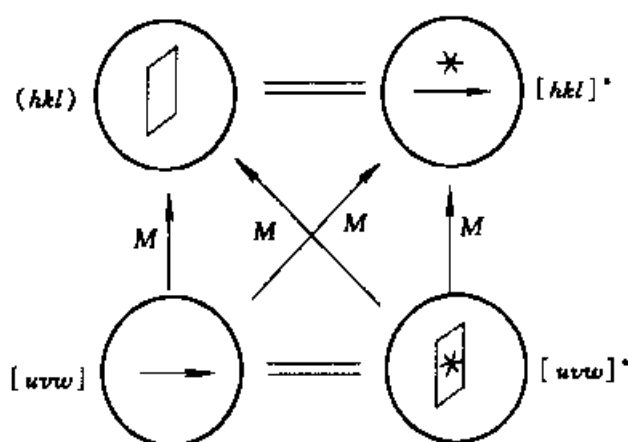


图 4.9 正倒空间指数转换的图解

$$\begin{bmatrix} h \\ k \\ l \end{bmatrix} = [M] \begin{bmatrix} u \\ v \\ w \end{bmatrix} \quad \text{或} \quad \begin{bmatrix} u \\ v \\ w \end{bmatrix} = [M]^{-1} \begin{bmatrix} h \\ k \\ l \end{bmatrix} \quad (4.30)$$

(2) 倒易空间的平面转换到倒易垂线,其平面指数必须左乘以 $[M]$ 矩阵,进行相反转换时,其垂线指数必须左乘以 $[M]^{-1}$ 矩阵。即 $(uvw)^* \xrightarrow[M^{-1}]{M} [hkl]^*$,或写成矩阵形式:

$$\begin{bmatrix} h \\ k \\ l \end{bmatrix}^* = [M] \begin{bmatrix} u \\ v \\ w \end{bmatrix}^* \quad \text{或} \quad \begin{bmatrix} u \\ v \\ w \end{bmatrix}^* = [M]^{-1} \begin{bmatrix} h \\ k \\ l \end{bmatrix}^* \quad (4.31)$$

(3) 由晶向转换为平行的倒易矢量,那么晶向指数必须左乘以 $[M]$ 矩阵,进行相反的转换时,其倒易矢量指数必须左乘以 $[M]^{-1}$ 矩阵。即 $[uvw] \xrightarrow[M^{-1}]{M} [hkl]^*$,或写成矩阵形式:

$$\begin{bmatrix} h \\ k \\ l \end{bmatrix}^* = [M] \begin{bmatrix} u \\ v \\ w \end{bmatrix} \quad \text{或} \quad \begin{bmatrix} u \\ v \\ w \end{bmatrix} = [M]^{-1} \begin{bmatrix} h \\ k \\ l \end{bmatrix}^* \quad (4.32)$$

(4) 由倒易平面转换为平行的晶面时,则倒易平面指数必须左乘以 $[M]$ 矩阵,进行相反的转换时,其晶面指数必须左乘以 $[M]^{-1}$ 矩阵。即 $(uvw)^* \xrightarrow[M^{-1}]{M} (hkl)$,或写成矩阵形式:

$$\begin{bmatrix} h \\ k \\ l \end{bmatrix} = [M] \begin{bmatrix} u \\ v \\ w \end{bmatrix}^* \quad \text{或} \quad \begin{bmatrix} u \\ v \\ w \end{bmatrix}^* = [M]^{-1} \begin{bmatrix} h \\ k \\ l \end{bmatrix} \quad (4.33)$$

4. 六方晶系的指数变换

六方晶系的特征是沿 c 轴方向有一个六次旋转对称轴。在 (001) 平面上的两个轴 (a_1 与 a_2) 的长度相等又都与 c 轴正交, 是六次对称分布, 夹角为 120° (见图 4.10 和图 4.11)。用三轴坐标系描述六方点阵, 在 (001) 平面上显不出六次对称特征。在标定六方晶系的衍射图时, 有三轴坐标系的密勒指数和四轴坐标系的密勒-布喇菲指数的两种表示方法, 对这两种指数的换算及其倒易点阵的表示见图 4.10、图 4.11 和表 4.3。

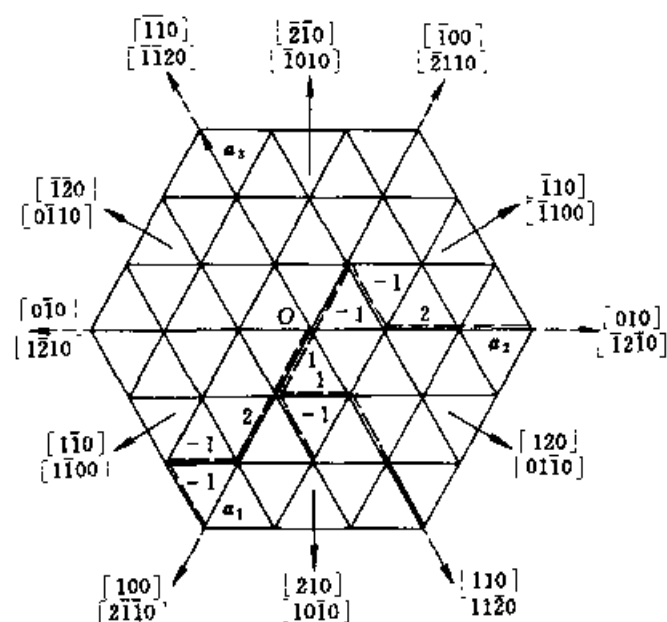


图 4.10 六方点阵中点阵方向指数的两种表示

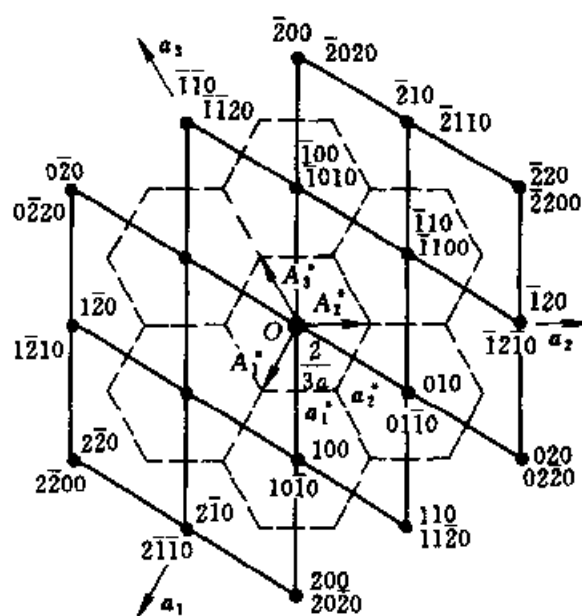


图 4.11 六方晶系中倒易点阵的两种描述方法

表 4.3 六方晶系的密勒指数与密勒-布喇菲指数

晶 面	密 勒 指 数 (hkl)	密 勒 - 布 喇 菲 指 数 (hkil) 或 (hk·l), i = -(h+k)
晶 向	[uvw]	[UVTW] 或 [UV·W] T = -(U+V), U = $\frac{1}{3}(2u-v)$, V = $\frac{1}{3}(2v-u)$
晶带定律	hu + kv + lw = 0	hU + kV + iT + lW = 0
晶面的法线	$\left[2h+k, h+2k, \frac{3a^2}{2c^2}l \right]$	$\left[hki, \frac{3a^2}{2c^2}l \right]$
与晶向正交的晶面	$\left(\frac{1}{3}(2u-v), \frac{1}{3}(2v-u), \frac{2c^2}{3a^2}w \right)$	$\left(UVT, \frac{2c^2}{3a^2}W \right)$
两晶面法线正交的条件 (l ₁ , l ₂ 中有一个指数为 0)	$h_1h_2 + k_1k_2 + \frac{1}{2}(h_1k_2 + h_2k_1) = 0$	$h_1h_2 + k_1k_2 + i_1i_2 = 0$
$1/d_{hkl}^2$ (d 为晶面间距)	$\frac{4}{3a^2}(h^2 + hk + k^2) + \frac{l^2}{c^2}$	$\frac{2}{3a^2}(h^2 + k^2 + i^2) + \frac{l^2}{c^2}$
$r^2 = 1/d_{uvw}^2$ * (r 为晶向长度)	$a^2(u^2 - uv + v^2) + c^2w^2$	$\frac{3a^2}{2}(U^2 + V^2 + T^2) + c^2W^2$

表 4.4 各晶系正点阵、倒易点阵单胞参数及常用晶体学公式

晶系	立方	六方	四方(正方)	正交(斜方)
正点阵 单胞参数	$a = b = c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ $V = a^3$	$a = b \neq c$ $\alpha = \beta = 90^\circ, \gamma = 120^\circ$ $V = \frac{\sqrt{3}}{2} a^2 c$	$a = b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ $V = a^2 c$	$a \neq b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ $V = abc$
倒易点阵单胞参数	$1/a$ $1/a$ $1/a$ 90° 90° 90° $1/a^3$	$2/(\sqrt{3}a)$ $2/(\sqrt{3}a)$ $1/c$ 90° 90° 60° $2/(\sqrt{3}a^2 c)$	$1/a$ $1/a$ $1/c$ 90° 90° 90° $1/(a^2 c)$	$1/a$ $1/b$ $1/c$ 90° 90° 90° $1/abc$
计算 $\frac{1}{d^2}$ 和 $\cos\varphi$ 所需 参数	$1/a^2$ $1/a^2$ $1/a^2$ 0 0 0	$4/(3a^2)$ $4/(3a^2)$ $1/c^2$ $2/(3a^2)$ 0 0	$1/a^2$ $1/a^2$ $1/c^2$ 0 0 0	$1/a^2$ $1/b^2$ $1/c^2$ 0 0 0
$\frac{1}{d_{hkl}}$ (d 为面间距)	$\frac{1}{a^2}(h^2 + k^2 + l^2)$	$\frac{4}{3a^2}(h^2 + hk + l^2) + \frac{l^2}{c^2}$	$\frac{1}{a^2}(h^2 + k^2) + \frac{l^2}{c^2}$	$\frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2}$

续表

晶系	立方	六方	四方(正方)	正交(斜方)
$\cos\varphi$ (φ 为晶面夹角)	$\frac{h_1 h_2 + k_1 k_2 + l_1 l_2}{[(h_1^2 + k_1^2 + l_1^2)(h_2^2 + k_2^2 + l_2^2)]^{1/2}}$	$\frac{h_1 h_2 + k_1 k_2 + \frac{1}{2}(h_1 k_2 + h_2 k_1) + \frac{3a^2 l_1 l_2}{4c^2}}{[h_1^2 + k_1^2 + h_1 k_1 + \frac{3a^2 l_1^2}{4c^2}]^{1/2} \times [h_2^2 + k_2^2 + h_2 k_2 + \frac{3a^2 l_2^2}{4c^2}]^{1/2}}$	$\frac{h_1 h_2 + k_1 k_2 + \frac{l_1 l_2}{c^2}}{[(\frac{h_1^2 + k_1^2}{a^2} + \frac{l_1^2}{c^2}) \times (\frac{h_2^2 + k_2^2}{a^2} + \frac{l_2^2}{c^2})]^{1/2}}$	$\frac{h_1 h_2}{a^2} + \frac{k_1 k_2}{b^2} + \frac{l_1 l_2}{c^2} \times \left[\left(\frac{h_1^2}{a^2} + \frac{k_1^2}{b^2} + \frac{l_1^2}{c^2} \right) \times \left(\frac{h_2^2}{a^2} + \frac{k_2^2}{b^2} + \frac{l_2^2}{c^2} \right) \right]^{1/2}$
$r^2 = \frac{1}{d_{(uvw)}^2}$ (r 为晶向长度)	$a^2(u^2 + v^2 + w^2)$	$a^2(u^2 - uv + v^2) + c^2 w^2$	$a^2(u^2 + v^2) + c^2 w^2$	$a^2 u^2 + b^2 v^2 + c^2 w^2$
$\cos\psi$ (ψ 为晶向夹角)	$\frac{u_1 u_2 + v_1 v_2 + w_1 w_2}{[(u_1^2 + v_1^2 + w_1^2)(u_2^2 + v_2^2 + w_2^2)]^{1/2}}$	$\frac{u_1 u_2 + v_1 v_2 - \frac{1}{2}(u_1 v_2 + v_1 u_2) + \frac{c^2}{a^2} w_1 w_2}{[(u_1^2 + v_1^2 - u_1 v_1 + \frac{c^2}{a^2} w_1^2) \times (u_2^2 + v_2^2 - u_2 v_2 + \frac{c^2}{a^2} w_2^2)]^{1/2}}$	$\frac{a^2(u_1 u_2 + v_1 v_2) + c^2 w_1 w_2}{[(a^2 u_1^2 + a^2 v_1^2 + c^2 w_1^2) \times (a^2 u_2^2 + a^2 v_2^2 + c^2 w_2^2)]^{1/2}}$	$\frac{a^2 u_1 u_2 + b^2 v_1 v_2 + c^2 w_1 w_2}{[(a^2 u_1^2 + b^2 v_1^2 + c^2 w_1^2) \times (a^2 u_2^2 + b^2 v_2^2 + c^2 w_2^2)]^{1/2}}$

续表

晶系	菱形(三角)	单斜	三斜
正点阵 单胞参数	$a = b = c$ $90^\circ \neq \alpha = \beta = \gamma < 120^\circ$ $V = a^3(1 - 3\cos^2\alpha + 2\cos^3\alpha)^{1/2}$	$a \neq b \neq c$ $\alpha = \gamma = 90^\circ \neq \beta$ $V = abc \sin\beta$	$a \neq b \neq c$ $\alpha \neq \beta \neq \gamma$ $V = abc[1 - \cos^2\alpha - \cos^2\beta - \cos^2\gamma + 2\cos\alpha\cos\beta\cos\gamma]^{1/2}$
倒易点阵 单胞参数	a_1^* a_2^* a_3^* a^* β^* γ^* V^*	$1/(a \sin\beta)$ $1/b$ $1/(c \sin\beta)$ 90° $180^\circ - \beta$ 90° $1/(abc \sin\beta)$	$(bc \sin\alpha)/V$ $(ac \sin\beta)/V$ $(ab \sin\gamma)/V$ $\cos^{-1}[(\cos\beta\cos\gamma - \cos\alpha)/(\sin\beta\sin\gamma)]$ $\cos^{-1}[(\cos\gamma\cos\alpha - \cos\beta)/(\sin\gamma\sin\alpha)]$ $\cos^{-1}[(\cos\alpha\cos\beta - \cos\gamma)/(\sin\alpha\sin\beta)]$ $\frac{1}{abc}(1 - \cos^2\alpha - \cos^2\beta - \cos^2\gamma + 2\cos\alpha\cos\beta\cos\gamma)^{-1/2}$
计算 $\frac{1}{d^2}$ 和 $\cos\varphi$ 所需 参数	a_1^{*2} a_2^{*2} a_3^{*2} $a_1^* \cdot a_2^*$ $a_2^* \cdot a_3^*$ $a_3^* \cdot a_1^*$	$1/(a \sin\beta)^2$ $1/b^2$ $1/(c \sin\beta)^2$ 0 0 $-\cos\beta/(ac \sin^2\beta)$	$\left(\frac{bc \sin\alpha}{V}\right)^2$ $\left(\frac{ac \sin\beta}{V}\right)^2$ $\left(\frac{ab \sin\gamma}{V}\right)^2$ $[c^2 ab(\cos\alpha\cos\beta - \cos\gamma)]/V^2$ $[a^2 bc(\cos\beta\cos\gamma - \cos\alpha)]/V^2$ $[b^2 ac(\cos\gamma\cos\alpha - \cos\beta)]/V^2$

续表

晶系	菱形(三角)	单斜	三斜
$\frac{1}{d_{hkl}^2}$ (d 为晶面间距)	$\frac{(h^2 + k^2 + l^2)\sin^2 \alpha + 2(hk + hl + kl) \times (\cos^2 \alpha - \cos \alpha)}{a^2(1 - 3\cos^2 \alpha + 2\cos^3 \alpha)}$	$\frac{h^2}{a^2 \sin^2 \beta} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2 \sin^2 \beta} - \frac{2hl \cos \beta}{ac \sin^2 \beta}$	$\frac{1}{V^2} (S_{11}h^2 + S_{22}k^2 + S_{33}l^2 + 2S_{12}hk) + 2S_{23}kl + 2S_{13}hl$ 式中: $S_{11} = (bc \sin \alpha)^2$ $S_{12} = abc^2 (\cos \alpha \cos \beta - \cos \gamma)$ $S_{22} = (ac \sin \beta)^2$ $S_{23} = a^2 bc (\cos \beta \cos \gamma - \cos \alpha)$ $S_{33} = (ab \sin \gamma)^2$ $S_{13} = ab^2 c (\cos \gamma \cos \alpha - \cos \beta)$
$\cos \varphi$ (φ 为晶面夹角)	$\frac{(h_1 h_2 + k_1 k_2 + l_1 l_2) \sin^2 \alpha + (h_1 k_2 + h_2 k_1 + h_1 l_2 + h_2 l_1 + k_1 l_2 + k_2 l_1) \times (\cos^2 \alpha - \cos \alpha)}{\{[(h_1^2 + k_1^2 + l_1^2) \sin^2 \alpha + 2(h_1 k_1 + k_1 l_1 + l_1 h_1) \times (\cos^2 \alpha - \cos \alpha)] \times [(h_2^2 + k_2^2 + l_2^2) \times \sin^2 \alpha + 2(h_2 k_2 + k_2 l_2 + l_2 h_2) \times (\cos^2 \alpha - \cos \alpha)]\}^{1/2}}$	$\frac{h_1 h_2}{a^2 \sin^2 \beta} + \frac{k_1 k_2}{b^2} + \frac{l_1 l_2}{c^2 \sin^2 \beta} + \frac{(h_1 l_2 + l_1 h_2) \cos \beta}{ac \sin^2 \beta} - \frac{2h_1 l_1 \cos \beta}{ac \sin^2 \beta}$ $\times \left[\left(\frac{h_1^2}{a^2 \sin^2 \beta} + \frac{k_1^2}{b^2} + \frac{l_1^2}{c^2 \sin^2 \beta} - \frac{2h_1 l_1 \cos \beta}{ac \sin^2 \beta} \right) \right]^{1/2}$	$\frac{F}{A_{h_1 k_1 l_1} \times A_{h_2 k_2 l_2}}$ 式中: $F = h_1 h_2 (bc)^2 \sin^2 \gamma$ $+ k_1 k_2 (ac)^2 \sin^2 \beta + l_1 l_2 (ab)^2 \sin^2 \gamma$ $+ abc^2 (k_1 h_2 + h_1 k_2) (\cos \alpha \cos \beta - \cos \gamma)$ $+ ab^2 c (h_1 l_2 + l_1 h_2) (\cos \gamma \cos \alpha - \cos \beta)$ $+ a^2 bc (k_1 l_2 + l_1 k_2) (\cos \beta \cos \gamma - \cos \alpha)$ $A_{hkl} = h^2 b^2 c^2 \sin^2 \alpha + k^2 a^2 c^2 \sin^2 \beta$ $+ l^2 a^2 b^2 \sin^2 \gamma + 2hbk^2 c (\cos \alpha \cos \beta - \cos \gamma) + 2hlab^2 c (\cos \gamma \cos \alpha - \cos \beta) + 2lka^2 bc (\cos \beta \cos \gamma - \cos \alpha)^{1/2}$

续表

晶系	菱形(三角)	单斜	三斜
$r^2 = \frac{1}{d_{\{hkl\}}^2}$ <p>(r 为晶向长度)</p>	$a^2[u^2 + v^2 + w^2 + 2(uv + vw + wu)\cos\alpha]$	$a^2u^2 + b^2v^2 + c^2w^2 + 2acuw\cos\beta$	$a^2u^2 + b^2v^2 + c^2w^2 + 2uvbc\cos\alpha + 2vwac\cos\beta + 2uwbc\cos\gamma$
$\cos\varphi$ <p>(φ 为晶向夹角)</p>	$\frac{u_1u_2 + v_1v_2 + w_1w_2 + (v_1u_2 + u_1v_2 + w_1u_2 + u_1w_2 + v_1w_2)\cos\alpha}{[u_1^2 + v_1^2 + w_1^2 + 2(u_1v_1 + v_1w_1 + w_1u_1)\cos\alpha]}$ $\times [u_2^2 + v_2^2 + w_2^2 + 2(u_2v_2 + v_2w_2 + w_2u_2)\cos\alpha]$	$\frac{a^2u_1u_2 + b^2v_1v_2 + c^2w_1w_2 + ac(w_1u_2 + u_1w_2)\cos\beta + [a^2u_1^2 + b^2v_1^2 + c^2w_1^2 + 2acu_1w_1\cos\beta]^{1/2} \times (a^2u_2^2 + b^2v_2^2 + c^2w_2^2 + 2acu_2w_2\cos\beta)^{1/2}}{a^2u_1u_2 + b^2v_1v_2 + c^2w_1w_2}$	$\frac{L}{I_{u_1v_1w_1} \cdot I_{u_2v_2w_2}}$ <p>式中:</p> $L = a^2u_1u_2 + b^2v_1v_2 + c^2w_1w_2 + bu(v_1w_2 + w_1v_2)\cos\alpha + ac(w_1u_2 + u_1w_2)\cos\beta + ab(u_1v_2 + v_1u_2)\cos\gamma$ $I_{uvw} = (a^2u^2 + b^2v^2 + c^2w^2 + 2buvc\cos\alpha + 2abuv\cos\beta + 2abwv\cos\gamma)^{1/2}$

第五章 晶体化学基础

1. 晶体化学研究内容和研究方法

晶体化学是研究晶体的化学组成、晶体的内部结构、化学组成与内部结构之间紧密关系,化学组成与内部结构对物理、化学性质的作用,晶体形成及其变化的物理化学过程。

1.1 晶体的化学组成

通过研究各种元素在晶体中的相对含量,可以查明晶体中的主要元素、次要元素、微量元素、痕量元素,各种元素在晶体中的赋存状态,确定是固有组分还是混入组分,在晶体结构中是否占据一定的结晶学位置。混入元素除呈类质同像混入物外,还可呈机械混入物,以吸附状态或显微、超显微包裹体的独立矿物相形式存在。

1.2 晶体的结构研究

根据周期、准周期及非周期空间对称理论,研究晶体结构中原子(离子或分子)空间位置、分布规律以及相互关相、相互作用;研究对称规律:点群、平面群、衍射群、空间群;研究的基本参数包括晶胞参数: a 、 b 、 c 、 α 、 β 、 γ 、 V 、 ρ 、 Z 、主要的 d 、 I 等;确定原子坐标及键长、键角等,确定化学键特点;研究类质同像、多型、混层结构、有序-无序结构等;研究晶体结构中的填隙、空位、位错、晶面、晶界等晶体结构缺陷等;研究晶体中纳米微粒结构;研究晶体结构的周期、准周期及非周期性。

1.3 晶体化学与物理、化学性质的关系

在一定的物理化学条件下,晶体的成分与结构是对应的,晶体的成分与结构是内在本质,形态和性能是晶体的外在表现。晶体化学决定晶体形态、硬度、密度、解理、折射率、光性方位、电性、磁性以及其他一些物理

化学性能。晶体的形成和变化与其形成条件(如温度、压力、介质条件等)有关,且在一定的物理化学条件下呈相对稳定状态,其成分和结构以及形态和性能随形成条件的变化而产生程度不同的变化。

1.4 现代晶体化学研究方法

基础科学数学、物理、化学、天文、地质等发展,促使测试分析技术和方法的发展,反过来现代测试分析技术和方法又促使自然科学的发展。

1.4.1 第一阶段,肉眼观察自然世界与晶体形态学

人类最初只是用肉眼直接观察自然世界,但人的眼睛观察物体的能力是非常有限的。一般情况下,在 25 cm 的距离内,人眼只能分辨相距 0.1 mm 以内的两个物体,也就是说,当两个物体相距不到 0.1 mm 时,人眼就会把它们看成一个物体了。这个极限值就称为人眼睛的分辨本领。肉眼观察矿物的颜色、形态等,一般物理方法鉴定硬度、密度等,一般化学方法鉴定组成、性质、化学染色等。

1.4.2 第二阶段,光学显微镜研究与晶体形态学

17 世纪中期,发明了光学显微镜,从此进入了光学显微镜的世界。在偏光显微镜下,人们可以观察可见光通过晶体所发生的各种物理现象。应用偏光显微镜,可以研究透明晶体所产生的光折射、光的双折射、偏振光、光干涉、锥光、旋光、光的吸收、光的色散等现象,研究这些现象的规律性。研究不透明样品采用反光显微镜,观察研究样品的反射率、反射色、内反射、偏光图等规律,包括单偏光、正交偏光、锥光、反光、费氏台、油浸法等。

但是,光学显微镜还有许多局限,其分辨本领大约为 $0.2\ \mu\text{m}$,即约 200 nm 左右,有效放大率始终不能突破一个恒定的极限值 2000 倍。

1.4.3 第三阶段,X 射线分析与晶体结构和晶体化学

X 射线的发现与应用,使得晶体形态学进一步发展到晶体结构学,微观对称理论日益成熟。近百年来,大量实际晶体的结构被揭示出来,并在此基础上发展建立起了研究晶体成分和晶体结构的学科,即晶体化学。

19 世纪末叶,晶体构造的几何理论已被许多学者所接受,但是,这种理论还有赖于实验的证明。1895 年,德国物理学家伦琴发现了 X 射线。1909 年,德国学者劳厄提出了 X 射线通过晶体会出现干涉现象的设想,并很快由他的学生弗利德利希和克尼平作了实验,证明了晶体格子构造的真实性。劳厄开创了晶体学研究新时代,因为这一发现为研究固体状

态提供了一种威力空前的方法。X 射线分析使晶体结构和分子构型的测定从推断转为测量,不难看出这一进展对整个科学的发展有着重要的意义。法国布拉格父子做了大量的测量工作,从第一个晶体结构氯化钠开始,在一个不长的时期内测定了许多晶体结构,而且改善了晶体结构测定的理论和实验技术,从而开拓了晶体结构研究的新领域。

从 1909 年 X 射线通过晶体产生衍射效应的实验第一次获得成功以来,所有已知晶体结构的测定,基本上都是应用上述方法作出的。

X 射线分析方法包括粉晶(多晶)照相机法、单晶照相机法(德拜法、华盛顿堡法、旋进法等)、粉晶(多晶)X 射线分析、全自动四圆单晶衍射分析等。

1.4.4 第四阶段,电子显微分析与晶体结构和现代晶体化学

电子显微分析方法包括扫描电子显微分析、电子探针分析(X 射线波长色散谱仪、X 射线能量色散谱仪)、透射电子显微分析、俄电子谱仪分析等。

根据短波长的电子在电磁透镜中运动聚焦的规律及分辨率约为波长一半的原理,1938 年,德国卢斯卡(Ruska)研制了透射电子显微镜,分辨率达到 10 nm。人类从光学显微镜的时代,进入了电子显微镜的时代。1986 年卢斯卡获得诺贝尔物理学奖。

① 20 世纪 50—60 年代对厚度为几百纳米的薄晶体中位错等晶体缺陷的衍衬像的直接观察,开创了透射电子显微学。② 70 年代的极薄晶体(10 nm)的点阵结构像及原子的观察,直接揭示晶体中原子的排列,形成了高分辨电子显微学。③ 近二十多年来兴起的分析电子显微学,对几个纳米区域的固体物质,用 X 射线能谱仪及电子能量损失谱仪进行微区成分分析,以及用微束电子衍射进行结构分析。

电子探针分析就是用电子束轰击试样产生 X 射线,根据特征 X 射线的波长和强度鉴别存在的元素并计算元素的浓度。电子探针空间分辨本领在 1~2 μm ,分析元素范围为 5 号(B)至 92 号(U)。1951 年,法国卡斯坦(Castaing)制成了电子探针 X 射线显微分析仪,它已广泛应用于矿物学、金属材料、非金属材料等学科领域。

扫描电子显微镜是 20 世纪 70 年代发展起来的,是一种使用方便、用途广泛的新型仪器。1965 年,德国研制了第一台扫描电子显微镜,分辨本领提高到 6 nm,如用 LaB_6 电子枪或场发射电子枪,分辨率可达到 4 nm 或 3 nm。

扫描电子显微镜可配多种附件,如特征 X 射线波谱仪、特征 X 射线

能谱仪、电子通道花样,以及热台、冷台、拉伸、压缩等装置。扫描电子显微镜是进行微区形貌观察、成分分析和结构分析的大型精密仪器。

1.4.5 第五阶段,现代纳米测试分析技术与晶体结构和现代晶体化学

具有原子分辨率的高分辨透射电镜(HRTEM)、扫描隧道显微镜(STM)和原子力显微镜(AFM)等技术和方法是现代纳米测试分析技术,它们能直观地给出纳米微粒、纳米固体和纳米晶体结构特征,并能进行纳米微粒及原子操作。

高分辨透射电子显微镜的空间分辨率可达 $0.1\sim 0.2\text{ nm}$,可以观察纳米微粒的晶体结构图像,甚至直接看到原子像,还可分析几十个纳米区域的成分。透射电镜主要用于各种物质纳米级的形貌、成分、结构的研究。

1982年,德国的宾宁(Binning G)等发明了扫描隧道显微镜,1986年获得诺贝尔物理学奖。扫描隧道显微镜具有原子级的空间分辨率,基本原理是量子隧道效应和扫描,主要用来描绘表面三维原子结构图及对表面的纳米加工,包括对原子、分子的操纵和对表面的刻蚀。

STM的关键是利用压电动作机构以小于 1 nm 的精度在三维方向上操作物体的运动,以及装配在压电动作机构上的导电原子探针的尖端可能只有一颗原子。当探针在样品表面扫描时,通过一个反馈回路,可以恒定偏压下维持探针与样品间的隧道电流恒定,从而保持探针与样品表面的间距恒定。此时记录下加在垂直方向动作的压电材料两端的电压的波形,就反映了样品表面的形貌。通过计算机处理,以得到原子尺寸的表面拓扑图像。STM主要用于导电纳米物质原子级的空间分辨率研究。

原子力显微镜能探测针尖与样品之间的相互作用力,达到纳米级的空间分辨率。AFM也可作为纳米材料制造的手段。由于STM依靠隧道电流工作,因此,只适用于导电样品。为了获得绝缘材料原子图像,在STM的基础上,又出现了原子力显微镜。

当探针接近样品表面时,由于原子间相互作用力,使得装配探针的悬臂发生微弯曲,检测到微弯曲的情况,就能知道表面和探针间的原子力大小。探针沿表面扫描时,保持尖端与表面原子力恒定所需施加于压电材料两端的电压波形,就反映了表面形貌。

2. 晶体化学基础

2.1 原子结构

原子由原子核及核外电子两部分组成,是一个异常复杂的电磁系统。原子核包括不带电荷的中子和带正电荷的质子,它们又统称为核子。原子核半径的级序为 10^{-6} nm,而原子半径的级序为 10^{-1} nm,即原子核的半径比原子半径小 10^5 倍,但它几乎集中了整个原子的质量,核子的平均密度比电子的密度大 3×10^6 倍。核外电子呈云雾状的“电子云”弥漫于原子核周围的空间,它们处于不同的能量状态。电子的能量状态可以用 n, l, m, s 四个量子数来确定。

2.1.1 主量子数 n

主量子数关系到电子距原子核的平均距离, n 能取由 1 到无穷的全部正整数,它是决定一个电子的能量的重要因素。在其他因素相同的情况下, n 值越低,电子能量越低; n 值越高,电子能量越高。

原子序数为 Z 的原子,是由带 Z 个单位正电荷的原子核和 Z 个绕核转动的核外电子所组成的。电子分布在以 K、L、M、N、O、P、…命名的不同壳层中,每一壳层均可以整数 n 表示,即主量子数,其对应关系为:

$$n: 1, 2, 3, 4, 5, 6, \dots$$

壳层: K, L, M, N, O, P, …

其中除 K 层外,又可以分裂为若干支壳层。原子中的 Z 个电子可以设想为依据主量子数 n 或能级的增加次序,对原子核形成由近而远的若干电子壳层,最外面壳层上的电子通常称为价电子。

表征电子在原子中的运动状态,不仅与主量子数(n)有关,而且与角量子数(l)、磁量子数(m)、自旋量子数(s)有关。

2.1.2 角量子数 l

角量子数或称轨道角动量量子数 l ,与轨道的形状有关,表征一个电子在一个轨道中旋转的角动量。 l 只能取正整数,而且它的极大值受轨道的 n 值所限制, l 可取 $0, 1, 2, \dots, (n-1)$ 。例如, $n=1, l=0$; $n=2, l=0, l=1$; $n=3, l$ 能取 $0, 1, 2$ 。根据 l 值给每一轨道一个字母符号:

$$l: 0, 1, 2, 3, 4, \dots$$

符号: s, p, d, f, g, …

2.1.3 磁量子数 m

磁量子数 m 指示出轨道角动量是如何相对某些固定方向取向的,它粗略地表征空间中电子云的最大伸展方向,它可以取 $+l$ 到 $-l$ 间的全部整数值,共有 $(2l+1)$ 个值。例如,对一给定量的主量子数 n 以及 $m=0$,只可能有一个轨道,即 $m=0$ 的轨道,所以每一个主量子壳层只有一个 s 轨道,它们标记为 $1s, 2s, 3s, 4s$ 等轨道。对于一个给定的 n 以及 $l=1$, m 可以有三个值: $-1, 0, +1$ 。除 $n=1$ 外,对于每一个主量子数,有三个 p 轨道;对于一个给定的 $n, l=2$, m 可取 $2, 1, 0, -1, -2$, 即有五个 d 轨道;同样, f 轨道有七个,等等。一般情况下,具有相同的 n 和 l 值但 m 不同的轨道的能量相同(除了处在一个强电场或磁场之中例外)。因此,一个壳层中的全部三个 p 轨道具有相同的能量,五个 d 轨道也是如此。 p 轨道称为三重简并, d 轨道称为五重简并。

2.1.4 自旋量子数 s

电子可有两种自旋,一种是顺时针方向旋转,另一种是逆时针方向旋转,分别以自旋量子数 $s = \frac{1}{2}$ 和 $m_s = \pm \frac{1}{2}$ 来标记。对于量子数为 n, l 及 m 的每一个空间轨道,一般都可以容纳两个自旋方向相反的电子。

原子中电子运动必须遵守四个量子条件,电子分布还必须服从以下两个基本规律:

(1) 泡利(Pauli)不相容原理

在同一原子中,最多只能有两个电子处在 n, l, m 三个量子数规定的同一状态,并且这两个电子的自旋方向必须相反。也就是说,同一原子中不可能有四个量子数都相等的两个或两个以上的电子。从这个原理出发,可以确定在非受激的原子中各个壳层所容纳的最多电子数为: $Z_n = 2n^2$ 。例如, K 层最多只能容纳 2 个电子, L 层为 8 个, M 层为 18 个,等等。

(2) 最低能量原理

原子中电子的分布,在不违背不相容原理的条件下,将尽可能地占据最低的空能级而使整个原子体系能量为最低。能级主要是由量子数 n 决定的, n 越大能级也越高。一般情况下,最靠近核的壳层首先被电子占据。能级也和角量子数 l 有关,在某些情况下, n 较小的壳层尚未被占满,而 n 较大的壳层中已开始有电子占据。

当内层电子被高能电子激发形成空穴时,原子处于激发态,外层电子

续表

周期	原子序数	元素	每个亚层轨道中的电子数目												
			层	K	L		M			N				O	
			亚层	1s	2s	2p	3s	3p	3d	4s	4p	4d	4f	5s	5p
3	7	N			2	3									
	8	O			2	4									
	9	F			2	5									
	10	Ne			2	6									
	11	Na		K	L		1								
	12	Mg		(2)	(8)		2								
	13	Al					2	1							
	14	Si					2	2							
	15	P					2	3							
	16	S					2	4							
4A	17	Cl					2	5							
	18	Ar					2	6							
	19	K		K	L		2	6		1					
	20	Ca		(2)	(8)		2	6		2					
	21	Sc					2	6	1	2					
	22	Ti					2	6	2	2					
	23	V					2	6	3	2					
	24	Cr					2	6	4	2					
	25	Mn					2	6	5	2					
	26	Fe					2	6	6	2					
4B	27	Co					2	6	7	2					
	28	Ni					2	6	8	2					
	29	Cu		K	L		2	6	9	2					
	30	Zn		(2)	(8)		2	6	10	2					
	31	Ga					2	6	10	2	1				
	32	Ge					2	6	10	2	2				
	33	As		K	L		2	6	10	2	3				
	34	Se		(2)	(8)		2	6	10	2	4				
	35	Br					2	6	10	2	5				
	36	Kr					2	6	10	2	6				
5A	37	Rb		K	L	M			2	8		1			
	38	Sr		(2)	(8)	(18)			2	6		2			
	39	Y							2	6	1	2			
	40	Zr							2	6	2	2			
	41	Nb							2	6	4	1			
	42	Mo							2	6	5	1			
	43	Tc							2	6	5	2			
	44	Ru							2	6	7	1			
	45	Rh							2	6	8	1			

续表

周 期	原 子 序 数	元 素	每个亚层轨道中的电子数目														
			层	K	L		M			N				O			
			亚层	1s	2s	2p	3s	3p	3d	4s	4p	4d	4f	5s	5p		
5B	46	Pd							2	6	10						
	47	Ag		K	L	M			2	6	10	1					
	48	Cd		(2)	(8)	(18)			2	6	10	2					
	49	In							2	6	10	2	1				
	50	Sn							2	6	10	2	2				
	51	Sb							2	6	10	2	3				
	52	Te							2	6	10	2	4				
	53	I							2	6	10	2	5				
54	Xe							2	6	10	2	6					
周 期	原 子 序 数	元 素	每个亚层轨道中的电子数目														
			层			N				O				P		Q	
			亚层			4s	4p	4d	4f	5s	5p	5d	5f	6s	6p	6d	7s
6A	55	Cs	K	L	M	2	6	10		2	6			1			
	56	Ba	(2)	(8)	(18)	2	6	10		2	6			2			
	57	La				2	6	10		2	6	1		2			
	58	Ce				2	6	10	2	2	6			2			
	59	Pr				2	6	10	3	2	6			2			
	60	Nd				2	6	10	4	2	6			2			
	61	Pm	K	L	M	2	6	10	5	2	6			2			
	62	Sm	(2)	(8)	(18)	2	6	10	6	2	6			2			
	63	Eu				2	6	10	7	2	6			2			
	64	Gd				2	6	10	7	2	6	1		2			
	65	Tb				2	6	10	9	2	6			2			
	66	Dy				2	6	10	10	2	6			2			
	67	Ho				2	6	10	11	2	6			2			
	68	Er				2	6	10	12	2	6			2			
	69	Tm				2	6	10	13	2	6			2			
	70	Yb				2	6	10	14	2	6			2			
	71	Lu				2	6	10	14	2	6	1		2			
	72	Hf				2	6	10	14	2	6	2		2			
	73	Ta				2	6	10	14	2	6	3		2			
	74	W				2	6	10	14	2	6	4		2			
	75	Re				2	6	10	14	2	6	5		2			
	76	Os				2	6	10	14	2	6	6		2			
	77	Ir				2	6	10	14	2	6	7		2			
	78	Pt				2	6	10	14	2	6	9		1			

续表

周 期	原 子 序 数	元 素	每个亚层轨道中的电子数目														
			层			N				O				P			Q
			亚层			4s	4p	4d	4f	5s	5p	5d	5f	6s	6p	6d	7s
6B	79	Au	K	L	M	N				2	6	10		1			
	80	Hg	(2)	(8)	(18)	(32)				2	6	10		2			
	81	Tl								2	6	10		2	1		
	82	Pb								2	6	10		2	2		
	83	Bi								2	6	10		2	3		
	84	Po								2	6	10		2	4		
	85	At								2	6	10		2	5		
	86	Rn								2	6	10		2	6		
7A	87	Er	K	L	M	N				2	6	10		2	6		1
	88	Ra	(2)	(8)	(18)	(32)				2	6	10		2	6		2
	89	Ac								2	6	10		2	6	1	2
	90	Th								2	6	10		2	6	2	2
	91	Pa								2	6	10	2	2	6	1	2
	92	U								2	6	10	3	2	6	1	2

2.2 原子和离子半径

在晶体结构中,各个原子或离子的中心保持一定的距离,这是相互作用着的原子或离子静电引力和斥力达到平衡的结果。它说明每个原子和离子各自都有一个其他原子或离子不能侵入的作用范围,这个范围通常被看作是球形的,它的半径被称为原子或离子的有效半径。在晶体结构中原子或离子间距可以看作是两个原子或离子有效半径之和。

同种元素的两个原子以共价单键结合时,其核间距的一半称为该原子的共价键;在金属单质晶格中,两相邻原子核间距离的一半称为原子的金属半径;当两原子间仅存在范德华作用时,相邻两原子核间距离的一半称为范德华半径。原子和离子半径数据是晶体化学最基本的参数之一(见表 5.3,表 5.4)。

从元素周期表特点,可以总结出原子和离子半径有如下规律:

(1) 对于同种元素的原子半径,共价半径总小于金属半径和范德华半径,而且范德华半径可在较大范围内变化。对于同种元素的离子半径:阳离子由于失去电子,其半径小于原子半径,正电价越高,半径愈小;阴离子由于获得电子,其半径大于原子半径,负电价越高,半径越大。

(2) 在同一周期的元素中,在周期表的水平方向上,其原子和离子半

表 5.3 常见离子有效半径(单位: nm) (据 L. G. Berry, 1983, 修改)

<p>格子内左边的阿拉伯数字表示氧化态，罗马数字表示配位数，同种配位数中的两个数据一个为低自旋状态另一个为高自旋状态。</p>									
Li	Be	B	C	N	O	F	Ne	Ar	Kr
1 0 0 059 2 0 0 076 3 0 0 092	2 0 0 016 3 0 0 025 4 0 0 045	2 0 0 016 3 0 0 025 4 0 0 045	2 0 0 016 3 0 0 025 4 0 0 045	2 0 0 016 3 0 0 025 4 0 0 045	2 0 0 016 3 0 0 025 4 0 0 045	2 0 0 016 3 0 0 025 4 0 0 045	2 0 0 016 3 0 0 025 4 0 0 045	2 0 0 016 3 0 0 025 4 0 0 045	2 0 0 016 3 0 0 025 4 0 0 045
Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl	Br	I	Xe
1 0 0 069 2 0 0 087 3 0 0 106 4 0 0 125 5 0 0 144 6 0 0 163 7 0 0 182 8 0 0 201 9 0 0 220 10 0 239 11 0 258 12 0 277 13 0 296 14 0 315 15 0 334 16 0 353 17 0 372 18 0 391 19 0 410 20 0 429 21 0 448 22 0 467 23 0 486 24 0 505 25 0 524 26 0 543 27 0 562 28 0 581 29 0 600 30 0 619 31 0 638 32 0 657 33 0 676 34 0 695 35 0 714 36 0 733 37 0 752 38 0 771 39 0 790 40 0 809 41 0 828 42 0 847 43 0 866 44 0 885 45 0 904 46 0 923 47 0 942 48 0 961 49 0 980 50 0 999 51 0 1018 52 0 1037 53 0 1056 54 0 1075 55 0 1094 56 0 1113 57 0 1132 58 0 1151 59 0 1170 60 0 1189 61 0 1208 62 0 1227 63 0 1246 64 0 1265 65 0 1284 66 0 1303 67 0 1322 68 0 1341 69 0 1360 70 0 1379 71 0 1398 72 0 1417 73 0 1436 74 0 1455 75 0 1474 76 0 1493 77 0 1512 78 0 1531 79 0 1550 80 0 1569 81 0 1588 82 0 1607 83 0 1626 84 0 1645 85 0 1664 86 0 1683 87 0 1702 88 0 1721 89 0 1740 90 0 1759 91 0 1778 92 0 1797 93 0 1816 94 0 1835 95 0 1854 96 0 1873 97 0 1892 98 0 1911 99 0 1930 100 0 1949 101 0 1968 102 0 1987 103 0 2006 104 0 2025 105 0 2044 106 0 2063 107 0 2082 108 0 2101 109 0 2120 110 0 2139 111 0 2158 112 0 2177 113 0 2196 114 0 2215 115 0 2234 116 0 2253 117 0 2272 118 0 2291 119 0 2310 120 0 2329 121 0 2348 122 0 2367 123 0 2386 124 0 2405 125 0 2424 126 0 2443 127 0 2462 128 0 2481 129 0 2500 130 0 2519 131 0 2538 132 0 2557 133 0 2576 134 0 2595 135 0 2614 136 0 2633 137 0 2652 138 0 2671 139 0 2690 140 0 2709 141 0 2728 142 0 2747 143 0 2766 144 0 2785 145 0 2804 146 0 2823 147 0 2842 148 0 2861 149 0 2880 150 0 2899 151 0 2918 152 0 2937 153 0 2956 154 0 2975 155 0 2994 156 0 3013 157 0 3032 158 0 3051 159 0 3070 160 0 3089 161 0 3108 162 0 3127 163 0 3146 164 0 3165 165 0 3184 166 0 3203 167 0 3222 168 0 3241 169 0 3260 170 0 3279 171 0 3298 172 0 3317 173 0 3336 174 0 3355 175 0 3374 176 0 3393 177 0 3412 178 0 3431 179 0 3450 180 0 3469 181 0 3488 182 0 3507 183 0 3526 184 0 3545 185 0 3564 186 0 3583 187 0 3602 188 0 3621 189 0 3640 190 0 3659 191 0 3678 192 0 3697 193 0 3716 194 0 3735 195 0 3754 196 0 3773 197 0 3792 198 0 3811 199 0 3830 200 0 3849 201 0 3868 202 0 3887 203 0 3906 204 0 3925 205 0 3944 206 0 3963 207 0 3982 208 0 4001 209 0 4020 210 0 4039 211 0 4058 212 0 4077 213 0 4096 214 0 4115 215 0 4134 216 0 4153 217 0 4172 218 0 4191 219 0 4210 220 0 4229 221 0 4248 222 0 4267 223 0 4286 224 0 4305 225 0 4324 226 0 4343 227 0 4362 228 0 4381 229 0 4400 230 0 4419 231 0 4438 232 0 4457 233 0 4476 234 0 4495 235 0 4514 236 0 4533 237 0 4552 238 0 4571 239 0 4590 240 0 4609 241 0 4628 242 0 4647 243 0 4666 244 0 4685 245 0 4704 246 0 4723 247 0 4742 248 0 4761 249 0 4780 250 0 4799 251 0 4818 252 0 4837 253 0 4856 254 0 4875 255 0 4894 256 0 4913 257 0 4932 258 0 4951 259 0 4970 260 0 4989 261 0 5008 262 0 5027 263 0 5046 264 0 5065 265 0 5084 266 0 5103 267 0 5122 268 0 5141 269 0 5160 270 0 5179 271 0 5198 272 0 5217 273 0 5236 274 0 5255 275 0 5274 276 0 5293 277 0 5312 278 0 5331 279 0 5350 280 0 5369 281 0 5388 282 0 5407 283 0 5426 284 0 5445 285 0 5464 286 0 5483 287 0 5502 288 0 5521 289 0 5540 290 0 5559 291 0 5578 292 0 5597 293 0 5616 294 0 5635 295 0 5654 296 0 5673 297 0 5692 298 0 571									

径随原子序数的增大而减小。因为在同一周期内原子的电子层数不变,而核电荷随原子序数的增大而增大,因此有缩小半径的倾向;尽管当核电荷增加一个单位时,电子壳上同时也增加一个电子,使电子间的斥力有增加半径的倾向,但前者作用大于后者,因而总的倾向是半径减小,如 $\text{Na} \rightarrow \text{Mg} \rightarrow \text{Al} \rightarrow \text{Si}$ 半径递减。

(3) 在同一族元素中,在周期表的垂直方向上,其原子和离子半径随元素的周期数的增大而增大。这是由于电子层数增加的原故,如 $\text{Li} \rightarrow \text{Na} \rightarrow \text{K} \rightarrow \text{Rb} \rightarrow \text{Cs}$ 半径递增。

(4) 从上述两条规律可得出第三条规律,即从周期表左上方到右下方的对角线方向上,原子和离子半径相近似。如 $\text{Li} \rightarrow \text{Mg} \rightarrow \text{Sc} \rightarrow \text{Zr}$; $\text{Na} \rightarrow \text{Ca} \rightarrow \text{Y}$; $\text{Ti} \rightarrow \text{Nb} \rightarrow \text{W}$ 等半径相近。

(5) 在镧系和锕系元素中,其原子和离子半径随原子序数的增加而递减,这一现象称为镧系、锕系收缩。这是因为随原子序数的增大,所增加电子不是充填最外层而是充填于次外层或外数第三层(参看表 5.2)。最外电子层没有增加电子,而核电荷的逐渐增加却增大了对核外电子的引力的缘故。由于镧系收缩影响,使镧系之后的第六周期的元素与同一族中第五周期的元素相比,其原子、离子半径十分相近。如:

第五周期 Zr Nb Mo Tc Ru Rh Pd Ag Cd In

第六周期 Hf Ta W Re Os Ir Pt Au Hg Tl

(6) 对于同一种元素来说,阳离子由于失去了电子,离子半径小于原子半径,正电价愈高,半径越小;相反,阴离子由于获得电子,其半径大于原子半径。一般说来,阳离子半径常介于 $0.01 \sim 0.2 \text{ nm}$ 之间,而阴离子半径则在 $0.12 \sim 0.22 \text{ nm}$ 之间。

(7) 同种元素,电价相同的情况下,原子和离子半径随配位数的增高而增大。

(8) 过渡元素离子半径的变化趋势较为复杂,有其独特的规律性,运用晶体场理论可给予较圆满的解释。

原子和离子半径不是完全固定的,在不同的晶体结构中,原子和离子的大小可以有所改变。此外,随着晶体所处的热力学环境的变化,原子和离子半径也有所变化。一般说来,温度升高,压力减小时,原子或离子半径增大。

结构单位的大小,特别是相对大小,对晶体中质点的排列影响甚大。从晶体化学的角度来看,晶体结构是一些各种大小的质点(一般呈球形

的)紧密堆砌而成的一个体系。

2.3 最紧密堆积

在晶体结构中,质点之间趋向于尽可能地相互靠近,形成最紧密堆积,以达到最小内能,而使晶体处于最稳定的状态。尽管对于具有共价键的晶体来说,原子的排列受到化学键的方向性和饱和性的影响,但对于大多数具离子键和金属键的晶体来说,用球体最紧密堆积的观点来进行分析,还是非常合适的。

2.3.1 等大球体的最紧密堆积

(1) 第一层

等大球在一个平面内的最紧密堆积只有一种形式,图 5.1 的 A 位。这时,每个球周围有六个球围绕,并在球与球之间形成两套数目相等、指向相反的弧线三角形空隙,分别记为 B、C,见图 5.1。

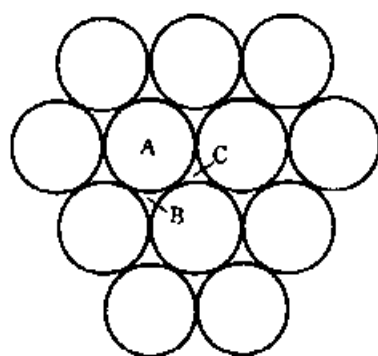


图 5.1 一层球的最紧密堆积

(2) 第二层

继续堆积第二层球,球只可能置于第一层球的三角形空隙上才是最紧密的,即置于图 5.1 的 B 处或置于图 5.1 的 C 处。但无论置于 B 处或

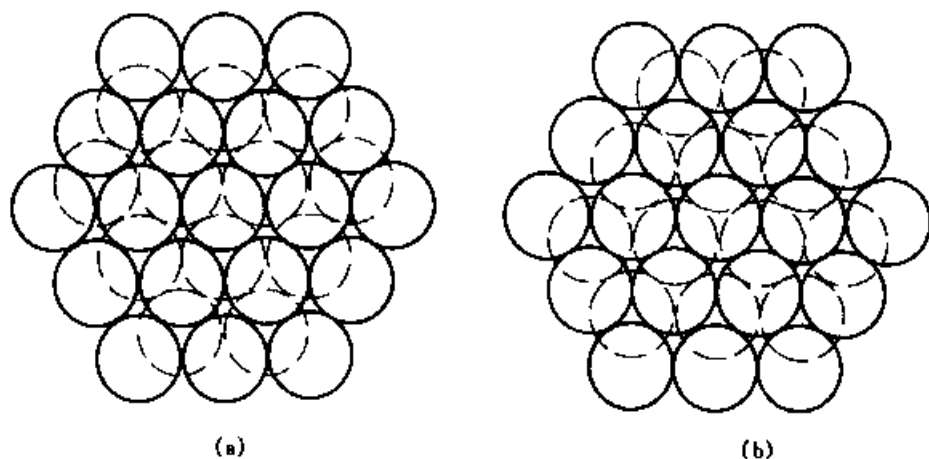


图 5.2 两层球的最紧密堆积

(a) 第二层球(虚线)置于尖端指向下方的三角形空隙上;(b) 第二层球(虚线)置于尖端指向上方的三角形空隙上

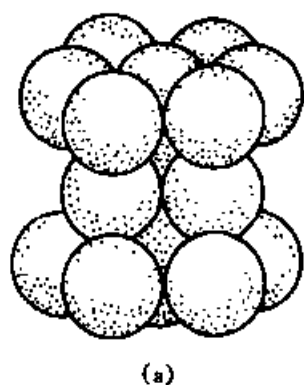
C处,其结果是一样的,因为将图 5.2(a)旋转 180° 与图 5.2(b)完全相同。所以说两层球作最紧密堆积的形式依然只有一种。

(3) 第三层

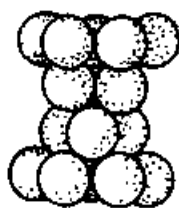
再继续堆积第三层球时,则有两种不同的形式。第一种形式是第三层球的位置重复第一层球的位置(图 5.3)。第二种形式则是第三层球置于第一层和第二层重叠的三角形空隙之上,即第三层球不重复第一层和第二层球的位置(图 5.4)。

(4) 第四层

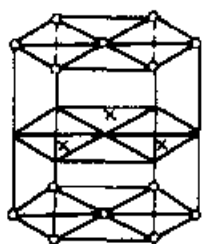
如果在第一种形式的基础上,使第四层球与第二层球的位置重复,并按 ABABAB...或 AACACAC...等两层重复一次的规律连续堆积(图 5.3 (a)),其结果球在空间的分布与空间格子中的六方底心格子一致(图 5.3 (b)),称之为六方最紧密堆积。



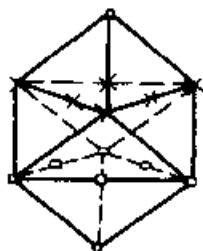
(a)



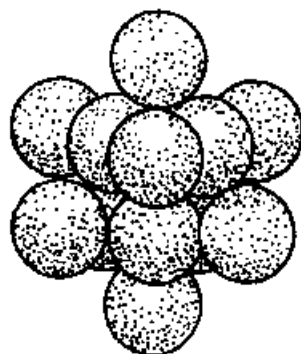
(b)



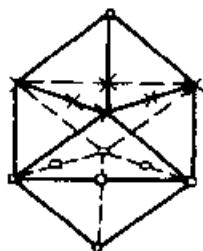
(c)



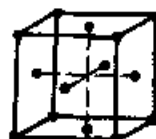
(d)



(a)



(b)



(c)

图 5.3 六方最紧密堆积

(a)球的堆积形式;(b)球中心的分布(与六方底心格子相当);○: A层球中心;×: B层球中心

图 5.4 立方最紧密堆积

(a)、(b)球的堆积形式;(c)与图(b)相适应的球中心的分布与立方面心格子相当(三次轴直立);○: A层球中心;□: B层球中心,×: C层球中心;(d)立方面心格子(四次轴直立)

如果在第二种形式的基础上,使第四层球与第一层球重复,并按照

ABCABCABC…或 ACBACBACB…等三层重复一次的规律连续堆积(图 5.4(a)和(b)),则球在空间的分布与空间格子中立方面心格子一致(图 5.4(c)和(d)),则称之为立方最紧密堆积。

以上这两种堆积形式是基本和最主要的最紧密堆积形式。

(5) 多层

当然,在一些晶体结构中还见到其他的一些堆积形式,如黄玉 $\text{Al}_2[\text{SiO}_4]\text{F}_2$ 中,阴离子是按 ABACABAC…四层重复一次的形式堆积的。从数学的观点来看,依次类推,可以有五层重复、六层重复……等等无穷多种形式的堆积。任何多层堆积可视为六方最紧密堆积层和立方最紧密堆积层的组合。

(6) 最紧密堆积层中的空隙

在等大球的最紧密堆积中,球体之间仍有空隙存在,空隙占整体空间的 25.95%。空隙有两种。一种空隙是由四个球围成的,将四个球的中心联结起来就可以构成一个四面体,所以这种空隙称为四面体空隙(图 5.5(a)和(b))。另一种空隙是由六个球围成的,其中三个球在上层,三个球在下层,上下层球彼此错开 60° ;将六个球的中心联结起来就可以构成一个八面体,所以这种空隙称为八面体空隙(图 5.5(c)和(d)),八面体空隙显然较四面体空隙为大。

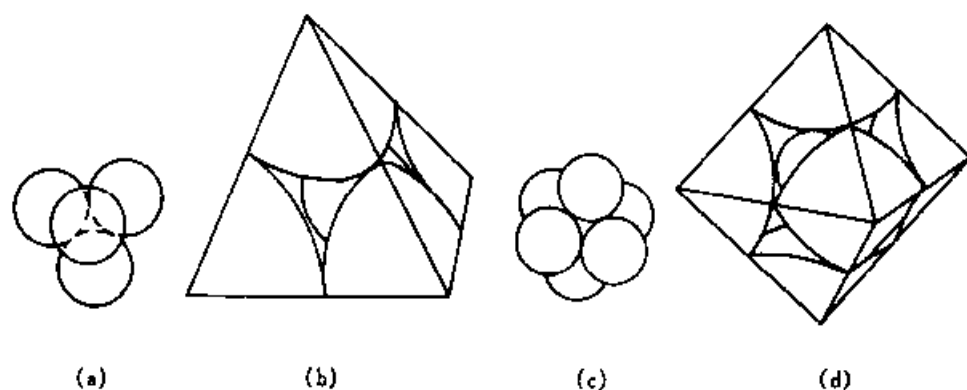


图 5.5 四面体空隙(a)、(b)和八面体空隙(c)、(d)

(7) 四面体和八面体空隙的数目

四面体空隙和八面体空隙的数目与球的数目之间的关系由图 5.6 可以看出来。两个球分别代表六方最紧密堆积(左)和立方最紧密堆积(右)中的任意球体;四面体和八面体分别代表在该球周围分布着的四面体

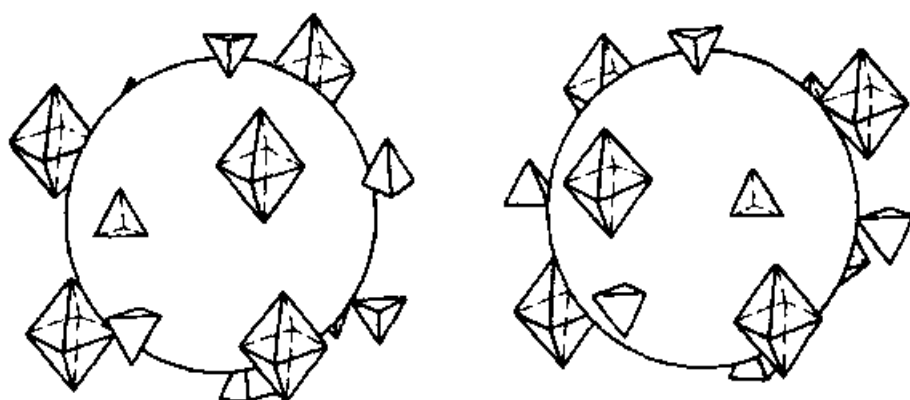


图 5.6 六方(左)和立方(右)最紧密堆积中一个球周围的四面体空隙和八面体空隙的分布

空隙和八面体空隙。在六方和立方最紧密堆积中,在一个球的周围四面体和八面体空隙的分布虽有不同(在六方中上下相对成对排列,而立方中上下错开相间排列),但数目都是相同的,即一个球的周围有六个八面体空隙和八个四面体空隙。由于八面体空隙和四面体空隙分别由六个球和四个球所围成,所以对 n 个球的最紧密堆积来说,八面体应有 $\frac{6n}{6} = n$ 个,四面体空隙应有 $\frac{8n}{4} = 2n$ 个。

研究最紧密堆积及其空隙,对于了解离子化合物和金属的晶体结构有很大的帮助。就单质来说,许多金属元素的晶体结构常体现为金属原子作等大球的最紧密堆积。如铜、银、金、铂、钯……等为立方最紧密堆积;铍、镁、钛、锆……等为六方最紧密堆积。而在离子化合物的晶体结构中,则常常是阴离子作最紧密堆积,阳离子填充其空隙。如在 NaCl 的晶体结构中, Cl^- 离子作立方最紧密堆积, Na^+ 离子充填八面体空隙。在分子化合物中,分子作最紧密堆积,但因分子的形状不为球形,情况就更为复杂。

但在以共价键为主的原子晶格中,由于共价键的方向性和饱和性,其组成的原子不能作最紧密堆积。在一些离子晶格中,也会出现阳离子大小不适合阴离子最紧密堆积的四面体或八面体空隙的情况,使结构发生变形。在金属晶格中,也有不呈最紧密堆积的情况,如 $\alpha\text{-Fe}$ 晶体中 Fe 原子为立方体心式堆积,此时其空隙占整个堆积空间的 31.18%,不是最紧密堆积的形式。

2.4 配位数和配位多面体

在晶体结构中,原子或离子是按照一定方式与周围的原子或异号离子相接触的。每个原子或离子周围邻近的原子或异号离子的数目称为该原子或离子的配位数。若以一个原子或离子为中心,将其周围的原子或异号离子的中心联结起来,即可获得一个多面体,称为配位多面体。

在等大球的最紧密堆积中,每个球与周围 12 个球相联结。事实上,在不少金属晶体(如铜、银、金)中金属原子作等大最紧密堆积,配位数为 12。在离子晶体中,存在着不同的阴阳离子,形成非等大球的堆积。对离子晶体来说,只有当异号离子相互接触才是稳定的,这种情况从平面上来看如图 5.7(a)所示。如果阳离子变小,直到阴离子相互接触,如图 5.7(b),此时结构仍是稳定的,但已达稳定的极限。如果阳离子更小,则它可能在阴离子中间移动,这样的结构是不稳定的,将引起配位数的改变,如图 5.7(c)、(d)、(e)。

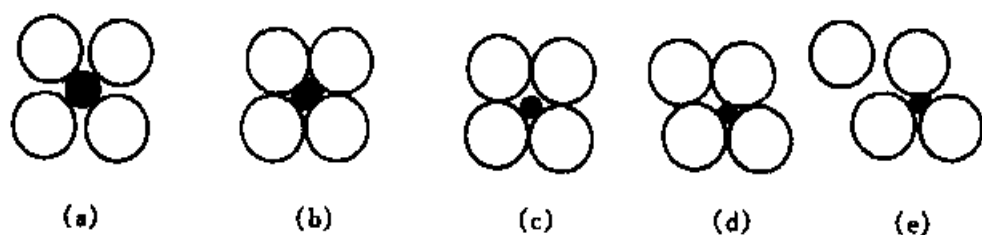




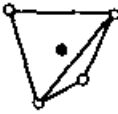

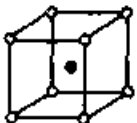

图 5.7 阴阳离子组成稳定结构的平面示意图

(a)稳定的结构;(b)稳定结构的极限;(e)、(d)、(c)结构不稳定,引起配位数的改变

从几何观点来看,离子的配位数取决于离子的相对大小。若以 R_K 和 R_A 分别代表阳离子和阴离子的半径,则由表 5.5 可以说明阴阳离子的比值 $\frac{R_K}{R_A}$ 和阳离子的配位数的关系。

表中所列的各种配位数的极限是根据几何方法计算出来的。以配位数为 6 的情况为例,阳离子周围的阴离子分布于八面体的角顶,通过四个阴离子中心的切面,如图 5.8。从图可以看出, $2(2R_A)^2 - (2R_K + 2R_A)^2$, 由此可得 $\frac{R_K}{R_A} = \sqrt{2} - 1 = 0.414$ 。也就是说,当配位数为 6 时, $R_K : R_A \geq 0.414$, 阳离子再小,则结构不稳定,如比值近于这个临界值,则 4、6 两种配位数都有可能。

表 5.5 配位数与离子半径比值的关系

离子半径比值 R_K/R_A	配位数	配位多面体的形状
0.000 ~ 0.155	2	 哑铃状
0.155 ~ 0.225	3	 三角形
0.225 ~ 0.414	4	 四面体
0.414 ~ 0.732	6	 八面体
0.732 ~ 1.000	8	 立方体
1	12	 立方八面体

许多已知晶体结构证实了配位数与 $\frac{R_K}{R_A}$ 之间的关系,但也有配位数与 $\frac{R_K}{R_A}$ 的比值不一致的情况,其主要原因是由于化学键的影响。配位数取决于阴阳离子半径的比值只是对纯离子晶格才是完全正确的。当化学键带有极性时,还必须考虑极化作用的影响。对于以共价键结合的晶格,配位数则取决于共价键的方向性和饱和性,也就是说取决于键在空间的分布规律。由于上述原因,在实际晶体结构中,配位数和配位多面体的形式远远超出表 5.5 所列,如 5、7、9、10 等配位数也可能出现。即使同一种配位数也可以有不同的配位形式,如在四次配位中不仅可为四面体配位,还可以成平面正方形配位;在六次配位中不仅有八面体配位,也可能出现三方柱配位等等。配位多面体常用于晶体结构的描述中,晶体结构可以被看作是由配位多面体以各种形式联结而成的一个体系。在晶体结构中,各

种阳离子共价键杂化类型、配位数和配位多面体形状列于表 5.6。

外界条件,如温度、压力和组分浓度等也可以影响配位数。

温度增高使离子的配位数减小,而压力增大则使配位数增大。例如在硅酸盐矿物中, Al^{3+} 可以有 4 和 6 两种配位数;在高温生成的长石等矿物中, Al^{3+} 主要呈四次配位,而在低温的粘土矿物中,它则呈六次配位。

压力对配位数的影响也很大,如石榴子石族各矿物中含有配位数为 8 的 Ca^{2+} 、 Mn^{2+} 、 Mg^{2+} 等离子。这些离子的半径由 Ca^{2+} 到 Mg^{2+} 递减,于是造成不同石榴子石形成的压力条件就不一样。

Ca^{2+} 呈八次配位需要的压力不大,因此钙铝榴石形成于接触变质条件下; Mn^{2+} 、 Fe^{2+} 、 Mg^{2+} 一般呈六次配位,而八次配位则需要在高压条件下才能形成,因而锰铝榴石形成于压力较大的低级区域变质条件下,铁铝榴石形成于压力更大的中级区域变质条件下,而镁铝榴石则见于压力极高的深成的榴辉岩中。压力使晶体中的离子,特别是 O^{2-} 离子受到压缩,从而使阳离子的 O^{2-} 配位数增高。

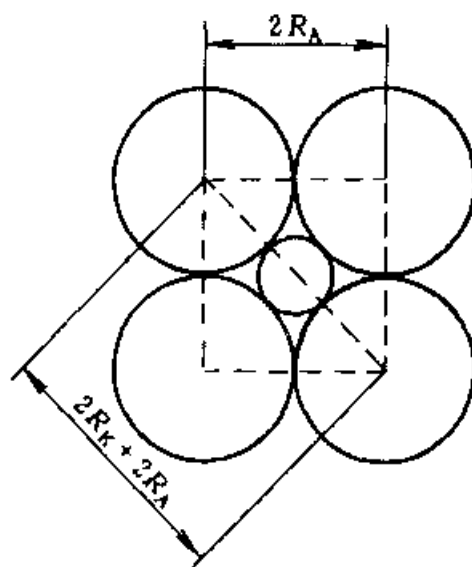


图 5.8 八面体配位(配位数 6)中
通过四个阴离子的切面

表 5.6 共价键晶体结构中阳离子键杂化轨道类型、配位数和配位多面体形状

配位数	多面体形状	共价键杂化	元 素
2	线 状	sp, dp	$\text{H}; \text{Cu}^{\text{I}}, \text{Ag}^{\text{I}}, \text{Hg}^{\text{II}}, \text{Au}^{\text{III}}$
2	角 状	p^2, ds	$\text{H}; \text{As}^{\text{V}}, \text{Sb}^{\text{V}}, \text{Bi}^{\text{V}}, \text{S}^{\text{VI}}, \text{Se}^{\text{VI}}, \text{Te}^{\text{VI}}$
3	三角形	sp^2, dsp	$\text{Cu}^{\text{II}}, \text{B}, \text{Sb}^{3+}; \text{C}^{\text{II}}, \text{Se}^{4+}$
3	三角锥	p^3, d^2p	$\text{Sn}^{2+}, \text{Pb}^{2+}; \text{As}^{3+}, \text{Sb}^{3+}, \text{Bi}^{3+}; \text{Se}^{4+}, \text{Te}^{4+}, \text{I}^{5+}$
4	四方形	$d sp^2, d^2p^2$	$\text{Cu}^{2+}, \text{UO}_2^{2+}, \text{W}^{6+}$

续表

配位数	多面体形状	共价键杂化	元 素
4	矩 形	—	Cu ^{II} , Ni ^{II} , Pd ^{II} , Pt ^{II}
4	四方锥	d ⁴	Sn ²⁺ ; Pb ²⁺ ; Bi ³⁺ ; Te ⁴⁺
4	四面体	sp ³ , d ³ s	Li, Be, Mg, Mn ²⁺ , Fe ²⁺ , Co ²⁺ , Ni ²⁺ , Zn, Cd, Hg ^{II} ; B, Al, Fe ^{III} , Ga ^{III} , In ^{III} ; Si ^{IV} , Ge ^{IV} , Sn ^{IV} ; V ^V , As ^V , Sb ^V , Nb ⁵⁺ , Ta ⁵⁺ ; S ^{II} , Se ^{IV} , Cr ^{VI} , Mo ⁶⁺ , W ⁶⁺
5	五边形	—	UO ²⁺
5	四方锥	d ² sp ² , d ⁴ s	Cu ²⁺ , Zn, Ni; Al, Ti ⁴⁺ , V ⁵⁺
5	三方双锥	d ³ sp	V ⁵⁺
6	六边形	—	UO ₂ ²⁺ , MoO ₂ ²⁺
6	四方双锥	—	Cu ²⁺ , Zn; Te ⁴⁺ ; V ⁵⁺
6	三方柱	d ⁴ sp, d ⁵ p	Fe ^{II} , Co ^{II} ; Ni ^{III} ; Mo ^{VI} , W ^{VI}
6	八面体	d ² sp ³ , sp ³ d ²	Li, Na, Mg, Ca, Mn ²⁺ , Fe ²⁺ , Co ²⁺ , Ni ²⁺ , Cu ²⁺ , Zn, Cd; Al, V ³⁺ , Cr ³⁺ , Mn ³⁺ , Fe ³⁺ , Y, In ³⁺ , Tl ³⁺ , Sb ³⁺ , Bi ³⁺ , Co ^{III} ; Si, Ti, Zr, Mn ⁴⁺ , Sn ⁴⁺ , Ge ⁴⁺ , Pb ⁴⁺ , Pd ^{IV} , Pt ^{IV} , Fe ^{IV} , Ni ^{IV} ; V ⁵⁺ , Sb, Nb, Ta, Mo, W
7	柱-八面体	—	Na; Ca, Pb ²⁺ ; Y, La, Ce; Zr
8	复方偏三角面体及其他	—	Ca, Pb ²⁺ ; Y, Zr, Th, U ⁴⁺
8	立方体及其他	—	Na, K, Ca, Sr, Ba, Pb ²⁺ ; Y, Ce ³⁺ , Ce ⁴⁺ , Th, U ⁴⁺
9	面心三方柱	—	Ca, Sr, Ba, Pb, La, Ce
12	立方八面体及其他	—	Na, K, NH ₄ ⁺ , Ca, Ba; La, Ce; Cu, Ag, Au; Pb, Bi; Os, Ir, Pt

配位数也因组分的浓度而发生变化。例如,岩浆岩中碱金属浓度增大有利于铝的硅酸盐(Al³⁺呈六次配位)向铝硅酸盐(Al³⁺呈四次配位)转变。在碱性岩的矿物中,Zr⁴⁺的配位数降低到6,因而在矿物晶格中存在

六次配位 Ti^{4+} 的置换,如异性石。另外,碱性岩中 Ti^{4+} 的配位数可降低为 4,因而可置换 Si^{4+} ,例如霞石正长岩中的钛榴石 $[Ca_2(Al,Fe,Ti)_2] \cdot [(Si,Ti)O_4]_3$ 。

2.5 化学键

在晶体结构中,质点之间的作用力称为化学键。这种作用力因质点的种类而不同。化学键主要有四种类型,即离子键、共价键、金属键和分子键。

2.5.1 离子键和离子晶格

在离子晶格中占主导地位的化学键为离子键。原子结合成离子晶体时电子重新配置,由一个原子将其一个或几个电子交给另一个原子,从而形成了具有稳定电子壳的阳离子和阴离子。它们之间靠静电引力联系起来,形成离子键。阴阳离子相互结合时,一般保持原有的电子层结构,电子层并不产生显著的变形,离子皆具有球形对称,离子键无方向性和饱和性。离子晶体结构一般呈最紧密堆积,有较高的配位数;为了保持电性中和,阴阳离子保持一定的数量比例。

鲍林总结了离子晶体结构的规律,提出了以下五条法则。

(1) 在阳离子周围,形成一个阴离子配位多面体。阴阳离子间距取决于它们的半径之和,面配位数取决于它们的半径之比。

(2) 阳离子的电价为其周围的阴离子的电价所平衡。

(3) 当配位多面体共棱,特别是共面时,会降低晶体结构的稳定性。对于高电价和低配位数的阳离子,这个效应更为明显。

这是因为配位多面体共棱和共面时与其共角顶时相比,其中心阳离子之间的距离缩短,从而使斥力增加,稳定性降低。以四面体和八面体配位为例,它们的共角顶、共棱和共面的情况如图 5.9 所示,其中心阳离子间距之比列于表 5.7。

表 5.7 四面体和八面体配位多面体共角顶、共棱和共面时中心阳离子间距的对比

四面体			八面体		
共角顶 阳离子间距	共棱 阳离子间距	共面 阳离子间距	共角顶 阳离子间距	共棱 阳离子间距	共面 阳离子间距
1	0.58	0.33	1	0.71	0.58

就已知情况来看,硅氧四面体 $[\text{SiO}_4]$ 只共角顶;钛氧八面体 $[\text{TiO}_6]$ 可以共棱,但不共面。 TiO_2 的三个变体金红石、板钛矿和锐钛矿的晶体结构都是以 $[\text{TiO}_6]$ 八面体为基础的,但 $[\text{TiO}_6]$ 八面体在这三个矿物中共棱的数目分别为2、3和4。在自然界中,金红石的普遍性以及锐钛矿的罕见,是由于金红石、板钛矿至锐钛矿的结构稳定性是递减的。此外,在配位多面体共棱、共面的情况下,常由于中心阳离子的斥力而使配位多面体变形。例如在金红石中, $[\text{TiO}_6]$ 八面体共用棱上O—O间距为0.246 nm,而非共用棱上O—O的间距为0.295 ~ 0.278 nm。对于正常的 $[\text{TiO}_6]$ 八面体,O—O间距为0.277 nm。

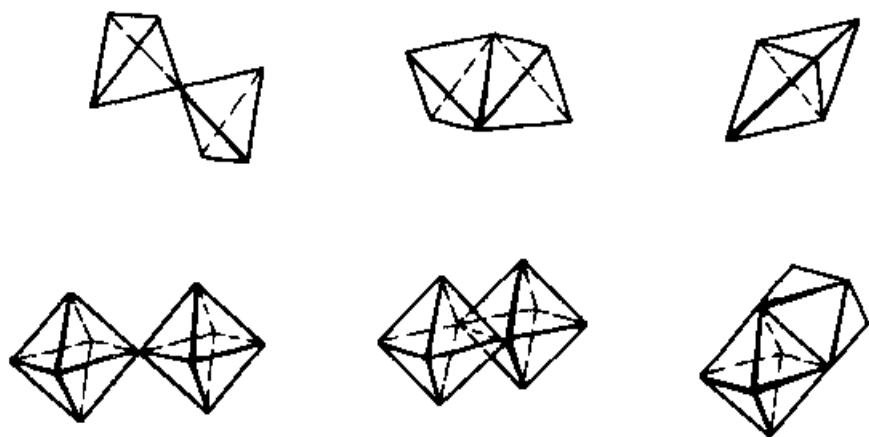


图 5.9 四面体和八面体共角顶、共棱和共面的联结

(4) 在晶体结构中有几种阳离子存在时,电价高、配位数低的阳离子趋向于远离。

例如,在岛状硅酸盐结构中 $[\text{SiO}_4]$ 四面体彼此不相联结,在其他类型的硅酸盐中 $[\text{SiO}_4]$ 四面体也仅以角顶相联;而镁橄榄石 $(\text{Mg}, \text{Fe})_2[\text{SiO}_4]$ 中, $[\text{SiO}_4]$ 四面体与 $[\text{MgO}_6]$ 或 $[\text{FeO}_6]$ 八面体可以共棱。

(5) 在晶体结构中,晶体化学上不同的部分趋向于最小限度。这一法则意味着,在一种晶体结构中,化学上相同的离子应尽可能具有等同的排列位置。

离子晶体的物理性质与离子键的特征密切相关。由于电子皆属于一定离子,质点间电子密度小,对光的吸收较少而使光易于通过,因此,光学性质上表现为折射率及反射率均低、透明或者半透明、具有非金属光泽等。由于不存在自由电子,故一般为不良导体,但熔化后可以导电。由于

离子键的键力比较强,所以晶体的热胀系数较小,但因为离子键的强度与电价的乘积成正比,与半径之和成反比,因此晶体的机械稳定性、硬度与熔点等有很大的变动范围。

2.5.2 共价键和共价晶格

在以共价键结合的晶格中,原子以共用电子对的方式达到电子壳的稳定,两原子的电子层发生重叠,因而使介于原子之间的电子密度增高,形成负电桥,把带正电荷的原子核联系起来,从而构成了牢固的共价键。共价键中共用电子对是由两个原子供给的,但也可以由一个原子单独提供,从而形成所谓配位键。

如在闪锌矿中,锌和硫的配位数都是4。为了四个共价键的形成,硫原子提供六个电子,Zn原子提供两个电子。图5.10中箭头向内表示接受电子对,箭头向外表示给出电子对,没有箭头的线表示一般的共价键。配位键与共价键只是在形成方式上不同,在形成之后与共价键没有区别。

共价键受电子壳构型的控制,因而有一定的数目,并按一定的方向排布,这称为共价键的饱和性和方向性。

自由原子中的价电子有成对的,也有不成对的。两个原子不成对的电子自旋方向相反时

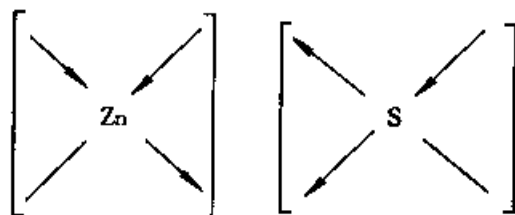
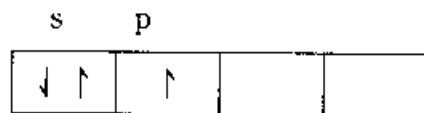


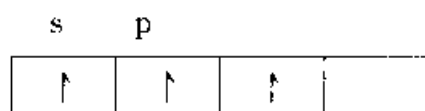
图 5.10 闪锌矿的配位键

才能形成共价键。因为在这种情况下两个电子所产生的磁场彼此闭合,使两个原子核之间的电子层发生迭合,密度增大,电子的位能降低,从而形成共价结合的稳定结构。共价键的数目等于原子的不成对的价电子数。

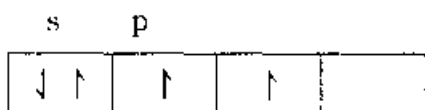
以硼为例,在基态中不成对的电子只有一个($2p^1$),即



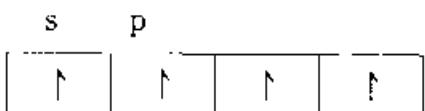
但当它与其他原子作用而处于激发状态时,s亚层轨道中的一个电子跃迁至p亚层的轨道中形成



产生了 sp^2 杂化轨道, 出现三个不成对的电子, 从而可形成三个共价键。它们按平面三角形分布, 彼此以 120° 角相交, 如络离子 $[BO_3]^{3-}$ 。同样, 碳可以由



激发为



产生 sp^3 杂化轨道, 形成四个共价键, 呈四面体分布, 键角为 $109^\circ 28'$, 如金刚石(C)。

各元素的电子壳结构见表 5.5, 共价键杂化轨道类型及其在空间分布见表 5.6。

由于共价键具方向性和饱和性, 因而在晶体结构中, 原子配位数小并不一定作最紧密堆积。一般说来, 共价键是相当牢固的, 所以晶体有较大的硬度和较高的熔点; 共价晶体不导电, 与离子晶体不同的是熔体也不导电, 呈透明至半透明, 具有玻璃-金刚光泽。与键的强度有关的物理性质的差异取决于原子的化合价及其半径的大小。

2.5.3 金属键和金属晶格

金属原子一般倾向于丢失价电子。在具有金属键的晶体中, 这些电子作为自由电子而弥漫于整个晶体之中, 失去了电子的金属阳离子为自由电子所联系, 从而形成金属键。但由于运动着的自由电子在某一瞬间属于某一个原子, 而另一瞬间属于另一个原子, 因此在任何一个瞬间看来, 在晶体中有原子、阳离子和自由电子共存。

金属键不具方向性和饱和性, 因而晶体中的原子常呈现高配位数, 并作最紧密堆积。如自然铜的晶体中, 铜原子作立方最紧密堆积。

由于自由电子的存在, 金属晶体为良导体, 其硬度较小, 有延展性, 不透明, 反射率高, 有金属光泽。

2.5.4 分子键和分子晶格

在晶体结构中,如果结构单位是中性分子,则在它们之间存在的微弱的键力称为分子键。这是由于分子电荷分布不均匀,使分子形成偶极,从而在分子间形成了电性引力。分子键有三种类型:即极性分子定向排列(偶极键)、非极性分子在结构中极化而形成极性分子(极化键)和分子热运动产生的临时偶极(弥散键)。

一般说来,分子键没有方向性和饱和性,所以分子间可以实现最紧密堆积,由于分子不是球形,所以最紧密堆积的形式也就比较复杂了。

具有单纯分子键的实例是固态的惰性气体元素。因为它们的原子具有 8 电子的稳定的外壳,所以它们之间仅以单纯的分子键相维系。矿物晶体中具有分子键的实例如斜方硫,八个硫原子以共价键结合成 S_8 分子,分子间以分子键相联系。分子作最紧密堆积,每一个晶胞中有 16 个分子。

由于分子键是相当弱的,所以分子晶体一般熔点低,可压缩性大,热膨胀率大,导热率小,硬度低,电学及光学性质变化的范围很大,它们取决于分子内原子的种类以及原子间的作用力,但大多数分子晶体是透明而不导电的。

现将各种化学键的特征及其在晶体结构和晶体物理性质上的反映综合列于表 5.8。

表 5.8 化学键及其在晶体结构和物理性质上的反映

	离子键	共价键	金属键	分子键
键的特性	阴阳离子间静电引力,无方向性和无饱和性	原子间共用电子对,具方向性和饱和性	阳离子溶于电子云中,无方向性和无饱和性	分子间偶极引力,无方向性和无饱和性
晶体结构	高配位数,最紧密堆积	低配位数,非最紧密堆积	高配位数,最紧密堆积	非球型分子的最紧密堆积
物理性质	透明,玻璃光泽,不良导体,但熔体导电,一般膨胀系数小,高熔点,高硬度,但随离子电价和半径有一定变化范围	透明,玻璃-金刚光泽,电绝缘体,熔体也不导电,一般熔点高,硬度大,物性差异取决于原子的化合价和半径的大小	不透明,金属光泽,良导体,一般硬度低,有延展性	透明,玻璃-金刚光泽,熔点低,硬度小

上述只是典型的四种键型,在实际矿物晶体中,不仅可以同时存在多种化学键,而且化学键更常常是带有过渡性的。如上述自然硫中 S_8 分子内部为共价键,分子之间为分子键;很多金属硫化物的化学键具有离子键—共价键或离子键—金属键的过渡特征;在 SiO_2 中,化学键是半离子半共价型的。

各种化学键本质的差异在于电子配置的不同,四种典型化学键中电子分布的示意图如图 5.11。

决定质点间化学键的是不同质点间接受电子能力的对比(这一点决定了化学键是趋向离子键或趋向于共价键),以及所有这些质点对电子维系力的大小(这一点决定了化学键的金属键性)。

元素电负性标志着原子接受电子的能力,它是化学键性的主要因素,此外,化学键性的过渡还可以用离子极化来解释。

2.6 元素的电负性

化学键是相互作用着的原子中的电子发生重新配置而产生的作用力。键性决定于电子重新配置的特点,取决于电子作各种不同的重新配置时所放出或吸收的能量的大小。如果以 I 和 E 分别代表电离势和电子亲和能,则在原子 A 和 B 相互作用时,电子由 A 移向 B 的条件为:

$$E_B - I_A > E_A - I_B$$

或

$$I_B + E_B > I_A + E_A$$

$I + E$ 称为元素的“电负性”。它标志着某一种元素的原子与其他原子作用时从后者接受电子的能力。各种元素的电负性见表 5.9。

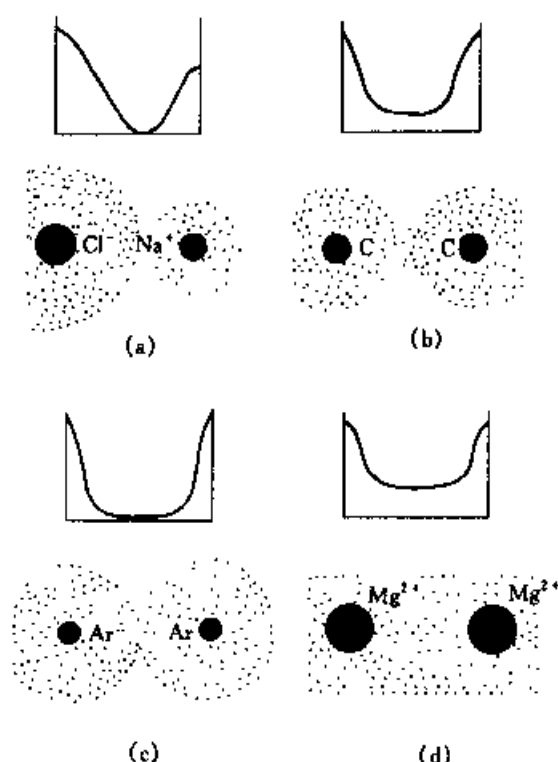


图 5.11 各类化学键中电子的分布
(a)离子键;(b)共价键;(c)分子键;(d)金属键

元素的电负性愈高,则该元素的原子接受电子的能力愈强。两个相互作用的原子的电负性之差决定着电子移动情况,因而也就决定着化学键的性质。当两种元素的电负性相差较大时,则电负性低的原子的价电子向电负性高的原子迁移,并将全部集中在这个原子上,从而形成离子键;当两种元素的电负性相同时,则两原子间的电子对对称地分布于两原子之间,为二者所共有,从而形成共价键;当两种元素的电负性之差介于上两者之间时,则电子偏向于电负性较大的一方,从而可形成过渡性的化学键。

电负性的差值($\Delta\chi$)与键型的关系如图 5.12 所示。当电负性差值悬殊,接近于 4 时形成离子键;而电负性差值很小,接近于 0 时,形成共价键;电负性差值在 4~0 之间时,根据差值的大小,可确定其过渡情况即离子键和共价键所占的百分比。

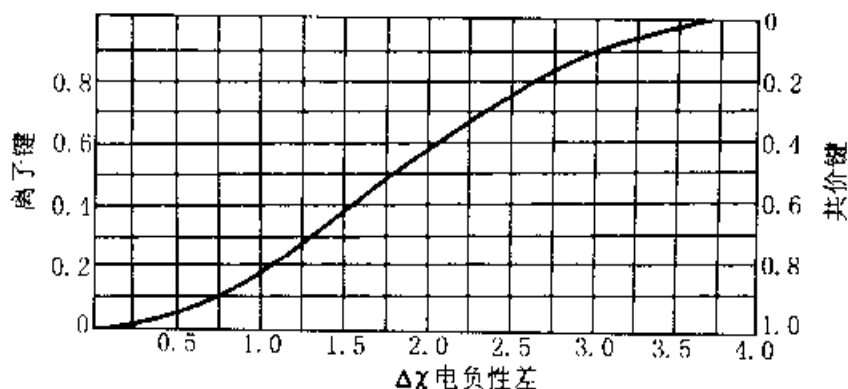


图 5.12 电负性的差值与化学键型的关系

电负性取决于原子的核电荷、电价和电子壳的结构。因此,电负性的大小按元素周期表规律变化,即同一周期内电负性从左到右增大,同一族自下而上增大。因而周期表中右上方的元素电负性高,而左下方的元素电负性低(表 5.9)。

由此可得出:

(1) 最初几族和最后几族元素相结合时将生成以离子键为主的化合物。

(2) 中间几族元素彼此相结合或最后几族元素彼此结合时生成共价键为主的化合物,而最初几族元素彼此相结合或长周期中部元素彼此相结合时则形成金属键。

表 5.9 元素的电负性

	IA	IIA	IIIB	IVB	VB	VIB	VII B	VIII	IB	II B	IIIA	IVA	VA	VIA	VIIA	0		
1	H 2.1															He		
2	Li 1.0	Be 1.5										B 2.0	C 2.5	N 3.0	O 3.5	F 4.0	Ne	
3	Na 0.9	Mg 1.2										Al 1.5	Si 1.8	P 2.1	S 2.5	Cl 3.0	Ar	
4	K 0.8	Ca 1.0	Sc 1.3	Ti 1.6	V 3 ⁺ 1.4 5 ⁺ 1.9	Cr 3 ⁺ 1.4 4 ⁺ 2.2	Mn 2 ⁺ 1.4 4 ⁺ 1.5	Fe 2 ⁺ 1.7 3 ⁺ 1.8	Co 1.7	Ni 1 ⁺ 1.8 2 ⁺ 2.0	Cu 1 ⁺ 1.8 2 ⁺ 2.0	Zn 1.5	Ga 1.5	Ge 1.8	As 2.0	Se 2.4	Br 2.8	Kr
5	Rb 0.8	Sr 1.0	Y 1.2	Zr 1.5	Nb 1.7	Mo 4 ⁺ 1.6 6 ⁺ 2.1	Tc 5 ⁺ 1.9 7 ⁺ 2.3	Ru 3 ⁺ 2.8	Rh 2.1	Pd 1.8	Ag 1.8	Cd 1.5	In 1.5	Sn 2 ⁺ 1.7 4 ⁺ 1.8	Sb 3 ⁺ 1.8 5 ⁺ 2.1	Te 2.1	I 2.5	Xe
6	Cs 0.7	Ba 0.9	Th 1.1 -1.2	Hf 1.4	Ta 1.7	W 4 ⁺ 1.6 6 ⁺ 2.1	Re 5 ⁺ 1.8 7 ⁺ 2.2	Os 2.0	Ir 2.1	Pt 2.1	Au 2.3	Hg 1.8	Tl 1 3 ⁺ 1.9	Pb 1.5 2 ⁺ 1.6 4 ⁺ 1.8	Bi 1.8	Po 2.0	At 2.2	Rn
7	Fr 0.7	Ra 0.9	Ac 1.1	Rf 1.4	Db 1.7	Sg 4 ⁺ 1.4 6 ⁺ 1.9												
镧系		La 1.1	Ce 1.1	Pr 1.1	Nd 1.2	Pm 1.2	Sm 1.1	Eu 1.2	Gd 1.2	Tb 1.2	Dy 1.2	Ho 1.2	Er 1.2	Tm 1.1	Yb 1.1	Lu 1.1		

(3) 以氧为起点,向周期表的左方和下方看,与其邻近的元素电负性与氧相近,从而与氧形成共价结合,如 $[\text{CO}_3]^{2-}$ 、 $[\text{NO}_3]^-$ 、 $[\text{PO}_4]^{3-}$ 、 $[\text{SO}_4]^{2-}$ 等等络阴离子。而与氧相隔较远的元素,由于电负性远低于氧,因而与氧形成离子键结合。

2.7 离子极化

电子层不是刚性的。当原子或离子位于电场中时,其电子层就可发生变形,并使正负电荷的重心发生相对位移,从而产生偶极。此时,原子或离子的外形将不再呈球形,大小也将有改变,这种现象即称为极化。

在晶体结构中,一方面离子受到由周围离子所产生的外电场作用而“被极化”;另一方面离子本身的电场作用于周围的离子而使后者极化,本身具有“极化力”。

由于不同离子的电子层构型、半径的大小和电荷的多少不同,因而具有不同的极化性质。一般来说,阳离子半径小,电荷集中,外层电子与核的联系较牢固,因此不易“被极化”,而主要表现是具有使其他离子极化的“极化力”,电荷愈多,半径愈小,极化力愈强。而大半径的阴离子则主要表现为被极化。具有 18 电子外层的铜型离子,一方面半径小有强极化力,另一方面外层电子多也容易被极化。

离子极化引起离子的变形和电子层的穿插,从而使离子键向共价键过渡。同时,极化的结果又使离子配位情况发生变化,并促使配位数降低,甚至可导致晶体结构的复杂化,形成链型、层型或分子结构。

2.8 晶体结构模型

根据晶体结构中最强的化学键在空间的分布和原子或配位多面体联结形式可将晶体结构作如下的分类。

2.8.1 配位基型

晶格中只有一种化学键存在,它可以是离子键、共价键或金属键。键在三度空间作均匀分布。配位多面体以共用面、棱或角顶联结,同一角顶所联结的多面体不少于二个。

2.8.2 架状基型

最强的键也在三度空间作均匀分布。但配位多面体主要是共角顶,同一角顶联结的配位多面体不超过两个,这是使结构开阔的一个原因。在结构的空隙中有时有水分子或附加离子的充填。组成架状基型的配位

多面体经常是四面体(如 SiO_4 、 PO_4 、 BO_4 、 AlO_4 、 BeO_4 和 MgO_4)，或八面体(如 MoO_6 、 WO_6 、 AlF_6)。

2.8.3 岛状基型

结构中存在着原子团(岛)，在团内原子联结的键的强度远大于团外的联结，这些原子团是可以单一的，它们可呈线状(如 S_2 、 AsS 、 SbS)、三角形(BO_3 、 CO_3 、 NO_3)、锥状(SeO_3 、 TeO_3 、 IO_3)、四面体(SiO_4 、 PO_4 、 CrO_4 、 BF_4)或八面体(Ti_6 、 ZrO_6 、 SiF_6 、 AlF_6)等等。原子团也可以由两个配位多面体如 $[\text{Si}_2\text{O}_7]$ 双四面体、 $[\text{B}_2\text{O}_5]$ 三角等，或更多的配位多面体如 S_8 环、 $[\text{SiO}_4]$ 四面体组成的三方环 $[\text{Si}_3\text{O}_9]$ 、四方环 $[\text{Si}_4\text{O}_{12}]$ 、六方环 $[\text{Si}_6\text{O}_{18}]$ 等所组成。

2.8.4 链状基型

最强的键趋向于单向分布。原子或配位多面体联结成链，链间以分子键或低价原子相联结。链又可分为单链如 $[\text{Se}]_n^0$ 、 $[\text{BO}_2]_n^{n-}$ 、 $[\text{SiO}_3]_n^{2n-}$ 或双链如 $[\text{Sb}_4\text{O}_6]_n^0$ 、 $[\text{Si}_4\text{O}_{11}]_n^{6n-}$ 等。

2.8.5 层状基型

最强键两向分布，原子或多面体联结成单向网层，层间由分子键或其他弱键相联结。

在上述各种结构基型之间，有时出现过渡型式，如我国测定的葡萄石的结构为架状层等。

3. 晶体结构变异

3.1 类质同像

3.1.1 类质同像的概念

晶体的化学成分在一定的范围内是可以变化的，主要原因有，一种是晶体结构中质点的取代，即类质同像；另一种是外来物的机械混入的包体。

类质同像是指在晶体结构中部分质点为其他质点所代换，晶格常数变化不大，晶体结构保持不变的现象。

如果相互代换的质点可以成任意的比例，称为完全的类质同像。它们可以形成一个成分连续变化的类质同像，如 FeCO_3 (菱铁矿) - (Fe、

$\text{Mg})\text{CO}_3 - \text{MgCO}_3$ (菱镁矿), FeCO_3 和 MgCO_3 称为这一系列的端员。

如果相互的代换只局限于一个有限的范围内, 则称为不完全类质同像, 如闪锌矿 ZnS 中, Fe^{2+} 代换 Zn^{2+} 局限于一定的范围。在类质同像代换中, 常把次要的成分称为类质同像混入物。

当相互代换的质点电价相同时称为等价的类质同像; 如果相互代换的质点电价不同, 则称为异价的类质同像, 必须有电价补偿, 以维持电价的平衡, 如 Al^{3+} 代 Si^{4+} 的同时伴随着 Ca^{2+} 代 Na^+ 等。

3.1.2 类质同像的形成条件

类质同像的形成, 必须具备下列条件。

(1) 质点大小相近

相互代替的原子(离子)有近似的半径。如以 r_1 和 r_2 表示相互代替的原子(离子)半径。根据经验数据:

$$\frac{r_1 - r_2}{r_2} < 15\% \quad \text{完全类质同像}$$

$$\frac{r_1 - r_2}{r_2} \text{ 为 } 15\% \sim 25\% \quad \text{一般为有限的代换, 在高温的条件下完全类质同像}$$

$$\frac{r_1 - r_2}{r_2} \text{ 为 } 25\% \sim 40\% \quad \text{在高温条件下形成有限的代换, 低温条件下不能形成类质同像}$$

还应指出, 配位数对类质同像代换的影响, 如 Al^{3+} 与 O^{2-} 半径之比近于四面体和八面体配位的临界值, 而 Si^{4+} 与 O^{2-} 半径之比则大大低于此值, 因此, 硅酸盐 Al^{3+} 可以置换四面体中的 Si^{4+} , 而 Si^{4+} 则不能置换八面体配位中的 Al^{3+} 。

在元素周期表中, 从左上方到右下方的对角线方向上, 元素的阳离子半径相近, 一般右下方的高价元素易置换左上方的低价元素, 从而形成异价类质同像的对角线法则(表 5.10, 单位是 \AA)。

(2) 电价总和平衡

在离子化合物中, 类质同像代换前后, 离子电价总和应保持平衡。电价不平衡将引起晶体结构的破坏。对于异价类质同像, 电价的补偿可通过下列方式: ① 电价较高的阳离子被数量较多的低价阳离子代换, 或相反。前者如在云母中 3Mg^{2+} 代换 2Al^{3+} ; 后者如磁黄铁矿中 2Fe^{3+} 代换 3Fe^{2+} , 此时在晶体结构中某些 Fe^{2+} 的位置将被空着(缺席结构)。② 高价阳离子代换低价阳离子的同时, 另有低价阳离子代换高价阳离子, 即离

3.1.3 等价类质同像

(1) 一价元素

① Li^+ 与 Na^+ 代换不完全,如在锂辉石中 Na^+ 代 Li^+ 可达 8%。② Na^+ 与 K^+ 的代换常见,如钾长石与钠长石在熔融点为连续系列,温度下降发生离溶。③ Rb^+ 在钾微斜长石和云母中可以代换 K^+ 。④ Cs^+ 在云母和光卤石中可以代换 K^+ ,钾长石中 Cs_2O 可达 0.3;铯榴石中 K_2O 可达 0.8。

(2) 二价元素

① Mg^{2+} 、 Fe^{2+} 、 Mn^{2+} 之间的类质同像甚为广泛。 Mg^{2+} 与 Fe^{2+} 在辉石、角闪石和石榴子石中,可以形成 Fe-Mg 连续类质同像系列。 Fe^{2+} 与 Mn^{2+} 在锰橄榄石、石榴子石中为连续系列。 Mn^{2+} 、 Mg^{2+} 之间的代换是不完全的。② Mg^{2+} 与 Ca^{2+} 的代换不完全,在方解石中 Mg^{2+} 代 Ca^{2+} 达 22%。但是,更为常见的是 Mg^{2+} 和 Ca^{2+} 不形成类质同像而形成复化合物,如白云石、透辉石、透闪石等。③ Fe^{2+} 与 Ca^{2+} 的代换不完全,在方解石中 Fe^{2+} 代换 Ca^{2+} 可达 18%,在石榴石中 Fe-Ca 为不完全系列。④ Mn^{2+} 与 Ca^{2+} 的代换常不完全。如在碳酸盐、硅灰石-蔷薇辉石、石榴子石中皆为不完全的类质同像。⑤ Sr^{2+} 与 Ba^{2+} 的代换见于重晶石、天青石,在碳锶石-毒重石中有巨大间断的不完全系列。⑥ Zn^{2+} 与 Mg^{2+} 、 Fe^{2+} 的有限代换见于碳酸盐、硫酸盐。

(3) 三价元素

① 在高温条件下, Cr^{3+} 、 Fe^{3+} 、 V^{3+} 成类质同像。② Fe^{3+} 和 Al^{3+} 在石榴子石中为连续系列,在绿帘石中 Fe^{3+} 可达 40%,在正长石中 Fe^{3+} 代换 Al^{3+} 可达 10%。③ 稀土元素的类质同像是非常特征的。常分为两组:钇组稀土—— Y^{3+} 、 Tb^{3+} 、 Dy^{3+} 、 Ho^{3+} 、 Er^{3+} 、 Tm^{3+} 、 Yb^{3+} 、 Lu^{3+} (配位数为 6 时在 0.094~0.102 nm 之间);铈组稀土—— La^{3+} 、 Ce^{3+} 、 Pr^{3+} 、 Nb^{3+} 、 Pm^{3+} 、 Eu^{3+} (配位数为 6 时半径在 0.103~0.113 nm 之间)。稀土元素的离子电价相同,外层电子结构相同,半径相近,因而在矿物中可互相代换,密切共生。④ 在钪钇石中, Y^{3+} 代 Sc^{3+} 可达 17%。

(4) 四价元素

① Zr^{4+} 与 Hf^{4+} 经常呈类质同像,如锆石和其他含锆硅酸盐。② Zr^{4+} 与 Th^{4+} 亦可成类质同像,但 Zr^{4+} 与 Th^{4+} 的代换极为有限。③ Ge^{4+} 在硅酸盐中可以代换 Si^{4+} 。

(5) 五价元素

Nb^{5+} 和 Ta^{5+} 在各种铌钽复杂氧化物中的相互代换是非常特征的, 可以形成连续系列。

(6) 六价元素

Mo^{6+} 代换 W^{6+} 出现在白钨矿 (Mo^{6+} 代 W^{6+} 达 40%)、黑钨矿中, 钼铅矿中 W^{6+} 代 Mo^{6+} 可达 50%。

3.1.4 异价类质同像举例

① K^+ 与 Ba^{2+} , 以 $\text{KSi} \rightarrow \text{BaAl}$ 的代换方式在长石中形成代换系列; $2\text{K} \rightarrow \text{Ba}$ 的不完全代换见于沸石中。② Na^+ 与 Ca^{2+} , 在斜长石中以 $\text{NaSi} \rightarrow \text{CaAl}$ 的代换方式形成系列; 在阳起石、蓝闪石中的 $\text{NaAl} \rightarrow \text{CaMg}$, 在角闪石中 $\text{NaFe}^{3+} \rightarrow \text{CaMg}$ 的代换是有限的; 在沸石中有 $2\text{Na} \rightarrow \text{Ca}$ 的代换; 在铈铌钙钛矿中, $\text{NaNb} \rightarrow \text{CaTi}$ 可形成有限代换。③ Li^+ 和 Fe^{2+} , 以 $\text{LiAl} \rightarrow 2\text{Fe}$ 的代换方式在云母中形成连续系列。④ 稀土元素的三价离子常置换 Ca^{2+} 。 $2\text{Ca} \rightarrow \text{NaTR}$ 不完全系列见于钙钛矿; $\text{CaAl} \rightarrow \text{CeFe}$ 代换系列见于褐帘石; $\text{CaNb} \rightarrow \text{TRTi}$ 不完全系列见于烧绿石 (TR 代 Ca 达 70%); $3\text{Ca}^{2+} \rightarrow 2\text{Y}$ 的有限代换见于萤石 (Y 代 Ca 达 17%)。⑤ Y^{3+} 和 U^{4+} 的有限代换见于黑稀金矿—钛铀矿 ($\text{YNb} \rightarrow \text{UTi}$); Y^{3+} 和 Zr^{4+} 的代换以 $\text{YP} \rightarrow \text{ZrSi}$ 见于磷钇矿 (Zr 代 Y 达 3%); 在锆石中 Y 代 Zr 可达 15%。⑥ Mg^{2+} (Fe^{2+}) 与 Al^{3+} 的代换, 还有 $\text{MgSi} \rightarrow 2\text{Al}$ 在普通辉石、普通角闪石中为不完全系列, $3\text{Mg} \rightarrow 2\text{Al}$ 在云母中系列有间断。⑦ Al^{3+} 与 Si^{4+} 的代换, 还有 $\text{Si} \rightarrow \text{NaAl}$ (普通角闪石、霞石中为不完全代换) 等。⑧ Nb^{5+} 、 Ta^{5+} 和 Ti^{4+} 的代换是经常的, 如 $3\text{Ti} \rightarrow 2\text{Nb} + \text{Fe}$ 在金红石中 ($\text{Nb} + \text{Fe}$ 代 Ti 达 30%), 在钙钛矿、榍石、钛铁矿中 Nb、Ta 也极为常见。此外, Nb^{5+} 、 Ta^{5+} 还可以代换锆石中的 Zr^{4+} 和锡石中的 Sn^{4+} 。

以上为离子晶体类质同像, 下面再对以共价键、金属键为主的矿物晶体中的类质同像举例。

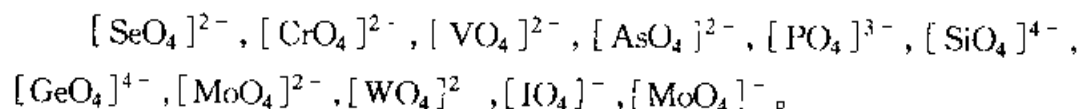
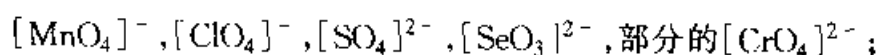
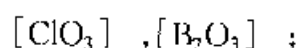
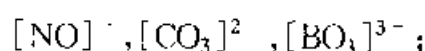
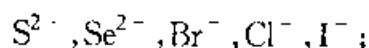
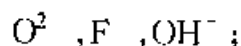
铂族元素铑、钌、钯、铱、铼、铂半径近似, 它们的类质同像颇为广泛。铁、铜、镍、锌、镉等亦常可以类质同像混入物代换铂族元素。金与银有相似的原子半径、化学性质和晶体结构, 常形成完全类质同像。在硫化物和硒化物、碲化物中的类质同像比较复杂。铜和银 (黝铜矿中银代铜达 34%, 砷硫银矿中铜代银达 36%)、锌和镉 (硫镉矿中锌代镉达 58%, 闪锌矿中镉代锌达 3.5%) 之间形成广泛的类质同像。另外, 铜和金、锌、汞之原子半径相近, 亦可形成有限的类质同像。在碲化物中, 金和银之间表现广泛的类质同像, 如碲金银矿。闪锌矿中类质同像混入物的元素多至十

几种(铁、镉、锰、汞、镓、锗、铜以及较少的铊、硒、碲等)。某些混入物的出现与温度有关,如锗见于低温浅色闪锌矿,而铜则见于较高温度下生成的深色闪锌矿。高温时, ZnS 和 FeS 可形成类质同像,这是因为温度升高时 Fe^{2+} 和 Mn^{2+} 的配位数将降至 4,因而可以代换锌。当温度降低时, Fe^{2+} 的配位数将增大为 6,则固溶体发生分解。

Fe^{2+} 和 Ni^{2+} 的代换如黄铁矿(镍含量达 20%)、方硫镍矿(铁含量达 16%)。 Co^{3+} 和 Ni^{3+} 的完全类质同像系列见于方钴矿中。 As^{3+} 和 Sb^{3+} 在黝铜矿中形成完全连续系列,在硫锑铜银矿中砷代锑达 55%。 Sb^{3+} 和 Bi^{3+} 的类质同像,在辉锑矿中 Sb 代 Bi 达 17%,在辉铋锑矿中达 50%,在锑硫镍矿中铋代锑达 12%。 Ge^{4+} 和 Sn^{4+} 在硫银锗矿中形成连续代换系列。铌是一种典型的分散元素,但 Re^{4+} 和 Mo^{4+} 的半径相近,化学性质相似,因而铌常代换钼,实际上,铌主要集中于辉钼矿中,其集中程度可达 $0.05 \sim 1.00 \text{ g/1000 kg}$ 。

阴离子和络阴离子的类质同像代换也有等价和异价、完全和不完全之分,有时阴离子的代换与阳离子的代换平行地进行,如独居石的化学式可写成 $(\text{Ce}, \text{La}, \text{Th}, \text{Ca}, \text{Y} \cdots)[(\text{PO}_4), (\text{SiO}_4), (\text{SO}_4)]$ 。

一些阴离子团的形状、大小相似,其中的一些能形成类质同像代替:



3.1.5 类质同像的分解

一定的物理化学条件下类质同像的形成相对稳定,当条件改变就变得不稳定,甚至于发生分解。类质同像混合物分解的主要因素有温度、压力和氧化还原电位等。

温度升高和压力减小有利于形成类质同像;反之,温度下降和压力增大促使固溶体分解。黄铜矿 CuFeS_2 - 方黄铜矿 CuFe_2S_3 , 镍黄铁矿 $(\text{Fe}, \text{Ni})_9\text{S}_8$ - 磁黄铁矿 Fe_{1-x}S , 黝锡铁矿 $\text{Cu}_2\text{FeSnS}_4$ - 黄铜矿 CuFeS_2 , 磁铁矿 FeFe_2O_4 - 钛铁矿 FeTiO_3 , 钾长石 KAlSi_3O_8 - 钠长石 $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ 等都是

温度下降后固溶体分解的实例。固溶体分解时被分离出的物相受晶体结构的控制,因此常在主晶体中成定向排列。

若固溶体中类质同像混入物是变价元素,当氧化电位增高时,该元素将从低价状态变为高价状态。同时,阳离子半径减小,因而原矿物晶格发生破坏,类质同像混入物就从主晶体中析出。例如,铁、锰在内生成矿作用中主要呈二价,彼此可成类质同像代换,但在外生条件下,则被氧化为高价(Fe^{3+} 、 Mn^{4+}),因而从晶格中析离。它们可形成独立矿物,在有利条件下还可以形成矿床。同样,铬、钒在内生造矿作用中主要呈三价离子,与 Fe^{3+} 、 Ti^{3+} 相互代换,但在外生条件下转变为高价离子(Cr^{6+} 、 V^{5+}),因而与铁、锰、钛分离,然后再与氧结合成络离子($[\text{CrO}_4]^{2-}$ 、 $[\text{VO}_4]^{5-}$)并形成铬酸盐与钒酸盐矿物。类似的实例还有镍与钴、铁与镁、铀等等。许多矿物氧化时,不但元素的电价发生改变,而且使元素之间从共价结合转变为离子结合,从而导致类质同像混入物从主晶体中分离出来;黝铜矿、闪锌矿氧化时许多类质同像混入物的分离就可以这样来解释。

类质同像混入物的分解常常能造成某些元素的工业集中。例如,超基性岩矿物中的类质同像混入物氧化和分离的结果有时可形成铁、锰和镍的次生矿床。了解类质同像分解也有助于分析矿床氧化带和原生矿床的关系,从而进一步寻找原生矿床。

类质同像是矿物中一个极为普遍的现象,它是引起矿物化学成分变化的一个主要原因。地壳中,有许多元素本身很少或根本不形成独立矿物,而主要是以类质同像混入物的形式赋存于一定的矿物的晶格中。例如,铍经常存在于辉钼矿中,镉、铟、镓经常存在于闪锌矿中。类质同像的研究有助于阐明矿床中元素赋存状态,寻找稀有分散元素,进行矿床的综合评价。同时,由于类质同像的形成与矿物生成条件有关,因而类质同像的研究还有助于了解成矿环境。

类质同像代换所引起的矿物的化学成分规律变化,必然相应地会导致矿物相应的物理性质如颜色、光泽、条痕、折射率、密度、硬度、熔点等等的规律变化。根据矿物物性的测定还可以系统地研究这些规律变化的相互关系,从而确定矿物组分的变化。

3.2 型变(晶变)现象

类质同像的代换只引起晶格常数不大的变化,而晶格结构并不破坏。但类质同像只能在一定条件下产生,超越这些条件的范围将引起晶体结

构的改变(型变)而获得新物质。

在化学式属于同一类型的化合物中,随着化学成分的规律变化,引起晶体结构型式的明显而有规律的变化现象称为型变现象。晶体结构单位的半径和极化性质的巨大差别是引起型变的主要原因。

以二价金属的无水碳酸盐矿物为例。离子半径小于1的二价阳离子 Mg^{2+} 、 Co^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Fe^{2+} 和 Mn^{2+} 分别形成方解石族的菱镁矿、菱钴矿、菱锌矿、菱铁矿和菱锰矿,它们都具有属于三方晶系的方解石(CaCO_3)型结构(配位数为6)。随着阳离子半径的改变,它们所形成的晶体的菱面体 $\{10\bar{1}1\}$ 的面角稍有变化。但离子半径大于1的二价阳离子 Sr^{2+} 、 Ba^{2+} 、 Pb^{2+} 则分别形成属于斜方晶系的文石(CaCO_3)型结构(配位数为9),随着离子半径的改变,它们所形成的斜方柱面也稍有变化。而离子半径近于1的二价阳离子 Ca^{2+} 则在不同的条件下,分别可以形成三方晶系的方解石和斜方晶系的文石。

类质同像和型变现象体现了事物由量变到质变的规律。型变现象的研究有助于阐明许多晶体结构之间的关系,并把它们系统化起来。

3.3 同质多像

同种化学成分的物质,在不同的物理化学条件(温度、压力、介质)下,可以形成不同结构的晶体,这种现象称为同质多像。这些结构不同的晶体称为该种成分的同质多像变体。

例如,金刚石、石墨和富勒烯 C_{60} 就是碳的三种同质多像变体。每一种变体都有自己一定的热力学稳定范围,都具备自己特有的形态和物理性质,因而都是一个独立的矿物种。

同一物质的同质多像变体在晶体学中通常根据形成温度由低到高依次用希腊字母 α -、 β -、 γ - 等冠于其名称或成分之前加以区别。

同质多像各种变体之间在一定的外界条件下可以发生相互的转变。因为转变的温度是较为固定的,所以自然界矿物中某变体的存在或某种转化过程,常可以帮助我们推测该矿物所存在的地质体的形成温度。因此,它们被称为“地质温度计”。表5.11列出了矿物中一些同质多相变体的转变温度,对于同一物质来说,一般是高温变体具有较高的对称。

压力的变化对同质多像的转变有很大的影响。例如,从表5.12可以看出,在深度不同的地下由于压力不同, α -石英 \rightleftharpoons β -石英的转变温度发生很大变化。此外,介质的化学成分有时也可以对变体的转变温度产

生一定的影响。

表 5.11 某些矿物同质多像变体的转变温度

同质多相变体	成 分	晶 系	转变点温度
α -石英, β -石英	SiO_2	三方, 六方	573 ℃
β -鳞石英, β -白硅石	SiO_2	六方, 等轴	1470 ℃
硅灰石, 假硅灰石	$\text{Ca}_3[\text{Si}_3\text{O}_9]$	三斜, 假六方	1190 ℃
闪锌矿, 纤锌矿	ZnS	等轴, 六方	1020 ℃
辉铜矿, 等轴辉铜矿	Cu_2S	斜方, 等轴	91~105 ℃
螺状硫银矿, 辉银矿	Ag_2S	斜方, 等轴	170 ℃

表 5.12 不同压力下(地下不同深度) α -石英 \rightleftharpoons β -石英的转变温度

压力/ 1.013×10^5 Pa	1	250	1250	2500	3000	5000	7500	9000
相当于地下深度/km	0	1	5	10	12	20	30	36
α -石英 \rightleftharpoons β -石英 的转变温度/℃	573.0	580.3	601.6	626.2	644.0	681.3	734.5	832.0

一些同质多像变体可以在几乎相同的温度与压力下形成,而且都稳定。如 FeS_2 成为白铁矿(斜方)和黄铁矿(等轴); TiO_2 成为金红石(四方)、锐钛矿(四方)和板钛矿(斜方); CaCO_3 成为方解石(三方)和文石(斜方),等等。它们的成因比较复杂,一般是与介质成分、杂质以及酸碱度有关。如 FeS_2 在同一温度和压力下,在碱性介质中沉淀生成黄铁矿,而在酸性介质中生成白铁矿;在地壳表面的情况下,在基性岩的风化壳上 CaCO_3 易形成文石,而在其他场合则生成方解石,而在锶存在的情况下,可促使文石结构稳定。

同质多像的转变又可分为单向的(不可逆的)和双向的(可逆的)两种类型。

单向的转变如 CaCO_3 的斜方变体文石在 400 ℃ 左右可以转变为三方变体方解石,但温度降低则不再形成文石。

双向的转变如 α -石英 \rightleftharpoons β -石英转变在 573 ℃ 时瞬时完成,而且可逆。因此, α -石英与 β -石英不能在同一热力学条件下存在,自然界中所生成的 β -石英晶体已全部变成了 α -石英。

同质多像转变的难易一般与变体间结构差异程度有关。差异愈大,转变愈难,且往往是不可逆的。

同质多像变体间晶体结构的差异,有如下几种类型。

(1) 配位数不同,晶体结构的类型也不一样。如碳的两种变体金刚石(等轴晶系,配位数为4,配位型结构)和石墨(六方晶系,配位数为3,层型结构)。

(2) 配位数不同,但结构类型相同。如 CaCO_3 的两种变体方解石(三方晶系,配位数为6)和文石(斜方晶系,配位数为9)配位数不同,都属岛型结构。

(3) 配位数相同,但结构类型不同。如 Sb_2O_3 的两个变体锑华和方锑矿,配位数相同,但前者为三方晶系链型结构,后者为等轴晶系、岛型结构;在 TiO_2 的变体金红石和锐钛矿中,Ti的配位数都是6,但前者为四方晶系的链型结构,后者为四方晶系的架型结构。

(4) 配位数和结构类型都相同,仅晶体结构上有某些差异。如 ZnS 的变体闪锌矿(等轴)与纤锌矿(六方),配位数相同皆为4,并且结构都属配位型,只是阴离子堆积形式不同,前者为立方最紧密堆积,后者为六方最紧密堆积。又如, SiO_2 的几种变体的晶体结构差异主要在于 $[\text{SiO}_4]$ 四面体之间Si—O—Si联结的角度不同(图5.13)。

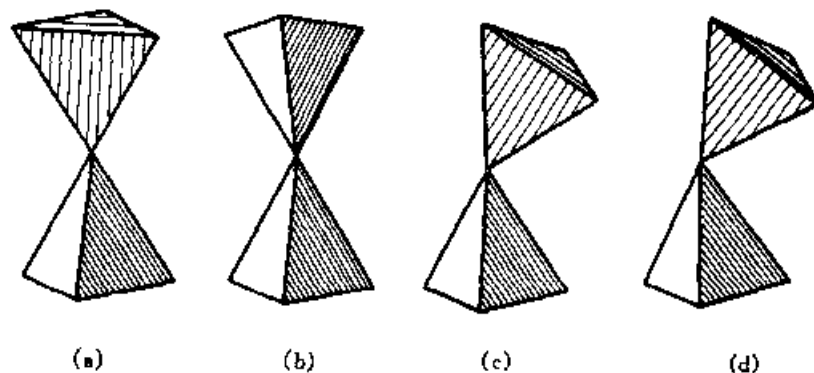


图 5.13 SiO_2 的变体中 Si—O—Si 联结的角度

(a) β -白硅石(180°C); (b) β -鳞石英(160°C);

(c) β -石英(150°C); (d) α -石英(137°C)

3.4 多型

多型是一种一维的特殊类型的同质多像。各种多型中虽存在相同的

单位层,但单位层的堆积顺序不同,也就是说,同种物质的不同多型仅以堆积层的重复周期不同相区别。

例如,ZnS 有两种同质多像变体,即阴离子作立方最密堆积的闪锌矿和阴离子作六方最紧密堆积的纤锌矿。但在纤锌矿中存在有多种不同的多型,它们如表 5.13 所列。

表 5.13 纤锌矿多型变体

多型 [*]	堆积层的重复周期	空间群	晶胞参数(均按六方晶胞)	
			a_0/nm	c_0/nm
2H	AB	$P6_3mc$	0.381	0.624
4H	ABCB	$P6_3mc$	0.382	1.248
6H	ABCACB	$P6_3mc$	0.381	1.872
8H	ABCABACB	$P6_3mc$	0.382	2.496
10H	ABCABCBACB	$P6_3mc$	0.382	3.120
9R	ABCBACACB	$R3m$	0.382	2.808
12R	ABACBCBACACB	$R3m$	0.382	3.744
15R	ABCACBCABACBCB	$R3m$	0.382	4.680
21R	ABCACBCABABACBCBCB	$R3m$	0.382	6.552

由该表可以看出,纤锌矿的各种多型在平行层的方向上晶胞参数相等,在垂直层的方向上晶胞参数则等于单位层厚度的整数倍。

在多型的晶体结构中,原子配位的情况是相同的,仅仅有堆积层顺序上的差异,因此,不同多型具有相近的内能,它们在形态物性上也几乎没有差异,甚至不同多型可以在同一块晶体之中共存。多型在矿物学中被看成是同一矿物种的结构变种。

多型在很多具有层型结构的晶体中存在,如碳硅石、石墨、辉钼矿、云母、绿泥石、高岭石等。

3.5 有序与无序结构

当两种不同的原子或离子在晶体结构中可以占据相同的位置时,如果它们相互间的分布是任意的,即它们占据任何一个该等同位置的概率都是相同的,则这种结构称为无序结构,如果它们相互间的分布是有规律的,即两种原子或离子各占有特定的位置,则这种结构称为有序结构。

以成分简单的金三铜矿 Cu_3Au 和铜金矿 CuAu 为例。金三铜矿在

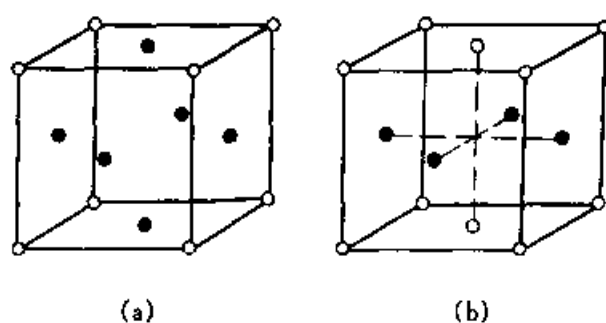


图 5.14 金三铜矿(a)和铜金矿(b)的有序结构
(圆圈示 Au, 黑点示 Cu)

395 ℃ 以上具无序结构, Au 和 Cu 原子彼此任意分布于立方面心晶胞的角顶和面中心, 空间群为 $Fm\bar{3}m$ 。但若将其缓慢冷却, Au 和 Cu 原子在晶胞中的位置便发生分化, Au 原子占据晶胞的角顶, Cu 原子占据晶胞面的中心, 如图 5.14(a), 格子类型变为立方有序结构, 空间群变为 $pm\bar{3}m$ 。

铜金矿在高温时亦具无序结构, Au、Cu 原子彼此任意分布于立方面心格子的角顶和面心。但若将其缓慢冷却至 380 ℃ 左右, Au、Cu 原子将平行(001)面相间成层地分布, 从而形成四方晶胞($c/a = 0.93$), 空间群变为 $P4/nmm$, 如图 5.14 (b)。

黄铜矿 $CuFeS_2$ 在 550 ℃ 以上具闪锌矿(ZnS)型结构, 即阴离子作立方最紧密堆积, 阳离子填充 1/2 四面体空隙, 此时, 铜和铁离子在原来锌离子所占据的位置上彼此任意地分布, 空间群 $F\bar{4}3m$, $a_0 = 0.529$ nm; 但如果它的形成温度在 550 ℃ 以下, 则处于四面体配位中的铜和铁离子将规律地相间分布, 从而破坏了立方对称, 形成两个闪锌矿型晶胞沿 z 轴重叠而成的四方晶胞, 空间群 $I\bar{4}2d$, $a_0 = 0.524$ nm, $c_0 = 1.030$ nm。

晶体从无序转变为有序, 可能使晶胞扩大, 对称性也可能发生变化, 而相应的晶体的物理性质也可能产生一些变化。在完全有序和无序之间还存在着过渡情况, 即部分有序。结构有序的程度称有序度。

有序和无序是对立统一的、可以互相转化的两种状态。在结晶过程中, 质点倾向于按照能量最低的结合方式进入某特定的位置, 并尽可能地使此种结合方式贯穿整个晶体, 形成有序结构。所以, 有序结构放热多, 能量较低, 较稳定。而无序结构, 由于各处质点分布不同, 能量有高有低, 不是最稳定的状态。因此, 温度升高, 可使晶体从有序向无序的转变; 而温度缓慢降低, 则有利于无序结构的有序化。研究晶体结构的有序和无序, 有助于确定晶体的形成温度, 对探讨晶体物质的形成条件是很有意义的。

第六章 晶体生长

1. 引言

晶体生长涉及的领域非常广泛,各种功能晶体的生产、薄膜及纳米材料的制备、各种地质体的成矿作用以及生命体系等等都与晶体生长相关。

晶体生长最早是一门工艺。直到 1878 年吉布斯提出的“论复相物质的平衡”,晶体生长才从实验走向理论研究。但由于晶体生长过程是非平衡过程,理论发展得比较慢。最早的工作是以晶体形态和晶面花纹与晶体结构的关系来间接推测生长过程和微观机理,如布拉维法则(Brav's Law)、完整光滑界面的二维成核生长模型(又称 Kossel - Stranski 模型,1927 年)、非完整光滑界面的螺旋生长模型(又称 BCF 模型,1949 年、1951 年)、PBC 理论(1973 年);引入与外因有关的热力学状态等因素后,认为生长界面的结构不仅与晶面结构(如 F 面、K 面等)有关,还与外界流体层的热力学状态有关。例如,过饱和度会使结构粗糙的面平滑化或使结构平滑的面粗糙化,在此基础上又建立起一些生长模型,如粗糙界面理论模型(又称双层模型,1958 年)、扩散界面理论模型(又称弥散界面模型或多层模型,1966 年);20 世纪 70 年代,结合热量、质量传输以及界面稳定性研究,使晶体生长的微观与宏观机制结合起来,给出了有关生长模型的动力学规律,晶体生长进入一个新的发展阶段;80 至 90 年代期间还有许多生长模型被建立起来,如刃位错及层错机制、孪晶机制、重入角生长和粗糙面生长的协同机制,最近又提出了负离子配位多面体生长基元理论模型,将晶面结构与流体中生长基元的大小、维度联系起来,研究生长基元往不同晶面上粘合的难易程度,研究介质的过饱和度对生长基元维度的影响,这一模型得到了实验观察验证,并解释了极性晶体生长中传统理论模型不能解释的问题,等等。

尽管晶体生长理论已有 100 多年的发展历程,但有关晶体生长的理论还并不完善,现有的晶体生长模型还不能完全用于指导晶体生长实践,

在晶体生长过程中还有许多问题尚待解决以提高晶体质量。因此,晶体生长理论目前还在发展中。

本章着重介绍了晶体生长的成核理论、界面状态及稳定性、几种界面生长机制,介绍了相图在晶体生长中的应用,还介绍了远离平衡条件下枝状晶体生长的最新研究成果,最后简单介绍了几种晶体生长的常用方法。

2. 晶体生长基本理论

2.1 成核

2.1.1 均匀成核

成核是一个相变过程,即在母液相中形成固相小晶芽,若体系中的空间各点出现小晶芽的概率是相同的,则在晶核形成的涨落过程中不考虑外来杂质或基底空间的影响,这种过程称均匀成核,否则为非均匀成核。均匀成核是较少发生的,但它的基本原理是加深理解非均匀成核的必要理论基础。

均匀成核的经典理论的基本思想是,当晶核在亚稳相中形成时,可把体系的吉布斯自由能变化看成两项组成,即

$$\Delta G = \Delta G_v + \Delta G_s \quad (6.1)$$

式中 ΔG_v 为新相形成时体自由能的变化,且 $\Delta G_v < 0$, ΔG_s 为新相形成时新相与旧相界面的表面能,且 $\Delta G_s > 0$ 。也就是说,晶体的形成,一方面由于体系从液相转变为内能更小的晶体相而使体系自由能下降,另一方面又由于增加了液-固界面而使体系自由能升高。

设晶核为球形,则式(6.1)可写为:

$$\Delta G = (4\pi/3)r^3\Delta G_v^0 + 4\pi r^2\Delta G_s^0 \quad (6.2)$$

式中 ΔG_v^0 与 ΔG_s^0 分别表示单位体积的新相形成时自由能的下降和单位面积的新旧相界面自由能的增加。

用式(6.2)作 $\Delta G - r$ 曲线,见图 6.1。图 6.1 中虚线为总自由能变化 ΔG 。由图可见,随着晶核的长大(即 r 的增加),开始的时候体系自由能是升高的,这意味着当晶核很小时,界面能的升高 ΔG_s 大于体自由能

降低 ΔG_v ; 但是, 当晶核半径达到某一值 (r_c) 时, 体系自由能开始下降, 这意味着当晶核较大时, 界面能的升高 ΔG_s 小于体自由能的降低 ΔG_v 。体系自由能由升高到降低的转变时所对应的晶核半径值 r_c 称为临界半径。

只有当 $r > r_c$ 时, ΔG 下降, 晶核才能稳定存在, 否则不能成核。

影响成核的外因主要是过冷度与过饱和度, 成核的相变有滞后现象, 就是说当温度降至相变点 T_0 时, 或当浓度刚达到饱和度时, 并不能看到成核相变, 成核总需要一定程度的过冷或过饱和。

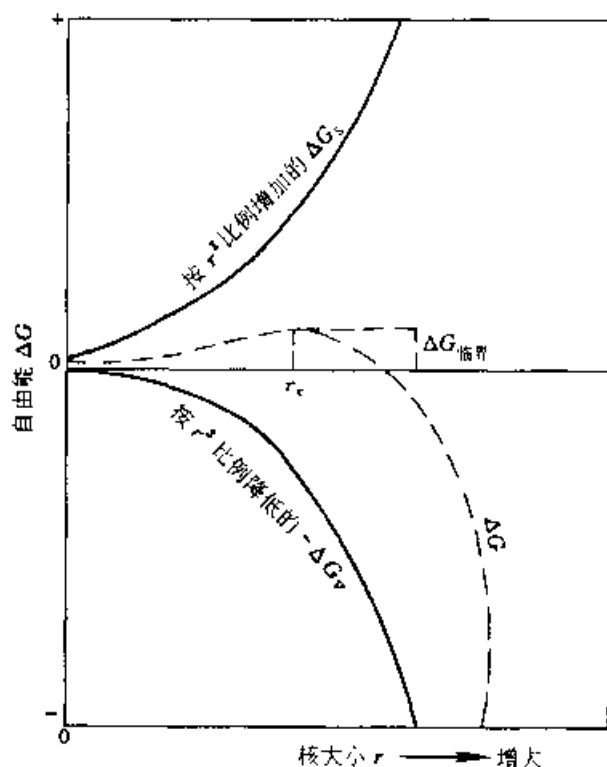


图 6.1 成核过程中晶核半径 r 与体系自由能变化 ΔG 的关系

但是, 这种经典的成核理论有很大的局限性。首先, 经典成核理论的一个最大不足之处, 是把宏观热力学量 (如表面能等) 用于微观体系, 这只在低过饱和度以及临界晶核尺寸较大的情况下才是很好的近似, 但在高过饱和度及临界晶体仅在几个至几十个原子情况下时就产生很大的误差, 因为在这种情况下, 采用宏观表面能的概念以及把成核的吉布斯自由能 (G) 变化分成体自由能和表面自由能来处理时, 显然就不合理了。由于成核过程是发生在大量质点体系中凝聚作用情况下, 这种过程具有统

计的特点,因而势必造成越来越多地采用统计力学的方法来研究,与此同时,也需要引进量子力学的方法来处理,才可能使成核理论取得更大的成果。其次,均匀成核的经典理论只把晶核形成能表示为体自由能和表面能两项,而忽略了其他方面的作用,例如,所形成的晶芽可以自由地在母相中平动和转动,结果会减少晶芽的形成能,等等。

2.1.2 非均匀成核

在相界表面上,诸如在外来质点、容器壁以及原有晶体表面上形成晶核,称为非均匀成核。在非均匀成核的体系中,其空间各点成核的概率自然地也就不同了。在自然界里,如雨雪、冰雹等的形成都是属于非均匀成核。在钢铁工业中铸锭、机械工业中的铸件,制盐、制糖工业结晶等也都是属于非均匀成核。在单晶生长、特别是薄膜外延生长等方面,一般也都是非均匀成核。

下面讨论在基底表面上成核情况。在基底表面上成核概率比在体系中的自由空间的成核概率来得大,基底表面对成核起到了催化作用。在基底表面上成核,常把基底作为一平面,并将晶核形状作为球冠状,它的表面与基底表面形成浸润角 θ ,如图 6.2 所示。

在图 6.2 中, γ_{cv} 为晶核与流体介质间的比表面能, γ_{cr} 为晶核与基底间的比表面能, γ_{rv} 为基底与流体介质间的比表面能, r 为球冠状晶核的曲率半径。从图 6.2 中可以看出,球冠状晶核的界面能必须满足力学平衡的条件,即

$$\begin{aligned}\gamma_{cv} \cos \theta &= \gamma_{rv} - \gamma_{cr}, \\ \cos \theta &= (\gamma_{rv} - \gamma_{cr}) / \gamma_{cv} \quad (6.3)\end{aligned}$$

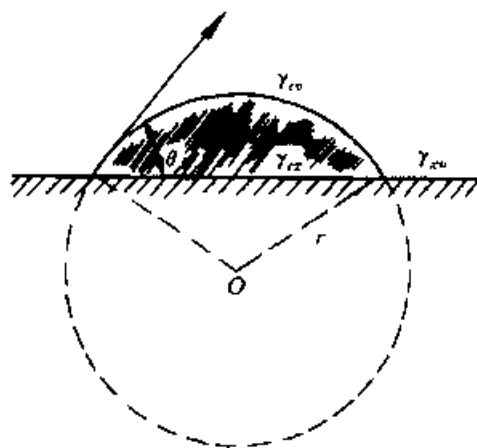


图 6.2 基底上球冠状晶核的形成

由初等几何学可以求出球冠状晶核体积 V_c 、晶核与流体介质的界

面面积 A_{cv} 、晶核与基底的界面面积 A_{cr} :

$$\begin{aligned}V_c &= (\pi r^3 / 3)(2 + \cos \theta)(1 - \cos \theta)^2 \\ A_{cv} &= 2\pi r^2(1 - \cos \theta) \\ A_{cr} &= \pi r^2(1 - \cos^2 \theta)\end{aligned} \quad (6.4)$$

当球冠状晶核在基底上形成后,体系中吉布斯自由能的变化为

$$\Delta G'(r) = (V_c/\Omega)\Delta g_v + (A_{cv}\gamma_{cv} + A_{cs}\gamma_{cs} - A_{cr}\gamma_{cr}) \quad (6.5)$$

现将式(6.4)代入式(6.5),并利用式(6.3)的关系,化简后可得到

$$\Delta G'(r) = [(4\pi r^3/3\Omega)\Delta g_v + 4\pi r^2\gamma_{cv}](2 + \cos\theta)(1 - \cos\theta)^2/4 \quad (6.6)$$

将式(6.6)对 r 求微商,并令

$$\partial G'(r)/\partial r = 0$$

则求得球冠状晶核的临界曲率半径 r_c :

$$r_c = 2\gamma_{cv}\Omega/\Delta g_v \quad (6.7)$$

将式(6.7)中 r_c 值代入式(6.6),则求得形成临界晶核时体系自由能变化:

$$\Delta G'_c(r_c) = 16\pi\Omega^2\gamma_{cv}^3/3\Delta g_v^2 \times (2 + \cos\theta)(1 - \cos\theta)^2/4 \quad (6.8)$$

或写成

$$\Delta G'_c(r_c) = 16\pi\Omega^2\gamma_{cv}^3/3\Delta g_v^2 f(\theta), \quad (6.9)$$

式中

$$f(\theta) = (1 - \cos\theta)^2(2 + \cos\theta)/4 = (2 - 3\cos\theta + \cos^3\theta)/4 \quad (6.10)$$

在相同相变驱动力的条件下,对于在自由空间所产生的球状晶核和在外来基底平面上所产生的晶核相比,两者的临界晶核半径 r_c 的大小应该是一样的,当球状晶核形成时,该体系中的吉布斯自由能的变化应为

$$\Delta G_c = 16\pi\Omega^2\gamma_{cv}^3/3\Delta g_v^2 \quad (6.11)$$

由此可得到

$$\Delta G'_c = \Delta G_c f(\theta) \quad (6.12)$$

当 $\theta = 180^\circ$, $\cos\theta = -1$ 时, $f(\theta) = 1$, $\Delta G'_c = \Delta G_c$, 流体介质与基底平面完全不浸润,基底对成核不起任何催化作用。

当 $\theta = 0^\circ$, $\cos\theta = 1$ 时, $f(\theta) = 0$, $\Delta G'_c = 0$, 介质与基底是完全浸润,即在基底平面上形成晶核所需要的形成功即自由能的变化为零。

当 $\theta < 180^\circ$, $-1 < \cos\theta < 1$ 时, $\Delta G'_c < \Delta G_c$, 这意味着在基底平面上

形成晶核时所需要的形成功小于在自由空间形成球状晶核所需要的形成功,从这里可以看出,不溶性固体基底平面的存在直接影响晶核的比表面能,从而影响到晶核的形成。

对于非均匀成核,除了现成的固体杂质作为基底来促进成核外,各种外加力场(电场、磁场、辐射场以及超声波等)对晶核形成均有影响作用,但对这方面的研究尚不够深入,有待今后作进一步探索。

实际上,在所有的物质体系中都会发生非均匀成核,在培育单晶时,为了提高体系的稳定性,常采用过热处理的方法,使其溶液或熔体过热,以消除杂质表面的活性,这样已存在的成核中心就被破坏,从而消除促使成核的作用。

人工降雨、雾和雹的消除等都是一个非均匀成核问题。如果物态的变化只能通过均匀成核,那么人工降雨就无法进行。在天空中撒入碘化银(AgI)粉末作为成核中心,就能得到人工降雨的良好效果。在钢铁工业中,当铸铁中加入镁(Mg)时就能促使铸铁中的碳在沉淀时起到成核作用,使碳以球状石墨而不是以片状石墨的形式沉淀出来,结果便形成球墨铸铁,从而能改善铸铁的机械性能。在半导体工业中,外延生长中的衬底就是起了成核催化剂的作用,在单晶生长中,石墨作为制造坩埚的材料,这是由于石墨与熔体不相浸润,而能使熔体的过冷度提高与稳定。在制盐(NaCl)、制糖工业中,为了提高产品的质量,亦存在着非均匀成核问题。同样,在化学工业中的大量结晶问题,为了降低成本,提高产品的质量与纯度,也存在着非均匀成核问题。

2.1.3 成核的原子理论

上面已阐明了用唯象的方法来处理成核问题,在流体相的过饱和度或过冷度不太大的情况下,这种处理方法是正确的,在所形成的临界晶核中,至少包含有数十个原子或分子,这可认为是“宏观晶核”,并可利用表面能这一宏观量概念来描述。然而,若体系具有很大的过饱和度或过冷度时,计算出来的临界晶核尺寸将接近于原子大小,再用宏观量处理的方法显然是不妥当的。在这种情况下,晶核形成的问题应当根据原子的观点来确定,而不能用宏观的方法来处理。

近些年来,一些学者提出了不少晶核形成的原子理论,例如, Walton 理论、Zinsmeister 理论、Logan 理论、Lewis 理论以及广义的成核 - 生长 - 聚集理论等。对于小尺寸的聚集体(原子尺寸晶核)提出了一些原子模型。例如,当聚集体中全部原子数目为 N 时,表面原子的不饱和键数

取决于聚集体的形状,如在基底上的三个原子可以是链状或三角形状,但三个原子成链状是不稳定的结构,三个原子组成必须成三角形才是具有两个链的最小稳定聚集体;由四个原子组成的聚集体只有成四面体形状时,其形成功才是最小的。这样的模型是用几个原子所组成,以聚集体所具有的键能来代替经典理论中的吉布斯自由能。一个原子能否构成聚集体的一个部分,这要看结合于聚集体的键能能否降低其势能这一点来决定的。用一个稳定的聚集体(原子团)概念来代替经典的临界晶核的概念,这里的临界晶核就是那些加上了一个原子,其生长概率从小于或等于 $1/2$ 转化为大于或等于 $1/2$ 的聚集体。因此,临界晶核加上了一个原子就构成了最小稳定聚集体,用最小稳定聚集体的形成速率作为其成核速率的测量。在小尺寸的聚集体中,元素原子(如金属)既可按照晶体学最紧密堆积的规则排列,也可形成非晶体学的 5 次对称的聚集体。五角形的聚集体之所以存在,这是因为在这种堆积的前一二个配位球中,原子间距与晶体学堆积的偏离很小,但在这些球中的饱和键数却大于晶体学最紧密堆积的键数。在此聚集体中,随着原子数目的增多,对于具有 5 次对称的多面体,不可能充满空间的定律就起了作用,而使这种堆积方式变得不利。

2.2 界面状态及稳定性

形成晶核后,就形成了晶体-介质的界面,界面状态将直接影响在界面上发生的晶体生长过程。

2.2.1 界面粗糙度因子(或称杰克逊因子) α

1958 年,杰克逊(Jackson K A)提出了一种描述界面结构的晶格模型,这种模型只考虑晶相表层与界面上的两层相互作用,因此也叫双层模型。假设的条件是:

- (a) 界面层内所包含的全部晶体相与流体原子都位于晶格座位上。
- (b) 将体系中各原子区分为晶相原子和流体相原子。
- (c) 晶体原子与流体相原子之间无相互作用。
- (d) 流体相原子间无相互作用。
- (e) 晶相原子只考虑其最近邻之间的作用。
- (f) 忽略了界面层内原子的偏聚效应(即原子集团的作用)等。

所设想的晶格模型如图 6.3 所示。当晶流界面的平衡温度为 T_c ,假定在单原子层中有 N 个可利用的生长位置,根据假设,在这些生长位置上都

存在着单原子生长基元。如果在这 N 个生长基元中,有 N_A 个生长基元是属于晶相原子,那么在单原子层中所含有的晶相原子的成分为 $x = N_A/N$,显然,属于流体相的生长基元成分为 $1 - x$,在这种情况下,如果 $x = 50\%$,则在这样的界面上晶相原子与流体原子各占一半,称这样的界面为粗糙的;如果 $x = 0$ 或 100% ,则界面上都为晶相或流体原子,称这样的界面为光滑的。

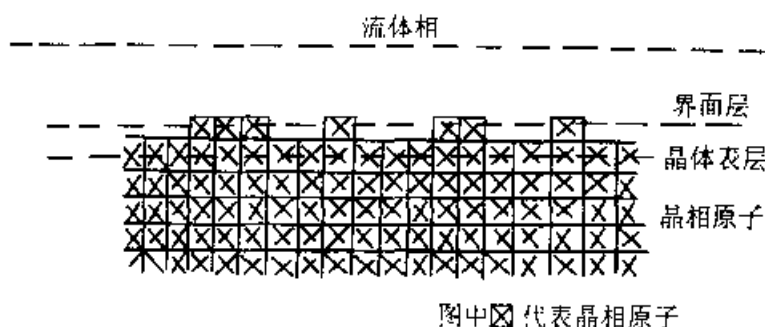


图 6.3 粗糙突变界面模型

我们知道,在单原子界面层中,单位质量的晶相和流体相的内能(E)、体积(V)和熵(S)是不同的,因此在界面层中的 N 个原子属于晶相的成分 x 不同,则在界面层中所引起的自由能的变化量 ΔG 也不同。在两相平衡温度 T_c 与压力 p 下,由 N_A 个流体相原子转变为 N_A 个晶体原子所引起的自由能的变化量 ΔG 为:

$$G = \Delta E + p\Delta V - T_c\Delta S \quad (6.13)$$

式中 ΔE 、 ΔV 、 ΔS 分别表示在界面中,流体相原子转变为晶相原子所引起的内能、体积和熵的变化量。

ΔE 来源于键能的改变。 N_A 个原子组成的晶相体积与流体相体积相比,如对气相来讲,晶相体积可以忽略不计。同时,气相可近似地视为理想气体, $p\Delta V = N_A kT$, k 为玻耳兹曼常数。对于熔体结晶时,一般地体积变化很小,例如,金属只收缩 $3\% \sim 5\%$,故 ΔV 项可忽略不计。在界面层中,由于 N_A 个流体相原子转变为 N_A 个晶相原子,结果就产生了流体相原子与晶相原子的统计分布,以便达到新的平衡状态,这样就使熵量增加 ΔS 。

假定原子是按统计分布在界面层中的点阵座位上,这样,界面层中的晶相原子和流体相原子的分布状态就和温度无关。采用统计计算,引用

布喇格-威廉斯(Bragg-Williams)近似处理,最后可得出界面自由能的变化量 ΔG 与晶相原子占有成分 x 间的函数关系:

$$\Delta G = NkT_c [\alpha x(1-x) + x \ln x + (1-x) \ln (1-x)] \quad (6.14)$$

或者
$$\Delta G / NkT_c = \alpha x(1-x) + x \ln x + (1-x) \ln (1-x) \quad (6.15)$$

式中
$$\alpha = (l_0/kT_c) n_1/\nu \quad (6.16)$$

α 称为杰克逊因子,式中的 l_0 代表单个原子的结晶相变热, n_1 代表界面层中的原子在该层中的近邻数, ν 代表晶相内一个原子的配位数,或晶体内部一个原子的近邻数。

从式(6.16)中可以看出, α 是由两个因子的乘积所组成,其中一个因子为 l_0/kT_c ,称为相变熵。另一个因子为 n_1/ν ,称为界面取向因子。如果用键能取代键数, α 也可表示为:

$$\alpha = (l_0/kT_c) E_{\text{slice}}/E_{\text{crystal}} \quad (6.17)$$

其中, E_{slice} 表示在界面上一个晶片层的键能, E_{crystal} 表示整个晶体的键能。

实际上,式(6.15)给出了界面自由能变化量 ΔG 与晶相原子在界面层占有分数 x 以及 α 三者的关系,对于不同的 α ,可绘出 ΔG 对于 x 的函数关系,见图 6.4。从图 6.4 中可以看出下面几种情况:

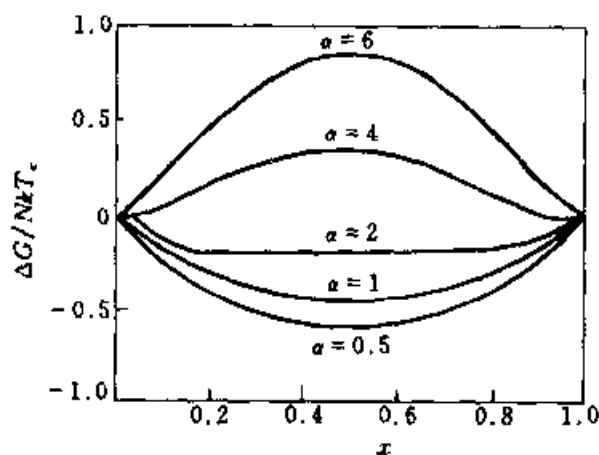


图 6.4 ΔG 作为 x 的函数关系

- (a) 对不同的 α 值,相对自由能曲线 $[\Delta G(x)/NkT_c]$ 的形状不同。
- (b) 对于给定的 α 值,可从相对自由能曲线上找到自由能变化量

ΔG 为最小值的 x 值, 此 x 值能说明界面的平衡性质, 即说明界面是光滑的, 还是粗糙的。例如, $\alpha = 1.0$ 的相对自由能曲线, 在 x 等于 50% 时, ΔG 为最大, 因而粗糙面不是其平衡结构, 而只有当 $x = 0\%$ 或 $x = 100\%$ 时, ΔG 才出现最小值, 故界面的平衡结构是光滑界面。

(c) 对于 $\alpha = 2.0$ 的曲线, 可看作为分界线, 取为临界值 α_c , 可用来判断各种结晶界面的平衡性质:

当 $\alpha > \alpha_c$ 时, $x = 0$ 或 1, 界面是光滑面

当 $\alpha < \alpha_c$ 时, $x = 50\%$, 界面是粗糙面

当 $x \approx 0$ 时, 就意味着在几乎是平坦光滑的界面上分散着少数晶态原子; 当 $x = 1$ 时, 表明在几乎是平坦光滑的界面上分散着少数流体原子的凹坑。

上述双层模型只考虑晶体最表层及最邻近的一层介质流体层, 因此是有局限性的。实际界面可能是由多层晶体层及流体层组成, 因此于 1966 年由特姆金 (Temkin) 提出了多层模型。多层模型中考虑 n 层中每一层的流体的晶体原子分数, 并且引入第 n 层与第 $n+1$ 层的关系。所要解决的主要问题是热平衡状态下来确定界面的扩散度, 即界面是锐变的还是弥散的等问题。

2.2.2 生长驱动力 $\Delta G/kT$ 与 α 对界面的影响

前已叙及, 特姆金提出了多层模型。此外, 特姆金另一个较大的贡献是提出了界面粗糙度不仅与 α 有关, 还与生长驱动力 $\Delta G/kT$ 有关, 这种关系可从图 6.5 中看出。当 $\alpha < 1.2$ 时, 不管 $\Delta G/kT$ 如何变化, 界面总是粗糙的; 当 $\alpha > 1.2$ 时, 界面粗糙度可随 $\Delta G/kT$ 的增大由平滑变粗糙, 并且认为当 α 大到一定程度 (通常认为 $\alpha > 4$) 时, 尽管 $\Delta G/kT$ 很大, 界面也能保持光滑。

在处理实际问题时, $\Delta G/kT$ 就相当于生长实验条件的过饱和度或过冷度。

日本学者砂川一郎 (Sanagawa I) 也提出了类似的关系, 见图 6.6, 即晶体生长机制和界面粗糙度与生长速率 (R) 及化学势差 ($\Delta\mu/kT$) 有关, 而 $\Delta\mu/kT$ 相当于生长驱动力 $\Delta G/kT$ 或过饱和度 σ 。图中可见, 当 $\sigma < \sigma^*$ 时, 界面是光滑的, 生长机制为螺位错生长; 当 $\sigma^* < \sigma < \sigma^{**}$ 时, 界面还是光滑的, 但生长机制为二维成核生长, 并有可能形成骸晶; $\sigma > \sigma^{**}$ 时, 界面变粗糙, 生长机制为快速连续生长, 形成的晶体往往是骸晶、枝晶。

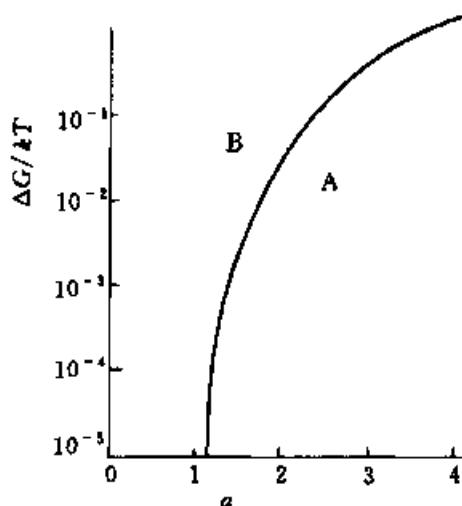


图 6.5 生长驱动力 $\Delta G/kT$ 与 α 对界面粗糙度的影响

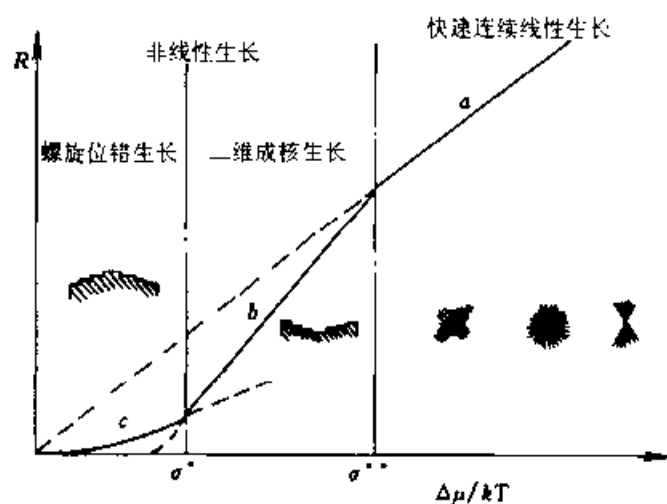


图 6.6 生长速率 R 、化学势差 $\Delta\mu/kT$ 与界面粗糙度及生长机制的关系

2.2.3 界面稳定性

前面已经叙及,界面粗糙度越大,生长速率就越大,越易形成枝晶;而当界面粗糙度越小时,生长速率就越小,形成的是光滑的晶面。形成枝晶就意味着界面不平衡,不稳定。这一小节我们将讨论界面的稳定性及界面失稳与枝晶的形成机理。

界面的稳定性主要与两个因素有关:(a) 温度梯度,(b) 浓度梯度。

(1) 温度梯度

设一正在液体中生长的晶面,在结晶界面处的温度应等于固-液相

变点温度 T_m , 而远离界面的液体, 温度应高于 T_m , 这时, 在界面前沿液体的温度分布呈图 6.7(a) 所示的情况, 叫正温度梯度; 相反, 在某些特殊情况下, 当晶体生长时在界面上形成的结晶相变热在液体中逸散, 造成界面前沿液体的温度分布呈图 6.7(b) 所示的情况, 叫负温度梯度。

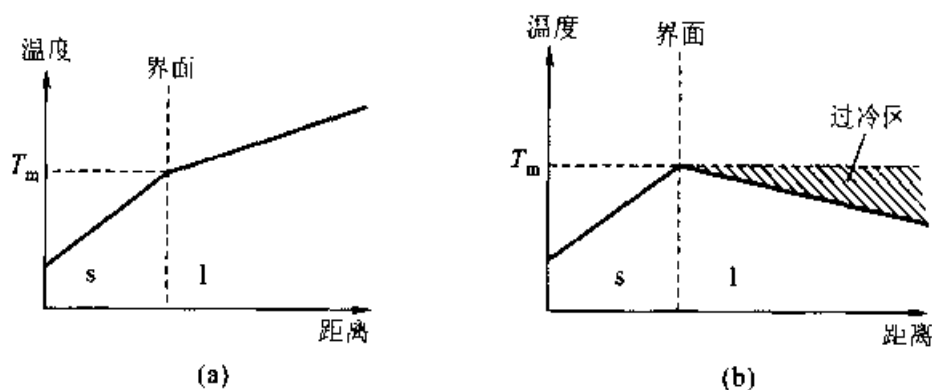


图 6.7 固-液界面前沿液体的温度分布

(a) 正温度梯度, (b) 负温度梯度

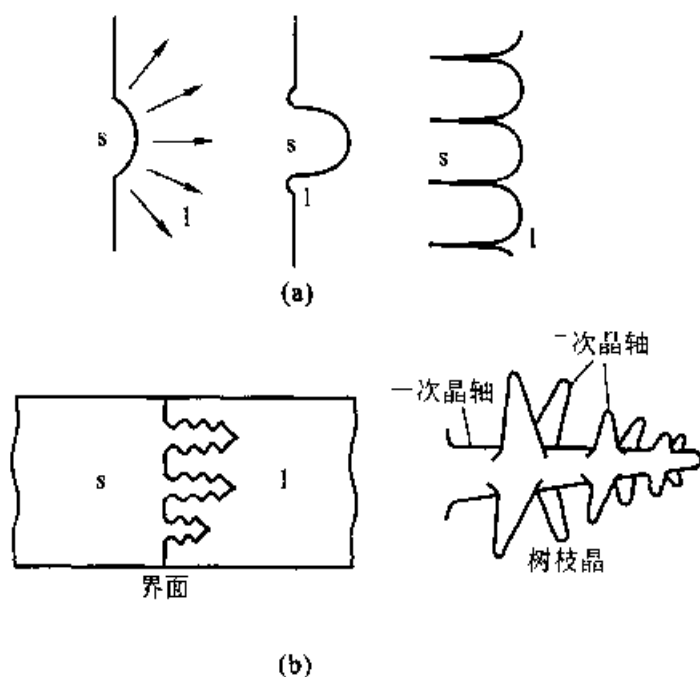


图 6.8 胞状组织(a)和枝晶(b)示意图

正温度梯度下, 生长界面保持为平滑面, 因为一旦偶然发生局部凸出, 则进入了高于 T_m 的高温区而被溶化了, 所以偶然的涨落、微扰形成的凸出部分是不稳定的, 生长界面能始终保持平滑的、平衡的状态。

负温度梯度的情况就不一样了,界面上一旦形成了凸出部分,这一凸出部分就进入比 T_m 更低的低温区,更加快凸出部分的快速生长,结果就导致了胞状组织或枝晶的形成,并且在主干枝的界面上又由于微扰形成凸出部分进入过冷区,会形成次一级分枝,见图 6.8。

因此,负温度梯度下的界面状态是不稳定的。但通常负温度梯度的情况比较少见,许多枝晶是由杂质元素的存在及其引起的界面前沿液体浓度梯度有关的成分过冷引起的。

(2) 浓度梯度

当晶体生长体系为多组分体系,或生长体系中含有杂质元素时,晶体生长会产生分凝效应,即某元素在晶体与液体中的浓度不等。设在晶体中的浓度 c_s 小于在液体中的浓度 c_l ,随着晶面生长前移,界面前沿该元素的浓度将提高,形成了界面前沿液体中的浓度梯度,见图 6.9。该元素浓度的提高会改变凝固点温度,一般都会使凝固点下降。这时,界面前沿液体中有两个温度分布,见图 6.10, T_1 为液相线的温度分布,即靠近界面液相线温度(即凝固点)下降, T_1 是实际温度分布,即为上述的正温度梯度。在界面前沿有一个区域,实际温度 T_1 小于液相线温度 T_1 ,造成界面前出现过冷现象,这种由成分分布变化而引起的过冷现象叫成分过冷或组分过冷。同样,组分过冷现象也会使界面上偶然的凸出部分快速生长而形成枝晶,当组分过冷较小时,则会形成胞状组织。但如果正温度梯度非常大,如图示的 T_2 ,则不会产生组分过冷现象。

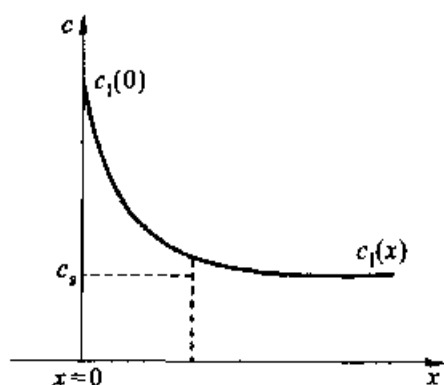


图 6.9 界面前沿某元素的浓度分布

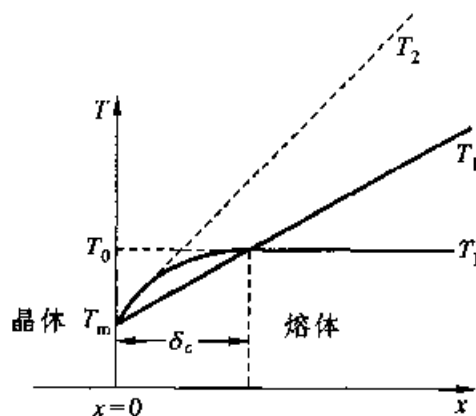


图 6.10 界面前沿各种温度分布

2.3 晶体生长的界面机制

晶体生长最重要的过程是一个界面过程,涉及生长基元如何从母液相传输到生长界面以及如何在界面上定位成为晶体的一部分。几十年来,人们提出了许多不同的生长机制或模型来探讨这一过程。本小节将简要介绍有关界面的生长机制或模型。在上面讨论成核和界面状态时,主要是从热力学的宏观方面讨论的,而晶体生长的界面机制主要是从界面微观结构的动力学方面讨论。

2.3.1 完整光滑界面生长机制

该机制也叫成核生长理论模型,或科塞尔-斯特兰斯基(Kossel-Stranski)理论模型,该模型于1927年由科塞尔首先提出,后经斯特兰斯基加以发展。这一模型要讨论的关键问题是:在一个尚未生长完全的界面上找出最佳生长位置。图6.11表示了一个简单立方晶体模型上一

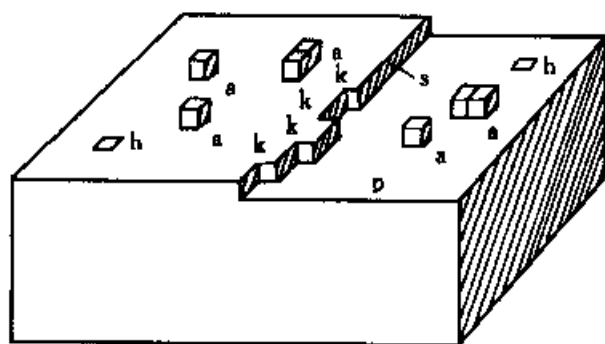


图 6.11 光滑界面上的不同位置
(p)平坦面,(s)台阶,(k)曲折面,(a)吸附分子

光滑界面上的各种位置,各位置上成键数目不同,新原子就位后的稳定程度不同。当成核数目多(如图中的k位),新原子就位后越稳定,这种位置就是最佳生长的位置。当将这一界面上的所有最佳生长位置都生长完后,如果晶体还要继续生长,就必须在这一光滑界面上形成一个二维核,由此来提供最佳生长位置。形成二维核需要较大的过饱和度,但许多晶体在过饱和度很低的条件下也能生长,为了解决这一理论模型与实验的差异,弗兰克(Frank)于1949年提出了螺旋位错生长机制。

2.3.2 非完整光滑界面生长机制

该机制也叫螺旋生长理论模型,或BCF理论模型。该模型于1949

年由弗兰克首先提出,后由弗兰克等人(Buston、Cabresa、Frank)进一步发展并提出一系列与此相关的动力学规律,总称BCF理论模型。该模型认为,晶面上存在的螺旋位错露头点可以作为晶体生长的台阶源(见图6.12),或者可以对光滑界面的生长起着催化作用,这种台阶源永不消失,因此不需要形成二维核,这样便成功地解释了晶体在很低过饱和度下仍能生长、且生长出来的晶体的质量和光滑界面几乎没有什么区别这一实验现象。

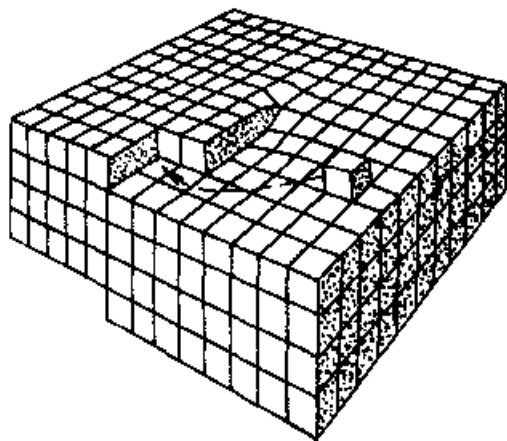


图 6.12 螺旋位错在晶面上形成台阶源

螺旋位错形成的台阶源见图6.12,并且围绕螺旋位错线形成螺旋状阶梯层层上升,见图6.13,按1、2、3、4、5的顺序,依次生长,1高于2,2高于3,最后形成一螺旋线的锥形,如图6.13(d)所示。由于有螺

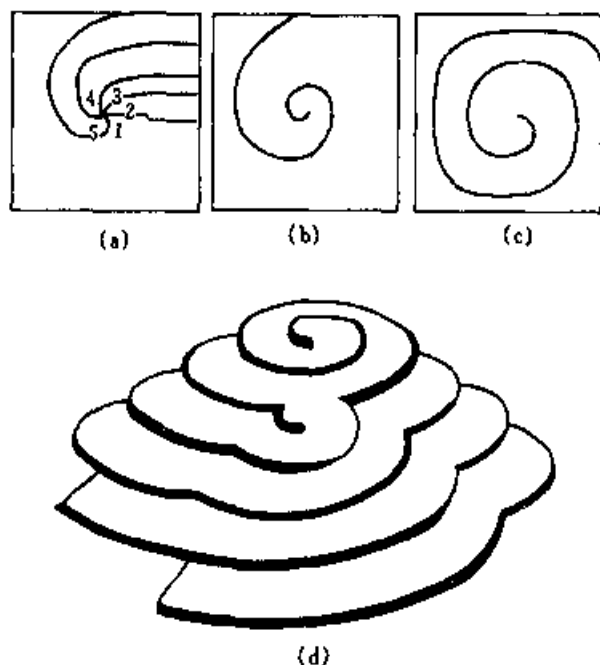


图 6.13 螺旋位错生长示意图
(a)~(c)螺旋迁移阶段,(d)生长的螺旋台阶

旋位错的存在,晶面生长速率大大加快。在许多实际晶体,利用电子显微镜、相衬显微镜等,都很容易观察到中间有螺旋位错露头点的生长丘。有时,整个晶面为一个生长丘所覆盖。理论和实验都证实了这一理论是正确的,是非常成功的一个晶体生长模型,许多实际晶体的生长可以用这一机制来予以解释。

2.3.3 其他位错生长机制

虽然弗朗克提出螺旋位错理论时曾经提出,能够提供永不消失台阶源的位错不一定是螺旋位错。但是长期以来,人们提到位错理论时,总是提出螺旋位错而不曾考虑其他位错的作用。近来的研究表明,刃型位错和层错都可为晶体生长提供永不消失的台阶源。

(1) 刃型位错

鲍塞尔等人在采用微分干涉相衬显微镜观察在低饱和度下生长的GaAs密排面的过程中,发现在GaAs非常平坦的(100)外延层上存在单原子层台阶,通过X射线形貌图及显微镜照片的对照判定,生长锥和位错露头点有一一对应的关系。经过对不同晶面的仔细观察和研究,得出结论认为:任何终止于晶体表面的位错,不论其类型和特点如何,都可以作为台阶源,所不同的仅其作为台阶源的活性有所不同而已。其后,他们又以透射电镜证明其中与一个生长锥相关的位错并不具有螺旋位错分量,从而从实验上证明了:刃位错也可以为晶体生长提供一个永不消失的台阶源。

但是,在解释刃位错也可提供台阶源这一事实上,他们并不承认刃位错和螺旋位错一样可以提供一个几何的台阶源。他们只是认为由于刃位错的存在,晶面上在位错露头点附近总有一个地方,在这里成核要比在其他不处在应变状态的均匀区域更为有利。鲍塞尔等人则进一步认为,传统的所谓“螺型”或“刃型”位错的划分易起误导作用。他们认为,由于位错类型及台阶类型的定义都是相对的,在这里位错线的方向已经毫无意义。他们甚至提出采用“纵向”或“横向”台阶源来解释这一实验事实。

由此看来,尽管从实验上已经发现了刃位错可以作为台阶源,但对其如何具体地为晶体生长提供这样一个永不消失的几何台阶问题从理论上并未解决,反而引起了许多争论和观念上的混淆。

冈乃本及其合作者推广了晶体生长的位错机制,并设计了相应的模型,很好地解决了这一问题。他们认为,在实际晶体中,位错的长场应变场使晶面扭曲,使某些原来相互平行、互不联通的原子面转变成一个螺

从(110)面来看,左边的原子相对于(110)面向上位移,右边的原子相对于(110)面向下位移,而且位移相对于(110)面的法向分量又刚好与(110)面的面间距离相等,因而任一(110)面在晶体中的切割面处正好与另一层相接。这样通过人为地在晶体中引入刃型位错,形象地说明了可以将一个与此相关的、原来是互相平行、互不连通的(110)点阵面转变为一个螺旋面。这个螺旋面在(110)面上的露头处即为一个永不消失的台阶源。于是,该晶体(110)面的生长过程也就是该台阶绕位错在(110)面上露头点旋转的过程。这样,二维成核所需的二维成核势垒则完全消除,和螺位错一样,刃位错所形成的台阶源同样使这一晶体面的生长成为一个连续过程。

(2) 层错

层错是一种面缺陷。在紧密堆积结构中,正常堆积的次序发生破坏的区域,称为层错。从形式上来看,晶体结构都可以看成是由一层层原子面按一定方式堆积而成的。密集面内的原子间键合较强,相邻密集面间原子的键合一般较弱,故可以想象把晶体看成是由一层层原子密集面堆积而成的。在简单立方晶体结构中, $\{100\}$ 面是其密集面;在面心立方晶体结构中, $\{111\}$ 面是其密集面;而在体心立方晶体结构中, $\{110\}$ 面是其密集面。

闵乃本及其合作者详细地考察了在面心立方晶体结构中的(111)生长面,有层错面分别为 $(1\bar{1}1)$ 、 $(\bar{1}11)$ 、 $(11\bar{1})$ 三组层错与之相交,其交角为 70.53° 。由于在产生层错过程中原子的位移距离不同,每一层错面可能有三组层错矢量,而层错面和生长面(111)相交时,由于具有不同的层错矢量,故在生长面上可能引起不同高度的台阶产生。这每一层错面的三组层错矢量在生长面上产生的台阶高度计算结果表明,不论何种情况,产生的台阶有两种类型:其台阶高度分别等于(111)面间距的 $1/3$ 和 $2/3$ 。由于这类台阶的高度小于面间距,被称为亚台阶。高度等于面间距的台阶则称为全台阶,而层错所形成的两类亚台阶都可以成为晶体生长中永不消失的台阶源。

为了形象地说明这一问题,可以参阅图 6.15。图 6.15(a)为由层错产生的高度为(111)面间距 $1/3$ 的一个亚台阶。由于此处二维成核能量低于完整的(111)面,在附近没有其他更为优势的成核位置时,高度为(111)面间距的二维核自然会优先沿此亚台阶形成,这就是图 6.15(b)所示的情况。在这种情况下,在原来的 $1/3$ 高度台阶的右侧,由于一个二维

核的加入,就成了一个台阶高度为 (111) 面间距的全台阶,而在这个全台阶的左边,即原来层错所形成的 $1/3(111)$ 面间距台阶又出现了一个高度为 $2/3(111)$ 面间距的亚台阶。这样,全台阶可以作为一个生长源而延伸,而 $2/3\delta$ 的台阶仍可吸收二维核而又在核处形成一个全台阶和一个 $1/3(111)$ 台阶,这就是图 6.15(c)所表示的结果。这样,不但有了两个全台阶,而且仍然保留着一个 $1/3\delta$ 台阶,这 $1/3\delta$ 台阶可以重复图 6.15(a)的过程,即图 6.15(d)。由这一循环可以看出,这一过程可以无限地重复。很显然,层错的露头处在生长面上也可以成为一个永不消失的台阶源。

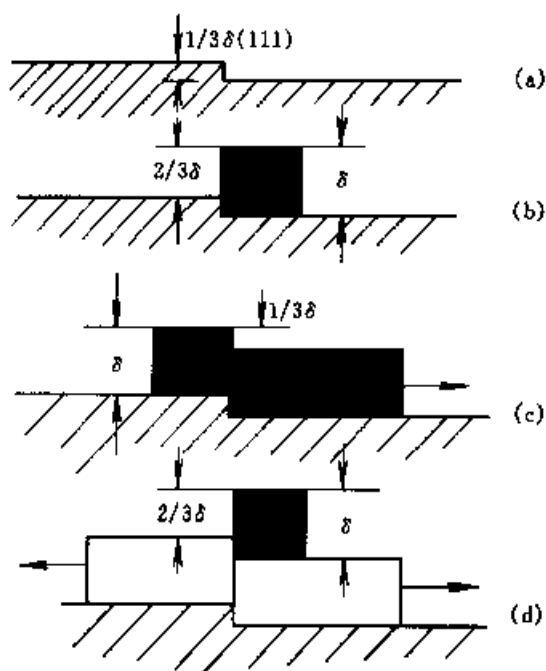


图 6.15 层错机制中台阶的产生过程

2.3.4 孪晶凹角机制

孪晶往往能够提供凹角,而凹角最容易生长。下面以金刚石孪晶生长为例说明之。金刚石结构晶体的 $\{111\}$ 面为光滑面,故这类晶体的自然外形是由八个 $\{111\}$ 面构成的八面体。由于 $\{111\}$ 为光滑面,需二维成核机制生长,生长速率低,晶体难以长大。但在天然金刚石中,有一些尺寸较大的片状晶体,仍由 $\{111\}$ 面组成,但每片晶体中至少存在一个孪晶面。图 6.16 所示为具有一孪晶面的金刚石晶体。从图 6.16(a)看,晶体仍由 $\{111\}$ 面构成,在孪晶露头处存在三个凸角和三个凹角。凸角对生长无贡献,凹角处成为快速生长方向,晶体很快长成片状晶体(图 6.16(b))。

2.3.5 负离子配位多面体生长基元理论模型

在前面述及的晶体生长机制中,在考虑晶体生长界面过程时,是将晶体生长简化为离子晶体中的简单生长过程,并且把生长基元或是看成质点,或是看成圆球,有时也将其假设为一个六面体。但是,实际的晶体生长是一个特定的化学-物理过程。在晶体生长系统中,生长基元不但要遵循其以物理过程为基础的界面过程,如吸附、输运等动力学规律,也要

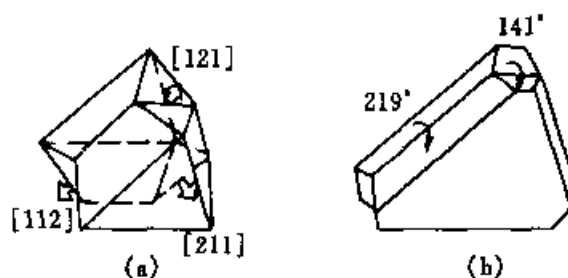


图 6.16 金刚石的孪晶和凹角生长

服从以化学过程为基础的基元的生成、基元的界面过程及其聚集、分解、生长等规律。因而,除了研究晶体生长中的界面结构外,对于生长体系中生长基元的存在及其可能的结构的研究,对不同生长基元在生长过程中行为及其对晶体习性、形貌等方面的影响的探索,也有助于进一步阐明和丰富晶体生长基本过程。

仲维卓及其合作者对于配位型晶体的形貌及其生长基元之间的关系作了大量观察和分析,从中总结提出负离子配位多面体结构基元与晶体形貌之间关系的一般规律。为了阐明晶体生长过程,除了研究过程赖以发生的场所——晶体生长界面的结构外,还要注意晶体生长赖以进行的主体,即研究介质中生长基元的存在及其结构,研究生长基元生长中晶体各个晶面上叠合的难易程度,并且研究这种基元及其叠合对于晶体最后的生长形态(即长成的外形)的影响及其规律。

仲维卓及其合作者根据他们的观察结果认为:在一些重要的配位型复杂晶体的生长过程中,构成晶体生长的基本单元往往不是简单的分子、离子,而是一些负离子配位多面体。在生长介质中,配位多面体结构基元结晶方位直接与生长晶体的形貌有关,介质中饱和度不同,造成负离子配位体中生长基元的维数不同。一般而言,负离子多面体顶角相对的面族,晶面显露面积小,显露概率小,往往容易消失;与负离子配位多面体面相对的面族则显露面积大,在许多情况下均顽强显露;而负离子配位多面体棱所对向的面族,显露的概率及面积均介于上述两者之间。这就是说,在配位型晶体中,负离子配位体具有生长基元特征。

下面以锡石在不同条件下生长行为不同为例说明该理论模型的应用。锡石在不同成矿温度下,其结晶形貌有明显的不同。当温度较高时,晶体的结晶形貌只显露四方锥面族 $\{111\}$,随着温度的下降,另一族四方双锥 $\{101\}$ 和两族四方柱 $\{100\}$ 、 $\{110\}$ 开始显露。温度继续降低,最后只

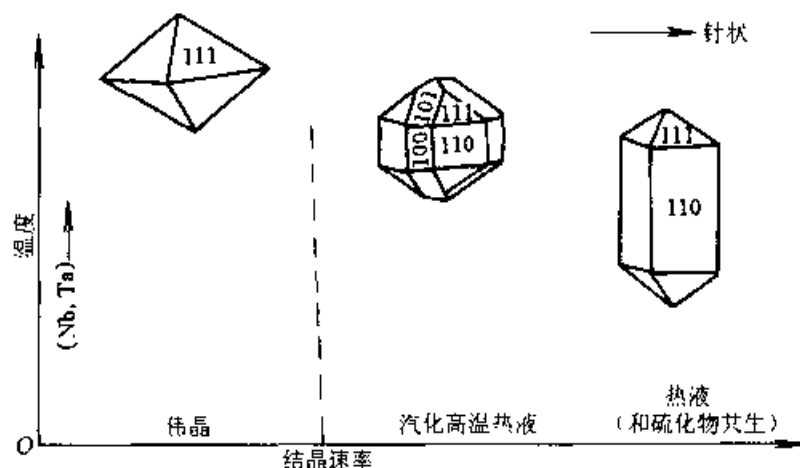
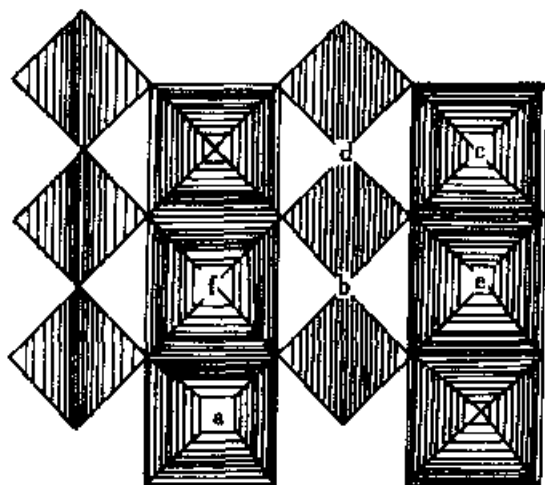


图 6.17 锡石的形态与形成温度的关系

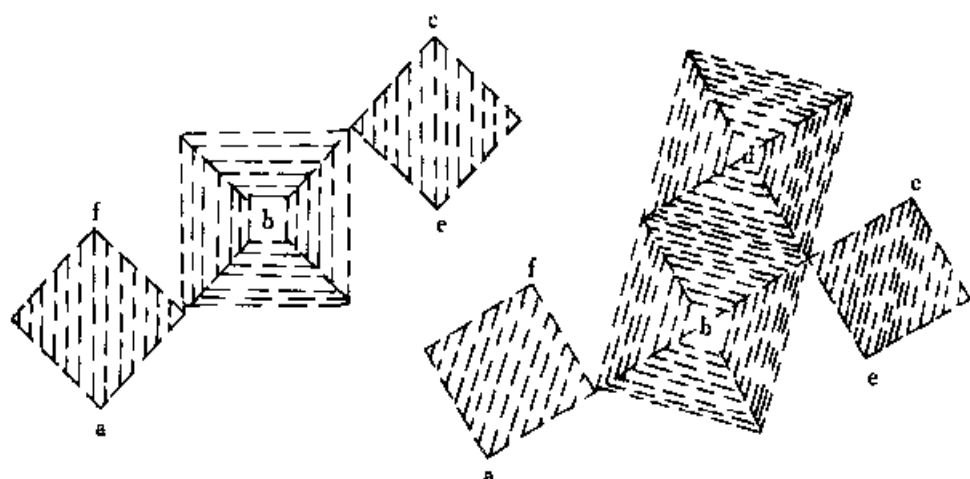
保留了四方双锥 $\{111\}$ 和四方柱 $\{110\}$ 面族,见图 6.17。锡石晶体形貌的变化与形成温度之间的关系,可从生长基元的结构和维度大小以及往各族晶面上叠合的难易程度进行分析。

在不同温度条件下,由于溶液过饱和度的不同,生长基元维度不同,往各族晶面上叠合速率也发生了变化。为了说明这个问题,首先从晶体结构入手,锡石主要结构基元为 $\text{Sn}-\text{O}_6$ 八面体,从 $\text{Sn}-\text{O}_6$ 八面体在各个面族上的结晶方位来剖析这个问题比较清楚,

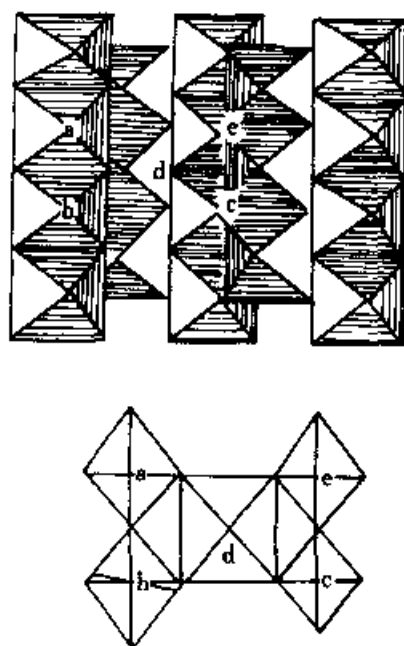
图 6.18 锡石 $\{100\}$ 面 $\text{Sn}-\text{O}_6$

八面体的联结与分布

在柱面 $\{100\}$ 上, $\text{Sn}-\text{O}_6$ 八面体的一个顶角和一个棱正对着该面族(棱和顶角各占二分之一),见图 6.18。在不同的温度条件下,溶液中过饱和度不同,生长基元的维度也因之而异,不同维度的生长基元往该面上叠合的速率也就不同。如图 6.19,四联分子往该面上叠合时可以有六个点与该面相接($a-b-c-d-e-f$),三联分子往界面上叠合时有五个点相连接($a-f-b-c-e$),单个 $\text{Sn}-\text{O}_6$ 八面体生长基元可与 a 、 f 两个顶点相连,也有可能与 d 或 b 点相连接。值得注意的是,当一个 $\text{Sn}-\text{O}_6$ 八面体与 d 或 b 相连接时,其顶点正对着界面,其两侧的自由端可与邻近的

图 6.19 $\text{Sn}-\text{O}_6$ 八面体二联、四联分子往(100)面上的叠合

四个八面体同时连接,它相当于八面体 f 与左右两侧 $\text{Sn}-\text{O}_6$ 八面体相连接的情况。由于该面族 $\text{Sn}-\text{O}_6$ 八面体的显露是以棱或顶角两个行列前后交替出现的,所以单个 $\text{Sn}-\text{O}_6$ 八面体在该面上叠合也是比较容易的。在生长基元维度较小时,该面也应该有较快的生长速率,所以(100)面在低过饱和度时不易显露。 $\text{Sn}-\text{O}_6$ 八面体在 $\{110\}$ 面上显露情况见图 6.20。从图中可以看出, $\text{Sn}-\text{O}_6$ 八面体在该面族的方位是偏斜的,八面体的一个面正对着该族晶面,从晶体中负离子配位多面体的结晶方位与晶面显露的规律来看,该面族的生长速率最慢。从图 6.20 中可以看出,在该面族内 $\text{Sn}-\text{O}_6$ 八面体排列可分为前后两个层次,单一的 $\text{Sn}-\text{O}_6$ 八面体与一个层相连接,可有一个或两个自由端, a, b 或 c 。显然,与 $\{100\}$ 面族相比概率要低,只有当相邻的两层 $\text{Sn}-\text{O}_6$ 八面体同时排列成行后,此时 $\text{Sn}-\text{O}_6$ 八面体生长基元才有可能在两个行列上同时相连,但也只能有三个点相连(a, b, d),显然比在

图 6.20 $\text{Sn}-\text{O}_6$ 八面体五联分子
在(110)面上的叠合

$\{100\}$ 面族的连接要困难些,故生长速率慢。所以, $\{110\}$ 面在低过饱和度时易显露。在高饱和溶液中生长时,基元的维度较大,大维度的生长基元可以在两个层次上同时相连接。从图中可以看出, $\text{Sn}-\text{O}_6$ 八面体五联分子为例, $a-b-c-d-e$ 可同时在 $\{110\}$ 面上与 $a-b-c-d-e$ 相连接,故叠合速率快。因此,当生长基元维度较大时,往 $\{100\}$ 和 $\{110\}$ 面的叠合都比较容易,即当过饱和度较大时, $\{100\}$ 和 $\{110\}$ 都不易显露。因此,在自然界成矿温度较高的情况下,溶液过饱和度大,生长基元维度高,所以 $\{100\}$ 和 $\{110\}$ 两个面族都同时消失,晶体呈现锥型。随温度下降,生长基元维度降低, $\{100\}$ 和 $\{110\}$ 面族同时显露,但生长速率有些差异。当温度继续降低时,溶液过饱和度降低,生长基元维度也相应降低, $\{100\}$ 和 $\{110\}$ 面族生长速率差异增大, $\{100\}$ 面族消失,而 $\{110\}$ 面族则顽强显露。

此外,负离子配位多面体生长基元理论模型可对极性晶体的生长形貌进行解释。对于极性晶体,极轴两端的形貌特点大不一样,如果用传统的PBC(周期性键链)理论是无法解释的,因为垂直极轴两端的面网是相互平行的面网,面网结构及PBC数目与分布都相同,发育的形貌特点也

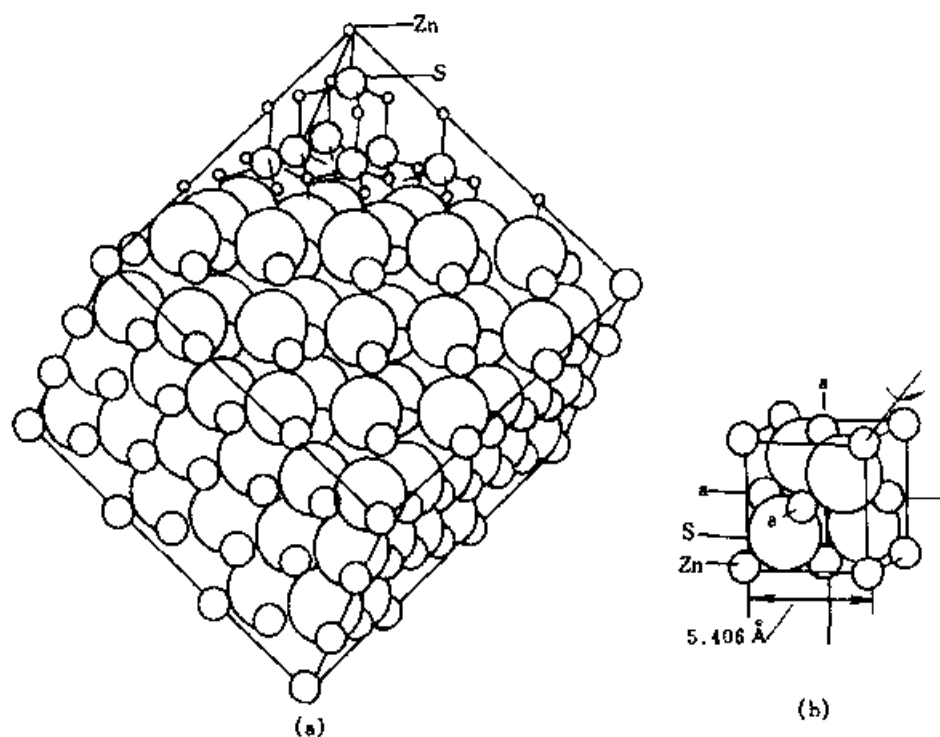


图 6.21 (a) 闪锌矿的 Zn 和 S 原子堆积结构

(b) 闪锌矿晶胞 S-Zn 四面体

应该相同。那么,负离子配位多面体生长基元理论模型可对之进行很好解释,下面以闪锌矿为例说明之。

闪锌矿(ZnS)为等轴晶系,面心立方结构型,对称型 $3L^44L^36P$, Zn 原子配位于立方面心上, S 原子被四个 Zn 所包围,配位数为 4,构成 $\text{S}-\text{Zn}_4$ 四面体结构,见图 6.21(a)、b)。单位晶胞是由四个 $\text{S}-\text{Zn}_4$ 四面体构成,其三次对称轴与晶体的三次对称是一致的。同样, Zn 周围有四个 S 配位 $\text{Zn}-\text{S}_4$ 四面体,其方位是倒转的,但两种四面体的三次对称轴与晶体的极轴 L^3 都是平行的。Zn 和 S 原子在闪锌矿晶体各族晶面上的分布是不同的,在 $[100]$ 和 $[010]$ 方向上呈对称分布,但在 $[111]$ 极轴方向上则呈不对称分布,见图 6.22。闪锌矿常见的结晶形貌为正、负四面体或为正、负四面体与立方体所组成的聚形,见图 6.23。由此可见,在极轴 L^3 的两端中,一端为正四面体的晶面和晶面花纹,另一端为负四面体的晶面和晶面花纹,而正负四面体的晶面性质不相同,两者的表面光泽度和腐蚀也不相同,即说明了极轴两端的晶面形貌不相同,用 PBC 理论无法解释。但负

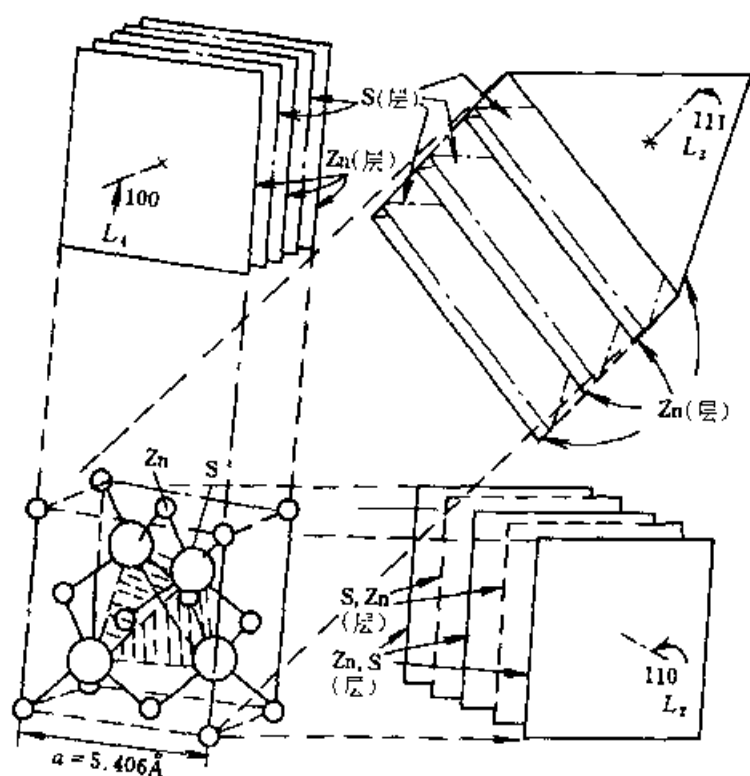


图 6.22 闪锌矿中 Zn、S 在 $[100]$ 、 $[010]$ 和 $[111]$ 方向的分布状态

离子配位多面体生长基元理论模型对此的解释是:负四面体的面发育较大,因为它的方位恰好与负离子配位多面体 $Zn-S_4$ 四面体的面相对应,而正四面体的面却与 $Zn-S_4$ 四面体的角顶相对应,因此不易发育成大晶面,这就导致了极轴两端晶面发育情况不同。但正四面体的面与 $S-Zn_4$ 四面体的面相对应,当介质中 S 浓度小而 Zn 浓度大时,有可能形成 $S-Zn_4$ 四面体生长基元,这时正四面体的面会发育较大,这说明闪锌矿形态中正、负四面体晶面的相对大小可反映介质环境。

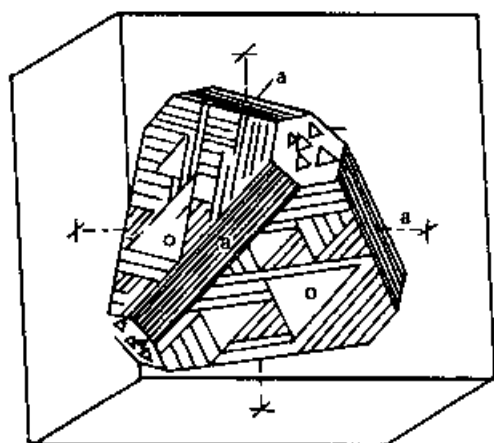


图 6.23 闪锌矿晶体的形貌
(-o)代表负四面体,(o)代表正四面体,(a)代表立方体

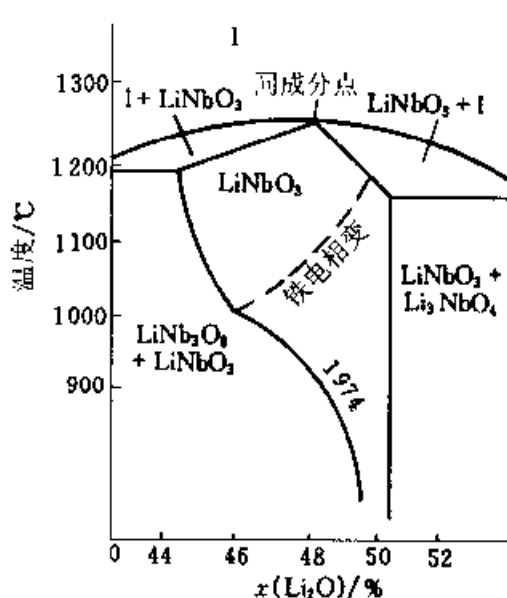


图 6.24 $Li_2O-Nb_2O_5$ 二元体系部分相同

2.4 相图在晶体生长中的应用

在晶体生长工作中必须根据相图确定原料配比、生长温度区间以及选择生长方法。因此,相图在晶体生长中起着战略地图的作用。

2.4.1 在单晶生长中的应用

(1) 选择固液同成分体系

固液同成分体系对于晶体生长是特别有利的,因为它可以保证整个晶体(上部、中间和下部)组成均匀,因而可以允许较大的生长速率,且可以减小晶体中由于组成不均而引起的各种缺陷。如果配料组成偏离同成

分点,那么对溶体来说,生长过程中的温度波动将会引起晶体成分的不均匀性。即使生长过程中温度控制很好,由于某个组分在固、液相的分配系数 $K_0 = c_s/c_l$ 不等于 1 (c_s 和 c_l 分别表示某组分在固相和液相的浓度),晶体上、中、下部的组成仍然是不均匀的。例如, LiNbO_3 晶体是一种性能优良的电光、非线性光学和压电晶体,早在 1958 年就有人发表了 $\text{Li}_2\text{O} - \text{Nb}_2\text{O}_5$ 体系的相图,但当时错误地把 LiNbO_3 看作是为 1:1 整比化合物,其固液同成分点也定在 $\text{Li}_2\text{O}:\text{Nb}_2\text{O}_5 = 1:1$ (摩尔比)处。根据这个相图的同成分点配料,生长出的晶体性能总是不好。1968 年以后,人们又先后修正了 Li_2O 和 Nb_2O_5 二元体系相图,发现 LiNbO_3 的同成分点位于 48.6% (摩尔分数) 的 Li_2O 处,与同成分点对应的固溶体结构式不是 LiNbO_3 ,而是 $\text{Li}_{0.945}\text{Nb}_{2.973}$ 。图 6.24 是 $\text{Li}_2\text{O} - \text{Nb}_2\text{O}_5$ 二元体系相图的一部分。从上述同成分点生长 LiNbO_3 单晶,晶体质量得到很大提高。图中标有 1974 的曲线是固相脱溶线。

(2) 选择固相线和液相线斜率较大的区域

从二元固溶体体系生长晶体时,从前边的叙述可知,由于随着温度的降低(晶体生长过程需要不断降温),晶体及液相成分均在不断变化,长出的晶体各部分的组成是不均匀的。为了减少这种不均匀性,可以采用两个办法:(a)在选择原料配比时,应选在液相线和固相线斜率均较大的地方,这样,同样多的原料在降低同样多的温度时,晶体的组成变化较小;(b)尽量用较大尺寸的坩埚生长较小尺寸的晶体,降低较小的温度即可生长出所需样品,这也可使样品中的组成比较均匀。

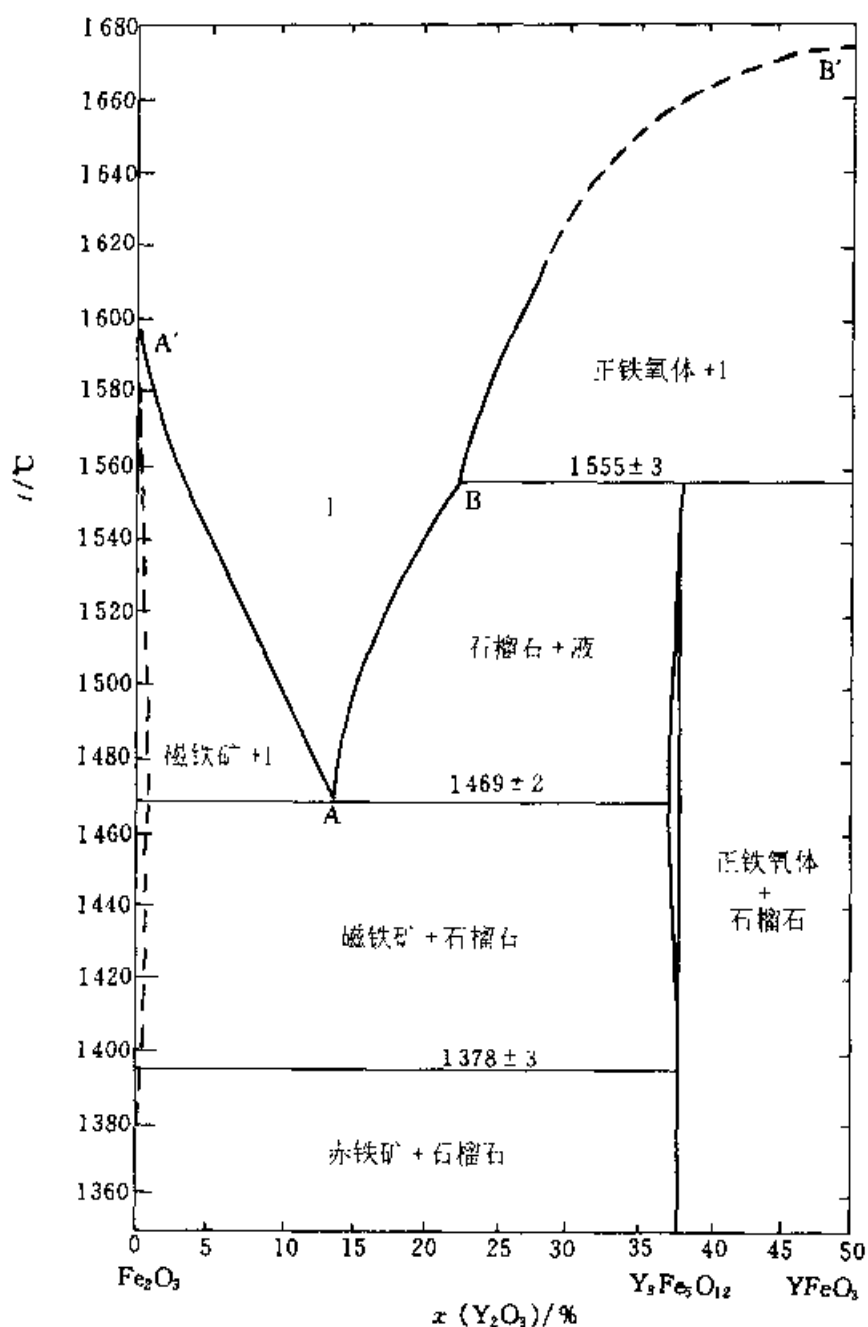
(3) 避开包晶反应

对于具有包晶反应的体系,在生长单晶过程中,配料时应选择在包晶反应温度与低于包晶反应温度的另一条等温线之间的液相线对应的组成范围内。例如图 6.25 是 Fe_2O_3 和 Y_2O_3 二元体系相图的一部分。YIG (钇铁石榴石)晶体在 1555 °C 非同成分熔化,YIG 晶体只有在图中液相线 AB 所对应的区间内才是稳定相,所以只有在与 A、B 点对应的组成之间配料,才能生长出 YIG 单晶。

(4) 避开固-固相变对晶体的破坏

从有固-固相变的二元体系生长单晶时,应区别不同情况采取相应措施:

(a) 含有破坏性相变的体系,应采取适当措施(如选择适当助熔剂),将晶体生长温度降至破坏性相变点之下,避开破坏性相变点。例如,

图 6.25 $\text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{Y}_2\text{O}_3$ 二元体系部分相图

BaTiO_3 是一种著名的铁电和光折变材料, 但获得优质单晶是一件十分困难的事情。主要原因之一是该晶体在 1460 °C 从六方相转变到立方相时, 易产生应力、孪晶和开裂等缺陷, 因而不易在同成分点 (1612 °C) 生长出优质单晶, 通常采用助熔剂等方法, 降低 BaTiO_3 的生长温度至 1460 °C 以下。实验表明, 当 TiO_2 的成分占 55% ~ 69% (摩尔分数) 时, 是从熔盐中直接生长立方 BaTiO_3 单晶的最佳配比原料范围。这样可以避开六方

BaTiO₃ 的生成。

(b) 含有固-固非破坏性相变的体系也很多,由于从一种变体到另一种变体的相变总要涉及到原子、离子或分子的位移,因而这些相变也会引起晶体的应变和应力。例如上例中提到的立方相 BaTiO₃,在 120 ℃ 由立方非铁电相转变为四方铁电相;在 5 ℃,由四方铁电相转变为斜方铁电相;在 -80 ℃,由斜方铁电相转变为三方铁电相。这一系列相变也会在晶体中引发微孪晶或使晶体破裂。在这种情况下,在晶体降温过程中,一般在相变点附近要放慢降温速率,以使原子或离子有比较充分的时间调整其位置,并减小应力。

(c) 对固相可能发生脱溶转变的体系,当晶体降温到脱溶点附近时,通常应加快降温速率,因为这类固-固相变一般进行得比较缓慢,快速降温有可能使第二相来不及成核就降到了较低的温度。在较低的温度下,这种亚稳体系有可能维持很长的时间。例如,在 Li₂O-Nb₂O₅ 二元相图(图 6.24)中,在固相区就有一条脱溶线(上面写有 1974 字样的曲线),当从同成分点附近生长出的无色透明的 LiNbO₃ 单晶,如果在 900 ~ 1 000 ℃ 长时间退火,晶体就会变成不透明的乳白色,这是由于在其脱溶点附近有 LiNb₃O₈ 相的析出。当生长出的 LiNbO₃ 晶体按照合适的降温程序退火时,可以避免 LiNb₃O₈ 相的析出,而且把这种晶体在室温附近放置若干年都不会有可以观察到的脱溶发生。

2.4.2 在提纯中的应用(区熔提纯)

许多原料的提纯都有赖于相图,如工业结晶等。现代科学技术有时对材料纯度提出很高的要求,例如半导体材料锗和硅,要求纯度达 8 个 9 以上(即 99.999999% 以上)。这么高的纯度用一般的化学方法是达不到的,而区域熔炼(简称区熔)则为制备高纯度物质提供了一个有效的方法。

由于微量杂质的存在,金属 A 的熔点会发生变化。熔点可能降低,如图 6.26(a),也可能升高,如图 6.26(b)。由于杂质一般是微量的,所以图 6.26 是放大的示意图,图中纵坐标代表温度,横坐标表示杂质 B 的含量。在液相线和固相线之间两相平衡共存。杂质在液相和固相中的浓度是不一样的,如令 c_l 和 c_s 分别代表杂质在液相和固相中的浓度,则杂质的分配系数 K_0 可表达为:

$$K_0 = c_s / c_l \quad (6.18)$$

显然,图 6.26(a)中 $K_0 < 1$,图 6.26(b)中 $K_0 > 1$ 。

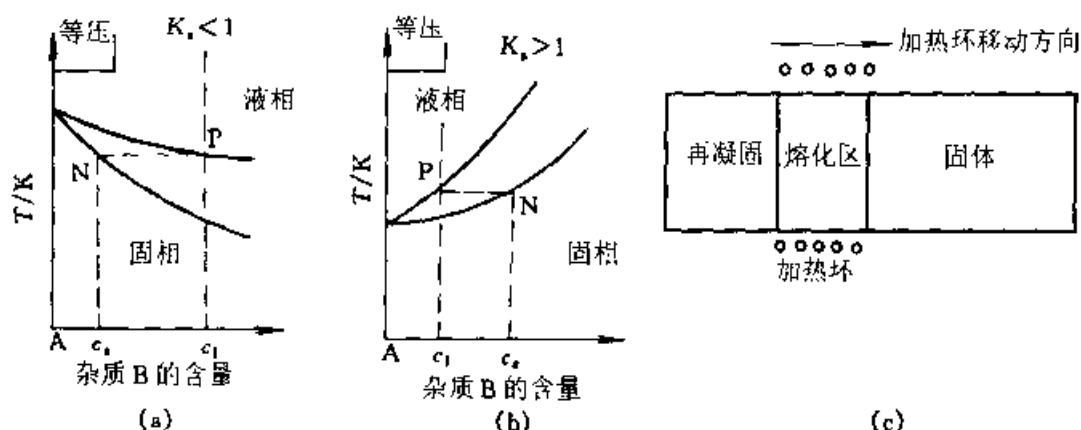


图 6.26 (a)、(b)熔体凝固时杂质含量的变化；
(c)区熔法提纯示意图

首先讨论 $K_0 < 1$ 的情况。设将图 6.26(a) 中 P 点所对应组成的原料置于水平管式炉中的盛料舟或坩埚中，见图 26(c)。管外有可以移动的加热环（例如电阻或高频加热环）。开始时，将加热环放在最左端，使左端金属全部熔化成液体，然后使加热环慢慢向右移动，熔化区也慢慢向右移动。随着加热环向右移动，左端温度逐渐下降，当温度降至其凝固点时，就会有如图 6.26(a) 中 N 点所对应组成的固相析出。此时，固相中的杂质含量就低于原料中杂质的含量，而液相中杂质含量则高于原料中的含量。所以，随着熔区向右移动，固体-液体界面也不断向右移动，熔区的杂质则越集越多，最后全部凝固后，左端的杂质含量远低于右端的杂质含量。当加热环移到右端后，再把它重新放到左端。重新使左端固体熔化，同样使加热环缓慢右移，这样最左端固体中杂质含量又少了一些。如此重复进行，最后把杂质集中到右端，而在最左端则得到极纯的金属或化合物。所以对于 $K_0 < 1$ 的体系，区熔提纯的结果是杂质向尾部集中。

而对于 $K_0 > 1$ ，区熔提纯的结果是杂质集中于头部（即最左端），尾部可以得到高纯度的金属或化合物。

硅中的所有杂质都是 $K_0 < 1$ ，所以区熔提纯后，杂质均集中于尾部，把尾部切除，可使硅的纯度大大提高。对于那些既含有 $K_0 < 1$ 的杂质，又含有 $K_0 > 1$ 的杂质的单质或化合物，区熔提纯后，应斩头去尾，这样可以使纯度提高。

2.5 远离平衡条件下枝状晶体的生长

在前面我们所介绍的晶体生长基本过程的研究都是集中在平衡态,或者更正确地说,是在近平衡态条件下晶体生长界面机制。在第 2.2.3 中我们也讨论了界面失稳后会形成枝晶,即枝晶是在远离平衡条件下才能形成。在这种远离平衡的条件下,枝晶生长的具体机制怎样?枝晶形态与远离平衡的程度有什么关系?近年来,人们非常重视研究非平衡态下晶体生长形态的形成和形态选择问题。这方面的研究有助于人们更加深刻地理解自然界中的晶体生长和完善晶体生长理论。

2.5.1 枝晶与密枝

图 6.27 是什么照片?许多读者会认为是水草的枝蔓或者是蕨类植物的叶秆,但实际上,这是一幅电化学沉积硫酸亚铁的典型图形。



图 6.27 FeSO_4 电解沉积结晶形貌

A 为枝晶, B 为密枝

要得到上述枝晶形貌的实验装置很简单,就是在两片靠得很近的载玻片之间灌入 FeSO_4 溶液,两玻片的距离在 $10 \sim 100 \mu\text{m}$ 之间,再引入分别用纯铁和石墨制成的阳极和阴极,然后通电流,控制电场,使得沉积得以进行,但要注意不能在阴极上产生阻碍晶体生长的氢气泡。这样,在室温下就可见到晶体生长,从显微镜下可随时观察到这一电化学沉积晶体生长过程,必要时可照相或录像。

上述 FeSO_4 枝晶形貌有两种形态,一种有明显主干,主干旁边有许多侧枝,我们称其为枝晶;另一种是没有主干,有许多无规则分枝及小晶

粒,我们称其为密枝。那么,什么时候形成枝晶,什么时候形成密枝?王牧等观察到,枝晶与密枝是可以互相转化的,并且是交替产生。具体过程为:开始以枝晶形态生长的晶体,到一定时候尖端会发生分裂,此时生长速率锐减,接着发生密枝形态生长。在密枝中,有一个或几个尖端长得快,最快的一个或几个又会发展成为枝晶。在这里,生长速率是以晶体尖端推移速率测量的,如果以单位时间内晶体扩展的面积(或体积)作为生长速率的量度,测量结果表明,这两种形态转变前后的生长速率是恒定的。因此得出结论:尽管形态发生变化,尽管界面推进速率不同,但物质的沉积速率是恒定的。

那么,究竟是什么原因造成了这种形态的转变?在电沉积系统中,宏观的界面动力学、宏观电场和扩散是决定晶体生长形态的几个竞争因素。分析表明,在电沉积开始阶段,通电后将 Fe^{2+} 驱向阴极,阴极附近 Fe^{2+} 浓度比其他地方高, Fe^{2+} 本身有足够的各向异性使其保持枝晶生长形态。随着晶体的生长,杂质富集,形成一屏蔽层阻碍沉积,又减小了各向异性,从而使枝晶形态向密枝形态转变;而密枝形态由于界面扩大和活跃,杂质也以比较大的速率沉积而降低了屏蔽层作用,界面有效各向异性增加,因而在密枝生长的某一个或几个尖端又可恢复枝晶生长,由此开始另一个振荡过程。在体系中起作用的杂质很可能是氢离子(H^+)。

因此,在形似简单的“枝叶”后面隐藏着自然界晶体生长形态变化的秘密和规律。什么是判定这种形态转变的关键?这个问题叫做生长形态选择律。过去人们对此众说纷纭。有的人提出,枝晶生长应该是具有最大生长速率生长晶体的形态选择,因为这样能够克服扩散的不稳定性。有的人提出了“动力学”选择原则,认为从动力学来讲,生长形态由最高生长速率的机制所决定。也就是说,如果有不止一种生长形态同时存在的情况下,只有生长得最快的一种形态才能非线性地稳定,不管这是枝晶还是密枝,都能观察到。然而,这里的生长速率实际上指的是两种晶体形态顶尖部分的生长速率。而在这节涉及的实验中,恰恰还观察到在同一沉积的侧枝上,尽管枝晶的线性生长速率高于密枝生长速率,但两者仍可以和平共处,同时存在。所以,问题在于如何来判定晶体的生长速率。在这里,晶体的沉积量是受电场和扩散场所决定的。生长形态的界面长,则推移速率就慢;生长界面短,推移速率就快。在这种情况下,以顶尖推移速率来作判据,实际上是以表面的一维的量来判定二维(实际是三维)的体系,显然是不充分的。这种不充分的选择规则,可以称作为“最大生长速

率选择规则”。根据本实验揭示的规律,则可提出一个“最大质量沉积速率”选择规则。这就是说,在远离平衡态的情况下,如果晶体生长具有不止一种形态时,只有具有最大质量沉积速率的那种形态是稳定的,因而能够被观察到;如果具有这种最大质量沉积速率的形态不止一种,则这些形态在生长中可以共存,同时,微观生长动力学对形态的选择起决定作用。这样,就很好地解释了本实验。在“枝叶”中发现的规律,将这项工作推到形态研究的国际前沿。

除了上述在电解沉积中观察到的枝晶与密枝形态转化规律外,在自然界的矿物晶体中,在冶金、材料领域内,也常见有晶体快速生长形成的枝晶,如无光釉中的 β -锂辉石枝晶、玻镁安山岩中的普通辉石枝晶,这些枝晶较少发育为密枝,其枝晶主干以及侧枝主要受晶体结构中强键链控制,枝晶形态的对称性反映了晶体结构的对称性。

2.5.2 分形

什么是分形?如果说枝晶和密枝像形态有所差异的枝叶的话,那么分形则像是向四面八方延伸的“水草”,这是一种比枝晶生长饱和度更大,即生长驱动力更大的一种远离平衡态的晶体生长形态。

分形生长远离平衡态更远,因而更加不容易重复地进行实验,也就不容易得到关于其形成的一般规律。究竟分形是生长过程中一个随机过程的产物,还是一个确定的由顶部分裂、不稳定性激增而形成的?近年来不少人对此进行了研究。

1981年美国学者威特尔(Witten T A)和桑德尔(Sander L M)共同提出了受限扩散凝聚(Diffusion-Limited Aggregation)模型,简称DLA模型。它开始是针对悬浮在大气中的煤灰、烟尘或金属粉末的扩散凝聚过程而提出,但模型一问世,就引起了人们的高度重视,因为它可以解释自然界一大类分形及其形成过程,且概念简单,易于在计算机上实现。

按照这种模型,取一个二维的方形空间(正方形),将它分割成许多小方格,从而形成方形点阵。在点阵中央附近的格点上,放置一个静止的微粒做种子微粒。在距种子微粒较远处随机地产生一个微粒,令此微粒在各格点上作类似于布朗运动的随机行走。随机行走最终会产生两种后果:一是与种子微粒相碰,此时令该微粒附着于种子微粒之上,与之结合形成凝聚集团;二是行走到点阵的边界,此时令该微粒被边界吸收。如此不断进行,于是以种子微粒为中心就会形成不断增长的凝聚集团。利用计算机按此模型求得的凝聚集团呈枝状,如图6.28所示。

从图中可以看出,凝聚集团具有向周围伸展的大大小小的分枝。除了微粒大小(即点阵格子的大小,或称点阵常数)和凝聚集团本身的大小之外,不存在其他的特征长度,具有自相似性的特征。这种枝状图形产生的部分原因在于粒子的随机运动轨迹非常曲折。因此,集团外部伸出的分枝获得微粒的概率较大,妨碍了微粒向内部侵入(屏蔽效应),结果是集团按照向外伸展分枝的构造方式不断生长下去。

这一生长模型虽然简单,但它是远离平衡态的,用数学理论处理还有困难,但却可以进行实验再现,如在硫酸铜溶液中铜在导线上所形成的图案及将低粘滞性流体压入高粘滞性流体内部所形成的分枝指状图案等。

由于 DLA 模型的提出,人们认为分形是由扩散过程限制的,凡是能扩散到分形上的粒子均能连续生长。然而,在远离平衡态的条件下,即在



图 6.28 DLA 模型

高饱和度的情况下,是否仅仅只有扩散起作用?成核现象是否可忽略不计?许多人过去一直在试图改进扩散限制模型理论,但是长期以来获得的进展并不大。

我们知道,物理学的问题往往是从实验事实出发,找出规律,予以验证而逐步解决的。就分形生长问题,闵乃本和王牧设计了一个看来极为简单的实验:在一极为洁净的玻璃板上,滴上一薄层非常均匀的 $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ 水溶液膜层,其厚度约为几十微米到几百微米。采用流动的 N_2 使得这一层在实验温度下饱和的溶液加快蒸发,利用蒸发来形成分形所需要的高饱和度和补偿分形生长时所降低的溶质浓度,生长时的温度、湿度、气流速度都要作严格控制,如实验温度控制在 $(25.00 \pm 0.05)^\circ\text{C}$ 。分形的生长在显微镜下进行,需要时可以照相或以录像系统予以记录。这个实验描述了具有自由表面的 $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ 水溶液薄膜中的分形生长。从这个实验出发,闵乃本等提出了分形生长的成核限制聚集模型,从而更为确切地描述了分形生长的机制。

用扫描电镜观察上述实验得到的 $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ 分形晶体,发现这一分形是由许许多多尺度为 1 微米到几微米的小晶粒组成的,并非一个单晶。人们自然要问,是否这种小晶粒也存在着成核或成核速率问题?在这种情况下,似乎扩散限制理论的解释已有些勉强。进一步的分形生长实时观察表明,分形的总体形态取决于在分形顶端前沿的随机激励所在的新核产生的位置及走向。如果说每一次成核只有一新核形成,则分形的分支就会变成一条线的形态,如果有几个核同时被激励而生,那么就可能引起分支的分裂。每次成核的数目并由此而引起的分支的分裂最终决定了分形的形态。

由此看来,如果溶质离子或基团能够输运到晶体生长的前沿,也许还不能直接生长在原来的晶体上,而是在前沿某个地方重新成核。实验观察表明,一般来说,激励成核的范围都在离生长中的小晶体周围几个微米的范围内。在这几个微米的范围内,似乎生长中的小晶粒能够不断地往外发出信号,促使在其前沿有新核形成,从而有连续不断的新晶粒来延续这不断向外生长的分形分支。究其根本,我们首先应该肯定,在这种远离平衡态的条件下,这一高饱和度的生长体系中成核对任何微小的干扰都是十分敏感的。这就像一个已经失去平衡的地方,只要一有风吹草动,这种表面的平衡就会立刻被打破一样。在分形晶体的前沿,不断往分形晶体上生长的溶质的消耗引起其他地方向前沿补充溶质,这样,相应于分形晶体前沿浓度梯度边界层存在着一个表面张力梯度,溶质的起伏和周期性变化形成了表面张力的周期性变化,就产生了一个由分形晶体生长前沿为中心向外径向传播的表面张力波。在小晶体溶质输运范围内,由于过饱和度较小不能成核。而表面张力波可达到过饱和度较大的区域内,则能够在这机械波的扰动下刺激新核随机产生。这一新核在生长中又形成了一个新的沿径向传播的机械扰动源,这一扰动又刺激了下一代新核的产生。通过计算可以验证,在这种条件下,对于成核所需要的临界饱和度,确实就在离生长中的小晶粒约 $1.6\mu\text{m}$ 的区域内激励一个新核的产生,这与实验事实吻合,说明这一解释是符合实际的。这种自我维持的随机连续成核形成分形的过程,称之为成核限制聚集模型,简称 NLA 模型。

DIA 模型与 NLA 模型的区别在于,前者是由扩散过程直接控制,不存在壁垒,凡是能扩散到分形晶体表面的粒子,分形都能容纳而连续生长;而 NLA 模型中则局部的生长速率正比于随机成核速率,而成核是一

个具有壁垒的非线性过程,只有当局部的浓度高于临界饱和度时成核才能发生。根据这一模型作出了计算,并以蒙特卡罗计算机模拟了分形形态,与实际都相符合,说明这一理论模型客观地反映了驱动力极高、使成核现象不能忽略的分形生长过程。

2.5.3 菊花石

除了上述的“枝叶”、“水草”外,自然界中还普遍存在另一种枝状晶体形态,由于形似菊花而被地质界誉为“菊花石”。它是一种放射状多晶集合体形貌,并没有形成分枝状,与上述“枝叶”、“水草”有很大区别,并且是否为远离平衡态生长而成也没有定论。但是,从菊花石生长模型来看,也具有不断成核、枝体不断增多的过程,这一点与上述 DLA、NLA 模型相似,并且菊花石生长模型具有分形特点,这一点也与 DLA、NLA 模型相似,因此,在这里对菊花石生长机制及模型作一简单介绍。

能形成菊花石的矿物晶体有许多,如方解石、天青石、红柱石等。赵珊茸等对华南栖霞组广泛产出的天青石菊花石作了较详细的研究,这种菊花石形态美丽,作为工艺品开采已有上百年的历史(见图 6.29)。那么,这种美丽的菊花石后面隐藏着怎样的生长奥秘呢?



图 6.29 菊花石标本

菊花石是在沉积后、成岩前或成岩初期的淤泥中 SrSO_4 溶液渗滤、迁移、富集结晶而成。因此,淤泥对结晶质 SrSO_4 扩散作用的阻碍、对天青石晶面生长作用的阻碍是影响菊花石生长的最主要因素,也就是菊花石生长模型与 DLA、NLA 模型最根本的区别。菊花石晶体生长时要排开其前面的淤泥,但淤泥不能均匀地扩散到介质中去,就会在生长晶面之前形成一道屏障。当此屏障达到一定厚度时,晶面的生长力小于淤泥对它的阻力,结晶质不能穿越它,晶面即停止生长。因此,在这种条件下不易形成大的晶体和晶面,特别是生长速率较快的情况下,要使晶面向淤泥中快速推移是很困难的。但是,结晶质可以形成许多小的柱状晶体伸进淤泥中生长,这样淤泥会被排开到柱体的两边,结晶质受到的淤泥阻力减小,从而提高生长速率。因此,菊花石这种放射状的柱状体是在有淤泥阻碍的生长体系中较快速生长的结果。

据文献报导,天青石结晶要求较低的 pH 值($\text{pH} = 6.3 \sim 6.6$)和较高的 Eh 值($\text{Eh} = 0.82 \sim 0.85$)。含菊花石的碳酸盐岩中,有丰富的生物化石,当某一生物体死亡、分解时,在细菌的作用下,会释放出 NH_3 、 H_2S 、 CO_2 和其他有机酸,使介质的性质(pH 值和 Eh 值等)发生变化,从而导致沉积物物化条件的改变。当介质的物化条件达到适合天青石结晶的 pH 值和 Eh 值时,这一生物就成为菊花石的生长中心。这一生长中心就相当于 DLA 模型中的种子微粒,而淤泥中 SrSO_4 结晶质向生长中心运移、聚集而结晶的过程就相当于 DLA 模型中释放粒子而附着种子微粒或凝集团。

当晶体呈放射状生长时,两柱状晶体的间距会越来越大。由于淤泥对结晶质扩散作用的阻碍,两晶体间的结晶质运移到晶体柱面上生长会越来越困难,又由于淤泥对柱状晶面生长的阻碍(即柱状晶面沿法线方向生长前移会受到前面所堆积的淤泥的阻碍),柱状晶体也不易沿横向长得太粗。当淤泥对结晶质的阻碍达到某一程度时,两柱状晶体间的结晶质会重新聚集形成另一柱状晶体,这一现象称“间距成核”,与 NLA 模型中随机成核相类似。由于“间距成核”作用而使柱状体越来越多,但柱状体本身并没有分枝,这是与 DLA 和 NLA 模型的区别。基于这种生长机制,建立了一个菊花石生长的理想几何模型。

该生长模型为二维模型,相当于菊花石实际生长过程的一个横截面。设原始晶核半径为 r ,围绕晶核首先生长 x 根晶体,则晶体之间的间距为 $H = 2\pi r/x$ 。随着放射状向外生长,花瓣晶体间距会逐渐变大。假如当

花瓣间距增大到达 H 时,淤泥阻碍作用会使花瓣柱体之间的结晶质重新聚集形成另一花瓣柱体。以此类推,即随着生长半径成倍地增加,晶体数目也会成倍地增加。如果不考虑每个单晶柱体的宽度,将其简化为线状体,则这一生长模型如图 6.30 所示。

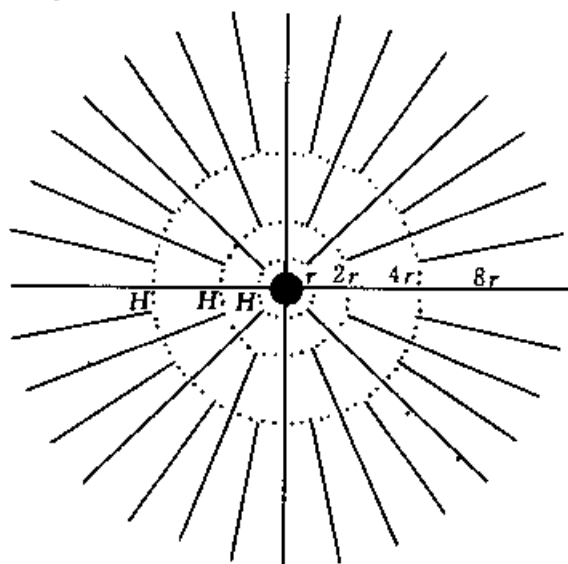


图 6.30 菊花石理想生长几何模型

这一几何图案的特点是:虚线内所画的每环晶体的长度按 2^N ($N = 0, 1, 2, 3, \dots$) 倍增加,每环晶体的数目也按 2^N ($N = 0, 1, 2, 3, \dots$) 倍增加,第 N 环晶体的长度等于 $(N-1)$ 环以内所有环晶体的长度之和。

上述几何模型与实际菊花石形态有一个很大的差别:即实际菊花石均有花核-花瓣界线,花核是不规则的粒状构造,花瓣是放射状构造。而几何模型中无花核-花瓣界线,都为均匀的放射状构造。其原因是:几何模型中假定发生“间距成核”时晶体间距 H 是保持不变的。而在实际生长过程中, H 是从小变大的。因为在整个菊花石生长过程中,结晶质不断向中心聚集,淤泥不断被外推,因此从中心向外,结晶质浓度会越来越低,这就使“间距成核”越来越困难,即 H 会越来越大。设 H 有一个临界值 H_0 , H_0 是在某种条件下能阻碍天青石柱面生长的淤泥的最小厚度,当 $H < H_0$ 时,两花瓣柱体间的结晶质是可以互相传输的,这时就可能一个花瓣长大,而另一个花瓣溶解消失。也就是说,当 $H < H_0$ 时,两花瓣之间未达到平衡态,这种不平衡就导致不能形成规则的放射状结构,而只能是不规则的粒状集合体,即形成花核。当 $H \geq H_0$ 时,两花瓣柱体就能平

衡地、稳定地各自沿柱体向外生长,形成各自独立的花瓣。这就是造成花核-花瓣明显界线的原因。

对实际菊花石形貌测量表明,在花核-花瓣界线处,花瓣间距基本保持为 0.5 mm 左右不变,与产地无关,说明 H_0 不随环境变化而变化。但是,菊花石的形态特征值 δ (花瓣长度/花核直径) 是随产地变化的,而 δ 是与 H 的演变速率有关的,即当 H 由小变大至 H_0 时,形成花核-花瓣界线,演变速率越快,到达花核-花瓣界线就越早,花核就越小, δ 值就越大。不同产地的 δ 值不同,说明 H 的演变速率在不同的环境中是不同的。

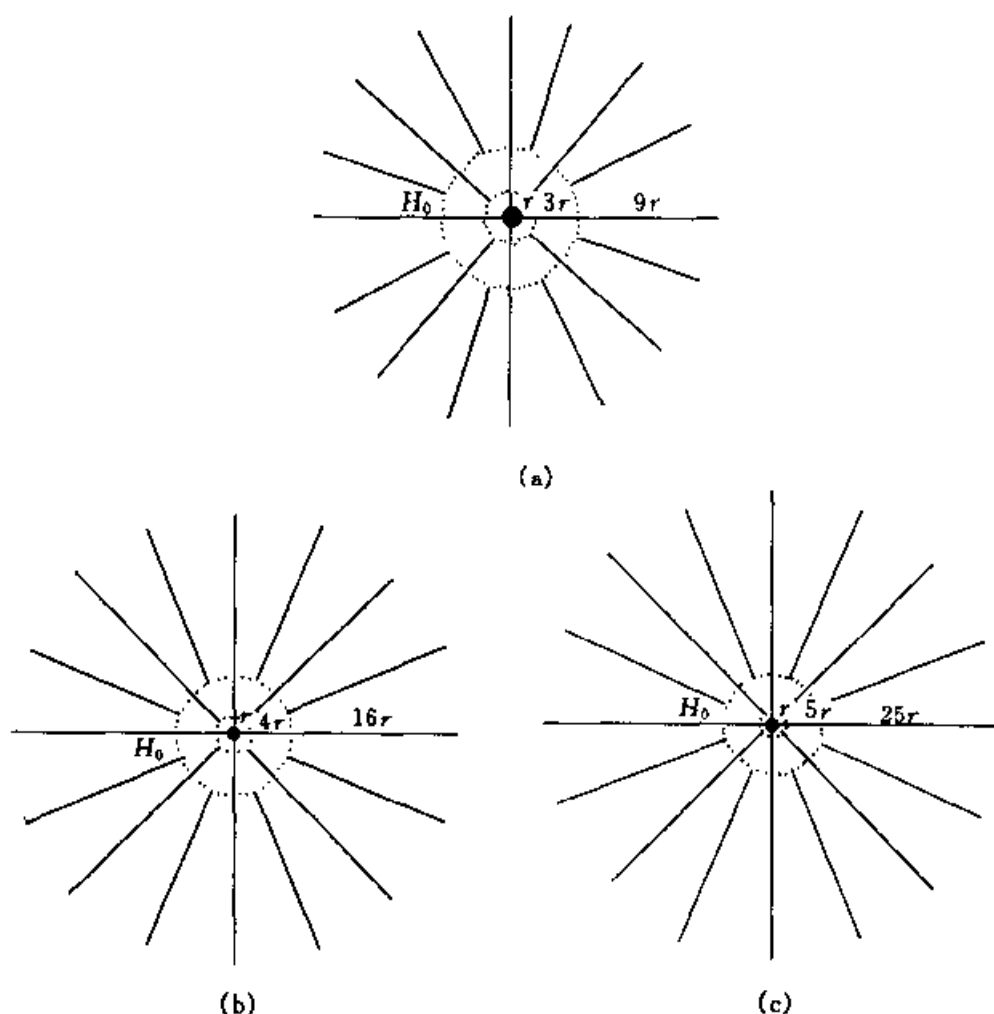


图 6.31 不同 β 值的菊花石生长几何模型

此外,菊花石在其实际生长过程中,还经历了几何淘汰律的演化。因为菊花石生长到花瓣时,花瓣柱体的结晶方位已完全相同,即所有花瓣均发育为同一单形——斜方柱。不符合上述结晶方位的晶体已被淘汰,剩

下的即为结晶方位完全相同的花瓣。

由上述可知, H 的演变速率会引起菊花石形态特征值 δ 的改变, 这种改变也可以通过在几何模型图案中引进一个参数的变形来表征。设 H 是由小变大的, H 的增大率为 β , 即从第一环至第 N 环, 花瓣间距依次为 $H, \beta H, \beta^2 H, \dots$ (β 为大于 1 的常数), 这样导致图 6.30 中的每环晶体长度不再以 2^N 倍速率加长, 而是以 $(2\beta)^N$ 倍速率加长。 β 的不同数值会导致图 6.30 的几何模型的不同变形。图 6.30 是 $\beta=1$ 的特例, $\beta=1.5, 2, 2.5$ 的几何模型见图 6.31。

将模型的最外环视为花瓣, 最外环以内各环视为花核, 即最外环花瓣起始间距为 H_0 。在模型中可求出花瓣长度/花核直径的比值, 即 δ 值:

$$\begin{aligned}\delta &= (2\beta)^N r / (2 \times \{r + (2\beta)^0 r + (2\beta)^1 r + (2\beta)^2 r + \dots + (2\beta)^{N-1} r\}) \\ &= (2\beta)^N / (2 \times [1 + (2\beta)^0 + (2\beta)^1 + (2\beta)^2 + \dots + (2\beta)^{N-1}]) \quad (6.19)\end{aligned}$$

其中, r 为晶核半径, $(2\beta)^0 r, (2\beta)^1 r, (2\beta)^2 r$ 分别为第一环、第二环、第三环的晶体长度。

当 N 足够大时, 上式可简化为:

$$\delta = \beta - 0.5 \quad (6.20)$$

其中, β 为大于 1 的常数。 $\beta=1$ 时代表花瓣间距 H 保持不变, 无 $H > H_0$ 或 $H < H_0$ 的变化, 即无花核-花瓣界线, 不必用此式求 β 值。

由此可知, 生长模型中 H 由小变大的临界值 H_0 是形成花核-花瓣界线的关键, H 的变化速率 β 决定了花瓣长度/花核直径比值 δ 。因此, 菊花石实际形貌特征是可以由生长模型来解释的。

此外, 对上述菊花石生长模型进行了详细的数理分析, 结果表明, 该模型具有分形特点, 其分维为: $1 < D < 1 + (\ln 2 / \ln(2\beta))$ ($\beta \geq 1$), 即几何模型的分维介于 1~2 之间, 说明几何模型的形态在二维欧氏空间不是一个一维线状体, 也不是一个二维的面状体, 而是介于线状体和面状体之间的一个形态特征。因此, 对菊花石的形态就有了较深理性认识: 它不同于柱状晶体, 因为它的维数大于 1; 同时, 它有别于三维球体, 因为它的横截面维数小于 2。分维还可以反映结晶行为的物理意义: $D=1$ 时, 无间距成核行为; 当 $1 < D < 1 + (\ln 2 / \ln(2\beta))$ 时, 有间距成核行为, 且 D 越大, 间距成核数目越多。这方面的内容详见参考文献[8], 此不详述。

上述的“枝叶”、“水草”、“菊花”都与植物界的花草树木相似, 说明无

机界与生物界之间蕴含着复杂的规律和联系,目前对这种规律和联系的认识还并不很充分,是值得今后进一步研究的新课题。

3. 晶体生长实验方法

晶体生长有各种不同的方法,至于采用哪一种方法更合适些,可根据结晶物质的物理化学性质来选择,下面我们仅就利用熔体、溶液、气相和高温高压等方法生长单晶体作简要的介绍。

3.1 从熔体中生长单晶体

从熔体中生长单晶体是最早研究方法之一,也是研究得最为广泛的一种技艺,它对现代科学技术的发展起着关键性的作用。光学、半导体、激光技术、非线性光学等所需要的关键的单晶材料,大多数是从熔体中生长出来的,诸如碱卤化物晶体、硅(Si)、锗(Ge)、砷化镓(GaAs)、掺铈钇铝石榴石(Nd^{3+} -YAG)、铌酸锂(LiN)、钽酸锂(LiTaO_3)单晶体等。

当结晶物质的温度高于熔点时,它就熔化为熔体。当熔体的温度低于凝固点时,熔体就转变为结晶固体。因此,晶体从熔体中生长,只涉及到固-液相变过程。熔体生长单晶首先要在熔体中引入籽晶,控制单晶成核,然后在籽晶与熔体相界面上进行相变,使其逐渐长大。为了促进晶体不断长大,在相界面处的熔体必须过冷,而熔体的其余部分则必须处于过热状态,使其不能自发结晶。

从熔体生长单晶体的最大优点在于:熔体生长速率大多快于溶液生长。标准的熔体生长速率范围从毫米/小时至若干毫米/分,而溶液生长速率范围则从1微米/小时至几个毫米/天,两者数量的差别为10~1000倍。在熔体生长过程中,生长体系的温度分布与热量输运将起着支配作用。另外,杂质分凝效应、相界面的稳定性、流体动力学效应等问题对晶体生长质量均有重要的影响。

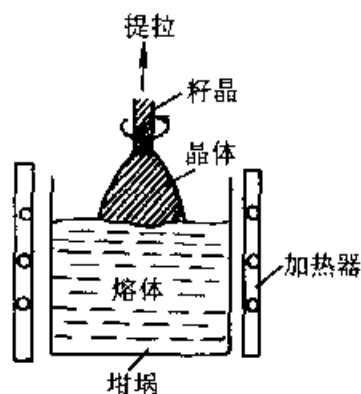


图 6.32 提拉法示意图

从熔体生长晶体的方法有许多,如提拉法、坩埚下降法、泡生法、焰熔法等,我们主要介绍提拉法。

提拉法又称丘克拉斯基(Czochralski)方法,这种方法是在熔体生长中应用最广泛的方法,研究的也比较深入和比较成熟。该方法如图 6.32 所示。提拉法技术操作要点如下:

(i) 晶体要同成分地熔化而不分解,熔体要适当经过热处理。结晶物质不得与周围环境气氛起反应。

(ii) 籽晶预热,然后将旋转着的籽晶引入熔体,微熔,再缓慢地提拉。

(iii) 降低坩埚温度,不断提拉,使籽晶直径变大(即放肩阶段)。当坩埚温度达到恒定时,晶体直径不变(等径生长阶段)。要建立起满足提拉速度与生长体系的温度梯度及合理的组合条件。

(iv) 当晶体已经生长达到所需要的长度后,升高坩埚温度使晶体直径减小,直到晶体与熔体拉脱为止,或者将晶体提出,脱离熔体界面。

(v) 晶体退火。

近些年来,由于激光技术的发展,对晶体的质量要求越来越高,从而促进了对提拉法的改进,例如,晶体等径生长的自动控制技术、液封技术和导模等技术的应用。这些技术的应用对改善晶体质量和提高晶体的有效利用率都有很大帮助的。

3.2 从溶液中生长单晶体

由两种或两种以上的物质组成的均匀混合物称为溶液,溶液是由溶质和溶剂组成。在这里,我们所指的溶液生长包括低温溶液(如水和重水溶液、凝胶溶液、有机溶剂溶液等)、高温熔液(即熔盐)与热液等生长方法。

1. 低温溶液生长 从低温溶液(从室温到 75℃左右)中生长晶体是一种最古老的方法。在工业结晶中,从海盐、食糖到各种固体化学试剂等的生产都采用了这一技术。工业结晶大多希望能长成具有高纯度和颗粒均匀的多晶体,生长是靠自发成核或放入粉末状晶种来促进生长的。

由于近代科学技术发展的需要,要求从低温溶液中培育出各种高度完整性的大单晶。从低温溶液中培育单晶的最显著优点在于如下几点:

(i) 晶体可以在远低于熔点温度的条件下生长,可用加热器和培育容器易于选择。

(ii) 容易生成大块的均匀性好的晶体。

(iii) 所生长出的晶体外形完整,同时可用肉眼观察晶体生长全过程,这对研究晶体生长形态与动力学提供了方便的条件。

当然,从低温溶液中培育单晶,也存在着如下的主要缺点:

(i) 溶液的组成较多,溶液中的杂质总是不可避免,因此影响晶体生长的因素较复杂。

(ii) 晶体生长速率慢,因此单晶生长的周期长。

(iii) 从水或重水溶液中生长的晶体易于潮解,而且使用温度范围亦窄。

从低温溶液中生长单晶的最关键因素是控制溶液的过饱和度,晶体只有在稳定的过饱和溶液中生长才能确保晶体质量。

单晶生长方法与生长温度区间的选择是根据结晶物质的溶解度及其温度系数来决定的。例如,若结晶物质的溶解度及其温度系数均较大时,就可采用降温法;若结晶物质的溶解度大小为一般,但其温度系数很小或为负值,则要采用恒温蒸发法;若结晶物质的溶解度很小(难溶盐),就可采用凝胶法。

(1) 降温法。降温法是从溶液中培育单晶的一种最常用的方法,降温法的关键问题是在晶体生长的全过程中要求严格控制温度,并按照一定程序降温,使其溶液始终处在亚稳相,并维持适宜的过饱和度来促成晶体的正常生长。

降温法生长晶体装置如图 6.33 所示。降温法生长晶体的操作技术要点如下:

(i) 配制适量溶液,测定溶液的饱和点与 pH 值。

(ii) 将溶液过热处理 2~3 h,以便提高溶液的稳定性。

(iii) 预热晶种,在装槽下种时使晶种微溶。

(iv) 根据溶解度曲线,按照降温程序降温,逐步使晶种恢复几何外形,然后使晶体正常生长。

(v) 当晶体生长达到一定温度时,抽出溶液,再缓慢地将温度降至室温。取出晶体,放进干燥器中保存。

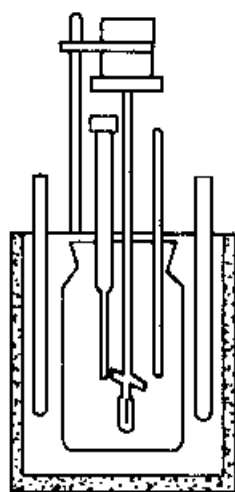


图 6.33 降温法生长晶体装置示意图

(2) 蒸发法。蒸发法生长晶体的基本原理是将溶剂不断地蒸发移出,以保持溶液处于过饱和状态,用控制蒸发量的多少来维持溶液的过饱和度和。蒸发法生长晶体的装置与降温法近似,只不过增加了冷凝回收溶剂的部分装置,见图 6.34。

这种方法的技术操作要点大致与降温法相同,不同之处在于:根据流出的冷凝水量(蒸发量)来观测晶体正常生长的情况,随着晶体的长大,要求水量逐渐增多,通过调整晶体生长温度来达到这个目的。

(3) 凝胶法。凝胶法生长晶体就是以凝胶作为扩散和支持介质,晶体借助在水溶液(或有机溶剂)中的化学反应生长。凝胶法生长装置见图 6.35。

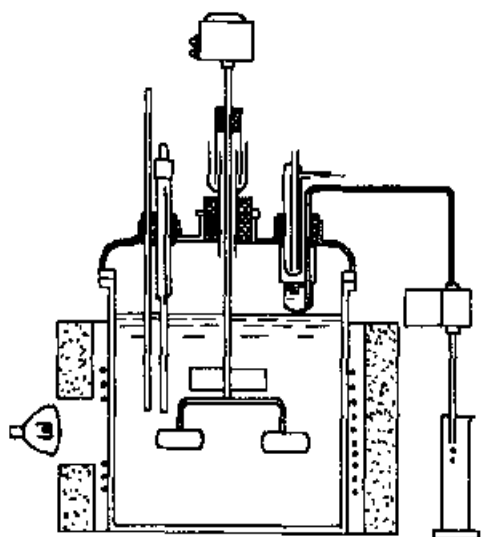


图 6.34 蒸发法育晶装置示意图

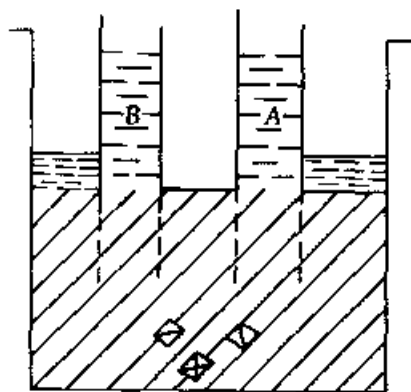


图 6.35 凝胶法生长装置

凝胶法生长晶体的特点如下:

(i) 凝胶的配制,凝胶的密度大小和稳定性对生长晶体起到关键的作用。

(ii) 当 A、B 两种生长液同时向凝胶介质中扩散时,扩散的结果是进行复分解反应或其他类型的反应,自发成核,多核生长。

(iii) 晶体是在柔软而多孔的凝胶骨架中生长,有自由发育的适宜条件。

(iv) 晶体是在静止环境中靠扩散生长,没有对流与湍流的影响,这有利于完整性好的晶体生长。

(v) 晶体在室温或近室温条件下生长,温度易于控制,副反应减少,如欲生长出较大尺寸的晶体(厘米级),则必须严格控制成核。

(vi) 用凝胶法研究新晶体材料和培育籽晶是一种理想的简便方法。

(vii) 这种方法设备简单,可根据不同类型反应来采用不同设备的。

2. 高温熔液生长 高温熔液(约在 300 ℃ 以上)法生长晶体十分类似于低温溶液法生长晶体,它是将晶体的原成分在高温下熔解于助熔剂中,以形成均匀的饱和熔液。晶体是在过饱和熔液中生长,因此也叫助熔剂法,或盐熔法。

高温熔液法生长晶体具有一些优点,例如:

(i) 这种方法适用性强,几乎对所有的晶体材料都能找到一些适当的助熔剂来进行晶体生长。

(ii) 许多难熔的化合物或在熔点较易挥发的晶体材料可选取适当的助熔剂来进行晶体生长,而选择助熔剂是个重要的关键,要求它不与生长晶体原料起化合作用。

(iii) 设备较简单,坩埚、单晶炉热源和控温装置等均属于一般要求的装置。

高温熔液生长晶体的缺点如下:

(i) 晶体生长速率较慢,晶体生长周期较长。

(ii) 在晶体生长过程中,不易观察生长现象。

(iii) 许多助熔剂往往带有毒性,有害人身健康。

(iv) 一般所生长出来的晶体,其尺寸较小。

高温熔液生长方法的关键是找出合适的助熔剂。良好的助熔剂需要具备下述物理化学性质:

(i) 对晶体材料应具有足够强的溶解能力,在生长温度范围内,溶解度要有足够大的变化,以便获得足够高的晶体产额。

(ii) 在尽可能宽的温度范围内,所要的晶体是唯一的稳定相。这就要求助熔剂与晶体成分最好不要形成许多种化合物。但实际上,二者的组分间不形成任何化合物常常是不可能的。经验表明,只有二者组分间可以形成某种化合物时,溶液才具有较高溶解度。此外,助熔剂在晶体中的固溶度应尽可能小。为此,最好选取与晶体具有相同离子的助熔剂,而避免选取性质与晶体成分相近的其他化合物。

(iii) 应具有尽可能小的粘滞性,以便得到较快的溶质扩散速率和较高的晶体生长速率。

(iv) 应具有尽可能低的熔点和尽可能高的沸点,以便选择方便的和较宽的生长温度范围。

(v) 应具有很小的挥发性(助熔剂蒸发法除外)、腐蚀性和毒性;不伤害坩埚材料,如铂金。

(vi) 应易溶于对晶体无腐蚀作用的溶剂中,如水、酸、碱等,以便容易将晶体从助熔剂中分离出来。

实际上,使用的助熔剂很难同时满足上述要求,近年来倾向采用复合助熔剂,使各成分取长补短。少量助熔剂添加物常常显著地改善助熔剂性质。复合助熔剂的组分过多,会使溶液中的相互关系复杂化,扰乱了待生长晶体的稳定范围。目前,助熔剂的选取主要是凭借经验和实验,尚无完善的规律可循。

高温熔液生长晶体也可设计出许多具体的方法,如降温法、蒸发法等,其中最常用的是降温法,操作的技术要点如下:

- (i) 选择适当的助熔剂,使结晶质在助熔剂中有较大的熔解度。
- (ii) 精确测定熔体的饱和点。
- (iii) 下入旋转的籽晶,然后缓慢降温。
- (iv) 生长完结后,将晶体提出助熔剂。
- (v) 缓慢冷却至室温,取出晶体。

3. 热液生长 热液法又称水热法。晶体的热液生长是一种在高温高压的过饱和溶液中进行结晶的方法。

第二次世界大战以后,用这种方法培育水晶得到成功,从而使热液生长技术得到肯定与发展。目前,在世界范围内,一些科学技术先进的国家已采用这种方法进行工业化批量生产水晶。该方法还可以生长刚玉、方解石、磷酸铝、磷酸钛氧钾(KTiOPO_4)以及一系列硅酸盐、钨酸盐等晶体。

用水热法生长晶体的关键设备是高压釜,如图 6.36 所示。

晶体生长的效果与高压釜有直接关系,由于高压釜是在高温高压下工作,并同酸、碱等腐蚀溶剂相接触,所以要求高压釜的材料耐腐蚀和具有良好的高温

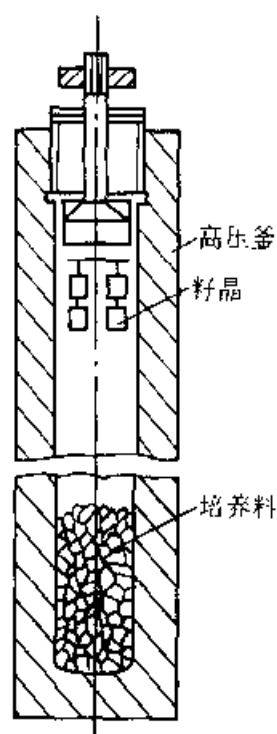


图 6.36 水热法生长晶体装置(高压釜)

机械性能,釜体密封结构要可靠简单,便于启拆。

晶体在高压釜中的生长温度为 $150 \sim 1100^\circ\text{C}$, 压力为 $10^6 \sim 10^9 \text{ Pa}$, 因此,根据所要生长晶体的情况而选用制作高压釜用的合金钢材。高压釜中的压力取决于溶剂的装满度、釜内的温度等。

热液法培育晶体所使用的溶剂视待生长的晶体而定。所选用的溶剂对结晶物质来讲,同低温溶液法的一样,不仅要有比较大的溶解度,而且还要求足够大的溶解度温度系数,并能与结晶物质形成络合物等。

热液法操作技术要点如下:

(i) 装釜。将结晶养料放在高压釜较热的底部(溶解区),而籽晶悬挂在温度较低的高压釜的上部(生长区),釜内填充一定装满度的溶剂介质。

(ii) 晶体生长。由于釜内上下部分的溶液之间存在着一定的温度差,所以釜内溶液产生强烈的对流,从而将高温区的饱和溶液带到籽晶区后,便形成过饱和溶液,致使籽晶生长。溶液过饱和度大小取决于溶解区与籽晶生长的温度差以及结晶物质的溶解度的温度系数等因素,而釜内过饱和溶液浓度的分布主要是取决于对流强烈的程度。通过冷却析出部分溶质的溶液又流向下部,变成不饱和溶液而又溶解培养料,如此循环往复,使晶体不断地继续生长。

(iii) 拆釜。当晶体长成后,缓慢地将温度降低至室温,拆开高压釜,然后将晶体取出。

3.3 从气相中生长单晶体

气相生长可分为单组分体系和多组分体系生长两种。

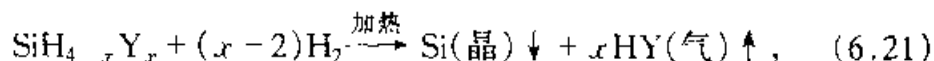
单组分气相生长要求气相要具备足够高的蒸气压,利用在高温区汽化升华、在低温区凝结生长的原理进行生长。

利用单组分气相生长所生长出来的晶体,其中有工业价值的晶体是:碳化硅(SiC)、硫化镉(CdS)、硫化锌(ZnS)等晶体,所生长的晶体大都为针状、片状的单晶体,但该方法应用不广。

多组分气相生长一般地多用于外延薄膜生长,外延生长是指一种晶体浮生在另一种晶体上,浮生晶体与衬底晶体存在着结构相似的晶体学低指数面,晶体是在结构匹配的界面上生长的,称为配向浮生。外延生长可分为同质外延与异质外延两种。单晶硅片在被还原分解的硅化物蒸气中生长,称为同质外延;钎镓石榴石(GGG)等作衬底在被还原分解的硅

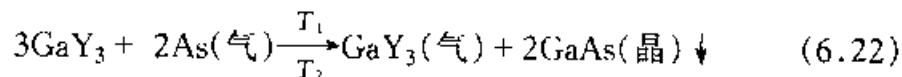
化物蒸气中生长,称为异质外延。

多组分气相生长装置一般也分为两种生长体系,即开管生长体系与闭管生长体系,硅外延生长一般多用开管生长体系,常用纯氢气还原硅的卤化物进行生长,即



这里,Y 为卤素元素,x 值为 1~4。

生长砷化镓(GaAs)、磷砷化镓($\text{GaAs}_x\text{P}_{1-x}$)、磷化镓(GaP)等外延薄膜可用闭管生长体系,例如,生长砷化镓外延薄膜,在生长体系中的主要反应为:



这里,Y 为卤素元素, $T_2 > T_1$ 。

一般来讲,在开管生长体系中的化学反应多是不可逆的,但在闭管生长体系中的化学反应则大多为可逆的。

外延单晶薄膜不仅可从气相中生长,也可以从液相中生长。气相和液相外薄膜现已广泛地用于电子仪器、磁性记忆装置和集成光学等方面的工作元件上,并日益发挥出重要作用。

第七章 准晶体形态学

1. 准晶体学基础

从晶体和晶体结构、准晶体和准晶体结构的基本对称规律出发,讨论了晶体和准晶体的基本概念、基本特性以及周期点阵与准周期点阵,讨论了晶体(准晶体)的均一性、对称性、自限性、最小内能性、稳定性等。讨论了晶体生长的基本规律,提出了准晶体生长的一般过程。(1)气体→准晶体,(2)溶体(熔体)→准晶体,(3)晶体→准晶体,(4)玻璃→准晶体,以及准晶体生长中的布拉维法则和面角守恒定律的广义性,总结了准晶分类的几种方案。

1.1 晶体(准晶体)的基本特征

1.1.1 晶体(准晶体)的概念

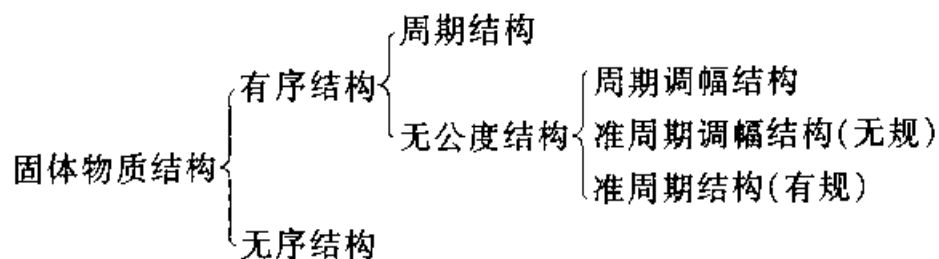
现代对称性的定义具有更广泛的内涵:在一定变换条件下的不变性就叫做它们对于这些变换的对称性。不论对称性的具体形式与内容如何,对称性的基本含义总是变换的不变性。以变换的不变性为基本含义的对称性定义囊括了世界上一切类型的对称性,即囊括了自然科学、社会科学、工程技术、文学、艺术、政治、经济、生产、生活等各个领域各种意义的对称性,所有这些对称性的集合将是一个无限的总体。

晶体、准晶体都具有变换的不变性或变换的对称性,所以都仍为有序结构;只是晶体的质点具有三维空间的周期平移规律,准晶体质点具有自相似性变化(放大或缩小)、准周期平移规律。

具有平移周期的晶体结构与具有准周期的准晶结构既有明显的不同,又有着密切的关系。无论是天然的还是人工合成的固体物质,以及它们所具有的结构是某一物理化学条件下平移周期与非周期、准周期竞争的结果。

天然的、人工合成的固体物质,按其结构特点可以分为有序结构和无

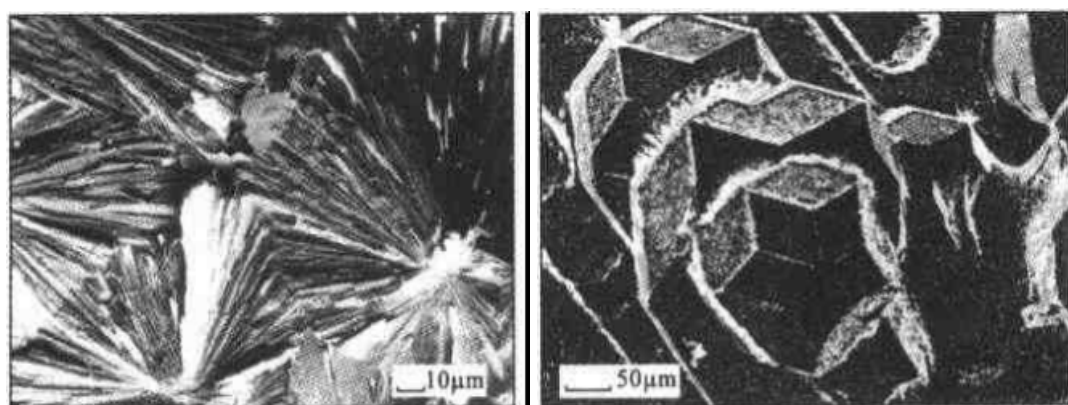
序结构。有序结构又可分为周期结构和无公度结构。无公度结构还可进一步分为周期调幅结构、准周期调幅结构(统计意义上的无规自相似性结构)及准周期结构(数学上的严格有规自相似性结构)。



人们把一些具有规则几何多面体外形的固体物质称为晶体。实际上,许多晶体在生长过程中受到物理化学条件、时间、空间、环境的影响,难以生成几何多面体外形。因此,仅仅从有无规则的几何外形来区分是否是晶体是不恰当的。准晶体在理想条件下也能生成规则几何多面体,但它们的几何对称与晶体又有本质区别。很明显,规则的几何外形并不是晶体、准晶体的本质,而只是一种外部现象,还有某种内在的、本质的因素存在,这就是它们分别具有的平移周期结构、平移准周期结构。

晶体的目前定义是:内部质点在三维空间成周期性重复排列的固体,或者说具有周期平移格子构造的固体,不论外形是否规则都称为晶体。这样一系列在三维空间成周期性重复的几何点,就构成了一套所谓的空间点阵,其中的等同点则称为阵点或结点。不同晶体在三维空间内成周期性重复的这一性质是相同的,但不同的晶体具有不同的空间格子构造(点阵),它们的质点种类不同,排列的方式和间隔大小相应地也就不同。

如图 7.1 所示,一些细小矿物晶体和准晶体的电子显微镜像。



(a) (b)

图 7.1 一些细小晶体、准晶体电子显微镜像

实际晶体不同于理想的晶体,无论它有多大,终究都是有限的,这是因为晶体内部空间点阵(质点)的重复周期比晶体颗粒的尺寸小得多,因此从微观的范畴讲,可以把晶体周期排列的空间格子构造近似地看成是向三维空间无限延伸的。在一些研究中,可以把晶体看成理想的、具有平移周期的点阵加以研究;但在另一些研究中,则着重研究晶体缺陷结构、调幅结构、准周期或非周期结构等。

实际晶体是由一种或数种具有相同或极为相似晶胞结构和晶胞化学的空间格子(平行六面体)堆砌而成的。每一种晶胞常常可以分为几种相对独立的结构单位,结构单位连接规律也常有不同变化。由于参加堆砌的晶胞结构和晶胞化学的变化、它们的堆砌方式的变化,以及它们堆砌过程的物理化学环境变化等,都使得天然的、人工合成的晶体形成千姿百态的固体物质世界。因为这些变化是不可避免的,所以晶体结构中的有规自相似准周期和无规自相似准周期、非周期等复杂结构现象的产生也同样是不可能的。

准晶体结构虽然不具备经典晶体学意义上的平移周期,但它却具有自相似性平移准周期。准晶体是具有准周期平移格子构造的固体,准晶体结构具有数学上严格的自相似性准周期及统计意义上的无规自相似准周期。

表 7.1 晶体与准晶体结构中周期、准周期、非周期特征

晶体周期结构 周期调幅结构(IMS)	准晶体准周期结构 准周期调幅结构(QCS)
电子衍射图均有明锐的衍射斑点	
主反射及伴生反射	仅有一种反射
具平均结构	无平均结构
晶体学点群	准晶体学点群($m\bar{3}5, 10/mmm \dots$)
整数维结构	多重分数维结构
具有调幅函数 (如正弦波)	具有准周期结构 准周期调幅结构
在三维实空间、倒易空间中均无平移对称	
在三维以上多维实空间、倒易空间中均有平移对称	
单一晶胞	组合准晶胞

随着 20 世纪末高新科学技术的进步和发展,现代测试分析方法和技術已经提高到一个空前水平,晶体、准晶体的研究不断向深度和广度发展,特别是晶体与准晶体结构的研究有了一个根本性的突破,这些研究成果对晶体与准晶体结构中周期、准周期、非周期的基本特征讨论是一个最重要的基础。

表 7.1 对比列出了晶体与准晶体结构中周期、准周期、非周期的基本特征。

1.1.2 晶体(准晶体)的空间格子

从晶体、准晶体的定义可知,晶体与准晶体内部的格子构造是一切晶体、准晶体的基本特性和差异的本质因素,它是决定晶体、准晶体各项性质相同或不同的内在因素。

任何一个晶体,不管它的结构有多么复杂,其质点总是保持着在三维空间按周期性重复的规则排列。如果不具备这一特点,那么也就不成其为晶体了。同样的道理,任何一个准晶体,不管它的结构有多么复杂,质点总是在空间按准周期重复地排列。如果不具备这一特点,那么,也就不成其为准晶体了。

由于任何晶体的内部质点肯定都是在三维空间成周期性重复排列的,因此对应于每一种晶体结构,就必定可以作出一个相应的空间点阵,而点阵中各个结点在空间分布的重复规律,正好体现了相应的结构中质点排列的重复规律。显然,对应于不同晶体结构的各个具体的空间点阵,其结点的具体重复方式将会有所不同,但在三维空间内成周期性重复这一性质则肯定是共同的。也正是这一点,体现了一切晶体所共有的基本特性。

在已发现的准晶体物质中,有三维准晶、二维准晶、一维晶态,一维准晶、二维晶态等三种类型。第一种准晶体在三维空间均反映出准晶体的特性,而后两种则既具有准周期结构反映出来的特性,又具有周期结构所反映出来的特性。

晶体在生长发育过程中,物理化学条件的影响常常使晶体生长结果偏离理想的空间点阵结构。晶体形成后,因物理化学条件变化,又会使晶体的点阵结构发生变异。一般说来,这些破坏晶体在三维空间中周期排列的现象称为晶体的缺陷。晶体缺陷分为点缺陷(0 维缺陷)、线缺陷(位错、一维缺陷)、面缺陷(二维缺陷)、体缺陷(三维缺陷)。研究表明,有时这些缺陷分布具有一定的对称规律。

准晶体在按多重分数维生长发育过程中,物理化学条件的影响常常使准晶体生长结果偏离理想的空点阵结构;准晶形成后,物理化学条件的变化也会使准晶体的准点阵结构发生变异。一般说来,这些破坏准晶体在空间中准周期排列的现象称为准晶体的缺陷。准晶体缺陷分为点缺陷(0维缺陷)、线缺陷(位错、一维缺陷)、面缺陷(二维缺陷)、体缺陷(三维缺陷)。研究表明,准晶体的缺陷较晶体更为普遍一些,这些缺陷分布常常具有分数维生长的对称规律。

1.1.3 晶体(准晶体)的基本性质

晶体、准晶体的各项性质取决于它们本身的化学组成和内部结构。一切晶体的内部结构都共同遵循晶体的空间格子规律,并由此可以导出一切晶体所共有的性质。一切准晶体的内部结构都共同遵循准晶体的空间准周期格子规律,并由此可以导出一切准晶体所共有的性质。由于准晶体结构中缺陷极为普遍,准晶颗粒又十分细小(微米级),而且还具有一些向晶态、玻璃态过渡的现象,因此准晶体的性质常常偏离理想状态。从理论上讲,晶体、准晶体性质应有以下相似的或不同的特征。

(1) 均一性

即晶体、准晶体在其任一部位上都具有相同性质。晶体结构中的任何质点,都是在三维空间作周期性的重复分布。因此,对于从同一晶体中分割出来的各个部分而言,它们必定具有完全相同的内部结构,从而它们所表现出的各项性质也必定完全一致,亦即都是均一的。准晶体的结构与晶体结构虽然有所不同,但仍然都是有序结构,准晶体分割出来的不同部分仍然都与整体结构具有相同的结构特征,因此宏观反映出来的准晶性质仍然具有均一性。

(2) 各向异性

即晶体、准晶体的性质因观察研究方向的不同而表现出差异。晶体、准晶体结构中质点排列的方式和间距,在不同的方向进行观察研究时,表现出一定的差异,这种差异与它们的结构的对称性直接有关,这就是晶体、准晶体都具有各向异性的根源。

(3) 对称性

即晶体、准晶体中的相同部分(如外形上的相同晶面、晶棱,内部结构中的相同面网、行列或原子、离子等),能够在不同的方向或位置上有规律地重复出现。在任一晶体结构中的任一行列方向上,总是存在着一系列为数无限且成周期性重复出现的等同点。准晶体结构中相同轴向上质点

排列是相同的,但质点排列具有数学上严格的准周期性或统计意义上的准周期性。显然,这些就是一种变换中的不变性,即对称性。所以,在这一意义上说,一切晶体、准晶体无一例外地都是对称的,只是对称组合规律不同。准晶体性质的对称与其对称型有关,准晶体对称性较晶体高一些。

(4) 自限性

即晶体与准晶体都能自发地形成封闭的几何多面体外形。实际晶体、准晶体往往并不表现几何多面体的外形,这是由于生长时受到空间限制所造成的。如果让不具规则外形的微粒继续自由成长,它们还是可以自发地成长为几何多面体外形的。晶体、准晶体生长时遵循布拉维法则和面角守恒定律,在已发现的一些准晶中已证实了这一性质。

(5) 最小内能性

即晶体、准晶体在相同的热力条件下,较之于同种化学成分的气体、液体及非晶质体而言,准晶体内能较小,晶体的内能为最小。晶体结构是一种有序结构,是具有周期平移格子构造的固体,其内部质点在三维空间均按周期性平移重复的规则排列,这种规则排列是质点之间的引力和斥力达到平衡的结果。准晶结构也是一种有序结构,其中质点呈准周期平移排列,这种结构形式是较为稳定的方式或准稳定的方式。在此类情况下,无论是使质点间的距离增大或是减小都将导致质点的势能增加。这就意味着,在相同的热力学条件下,准晶体的内能较小,晶体的内能为最小。

(6) 稳定性

对于化学组成相同,但处于不同物态下的固体物质,以晶体最为稳定,准晶体稳定性次之。晶体、准晶体都不可能自发地转变为其他物态,这就表明了晶体、准晶体的稳定性。晶体的稳定性和准晶体的次稳定性是晶体和准晶体具有最小内能的必然结果,也是由晶体的平移周期格子构造和准晶体平移准周期格子构造规律所决定的。每种晶体都有自己确定的熔点,准晶体也应如此,只是准晶体中缺陷很多,熔点不易测准。

上面根据晶体、准晶体的基本结构规律、对称性特征等,预测了准晶体的基本性质。掌握这些性质对于深入研究准晶物质,了解准晶性质,并进而开发新的材料都有重大意义。

1.2 非晶质体

非晶质体是与晶体和准晶体不同的概念,它也是一种固态物体,但其内部质点在三维空间不成周期性重复排列或准周期自相似性排列。非晶质体没有遵循晶体和准晶体所具有的空间周期格子和准周期格子规律,它也不可能有晶体和准晶体所具有的那些基本性质。在外形上,它在任何条件下都不可能自发地成长为规则的几何多面体;在内部结构上,是一种无序结构,其各个部分之间仅仅在统计意义上是均一的,在不同方向上的性质是同一的。非晶质体在外部性质上是一种无定形的凝固态物体,在内部性质上则是统计上均一的各向同性体。非晶质体被认为是一类过冷却的液体。

非晶质体没有固定的熔点。如果想在晶体、准晶体与非晶质体之间划一绝对严格的界线也是有困难的。在许多具有长链状分子的纤维类物质或高聚合物中,还存在着分子之间成一维的或二维的周期性重复排列的情况。显然,它们是介于晶体、准晶体与非晶质体之间的过渡类型的物体,或许还存在着准玻璃物质。

2. 晶体、准晶体生长的基本规律

晶体、准晶体在生长过程中所遵循的规律,本质上是由晶体、准晶体内部结构上的规律性所决定的;但另一方面,它也不可避免地受到生长过程中外界条件的影响,导致形成非理想几何外形的晶体、准晶体,几何外形上偏离理想形状而成歪形。但歪形并不改变各晶面间的夹角关系。对于同种晶体或准晶体而言,其外形虽可千差万别,但对应晶面间的夹角则始终保持相等。根据这项面角守恒定律,可从晶面夹角入手,找出晶体、准晶体外形固有的特征,并加以区别。由于准晶颗粒常常很小,需要用扫描电子显微镜或透射电子显微镜来观察。

2.1 结晶作用

形成晶体、准晶体的作用称为结晶作用。形成晶体、准晶体的过程,也就是物质从其他的相转变为新结晶相的过程,即原来不结晶的物质在一定的物理化学条件(温度、压力、组分浓度等)下转变为结晶质的过程,

或一种结晶物质由于物理化学条件变化而转变为新的结晶质的过程。

晶体的形成过程一般分为：

(1) 气体→晶体 由气体结晶。例如,火山喷出的含硫气体,在火山口附近因温度降低而结晶析出硫磺晶体。

(2) 液体→晶体 从液体(溶液或熔融体)中结晶。例如,盐湖中因蒸发作用使溶液达到过饱和而结晶析出石盐、硼砂等晶体;岩浆熔融体在冷凝过程中形成橄榄石、辉石等晶体。

(3) 玻璃→晶体 由固态的非晶质结晶。例如,火山玻璃经过漫长的地质年代发生脱玻化而最终形成结晶质的石髓矿物。

(4) 晶体→晶体 由一种晶体转变为另一种晶体。一种晶体,当它所处的物理化学条件改变到一定程度时,它就不再能够稳定,其内部质点就会重新进行排列形成新形式的结构,转变成另一种晶体。例如,人造金刚石就是由石墨在高温高压的物理化学条件下转变形成的。

(5) 微晶→晶体 再结晶作用。它是指在温度和压力的影响下,通过质点在固态条件下的扩散,由细粒晶体转变成粗粒晶体的作用。例如,石灰岩中的微晶方解石转变成粗粒方解石晶体。

(6) 晶体→溶解体→晶体 重结晶作用。它是指由于温度或浓度等因素的变化,使原已结晶的晶体发生溶解,部分物质转入母液,而后在合适的条件下又重新结晶,使晶体长大的作用。

2.2 准晶生长

准晶生长规律还需深入研究,但初步研究结果已反映出准晶生长规律与晶体生长规律的关系十分密切。

在急冷淬火过程中,准晶物质通常是伴随过饱和固溶体和其他金属间化合物一起形成的。某些元素如 Si 和 Ru 的添加有利于准晶物质的形成并能提高其稳定性。在 Al-Mn-Si、Al-Mn-Zn、Al-V-Si 和 Al-Cu-Li 等合金体系中获得基本上纯的准晶物质。从准晶物质形成过程来看,其自液相成核至长大过程异于金属玻璃,而基本与常规晶体一致,属于一级相变过程。从相图上看,除了接近拓扑密排金属间化合物的化学成分之外,包晶反应区比共晶反应区似乎更易于形成准晶物质。尽管绝大多数准晶物质是从液相中直接形成的,但也发现准晶物质还可从 Al 固溶体和其他合金相中经时效或退火沉淀析出。此外,在 Al-Cr、Al-Mn、Pd-U-Si 等合金中发现自非晶态向准晶态的转变过程。准晶

体形成过程虽然还不太清楚,但大致可以有以下四种基本情况:气体→准晶体;溶体(熔体)→准晶体;晶体→准晶体;玻璃→准晶体。

2.3 布拉维法则

在晶体生长的过程中,晶面是平行按周期向外推移的,这种单位时间晶面沿着法线方向向外推移的距离称为晶面生长速率。面网密度小的晶面,其面网间距也小,从而相邻面网的引力就大,生长速率快;反之,面网密度越大,相应的面网间距也越大,面网间的引力小,不利于质点堆砌,生长就慢。在一晶体上,各晶面间相对的生长速率与其面网密度大小成反比。准晶体则具有多重分数维生长特征,以准周期平移向外自相似性放大生长。从已研究出的结果分析,准晶生长规律与晶体生长规律十分密切,但也有自身的特点。准晶物相生长规律还有待进一步研究。布拉维法则指出,实际晶体上品面数总是有限的,往往为面网密度大的晶面所包围。而布拉维法则也适用于准晶体生长过程,准晶体的晶面数也是有限的,最后形成的晶面往往是面网密度最大的。

2.4 面角守恒定律

面角守恒定律指出,尽管晶体形态千变万化,但在相同的温度、压力条件下,在化学组成和内部结构均相同的晶体之间,其对应晶面间的面角也有微小的差异,只是这种偏差极其微小,在通常情况下都可以忽略不计。

面角守恒定律也适用于准晶体的几何形态生长规律,这一点在已发现的准晶体中已反映出来,只是准晶体有自己的对称型和单形。

3. 准晶态物质

3.1 准晶物质分类

随着准晶体研究的深入,人们发现的准晶体物质越来越多。一般认为,准晶物质可以按组分和对称类型进行分类,分为下面三类。

第一类 Al-过渡族金属

二十面体相 二元系 Al-V, Al-Cr, Al-Mn, Al-Pd, Al-Fe,
Al-Co, Al-Ni, Al-Ru, Al-W, Al-Mo

	三元系	Al - Mn - Si, Al - Mn - Fe, Al - Mn - Zr, Pd ₅₉ V _{20.5} Si _{20.5}
	四元系	Al - Mn - Sn - Fe
十边形相	二元系	Al - Mn, Al - Fe, Al - Pd, Al - Ni
	三元系	Al - Mn - Fe, Al - Mn - Ge, Al - Mn - Zn
一维准晶	三元系	Al ₈₀ Ni ₁₄ Si ₆ , Al ₆₅ Cu ₂₀ Mn ₁₅ , Al ₆₅ Cu ₂₀ Co ₁₅
第二类 MTi 合金类(M - Ⅳ族元素)		
二十面体相	二元系	NiTi ₂ , FeTi ₂ , (Ti _{1-x} V _x) ₂ Ni (x = 0.0 ~ 0.3)
八边形相	三元系	Cr - Ni - Si, V - Ni - Si
十二边形相	二元系	Ni - Cr, V ₃ Ni ₂
	三元系	V ₁₅ Ni ₁₀ Si
第三类 Frank - kasper 拓扑相系		
二十面体相		Mg ₃₂ (Al, Zn) ₂₉ , Mg ₃₂ (Al, Zn, Cu) ₂₉ , Mg ₄ CuAl ₆ , Al ₆ Li ₃ Cu, Mn ₃ NiSi, V ₄₁ Ni ₃₆ Si ₂₃

3.2 准晶物质分类表

已发现的准晶按相系类型和组分分类,如表 7.2 至表 7.6 所示。

3.2.1 一维准晶相(Fibonacci 相)

表 7.2 一维准晶相(Fibonacci 相)

准 晶 组 分	发 现 者
GaAs - AlAs	Todd, Merlin, Clarke, Mohanty and Axe(1986)
Mo - V	Karkut, Triscone, Ariosa and Fischer(1986)
Al - Pd	Chattopadhyay, Lele, Thangaraj and Ranganathan(1987)
Al ₈₀ Ni ₁₄ Si ₆	
Al ₆₅ Cu ₂₀ Mn ₁₅	He, Li, Zhang and Kuo(1988)
Al ₆₅ Cu ₂₀ Co ₁₅	

3.2.2 八边形相(八方晶系)

表 7.3 八边形相(八方晶系)

准 晶 组 分	沿 8 次轴周期/nm	发 现 者
V ₁₅ - Ni ₁₀ - Si	0.63	Wang, Chen and Kuo(1987)
Cr ₅ - Ni ₃ - Si ₂	0.63	
Mn ₄ Si	0.62	Cao, Ye and Kuo(1988)
Mn ₈₂ Si ₁₅ Al ₃	0.62	Wang, Fung and Kuo(1988)
Mn - Fe - Si		Wang and Kuo(1988)

3.2.3 十边形相(十方晶系)

表 7.4 十边形相(十方晶系)

准晶组分	沿 10 次轴 周期/nm	相关晶体组分	发 现 者
Al ₅ Ir	1.6	Al ₃ Ir	Ma, Wang and Kuo(1988)
Al ₅ Pd	1.6	Al ₃ Pd	
Al ₅ Pt	1.6	Al ₃ Pt	
Al ₅ Os	1.6	Al ₁₃ Os ₄	Kuo(1987)
Al ₅ Ru	1.6	Al ₁₃ Ru ₄	Bancel, Heiney, Stephens, Goldman and Horn(1985)
Al ₅ Rh	1.6	Al ₉ Rh ₂	Wang and Kuo(1988)
Al ₄ Mn	1.2	Al ₁₁ Mn ₄	Bendersky(1985)
		μ -Al ₄ Mn	Shoemaker, Keszler, Shoemaker (1989)
Al ₄ Fe	1.6	Al ₁₃ Fe ₄	Fung, Yang, Zhou, Zhao, Zhan and Shen(1986)
Al _{77.5} Co _{22.5}	1.6	Al ₁₃ Co ₄	Dong, Li and Kuo(1987)
Al ₄ Ni	0.4	Al ₉ (Ni, Si) ₂	Li and Kuo(1988)
Al ₆ Ni(Si)	1.6		
Al-Cr(Si)	1.2	Al ₄₅ Cr ₇	Kuo(1987)
Al ₇₉ Mn _{19.4} Fe _{2.6}			Ma and Stern(1987)
Al ₆₅ Cu ₂₀ Mn ₁₅	1.2	Al ₁₁ Mn ₄	He, Wu and Kuo(1988)
Al ₆₅ Cu ₂₀ Fe ₁₅	1.2	Al ₁₃ Fe ₄	
Al ₆₅ Cu ₂₀ Co ₁₅	0.4, 0.8, 1.2, 1.6	Al ₁₃ Co ₄	He, Wu and Kuo(1988), Zhang and Kuo(1989)
Al ₇₅ Cu ₁₀ Ni ₁₅	0.4		
V-Ni-Si			Fung, Yang, Zhou, Zhao, Zhan and Shen(1986)

3.2.4 十二边形相(十二方晶系)

表 7.5 十二边形相(十二方晶系)

准晶组分	沿 12 次轴周期/nm	发 现 者
Cr _{70.6} Ni _{29.4}		Ishimasa, Nissen and Fukano(1985)
V ₃ Ni ₂	0.45	Chen, Li and Kuo(1988)
V ₁₅ Ni ₁₀ Si	0.45	

3.2.5 二十面体相(二十面体系)

表 7.6 二十面体相(二十面体系)

准晶组分	准晶格常数 a_c /nm 或倒易格常数 q /nm	结构类型	发 现 者
$Al_{86}Mn_{14}$ $Al_{86}Fe_{14}$	0.460	A	Shechtman, Blech, Gratias, and Cahn(1984) Bancel, Heiney, and Stephens(1985)
$Al_{85}Cr_{15}$	0.465	A	Zhang, Wang and Kuo(1988) Inoue, Kimura and Masumoto(1987)
$Al_{78}Re_{22}$			Bancel and Heiney (1986)
$Al_4 V$ $Al(Cr_{1-x}Fe_x)$ $Al(Mn_{1-x}Fe_x)$	0.475	A	Chen, Phillips, Villars Kortan and Inoue(1987) Schurer, Koopmans and van der Woude (1988)
$Al_{62}Cr_{19}Si_{19}$ $Al_{60}Cr_{20}Ge_{20}$	0.460	A	Inoue, Kimura, Masumoto, Tsai and Bizen (1987); Chen and Inoue(1987)
$Al-Mn-(Cr, Fe)$ $Al_{71}Mn_{21}Si_6$	0.460	A	Janot, Pannetier, Dubois, and Houin(1988) Gratias, Cahn and Mozer(1988)
$Al_{75.5}Mn_{17.5}Ru_4Si_3$		A	Heiney, Bancel, Goldman and Stephens (1986)
$Al_{74}Mn_{17.6}Fe_{2.4}Si_6$	0.459	A	Ma and Stern(1988)
$Al_{75}Mn_{15}Cr_5Si_5$			Nanao, Dmowski, Egami, Richardson and Jorgensen(1987)
$Al_{60}Ge_{20}Mn_{20}$ $Al_{70}Fe_{20}Ti_{10}$		A	Tsai, Inoue and Masumoto(1988) Tsai, Inoue and Masumoto(1988)
$Al_{65}Cu_{20}Mn_{15}$			He, Wu and Kuo(1988), Tsai, Inoue and Ma- sumoto(1988)
$Al_{65}Cu_{20}Fe_{15}$	0.445		Ebalard and Spaepen(1989) Tsai, Inoue and Masumoto(1988)
$Al_{65}Cu_{20}Cr_{15}$			Tsai, Inoue and Masumoto(1988)
$Al_{65}Cu_{20}V_{15}$	0.459		Tsai, Inoue and Masumoto(1988)
$Al_{65}Cu_{20}Ru_{15}$	0.453		Tsai, Inoue and Masumoto(1988)
$Al_{65}Cu_{20}Os_{15}$	0.451		
Al_6CuLi_3	0.504	B	Saintfort and Dubost(1986) Mai, Zhang, Hui, Huang and Chen(1987)
Al_6CuMg_4	0.521	B	Sastry, Rao, Ramachandrarao and

续表

准晶组分	准晶格常数 a_c/nm 或倒易格常数 q/nm	结构类型	发 现 者
			Anantharaman(1986)
$\text{Al}_{51}\text{Cu}_{12.5}$ ($\text{Li}_{12}\text{Mg}_{36.5-x}$)	0.502~ 0.507	B	Shen, Shiflet and Poon(1988)
Al_6AuLi_3	0.511	B	Chen, Phillips, Villars, Kortan(1987)
$\text{Al}_{51}\text{Zn}_{17}\text{Li}_{32}$	0.511	B	
$\text{Al}_{50}\text{Mg}_{35}\text{Ag}_{15}$	0.523	B	Mukhopadhyay, Chattopadhyay(1988)
$\text{Al}-\text{Ni}-\text{Nb}$			
(Al, Zn) $_{49}\text{Mg}_{32}$	0.515	B	Henley and Elser(1986)
($\text{Al}, \text{Zn}, \text{Cu}$) $_{49}\text{Mg}_{32}$	0.515	B	Mukhopadhyay, Thangaraj(1987)
$\text{Ga}_{16}\text{Mg}_{32}\text{Zn}_{32}$	0.509	B	Ohahi(1987), Chen(1987)
Ti_2Fe	$q=2.82(4)$		Dong, Hei, Wang, Song, Wu(1986)
			Kelton, Gibbons and Sabes(1988)
Ti_2Mn	$q=2.78(2)$		Kelton, Gibbons and Sabes(1988)
Ti_2Co	$q=2.76(5)$		
$\text{Ti}-\text{Ni}$			Zhang, Ye and Kuo(1985)
$\text{Ti}_2(\text{Ni}, \text{V})$		A	Zhang, Ye and Kuo(1985)
			Yang(1988)
$\text{Nb}-\text{Fe}$			Kuo(1987)
$\text{Mn}-\text{Ni}-\text{Si}$			Kuo, Dong, Zhou, Guo, Hei and Li(1986)
$\text{V}_{41}\text{Ni}_{36}\text{Si}_{23}$			Kuo, Zhou and Li(1987)
$\text{Pd}_{58.8}\text{U}_{20.6}\text{Si}_{20.6}$	0.514		Poon, Drehmann and Lawless(1985)

注: A 为具有 i-Al-Mn-Si 准晶结构类型的相; B 为具有 i-(Al,Zn)-Mn 准晶结构类型的相。

自然界的准晶物质的存在性、研究方向、研究内容已经引起越来越多的矿物学家重视,大量事实可以证明,地质条件下可以形成准晶物质,只是形成的物理化学条件、结构特征等方面更复杂一些。

4. 准晶体的对称型(点群)和单形

晶体和准晶体中共有 12 种晶系,60 种对称型(点群)和 89 种单型。其中晶体中原有的晶系有 7 种,对称型(点群)32 种,单形 47 种,而新增

加的属于准晶体的晶系有 5 种,对称型(点群)28 种,单形 42 种。

新增加的晶系是:五方晶系,八方晶系,十方晶系,十二方晶系及二十面体晶系。

新增加的对称型(点群)是: $C_5, D_5, C_{5v}, C_{5i}, D_{5d}, C_8, D_8, C_{8v}, C_{8h}, C_{8i}, D_{4d}, D_{8h}, C_{10}, D_{10}, C_{10v}, C_{10h}, C_{10i}, D_{5h}, D_{10h}, C_{12}, C_{12v}, C_{12i}, C_{12h}, D_{12}, D_{12h}, D_{6d}, Y, Y_h$ 。

新增加的单形是:正五角十二面体、正三角二十面体、菱形三十面体、三角三重二十面体、四角三重二十面体、五重十二面体、五角三重二十面体、六重二十面体、五方柱、复五方柱、五方单锥、复五方单锥、五方双锥、复五方双锥、十方柱、复十方柱、十方单锥、复十方单锥、十方双锥、复十方双锥、十方偏方面体、五方反伸双锥、五方偏方面体、复五方偏三角面体、八方柱、复八方柱、八方单锥、复八方单锥、八方双锥、复八方双锥、八方偏方面体、八方偏三角面体、复八方偏三角面体、十二方柱、复十二方柱、十二方单锥、复十二方单锥、十二方双锥、复十二方双锥、十二方偏方面体、十二方偏三角面体、复十二方偏三角面体。

4.1 对称型(点群)的推导

准晶体外形可能出现的对称要素与晶体密切相关,如都具有对称中心(C)、对称面(P)、对称轴、旋转反伸轴,但准晶体的对称要素中会出现一些新的对称轴(L^5, L^8, L^{10}, L^{12})和新的旋转反伸轴($L_i^5, L_i^8, L_i^{10}, L_i^{12}$)。新对称要素的出现破坏了晶体中周期平移的结构,而产生新的具有准周期平移的结构。

多面体中,全部对称要素的组合称为对称型,由于全部对称要素都相交于一点,因此在进行对称操作时,至少有一点不移动,故对称型也称为点群。为了便于推导,我们将高次对称轴不多于 1 个的组合称为 A 类,多于 1 个的组合称为 B 类。

4.1.1 A 类对称型的推导

(1) 对称轴 L^n 单独存在

对称型为 $L^1, L^2, L^3, L^4, L^5, L^6, L^8, L^{10}, L^{12}$, 其中 L^5, L^8, L^{10}, L^{12} 为准晶体的点群。

(2) 对称轴与对称轴的组合同

A 类只包括高次对称轴不多于 1 个的对称型,故只考虑 L^n 及 L^2 的

组合。如果 L^2 与 L^n 斜交,通过 L^2 的旋转轴可能出现多于 1 个的高次对称轴,而只有当 L^2 与 L^n 垂直时才不会产生新的 L^n 。在此,我们只考虑 L^n 与垂直它的 L^2 的组合。根据对称要素组合规律 $L^n + L^2 \rightarrow L^n n L^2$ 可知,可能出现的对称型为 $(L^1 L^2 = L^2); L^2 2 L^2 = 3 L^2, L^3 3 L^2, L^4 4 L^2, L^5 5 L^2, L^6 6 L^2, L^8 8 L^2, L^{10} 10 L^2, L^{12} 12 L^2$ (括号内的对称型与其他项推导出的对称型重复,下同),其中, $L^5 5 L^2, L^8 8 L^2, L^{10} 10 L^2, L^{12} 12 L^2$ 为准晶体的点群。

(3) 对称轴 L^n 与垂直它的对称面 P 的组合

考虑到组合规律 $L^{n(\text{偶次})} + P_{\perp} \rightarrow L^{n(\text{偶次})} PC, L^{n(\text{奇次})} + P_{\perp} \rightarrow L^{n(\text{奇次})} P$,可能出现的对称型为 $(L^1 P = P); L^2 PC, (L^3 P = L_1^6), L^4 PC, (L^5 P = L_1^{10}), L^6 PC, L^8 PC, L^{10} PC, L^{12} PC$, 其中 $(L^5 P = L_1^{10}), L^8 PC, L^{10} PC, L^{12} PC$ 为准晶体的点群。

(4) 对称轴 L^n 与包含它的对称面的组合

根据组合规律 $L^n + P_{\parallel} \rightarrow L^n n P$,可能的对称型为 $(L^1 P = P); L^2 2 P, L^3 3 P, L^4 4 P, L^5 5 P, L^6 6 P, L^8 8 P, L^{10} 10 P, L^{12} 12 P$, 其中 $L^5 5 P, L^8 8 P, L^{10} 10 P, L^{12} 12 P$ 为准晶体的点群。

对称面 P 若与高次对称轴斜交,通过对称面的反映仍有可能产生多于一个高次对称轴的情况,而垂直或包含 L^n 时则不会产生多于一个的高次对称轴,故此处 L^n 与 P 的组合只考虑上述两种情况。

(5) 对称轴与垂直它的对称面以及平行它的对称面的组合

垂直 L^n 的 P 与包含 L^n 的 P 的交线必为垂直 L^n 的 L^2 , 即:

$L^n + P_{\parallel} + P_{\perp} = L^n + P_{\parallel} + P_{\perp} + L^2 \rightarrow L^n n L^2 (n+1) P (C) (C \text{ 只在 } n \text{ 为偶次时才出现})。$

按此组合规律可能出现的对称型为 $(L^1 L^2 2 P = L^2 2 P); L^2 2 L^2 3 PC = 3 L^2 3 PC, (L^3 3 L^2 4 P = L_1^6 3 L^2 3 P), L^4 4 L^2 5 PC, (L^5 5 L^2 6 P = L_1^{10} 5 L^2 5 P), L^6 6 L^2 7 PC, L^8 8 L^2 9 PC, L^{10} 10 L^2 11 PC, L^{12} 12 L^2 13 PC$, 其中有 4 种新的对称型 $(L^5 5 L^2 6 P = L_1^{10} 5 L^2 5 P); L^8 8 L^2 9 PC, L^{10} 10 L^2 11 PC, L^{12} 12 L^2 13 PC$, 它们为准晶体的点群。

(6) 旋转反伸轴 L_n^r 单独存在

可能的对称型为: $L_1^1 = C, L_1^2 = P, L_1^3 = L^3 C, L_1^4, L_1^5, L_1^6, L_1^8, L_1^{10}, L_1^{12}$, 其中 $L_1^5, L_1^8, L_1^{10}, L_1^{12}$ 为准晶体的点群。

(7) 旋转反伸轴 L_n^r 与垂直它的 L^2 (或包含它的 P) 的组合

根据组合规律,当 n 为奇数时, $L^n_n nL^2_n P$ 可能出现的对称型为 $(L^n_n L^2_n P = L^2_n PC)$; $L^3_3 3L^2_3 PC$, $L^3_3 3L^2_3 P$, $L^5_5 5L^2_5 PC = (L^5_5 5L^2_5 P)$, 其中 $(L^5_5 5L^2_5 P)$ 为准晶体的点群。当 n 为偶数时, $L^n_n (n/2)L^2_n (n/2)P$ 可能出现的对称型为 $(L^n_n L^2_n P = L^2_n 2P)$; $L^4_4 2L^2_4 P$, $L^6_6 3L^2_6 P = L^3_3 3L^2_6 P$, $L^8_8 4L^2_8 P$, $L^{10}_{10} 5L^2_{10} P$, $L^{12}_{12} 6L^2_{12} P$, 其中准晶体的点群为 $L^8_8 4L^2_8 P$ 、 $L^{10}_{10} 5L^2_{10} P$ 、 $L^{12}_{12} 6L^2_{12} P$ 。

由于对称面 $P = L^2_n$, 对称中心 $C = L^1_n$, 故都可不再单独列出。

4.1.2 B 类对称型的推导

在 B 类对称型中,高次对称轴 L^n 与 L^m 的组合,相当于正 n 边形所组成的正多面体中高次对称轴的组合。如 L^4 与 L^3 的组合,设有一个 L^4 与 L^3 相交于晶体中心,由于 L^4 的作用,在 L^4 的周围可获得 4 个 L^3 。在每个 L^3 上距晶体中心等距离的地方取一个点,连结这些点可以得到一个正四边形, L^4 出露于正四边形的中心, L^3 出露于正四边形的角顶。由于 L^3 的作用,在 L^3 的周围必定可以获得 3 个正四边形,它们汇集而成一个凸三面角, L^3 即出露于这个凸三面角的顶上。这样,我们就获得了一个由 6 个正四边形和 8 个凸三面角组成的正多面体—立方体。所以,高次对称轴 L^4 与 L^3 的组合就相当于正四边形所组成的正多面体—立方体中高次对称轴的组合。

表 7.7 列出了正多边形可能围成的正多面体及其所具有的对称轴的组合。从表中可以得出多面体中对称轴的组合有下面三种类型:

- ① 立方体(正六面体)及正八面体中对称轴组合为 $3L^4 4L^3 6L^2$;
- ② 正四面体中对称轴组合为 $3L^2 4L^3$;
- ③ 正二十面体及正十二面体中对称轴组合为 $6L^5 10L^3 5L^2$ 。

在①和③对称型 $3L^4 4L^3 6L^2$ 和 $6L^5 10L^3 5L^2$ 中分别加入一个不产生新对称轴的对称面,可以分别获得④和⑤对称型:

- ④ $3L^4 4L^3 6L^2 9PC$;
- ⑤ $6L^5 10L^3 15L^2 15PC$ 。

在上述②对称型 $3L^2 4L^3$ 中加入不产生新对称轴的对称面的方法有两种,其结果分别获得⑥和⑦两种对称型:

- ⑥ $3L^2 4L^3 3PC$;
- ⑦ $3L^4 4L^3 6P$ 。

其中,③ $6L^5 10L^3 5L^2$ 、⑤ $6L^5 10L^3 15L^2 15PC$ 为准晶体的点群。

表 7.7 正多边形可能围成的正多面体及其对称轴的组合

正多边形形状		正三角形			正四边形	正五边形
正多面体形状		正四面体(T)	正八面体(O)	正二十面体(I)	正六面体	正十二面体
正多面体	面	4	8	20	6	12
	棱	6	12	30	12	30
	角	4	6	12	8	20
对称轴组合		$3L^2 4L^3$	$3L^4 4L^3 6L^2$	$6L^5 10L^3 15L^2$	$3L^4 4L^3 6L^2$	$6L^5 10L^3 15L^2$

4.1.3 晶体和准晶体的对称型

为了更直观明确表示晶体和准晶体的对称型的推导,表 7.8 以表格方式分 A 类、B 类列出了所有对称型及推导过程。由表 7.8 可知,晶体、准晶体中总共可以推导出 60 种对称型(点群),其中晶体的对称型(点群)有 32 种,准晶体的对称型(点群)有 28 种。

4.2 单形的推导

由对称要素联系起来的一组晶面的总和称为单形,换句话说,单形也就是藉对称型中全部对称要素的作用使它们相互重复的一组晶面。因此,同一单形的所有晶面彼此都是相等的,这具体表现为:它们具有相同的性质,且在理想发育的情况下晶面应当是同形等大的。

根据单形定义,可以得出以下结论:

第一,若已知某个单形中的任一晶面,那么通过对称型中全部对称要素必可导出该单形所有晶面,也就是整个单形本身。第二,在不同的对称型中,由于彼此间在对称要素的种类及数目上是有区别的,因而将导出不同的单形;而在同一对称型中,若单形的晶面与对称要素间的相对方位关系不同,则所导出的单形亦不同。

例如,晶体中对称型 L^4 的对称要素在空间的分布如图 7.2(a)所示,原始晶面与对称要素的相对位置有如下 7 种,如图 7.3(a)所示。

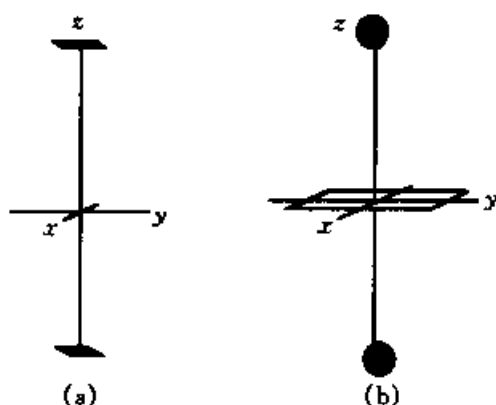
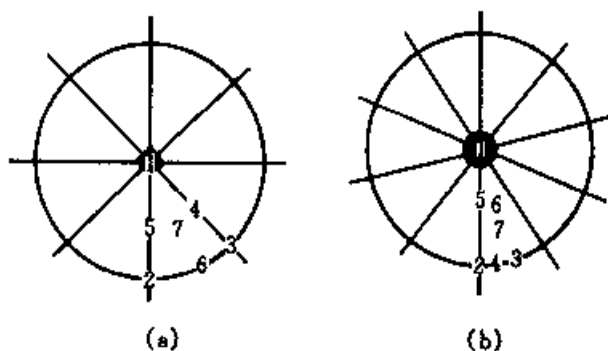
① 位置 1 原始晶面垂直 L^4 , L^4 的作用不产生新的晶面,这一晶面就构成一个单形→单面。

② 位置 2 原始晶面平行 L^4 ,通过 L^4 的作用可以产生与其呈 90° 角的相互平行的两组晶面,由此构成一个单形→四方柱。

③ 位置 3 同位置 2 的推导,形成四方柱单形。

表 7.8 对称型的推导

共同式	对 称 型							晶 系
	L^n	$L^n n L^2$	$L^n P (C)$	$L^n LP$	$L^n L^2 (n+1) PC$	L^n	$L^{n(n/2)} n L^2 n P$ $L^{n(n/2)} (n/2) L^2 (n/2) P$	
A 类	$n=1$ L^1					$L_1^3 = C$		三斜晶系
	$n=2$ L^2		$L^2 PC$	P				单斜晶系
	$n=2$			$L^2 P$	$3L^2 3PC$			斜方晶系
	$n=3$ L^3	$L^3 3L^2$		$L^3 P$		$L_1^3 = L^3 C$	$3L^2 3PC$	三方晶系
	$n=4$ L^4	$L^4 4L^2$	$L^4 PC$	$L^4 P$	$L^4 4L^2 5PC$	L_1^4	$L_1^4 2L^2 2P$	四方晶系
B 类	$n=5$ L^5	$L^5 5L^2$		$L^5 P$		L_1^5	$L_1^5 5L^2 5P$	五方晶系
	$n=6$ L^6	$L^6 6L^2$	$L^6 PC$	$L^6 P$	$L^6 6L^2 7PC$	$L_1^6 - L^3 P$	$L_1^6 3L^2 3P = L^3 3L^2 4PC$	六方晶系
	$n=8$ L^8	$L^8 8L^2$	$L^8 PC$	$L^8 P$	$L^8 8L^2 9PC$	L_1^8	$L_1^8 4L^2 4P$	八方晶系
	$n=10$ L^{10}	$L^{10} 10L^2$	$L^{10} PC$	$L^{10} 10P$	$L^{10} 10L^2 11PC$	L_1^{10}	$L_1^{10} 5L^2 5P = L^5 5L^2 5PC$	十方晶系
	$n=12$ L^{12}	$L^{12} 12L^2$	$L^{12} PC$	$L^{12} 12P$	$L^{12} 12L^2 13PC$	L_1^{12}	$L_1^{12} 6L^2 6P$	十二方晶系
B 类	$3L^2 4L^3$	$3L^4 4L^3 6L^2$	$3L^2 4L^3 3PC$	$3L^4 4L^3 6P$	$3L^4 4L^3 6L^2 9PC$			等轴晶系
		$6L^5 10L^3 15L^2$			$6L^5 10L^3 15L^2 15PC$			二十面体晶系

图 7.2 L^4 、 $L^{10}PC$ 对称要素在空间的分布图 7.3 L^4 、 $L^{10}PC$ 对称型推导单形的极射赤平投影

④ 位置 4 原始晶面与 L^4 斜交, 通过 L^4 的作用可获得相交于一个顶点的 4 个晶面, 它们组成一个单形 → 四方单锥。

⑤ 位置 5 同位置 4 的推导, 形成四方单锥单形。

⑥ 位置 6 同位置 2 的推导, 形成四方柱单形。

⑦ 位置 7 同位置 4 的推导, 形成四方单锥单形。

在准晶体中, 对称型 $10/m (L^{10}PC)$ 的对称要素在空间的分布如图 7.2(b) 所示, 原始晶面与对称要素的相对位置可有如下 7 种, 图 7.3(b)。

① 位置 1 原始晶面垂直 L^{10} , 通过 $L^{10}PC$ 的作用, 可产生一个与其平行的晶面, 由此构成一个单形 → 平行双面。

② 位置 2 原始晶面平行 L^{10} , 通过 $L^{10}PC$ 的作用可以产生呈等角的 (36°) 相互平行的 5 组晶面由此构成一个单形 → 十方柱。

③ 位置 3 同位置 2 的推导, 形成十方柱单形。

④ 位置 4 同位置 2 的推导, 形成十方柱单形。

⑤ 位置 5 原始晶面与 L^{10} 斜交, 通过 $L^{10}PC$ 的作用可获得相交于

一个顶点的 10 个晶面,它们组成一个单形→十方双锥。

⑥ 位置 6 同位置 5 的推导,形成十方双锥单形。

⑦ 位置 7 同位置 5 的推导,形成十方双锥单形。

总之,在对称型 L^4 、 L^{10} PC 中,晶面与对称要素的相对位置各有 7 种,我们共推导出 14 种单形。这种推导在极射赤平投影图上颇易进行。

按低级晶族、中级晶族、高级晶族分类方式,可将晶体、准晶体的单形用几何图形表示,如图 7.4 所示。三斜晶系、单斜晶系、斜方晶系、三方晶系、四方晶系、六方晶系、六方晶系、八方晶系、十方晶系、十二方晶系等轴晶系及二十面体晶系各对称型(点群)中可能推导出的单形如表 7.9(a)至 7.9(i)所示,除掉重复出现的单形外,共有 89 种单形。

表 7.9(a) 低级晶族各晶系的点群对应的单形

低级 晶族	三斜晶系		单斜晶系			斜方晶系		
	$1(L^1)$	$\bar{1}(C)$	$2(L^2)$	$m(P)$	$2/m$	222	mm	mmm
$\{hkl\}$	单面	平行双面	轴双面	反映双面	斜方柱	斜方四面体	斜方单锥	斜方双锥
$\{0kl\}$	单面	平行双面	轴双面	反映双面	斜方柱	斜方柱	反映双面	斜方柱
$\{h0l\}$	单面	平行双面	平行双面	单面	平行双面	斜方柱	反映双面	斜方柱
$\{hk0\}$	单面	平行双面	轴双面	反映双面	斜方柱	斜方柱	斜方柱	斜方柱
$\{100\}$	单面	平行双面	平行双面	单面	平行双面	平行双面	平行双面	平行双面
$\{010\}$	单面	平行双面	单面	平行双面	平行双面	平行双面	平行双面	平行双面
$\{001\}$	单面	平行双面	平行双面	单面	平行双面	平行双面	单面	平行双面

表 7.9(b) 三方晶系点群对应的单形

三方晶系	3	$\bar{3}2$	$3m$	$\bar{3}$	$\bar{3}m$
$\{hkl\}$	三方单锥	三方偏方面体	复三方单锥	菱面体	复三方偏三角面体
$\{h0\bar{h}l\}$	三方单锥	菱面体	三方单锥	菱面体	菱面体
$\{hh\bar{2}hl\}$	三方单锥	三方双锥	六方单锥	菱面体	六方双锥
$\{hki0\}$	三方柱	复三方柱	复三方柱	六方柱	复六方柱
$\{10\bar{1}0\}$	三方柱	六方柱	三方柱	六方柱	六方柱
$\{11\bar{2}0\}$	三方柱	三方柱	六方柱	六方柱	六方柱
$\{0001\}$	单面	平行双面	单面	平行双面	平行双面

表 7.9(c) 四方晶系各点群对应的单形

四方晶系	4	42	4/m	4mm	4/mmm	$\bar{4}$	$\bar{4}m$
$\{hkl\}$	四方单锥	四方偏方面体	四方双锥	复四方单锥	复四方双锥	四方四面体	四方偏三角面体
$\{hh\bar{l}\}$	四方单锥	四方双锥	四方双锥	四方单锥	四方双锥	四方四面体	四方四面体
$\{h0l\}$	四方单锥	四方双锥	四方双锥	四方单锥	四方双锥	四方四面体	四方双锥
$\{hk0\}$	四方柱	复四方柱	四方柱	复四方柱	复四方柱	四方柱	复四方柱
$\{110\}$	四方柱	四方柱	四方柱	四方柱	四方柱	四方柱	四方柱
$\{100\}$	四方柱	四方柱	四方柱	四方柱	四方柱	四方柱	四方柱
$\{001\}$	单面	平行双面	平行双面	单面	平行双面	平行双面	平行双面

表 7.9(d) 含 5 次对称轴的五方晶系各点群对应的单形

五方晶系	5	5m	$\bar{5}$	$\bar{5}m$	52
$\{hkl\}$	五方单锥	复五方柱	五方反伸双锥	复五方偏三角面体	五方偏方面体
$\{hh\bar{l}\}$	五方单锥	五方柱	五方反伸双锥	五方反伸双锥	五方反伸双锥
$\{h0l\}$	五方单锥	十方柱	五方反伸双锥	十方双锥	五方双锥
$\{hk0\}$	五方柱	复五方柱	十方柱	复十方柱	复五方柱
$\{110\}$	五方柱	五方柱	十方柱	十方柱	十方柱
$\{100\}$	五方柱	十方柱	十方柱	十方柱	五方柱
$\{001\}$	单面	单面	平行双面	平行双面	平行双面

表 7.9(e) 六方晶系各点群对应的单形

六方晶系	6	62	6/m	6mm	6/mmm	$\bar{6}$	$\bar{6}m$
$\{hk\bar{l}\}$	六方单锥	六方偏方面体	六方双锥	复六方单锥	复六方双锥	三方双锥	复三方双锥
$\{h0\bar{h}l\}$	六方单锥	六方双锥	六方双锥	六方单锥	六方双锥	三方双锥	三方双锥
$\{hh\bar{2}hl\}$	六方单锥	六方双锥	六方双锥	六方单锥	六方双锥	三方双锥	六方双锥
$\{hk\bar{i}0\}$	六方柱	复六方柱	六方柱	复六方柱	复六方柱	三方柱	复三方柱
$\{10\bar{1}0\}$	六方柱	六方柱	六方柱	六方柱	六方柱	三方柱	三方柱
$\{11\bar{2}0\}$	六方柱	六方柱	六方柱	六方柱	六方柱	三方柱	六方柱
$\{0001\}$	单面	平行双面	平行双面	单面	平行双面	平行双面	平行双面

表 7.9(f) 含 8 次对称轴的八方晶系各点群对应的单形

八方晶系	8	8m	$\bar{8}$	$\bar{8}2m$	82	8/m	8/mmm
{hkl}	八方单锥	复八方单锥	八方偏三角面体	复八方偏三角面体	八方偏方面体	八方双锥	复八方双锥
{hhl}	八方单锥	八方单锥	八方双锥	八方双锥	八方双锥	八方双锥	八方双锥
{h0l}	八方单锥	八方单锥	八方双锥	八方双锥	八方双锥	八方双锥	八方双锥
{hk0}	八方柱	复八方柱	八方柱	复八方柱	复八方柱	八方柱	八方柱
{110}	八方柱	八方柱	八方柱	八方柱	八方柱	八方柱	八方柱
{100}	八方柱	八方柱	八方柱	八方柱	八方柱	八方柱	八方柱
{001}	单面	单面	平行双面	平行双面	平行双面	平行双面	平行双面

表 7.9(g) 含 10 次对称轴的十方晶系各点群对应的单形

十方晶系	10	10m	$\bar{10}$ (=5/m)	$\bar{10}m$ (=5/mm)	102	10/m	10/mmm
{hkl}	十方单锥	复十方单锥	五方双锥	复五方双锥	十方偏方面体	十方双锥	复十方双锥
{hhl}	十方单锥	十方单锥	五方双锥	十方双锥	十方双锥	十方双锥	十方双锥
{h0l}	十方单锥	十方单锥	五方双锥	五方双锥	十方双锥	十方双锥	十方双锥
{hk0}	十方柱	复十方柱	五方柱	复五方柱	复五方柱	十方柱	复十方柱
{110}	十方柱	十方柱	五方柱	十方柱	十方柱	二方柱	十方柱
{100}	十方柱	十方柱	五方柱	五方柱	十方柱	十方柱	十方柱
{001}	单面	单面	平行双面	平行双面	平行双面	平行双面	平行双面

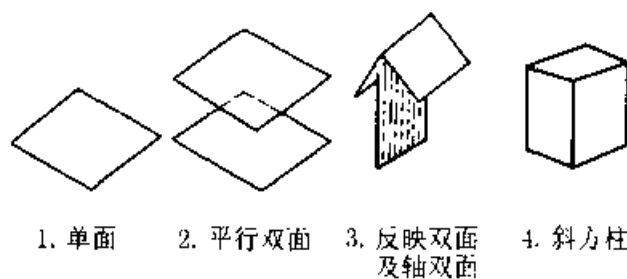
表 7.9(h) 含 12 次对称轴的十二方晶系各点群对应的单形

十二方晶系	12	12m	$\bar{12}$	$\bar{12}m$	122	12/m	12/mmm
{hkl}	十二方单锥	复十二方单锥	十二方偏三角面体	复十二方偏三角面体	十二方偏方面体	十二方双锥	复十二方双锥
{hhl}	十二方单锥	十二方单锥	十二方双锥	十二方双锥	十二方双锥	十二方双锥	十二方双锥
{h0l}	十二方单锥	十二方单锥	十二方双锥	十二方双锥	十二方双锥	十二方双锥	十二方双锥
{hk0}	十二方柱	复十二方柱	十二方柱	复十二方柱	复十二方柱	十二方柱	十二方柱
{110}	十二方柱	十二方柱	十二方柱	十二方柱	十二方柱	十二方柱	十二方柱
{100}	十二方柱	十二方柱	十二方柱	十二方柱	十二方柱	十二方柱	十二方柱
{001}	单面	单面	平行双面	平行双面	平行双面	平行双面	平行双面

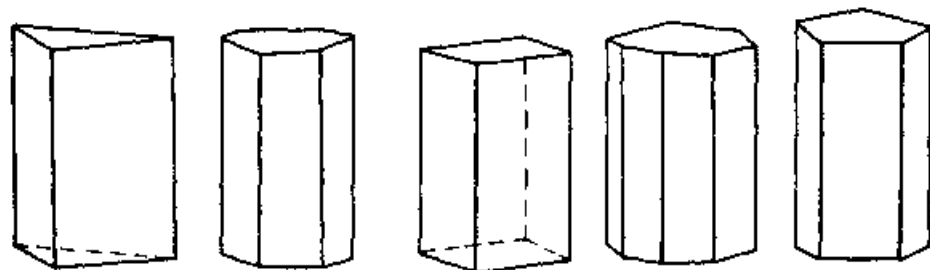
表 7.9(i) 等轴晶系及二十面体晶系的各点群对应的单形

等轴晶系及 20 面体晶系	等轴晶系的单形					二十面体晶系的单形	
	23	$m\bar{3}$	$\bar{4}3m$	432	$m\bar{3}m$	235	$m\bar{3}5$
$\{hkl\}$	五角三四面体	偏方复十二面体	六四面体	五角三八面体	六八面体	五角三重二十面体	六重二十面体
$\{hhl\}$	四角三四面体	三角三八面体	四角三四面体	三角三八面体	三角三八面体	五重十二面体	五重十二面体
$\{hkk\}$	三角三四面体	四角三八面体	三角三四面体	四角三八面体	四角三八面体	四角三重二十面体	四角三重二十面体
$\{111\}$	四面体	八面体	四面体	八面体	八面体	三角三重二十面体	三角三重二十面体
$\{hkl0\}$	五角十二面体	五角十二面体	四六面体	四六面体	四六面体	菱形三十面体	菱形三十面体
$\{110\}$	菱形十二面体	菱形十二面体	菱形十二面体	菱形十二面体	菱形十二面体	正三角二十面体	正三角二十面体
$\{100\}$	立方体	立方体	立方体	立方体	立方体	正五角十二面体	正五角十二面体

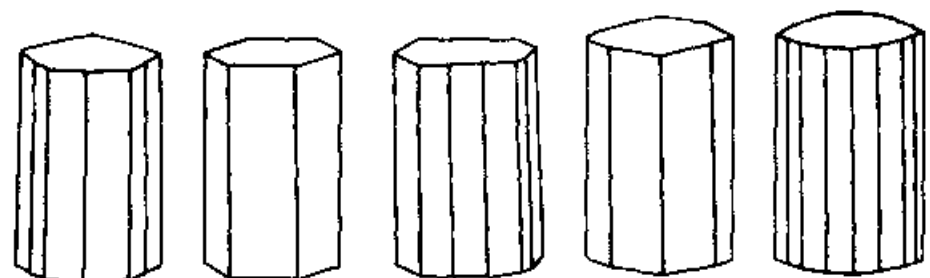
(I) 低级晶族的单形



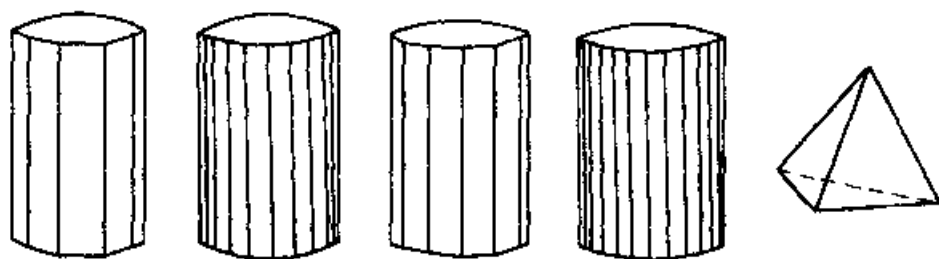
(II) 中级晶族单形



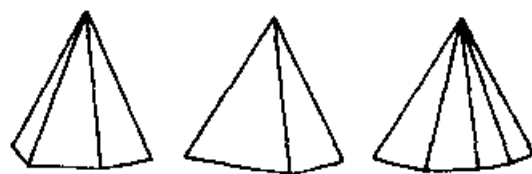
8. 三方柱 9. 复三方柱 10. 四方柱 11. 复四方柱 12. 五方柱



13. 复五方柱 14. 六方柱 15. 复六方柱 16. 八方柱 17. 复八方柱



18. 十方柱 19. 复十方柱 20. 十二方柱 21. 复十二方柱 22. 三方单锥



23. 复三方单锥 24. 四方单锥 25. 复四方单锥

图 7.4(a) 晶体、准晶体中的 89 种单形



26. 五方单锥



27. 复五方单锥



28. 六方单锥



29. 复六方单锥



30. 八方单锥



31. 复八方单锥



32. 十方单锥



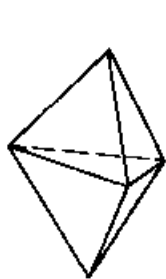
33. 复十方单锥



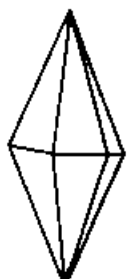
34. 十二方单锥



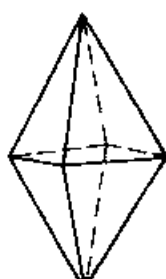
35. 复十二方单锥



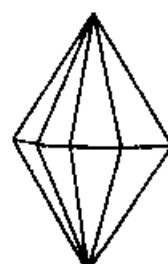
36. 三方双锥



37. 复三方双锥



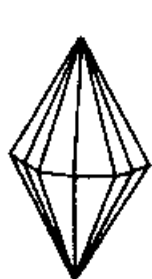
38. 四方双锥



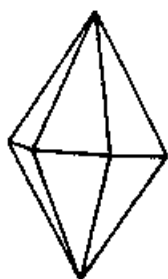
39. 复四方双锥



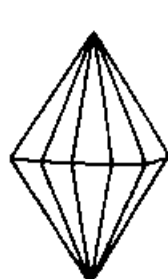
40. 五方双锥



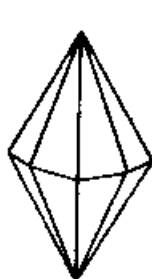
41. 复五方双锥



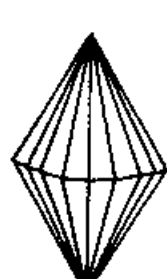
42. 六方双锥



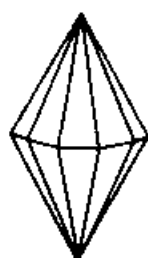
43. 复六方双锥



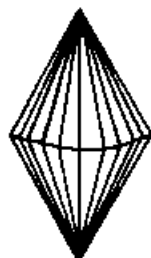
44. 八方双锥



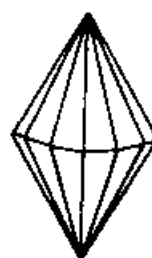
45. 复八方双锥



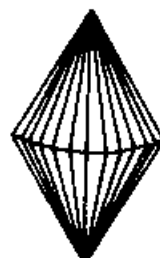
46. 十方双锥



47. 复十方双锥

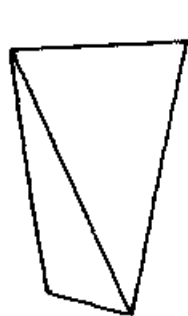


48. 十二方双锥



49. 复十二方双锥

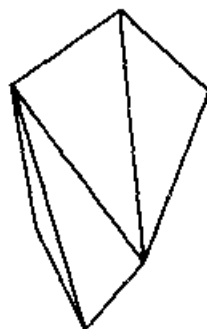
图 7.4(b) 晶体、准晶体中的 89 种单形



50. 四方四面体



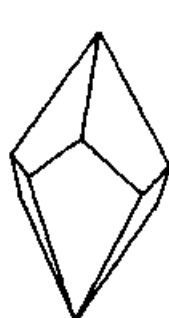
51. 菱面体



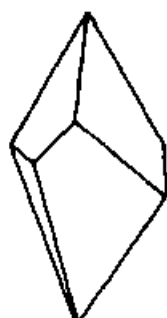
52. 复四方偏三角面体



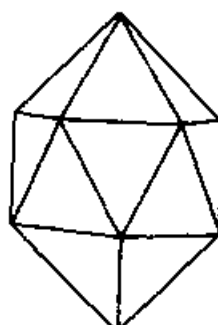
53. 复三方偏三角面体



54. 三方偏方面体



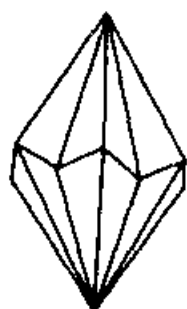
55. 四方偏方面体



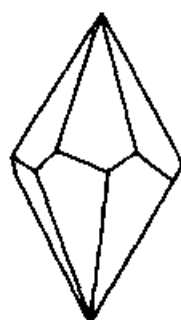
56. 九方反伸双锥



57. 五方偏方面体



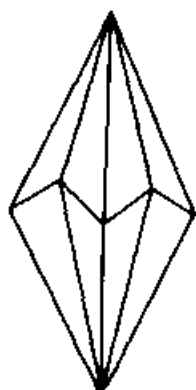
58. 复五方偏三角面体



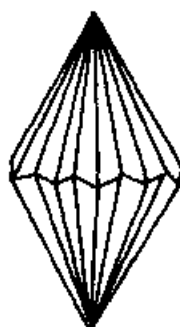
59. 六方偏方面体



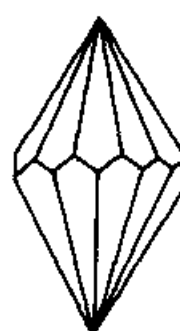
60. 八方偏方面体



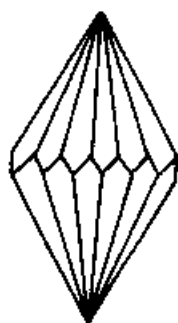
61. 八方偏三角面体



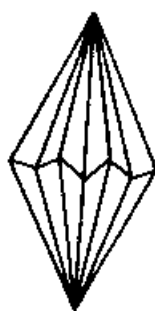
62. 复八方偏三角面体



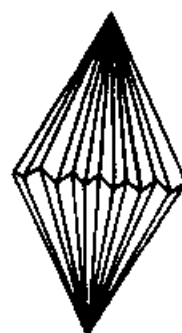
63. 十方偏方面体



64. 十二方偏方面体



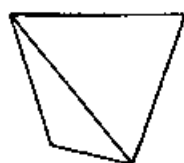
65. 十二方偏三角面体



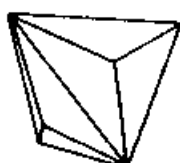
66. 复十二方偏三角面体

图 7.4(c) 晶体、准晶体中的 89 种单形

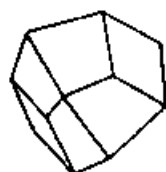
(Ⅲ) 高级晶族的单形



67. 四方体



68. 三角三四面体



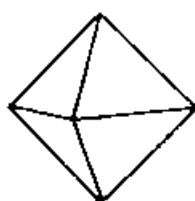
69. 四角三四面体



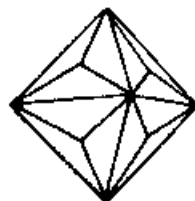
70. 五角三四面体



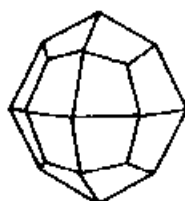
71. 六四面体



72. 八面体



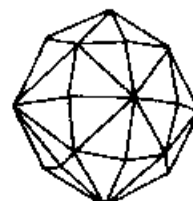
73. 三角三八面体



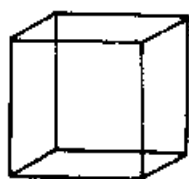
74. 四角三八面体



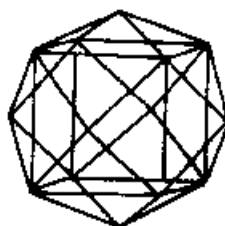
75. 五角三八面体



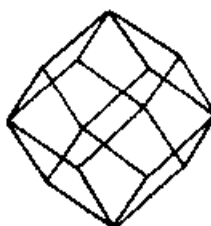
76. 六八面体



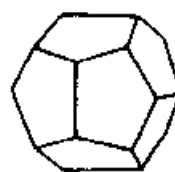
77. 立方体



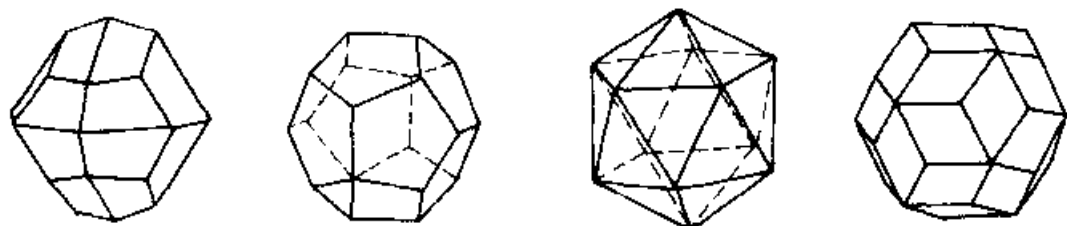
78. 四方面体



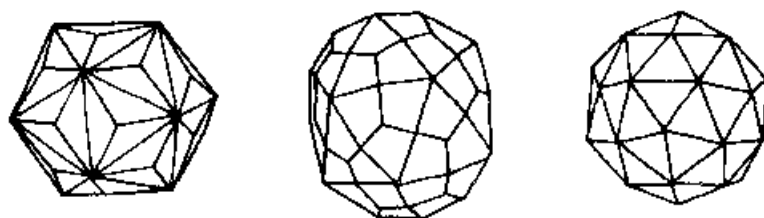
79. 菱形十二面体



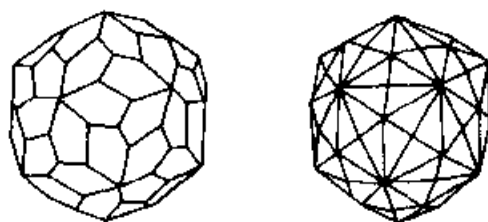
80. 五角十二面体



81. 偏方复十二面体 82. 正五角十二面体 83. 正三角二十面体 84. 菱形三十面体



85. 三角三重二十面体 86. 四角三重二十面体 87. 五重十二面体



88. 五角三重二十面体 89. 六重二十面体

图 7.4(d) 晶体、准晶体中的 89 种单形

5. 晶体、准晶体新的几何对称分类

综合晶体、准晶体的对称几何理论,可以得出晶体、准晶体的对称分类表,见表 7.10。

表 7.10 晶体与准晶体对称分类

晶族	晶系	对称特点	对称型种类	对称型符号		晶类名称
				圣弗利斯符号	国际符号	
低级晶族	三斜晶系	无 L^2 、无 P	1 L^3 2 C	C_1 $C_1 = S_2$	1 $\bar{1}$	单面晶类 平行双面晶类
	单斜晶系	L^2 或 P 不多于 1 个	3 L^2 4 P 5 L^2PC	C_2 $C_{1h} = C_1$ C_{2h}	2 m $2/m$	轴双面晶类 反映双面晶类 斜方柱晶类
	斜方晶系	L^2 或 P 多于 1 个	6 $3L^2$	$D_2 = V$	222	斜方四面体晶类
			7 L^22P	C_{2v}	$mm(mm2)$	斜方单锥晶类
			8 $3L^23PC$	$D_{2h} = V_h$	mmm $\left(\frac{2}{m} \frac{2}{m} \frac{2}{m}\right)$	斜方双锥晶类
中级晶族	三方晶系	有 1 个 L^3	9 L^3	C_3	3	三方单锥晶类
			10 L^33L^2	D_3	32	三方偏方面体晶类
			11 L^33P	C_{3v}	$3m$	复三方单锥晶类
			12 L^3C	$C_{3h} = S_6$	$\bar{3}$	菱面体晶类
			13 L^33L^23PC	D_{3d}	$\bar{3}m\left(\bar{3} \frac{2}{m}\right)$	复三方偏三角面体晶类
	四方晶系	有 1 个 L^4 或 L_4^4	14 L^4	C_4	4	四方单锥晶类
			15 L^44L^2	D_4	42(422)	四方偏方面体晶类
			16 L^4PC	C_{4h}	$4/m$	四方双锥晶类
			17 L^44P	C_{4v}	$4mm$	复四方单锥晶类
			18 L^44L^25PC	D_{4h}	$4/mmm$ $\left(\frac{4}{m} \frac{2}{m} \frac{2}{m}\right)$	复四方双锥晶类
			19 L_4^4	S_4	$\bar{4}$	四方四面体晶类
			20 $L_4^42L^22P$	$D_{2d} = V_d$	$\bar{4}2m$	复四方偏三角面体晶类
	五方晶系	有 1 个 L^5 或 L_5^5	21 L^5	C_5	5	五方单锥晶类
			22 L^55L^2	D_5	52	五方偏方面体晶类
			23 L^55P	C_{5v}	$5m$	复五方柱晶类
			24 L_5^5	C_{5h}	$\bar{5}$	五方反伸双锥晶类
			25 $L_5^55L^25P$	D_{5d}	$\bar{5}m$	复五方偏三角面体晶类

续表

晶族	晶系	对称特点	对称型种类	对称型符号		品类名称
				圣弗里斯符号	国际符号	
中级晶族 仅有1个高次轴	六方晶系	有1个 L^6 或 L_1^6	26 L_1^6	C_{3h}	$\bar{6}$	三方双锥品类
			27 $L_1^6 3L^2 3P$	D_{3h}	$\bar{6}2m$	复三方双锥品类
			28 L^6	C_6	6	六方单锥品类
			29 $L^6 6L^2$	D_6	62(622)	六方偏方面体品类
			30 $L^6 PC$	C_{6h}	6/m	六方双锥品类
			31 $L^6 6P$	C_{6v}	6mm	复六方单锥品类
			32 $L^6 6L^2 7PC$	D_{6h}	6/mmm $\left(\begin{smallmatrix} 6 & 2 & 2 \\ m & m & m \end{smallmatrix} \right)$	复六方双锥品类
	八方晶系	有1个 L^8 或 L_1^8	33 L^8	C_8	8	八方单锥品类
			34 $L^8 8L^2$	D_8	82	八方偏方面体品类
			35 $L^8 8P$	C_{8v}	8mm	复八方单锥品类
			36 $L^8 PC$	C_{8h}	8/m	八方双锥品类
			37 L_1^8	C_{4h}	$\bar{8}$	八方偏三角面体品类
			38 $L_1^8 4L^2 4P$	D_{4d}	$\bar{8}2m$	复八方偏三角面体品类
			39 $L^8 8L^2 9PC$	D_{8h}	8/mmm	复八方双锥品类
	十方晶系	有1个 L^{10} 或 L_1^{10}	40 L^{10}	C_{10}	10	十方单锥品类
			41 $L^{10} 10L^2$	D_{10}	102	十方偏方面体品类
			42 $L^{10} 10P$	C_{10v}	10mm	复十方单锥品类
			43 $L^{10} PC$	C_{10h}	10/m	十方双锥品类
			44 L_1^{10}	C_{5h}	$\bar{10}$	五方双锥品类
			45 $L_1^{10} 5L^2 5P$	D_{5h}	$\bar{10}2m$	复五方双锥品类
			46 $L^{10} 10L^2 11PC$	D_{10h}	10/mmm	复十方双锥品类
	十二方晶系	有1个 L^{12} 或 L_1^{12}	47 L^{12}	C_{12}	12	十二方单锥品类
			48 $L^{12} 12L^2$	D_{12}	122	十二方偏方面体品类
			49 $L^{12} 12P$	C_{12v}	12mm	复十二方单锥品类
			50 $L^{12} PC$	C_{12h}	12/m	十二方双锥品类
			51 L_1^{12}	C_{12i}	$\bar{12}$	十二方偏三角面体品类
			52 $L_1^{12} 6L^2 6P$	D_{6d}	$\bar{12}2m$	复十二方偏三角面体品类
			53 $L^{12} 12L^2 13PC$	D_{12h}	12/mmm	复十二方双锥品类

续表

晶族	晶系	对称特点	对称型种类	对称型符号		晶类名称
				圣弗利斯符号	国际符号	
高级晶族 有数个高次轴	等轴晶系	有 4 个 L^3	54 $3L^24L^3$	T	23	五角三四面体晶类
			55 $3L^24L^33PC$	T_h	$m\bar{3}\left(\frac{2}{m}3\right)$	偏方复十二面体晶类
			56 $3L^44L^36P$	T_d	$\bar{4}3m$	六四面体晶类
			57 $3L^44L^36L^2$	O	432(432)	五角三八面体晶类
			58 $3L^44L^36L^29PC$	O_h	$m\bar{3}m$ $\left(\frac{4}{m}3\frac{2}{m}\right)$	六八面体晶类
	二十面体晶系	有 10 个 L^3	59 $6L^510L^315L^2$	Y	532	五角三重二十面体晶类
			60 $6L^510L^315L^215PC$	Y_h	$m\bar{3}5$	六重二十面体晶类

6. 晶体、准晶体对称性的基本规律

晶体、准晶体对称性的基本规律可概括为如下几个方面：

(1) 固体物质结构按其特点可分为有序结构和无序结构。有序结构又分为周期结构(晶体)和无公度结构。无公度结构还可进一步分为周期调幅结构、准周期调幅结构(统计意义上的无规自相似性准周期调幅结构)和准周期结构(数学上严格有规自相似性准周期结构)。准晶体具有新的对称型(点群)和单形。

(2) 晶体、准晶体可分为低级晶族(无高次对称轴)、中级晶族(仅有一个高次对称轴)和高级晶族(有数个高次对称轴)。在现有的晶族中,与以前的晶族相比较,新增加的晶系有 5 种,其中在中级晶族中新增加 4 个晶系,即五方晶系、八方晶系、十方晶系、十二方晶系,高级晶族中新增加一个晶系,即二十面体晶系。

(3) 中级晶族中除了晶体学中原有高次对称轴 L^3 、 L^4 、 L^4 、 L^6 、 L^6 外,还有与准晶体有关的高次对称轴 L^5 、 L^5 、 L^8 、 L^8 、 L^{10} 、 L^{10} 、 L^{12} 、 L^{12} 。高级晶族中,除了等轴晶系中有 4 个 L^3 外,新的二十面体晶系还有 10

个 L^3 。与以前相比,对称要素增加了新内容。

(4) 晶体、准晶体中共 60 种对称型(点群)。晶体原有 32 种对称型(点群),新增加准晶体的 28 种新对称型(点群)。

(5) 晶体、准晶体中共 89 个单形。晶体中原有 47 个单形,除掉重复单形外,准晶体产生的新单形有 42 个。

(6) 考虑到晶体、准晶体中对称轴的有限性而不会再出现新的对称轴,所以,可以认为晶体、准晶体中不会再出现新的对称型(点群)和单形。

(7) 晶体、准晶体对称轴的关系可用 $\sqrt{2^k}$ 来表示,具有关联性。其中 $k=0,2,4,6,8,10,12$, k 与对称轴次相关,具有偶次性。同时可以看到, k 最大值为 12,具有有限性。根据 $360^\circ/n$ (n 为轴次),可以得到晶体、准晶体学中基转角为整数度。

(8) 晶体、准晶体结构都具有平移周期对称性。晶体具有周期平移、周期调幅平移对称性;而准晶体具有准周期平移、准周期调幅平移对称性和多重分数维特征。

第八章 准晶体空间几何学

准晶体空间几何学研究有重要意义,但截至目前为止,国内外的相关空间几何理论尚在完善之中。下面介绍我们这方面的一些研究成果。

1. 准晶空间几何特征

1.1 欧氏空间的晶体、准晶体几何格子的推导

① 在 n 维空间的各坐标轴上分别取单位矢量 e_1, e_2, \dots, e_n ; ② 单位矢量 e_i 的长度为 n 维空间中沿坐标轴方向相邻结点间的距离; ③ 单位矢量中相邻矢量 e_i 与 e_{i+1} 间的夹角 $\theta = \frac{(n-1)}{n} \cdot 180^\circ$ 或 $\theta = \frac{180^\circ}{n}$ (n 为维数); ④ 空间几何格子为单位矢量依次沿坐标轴移动一个单位矢量长度后留下的轨迹; ⑤ 空间几何格子图形按正等测方式向垂直于对称轴的平面投影绘制。按照上述设定,可以得到从 0 维到 n 维的空间几何格子。从 0 维到三维的空间几何格子推导如图 8.1 所示。

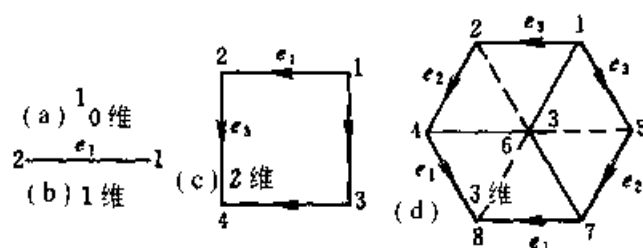


图 8.1 从 0 维到三维空间格子推导

0 维空间格子:它是空间的一点,代表结点。

一维空间格子:它是一条线段,表示一维空间中两个结点之间的关系,坐标轴为 e_1 。通过变换单位矢量的长度,可用来描述一维准晶。

二维空间格子:它是一个正方形,通过将 e_1 沿 e_2 方向移动得到,表

示二维空间中结点间的关系。坐标轴为 e_1, e_2 , 通过改变矢量之间的长度和夹角等关系, 可得出平行四边形(包括矩形、正方形、菱形等)组成的多种晶体、准晶体的平面基本点阵图形。

三维空间格子: 它是一个正方体, 由二维图形沿 e_3 移动得到, 代表三维空间中结点间的关系, 坐标轴为 e_1, e_2, e_3 。同样, 如果改变矢量之间的夹角和长度等关系, 可得到三斜、单斜、斜方、三方、正方、菱面体阵胞等晶体中常见的阵胞。

四维空间格子: 由三维空间图形沿 e_4 移动得到, 是具有 8 次对称轴的准晶空间格子, 坐标轴为 e_1, e_2, e_3, e_4 , 共 16 个交点(见后面图 8.4)。

五维空间格子有两种形式: 由四维空间图形沿 e_5 移动得到, 是具有 10 次对称轴的准晶空间格子, 坐标轴为 e_1, e_2, e_3, e_4, e_5 , 共 32 个交点(见后面图 8.5)。还有一种是五维空间格子的一种变形, 它是由于 e_5 的特殊方向而产生的, 因此, 它具有 5 次对称轴, 坐标轴为 e_1, e_2, e_3, e_4, e_5 , 也有 32 个交点(见图 8.3)。

六维空间格子: 由五维空间图形沿 e_6 移动而成, 具有 12 次对称轴, 坐标轴为 $e_1, e_2, e_3, e_4, e_5, e_6$, 共 64 个交点(见后面图 8.6)。

这样即完成了准晶空间几何格子的构筑。准晶空间几何格子包含准晶结构的单位, 用图中的准晶空间几何格子及各自包含的菱面体就可以堆垛成具有 5、8、10 和 12 次对称的准晶空间几何点阵。由于准晶物质成分简单, 这样的点阵图形与准晶结构模型十分相似, 只需要将不同原子安置在交点、面、棱或菱面体中心, 就能获得相应的准晶结构模型。

1.2 平面上的准晶几何格子

依据欧氏空间的准晶空间几何格子的构筑方法, 可以比较容易地得到平面上的准晶几何格子。现仅以具有 8 次对称轴的准晶平面格子为例说明推导过程。

① 图 8.2(a)表示由 e_1, e_2, e_3, e_4 构成的正八边形;

② e_1 沿 e_2 移动一个单位长度, 得到线段 AI, IC , 示于图 8.2(b);

③ 线段 AI, IC 沿 e_3 移动一个单位长度, 得到图 8.2(c);

④ 继续上述操作, 则得到了具 8 次对称轴的平面准晶几何格子, 如图 8.2(d)所示。

实际上, 准晶的平面几何格子可以看作是其空间几何格子中处于表面的格子在平面的投影, 或者看作单位矢量在表面依次沿坐标轴移动后

的投影。

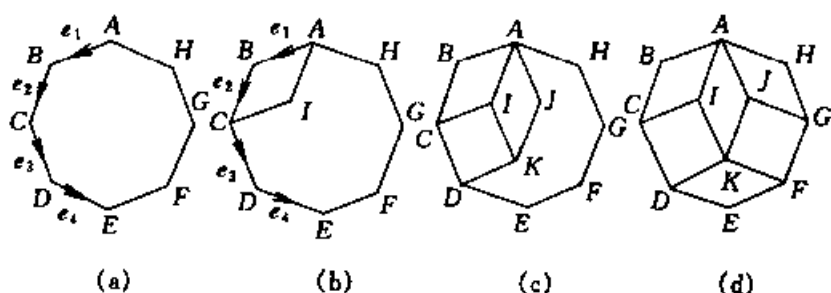


图 8.2 具有 8 次对称轴的准晶平面格子推导

2. 具有 5、8、10、12 次对称轴的准晶几何格子

研究准晶结构几何理论,首先必须弄清准晶结构几何格子的基本类型。在空间里,一个球形体可分割成两种或两种以上棱长相等、但多面角不等的菱面体,最外层的菱面体交角与球体表面一一相接。这种空间几何拼图简称为菱面体拼球。换言之,用两种或两种以上棱长相等、多面角不等的菱面体可以无间隙地堆满欧氏空间,最外层的菱面体交角与球体表面一一相接,只要选择合适的菱面体,且按一定方式堆垛就可以获得具有 5、8、10、12 次对称轴的准晶几何格子;同样,也可以堆垛成具有其他 n 次对称轴的几何图形,但高于 12 次对称轴的几何图形没有晶体学、准晶体学意义。根据这种欧氏空间中的准晶几何格子,可以很容易得到平面上的准晶几何格子,用不同的准晶几何格子就可以拼成具有准晶结构点阵,这种点阵的特点与 Penrose 拼图一致。

2.1 几种特殊菱形和菱面体

选用两种或两种以上棱长相等、多面角不等的相匹配的菱面体,就可以按有规则的方式,也可以按无规则的方式堆砌满整个空间。选择相匹配的两种或三种棱长相等、夹角不等的菱形,就可以按有规则的方式,也可以按无规则的方式拼满整个平面。与准晶结构有关的菱形、菱面体只有几种。

① 用内角为 36° 、 144° 的菱形与内角为 72° 、 108° 的菱形,可以将具有

5、10 次对称轴的几何图形拼满平面。同样,用这种菱形对应的菱面体可以将具有 5、10 次对称轴的几何图形堆砌满整个空间。

② 用内角为 45° 、 135° 的菱形与正方形,可以将具有 8 次对称轴的几何图形拼满平面。同样,用这种菱形对应的菱面体可以将具有 8 次对称轴的几何图形堆砌满整个空间。

③ 用内角为 30° 、 150° 的菱形与内角为 60° 、 120° 的菱形以及正方形,可以将具有 12 次对称轴的几何图形拼满平面。同样,用这种菱形对应的菱面体可以将具有 12 次对称轴的几何图形堆砌满整个空间。

2.2 多维空间的准晶几何格子

根据上述原则,可以得到具有 5、8、10、12 次对称轴的准晶空间几何格子,如图 8.3 至图 8.6 所示。准晶空间几何格子包含有准晶结构的基本单位,用图中的准晶空间几何格子及各自包含的菱面体就可以堆垛具有 5、8、10、12 次准晶空间几何点阵。由于准晶成分简单,这种点阵图形与准晶结构模型十分相似,只需将不同原子安置在交点、面、棱及菱面体中心,就能获得相应的准晶结构模型。

图 8.3 代表五维空间图形,可以看成具有 5 次对称轴的空间几何格子,它由四维空间图形(图 8.4)压缩变形后扩展而来,坐标轴为 e_1 、 e_2 、 e_3 、 e_4 、 e_5 ,共 32 个交点,交点位置与图 8.5 相同。将图中 DEF 经拉伸变形移到与球体表面相接后,就可以得到图 8.4 中的 ABCDEFGH,反之亦可。

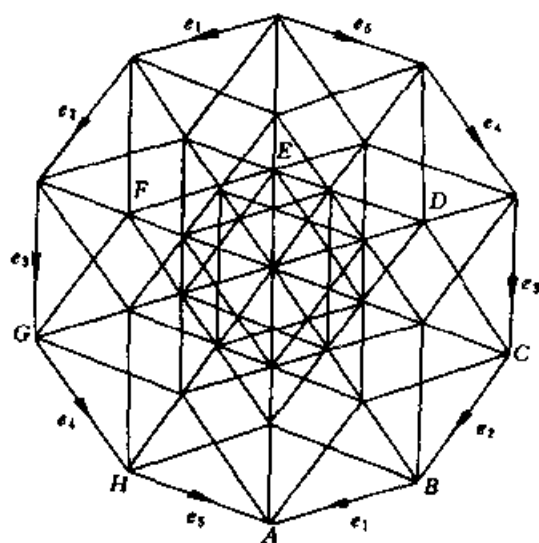


图 8.3 具有 5 次对称轴的准晶空间几何格子

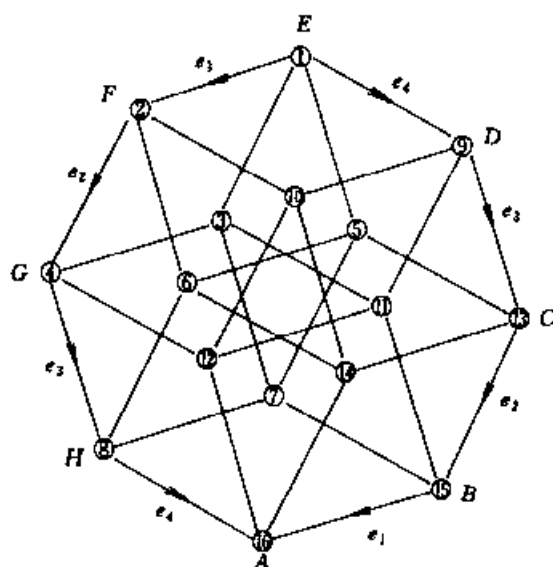


图 8.4 具有 8 次对称轴的准晶空间几何格子

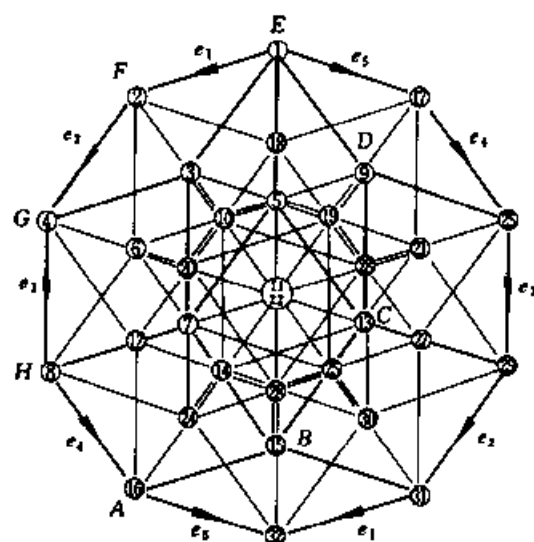


图 8.5 具有 10 次对称轴的准晶空间几何格子

图 8.4 代表四维空间图形, 可以看成具有 8 次对称轴的空间几何格子, 它由三维空间图形立方体变形后扩展而来, 坐标轴为 e_1 、 e_2 、 e_3 、 e_4 , 共 16 个交点, 将由立方体变形而成的菱面体 1、2、3、4、5、6、7、8 沿 e_4 方向移动至球体表面, 就可获得图 8.4 中的 ABCDEFGH, 反之亦可。

图 8.5 代表五维空间图形, 可以看成具有 10 次对称轴的空间几何格子, 它由四维空间图形(图 8.4)压缩变形后扩展而来, 坐标轴为 e_1 、 e_2 、 e_3 、 e_4 、 e_5 , 共 32 个交点。将图中的 BCD 经拉伸变形移到球面相接, 就可

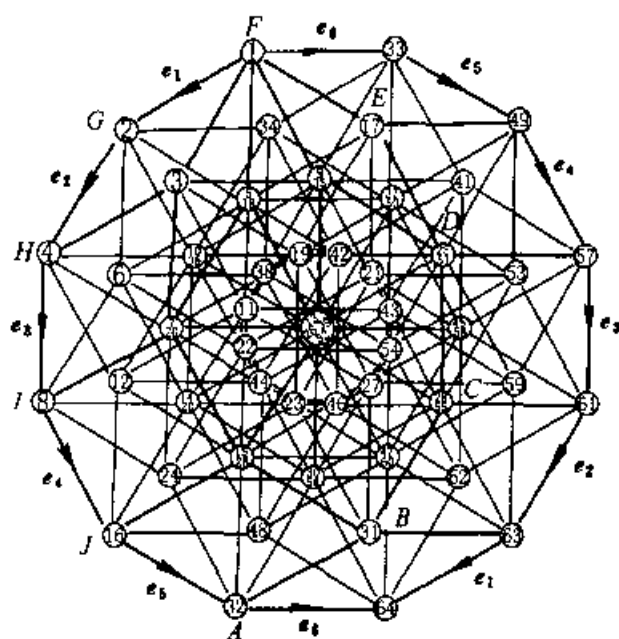


图 8.6 具有 12 次对称轴的准晶空间几何格子

以得到图 8.4 中的 $ABCDEFGH$, 反之亦可。只要将四维空间图形(图 8.4)沿 e_5 方向移动, 便能获得五维空间图形(图 8.5)。

图 8.6 代表六维空间图形, 可以看成具有 12 次对称轴的空间几何格子, 它由五维空间图形(图 8.5)变形后扩展而来, 坐标轴为 $e_1, e_2, e_3, e_4, e_5, e_6$, 共 64 个交点。将图中 $BCDE$ 经拉伸变形移到球面相接, 就可以得到图 8.5, 反之亦可。只要将五维空间图形(图 8.5)沿 e_6 方向移动, 便能获得六维空间图形(图 8.6)。

2.3 平面上的准晶几何格子

多维空间的准晶空间几何格子可以比较容易地简化为平面上的准晶几何格子。根据投影原理, 只要将图 8.3 至图 8.6 中的细线条去掉, 留下图中的粗线条, 就可以得到与 5、8、10、12 次对称轴有关的平面上的准晶几何格子。这种平面几何格子外缘上的交点均与圆形相接, 它由两种或两种以上棱长相等、内角不等的菱形拼成。这种平面几何拼图, 简称菱形拼图。

图 8.7 中的(a)、(b)、(c)、(d)图分别为具有 5(L_{10}^5), 8、10、12 次对称轴的准晶平面格子, (e)、(f)图分别为具有 14 次和 7 次(L_{14}^7)对称轴的几何拼图。从图 8.7(a)可以看出两种基本菱形, 在菱形 $ABCD$ 中, $\angle ABC$

$= 36^\circ$, $\angle DAB = 144^\circ$; 在菱形 $BEFC$ 中, $\angle BEF = 72^\circ$, $\angle EFC = 108^\circ$ 。图 8.7(b) 的两种基本菱形中, 一种是特殊菱形, 即正方形 $BEFC$; 另一种 $ABCD$ 菱形中, $\angle ABC = 45^\circ$, $\angle DAB = 135^\circ$ 。图 8.7(c) 中也有两种基本菱形, 菱形 $ABCD$ 中的 $\angle ABC = 36^\circ$, $\angle DAB = 144^\circ$; 而菱形 $BEFC$ 中, $\angle BEF = 72^\circ$, $\angle EFC = 108^\circ$ 。图 8.7(d) 中则有三种基本菱形, 一种为特殊菱形, 即正方形 $EGHF$; 另一种菱形 $ABCD$ 中, $\angle ABC = 30^\circ$, $\angle DAB = 150^\circ$; 在第三种菱形 $BEFG$ 中, $\angle BEF = 60^\circ$, $\angle EFG = 120^\circ$ 。而在图 8.7(e)、(f) 中, 均具有 4 种基本菱形, 图形较为复杂, 菱形中的角度关系也很复杂, 尽管用(e)、(f)几何拼图可以拼出具有 14 次、7 次对称轴的 Penrose 拼图, 但是这类拼图没有准晶结构几何意义。

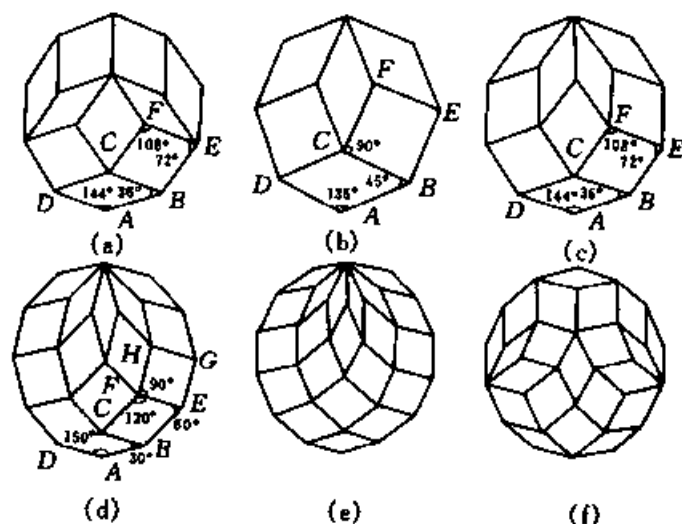


图 8.7 具有 $5(L_{10}^5)$ 、8、10、12 次对称轴的准晶平面格子及有关几何拼图

- (a) 具有 5 次对称轴的准晶平面格子; (b) 具有 8 次对称轴的准晶平面格子;
 (c) 具有 10 次对称轴的准晶平面格子; (d) 具有 12 次对称轴的准晶平面格子;
 (e) 具有 14 次对称轴的几何平面拼图; (f) 具有 7 次 (L_{14}^7) 对称轴的几何平面拼图

3. 具有 5、8、10、12 次对称轴准晶结构的平面准点阵

分别运用图 8.7 中(a)、(b)、(c)、(d)具有 $5(L_{10}^5)$ 、8、10、12 次对称轴的准晶平面格子中的菱形, 可以按有规则的方式或无规则的方式拼出具有 5、8、10、12 次对称轴准晶结构的 Penrose 拼图, 这些拼图与对应的准晶结构平面准点阵是一致的。从已知的各类准晶物质成分特点来看, 元

素为二三种,个别由于类质同像替代可能超过三种元素。因此,不难理解,准晶点阵(准晶 Penrose 拼图)与准晶结构模型十分相似,密切相关。

3.1 准晶结构的平面点阵

图 8.8 至图 8.11 表示的准晶结构平面准点阵,分别由图 8.7 中的 (a)、(b)、(c)、(d) 准晶平面格子与其所包含的菱形,按 5、8、10、12 次对称轴及有关对称要素拼接而成。这些图形分别由两种或三种棱长相等、内角不等的菱形无间隙地拼满整个平面。

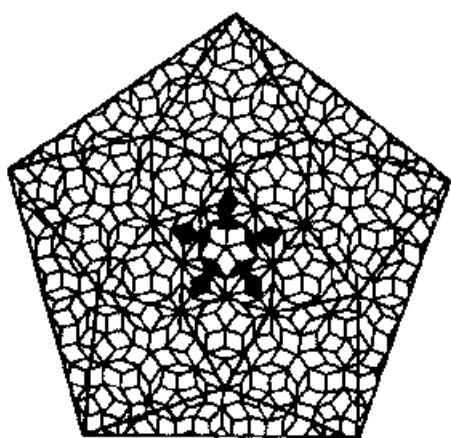


图 8.8 具有 5 次 (L_{10}^5) 对称轴的
准晶几何点阵

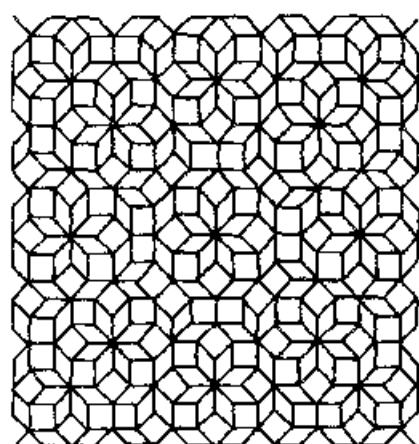


图 8.9 具有 8 次对称轴的
准晶几何点阵

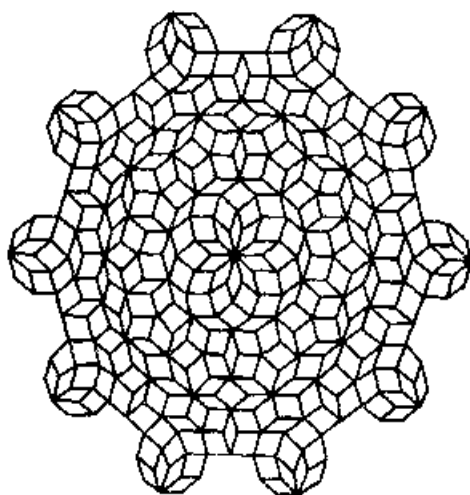


图 8.10 具有 10 次对称轴的
准晶几何点阵

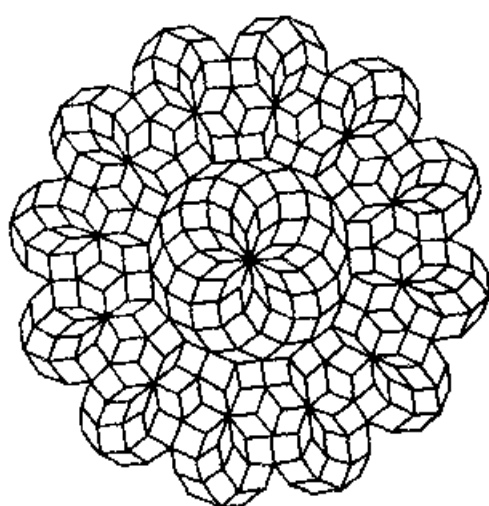


图 8.11 具有 12 次对称轴的
准晶几何点阵

3.2 准晶结构的平面点阵特点

准晶结构的平面点阵(准晶 Penrose 数学拼图)的主要特点如下:

(1) 图 8.8 至图 8.11 分别具有 5、8、10、12 次对称轴,图形具有长程定向有序,但无平移周期。

(2) 图形由两种、三种基本菱形(平面)、菱面体(空间)按一定对称要素组合拼接而成,同一图形中不同菱形的棱长均相等,菱形的内角不等。四种或四种以上的菱形虽也可拼接成 Penrose 拼图,但它们没有准晶结构几何意义。

(3) 图 8.9 具有 8 次对称轴,可以确定有四个轴向 e_1, e_2, e_3, e_4 ; 图 8.8、图 8.10 分别有 5、10 次对称轴,可以确定有五个轴向 e_1, e_2, e_3, e_4, e_5 ; 图 8.11 具 12 次对称轴,可以确定有六个轴向 $e_1, e_2, e_3, e_4, e_5, e_6$ 。每种图形只要用确定各轴向上的棱长按准周期平移就可得到整个图形(点阵)。晶体点阵中只有三个轴向,平行六面体中三条棱长相等或不等(少数相等成为一种菱面体),沿三个轴方向平移得到整个点阵。

(4) 旋转一周重复的次数称为对称轴次(n),重复时所旋转的最小角度称为基转角 α 。基转角 α 为 $360^\circ/n$ 。准晶中基转角为整数度,只是数值与晶体不同,见表 8.1。

表 8.1 晶体、准晶体的对称轴

名 称	符 号	基 转 角
1 次对称轴	L^1	360°
2 次对称轴	L^2	180°
3 次对称轴	L^3	120°
4 次对称轴	L^4	90°
5 次对称轴	L^5	72°
6 次对称轴	L^6	60°
8 次对称轴	L^8	45°
10 次对称轴	L^{10}	36°
12 次对称轴	L^{12}	30°

(5) 准晶体中对称轴是有限的,即 5(L_{10}^5)、8、10、12 次对称轴,不会出现 13 次和 14 次以上的对称轴。

(6) 准晶体与晶体的对称轴之间有着密切关系,可用公式 $\sqrt{2^k}$ 来表达($k=0,2,4,6,8,10,12$),将 k 的各种值代入上式可得到表 8.2。 k 值与对称轴 2、4、6、8、10、12 相关; $k/2$ 值与维数、轴向 0、1、2、3、4、5、6 有关; $\sqrt{2^k}$ 值与空间格子中交点数及周易卦有关:太极(1)、两仪(2)、四象(4)、八卦(8)、十六卦(16)、三十二卦(32)、六十四卦(64)(括号中数值为空间格子中的交点数)。

表 8.2 $\sqrt{2^k}$ 与晶体、准晶体对称轴的关系

k	$\sqrt{2^k}$	$k/2$ 个轴向 (维数)	周易卦	对称轴次
0	$\sqrt{2^0} = 2^0 = 1$	$0/2 = 0$	太极(1)	1
2	$\sqrt{2^2} = 2^1 = 2$	$2/2 = 1$	两仪(2)	$2(L_2^1, L^2)$
4	$\sqrt{2^4} = 2^2 = 4$	$4/2 = 2$	四象(4)	$4(L_4^2, L^4)$
6	$\sqrt{2^6} = 2^3 = 8$	$6/2 = 3$	八卦(8)	$6(L_6^3, L^6)$
8	$\sqrt{2^8} = 2^4 = 16$	$8/2 = 4$	十六卦(16)	$8(L_8^4, L^8)$
10	$\sqrt{2^{10}} = 2^5 = 32$	$10/2 = 5$	三十二卦(32)	$10(L_{10}^5, L^{10})$
12	$\sqrt{2^{12}} = 2^6 = 64$	$12/2 = 6$	六十四卦(64)	$12(L_{12}^6, L^{12})$

(7) 晶体与玻璃之间出现准晶体,从结构特点分析,准晶体偏向晶体,有严格数学上的位置序或统计学上的位置序,而在准晶与玻璃之间可能还存在一种物态,或称准玻璃。

(8) 具有某一对称轴的准晶几何点阵,中心部位拼图是唯一的,而向外扩展开后,拼图方式就不再是唯一的了。这一点反映出准晶结构的复杂性,可能出现准晶与晶体过渡关系、准晶与玻璃过渡关系及准晶结构缺陷等。

(9) 准晶的几何点阵(准晶的 Penrose 拼图)经富氏变换得到的衍射图与实际电子衍射图相符合。准晶结构几何点阵与高分辨电子显微图吻合。

(10) 由于准晶物质元素简单,所以准晶结构几何点阵与准晶结构模型十分相似,只需在图中的交点和菱面体的棱、而、中心安排好原子即可得到准晶结构模型。

(11) 准晶的平面几何格子(菱形规则组合)在无限的准晶平面几何点阵图形中出现频繁,概率大,为主体图形,并包含有整个点阵图形的基

本特点。

(12) 每种准晶几何结构都有一定的对称要素组合及对称型。

(13) 准晶结构几何点阵按准周期在欧氏空间重复,不同准晶结构中准周期的值不同。

(14) 准晶结构可以用多标度分形描述,用两个或三个分数维值表征。

(15) 含 5、8、10、12 次对称轴的准晶结构中,主体分数维图形的维值分别为 2.6652、2.7206、2.6652、2.6944。

4. 准晶结构与 Penrose 拼图

4.1 Penrose 拼图的含义

英国数学家 Penrose R 尝试用非周期的方法来铺砌平面,他将内角分别为 36° 、 144° 、 72° 、 108° 的两种菱形按一定的配合原则镶配在一起,在无穷的铺砌中两种菱形数之比恰好等于黄金分割值,约为 1.6180。因为这一比值是一无理数,所以不可能把这一铺砌结构分解成它所含的两种菱形个数均为整数个的单一结构单元。Penrose 拼图具有一般晶体点阵的长程取向排列,但无周期平移序,而具有准周期平移序,具有 5 次对称轴。英国的 Mackay A L 证明了 Penrose 铺砌结构可以应用于实际材料的研究工作,Levine D I 和 Steinhardt P J 提出了一种三维的 Penrose 结构,这种结构已证明与准晶体的结构有密切关系。与二维的 Penrose 铺砌结构相似,三维 Penrose 铺砌结构也具有长程取向有序及准周期平移对称性,它还具有长程的二十面体对称性。这一对称方式与二维 Penrose 图案的长程 5 次对称方式非常相似。三维铺砌结构的基本单元为两种菱面体。在一无限的三维 Penrose 铺砌结构中,一种菱面体数与另一种菱面体数的比值为黄金分割数。因而,三维的 Penrose 铺砌结构与准晶体一样,不能用单一的结构单元来描述。有关三维 Penrose 铺砌结构的散射电子束或 X 射线的计算结果与准晶体实验结果是非常接近的。

Penrose 拼图有一个发展过程。最初只是一种数学游戏,由于图形具有黄金分割的天然美,人们开始用作拼墙纸图案。Mackay 首先将其用于解释实际材料研究中。准晶物质的发现,使得 Penrose 拼图充满了活力。

准晶结构与 Penrose 拼图有密切的内在联系。

1984 年, Shechtman D 等首次报道了在铝锰合金中发现了具有 5 次对称轴的准晶物质。用 Penrose 拼图比较满意地解释了具有 $m\bar{3}\bar{5}$ 对称性的二十面体准晶结构。随着具有 8、10、12 次对称轴的准晶物质的发现, 人们又开始设计出具有 8、10、12 次对称轴的 Penrose 拼图, 并用这些拼图解释不同的准晶结构。这种准晶 Penrose 结构模型能比较满意地解释许多问题, 特别是在具有多重分数维有规、无规自相似性生长的准晶结构研究中, 但其最大的缺点是缺乏结晶学意义, 很有必要深入讨论。

4.1.1 Penrose 拼图的狭义概念

狭义的 Penrose 拼图是指用两种棱长相等、内角分别为 36° 、 144° 与 72° 、 108° 的菱形铺砌成为具有 5 次对称轴的拼图。这种概念有很大的局限性, 实际上人们现在引用 Penrose 拼图时已超出这一概念, 但没有一个比较明确的统一的定义。

4.1.2 Penrose 拼图的广义概念

比较明确的定义应该是, 平面 Penrose 拼图是两种或两种以上的棱长相等、夹角不等的菱形铺砌满整个平面的图形; 空间 Penrose 模型是两种或两种以上的棱长相等、多面角不等的菱面体堆砌满整个空间的几何模型。

这种拼图或模型具有无数种, 图形的对称规律也很复杂, 对称型组合也有很多, 可以出现在晶体中没有、甚至准晶体都没有的对称型组合, 如具有 7 次和 9 次对称轴的对称型组合, 其 Penrose 拼图见图 8.12。

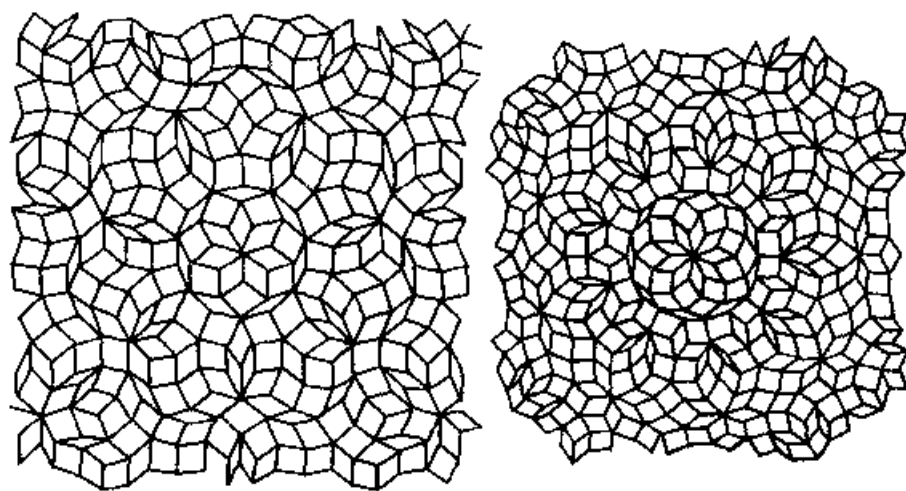


图 8.12 具有 7 次和 9 次对称轴的 Penrose 拼图

4.1.3 准晶结构与 Penrose 拼图

准晶的对称型是有限的,与准晶结构有关的 Penrose 拼图也是有限的。Penrose 拼图可以是准周期性的,也可以是周期性的。

通过推导具有 5、8、10、12 次对称轴的准晶几何格子、准晶点阵,准晶点阵结构与 Penrose 拼图是相一致的。由于目前所发现的准晶绝大多数为两三种元素组成,所以 Penrose 拼图(准晶点阵)与准晶结构十分相似。

从一系列 Penrose 拼图看,仅改变拼图的基本菱形的位置或方位,可使拼图从数学上严格的有规自相似性逐渐转变为统计意义上的无规自相似性,对称组合规律不变。若改变拼图中某些基本单元的位置或方向,则得到新的拼图和一些新的对称组合规律。

4.1.4 具有 2、3、4、6 次对称轴的 Penrose 拼图

晶体中不允许出现 5、8、10、12 次对称轴,而准晶体中除了出现特有的 5、8、10、12 次对称轴以外,还会出现 2 次和 3 次对称轴,甚至可能出现 4 次和 6 次对称轴。如果 Penrose 拼图与准晶结构关系十分密切的话,那么用两种或两种以上的棱长相等、内角不等的菱形就可按 2、3、4、6 次对称轴的规律,得到铺砌满整个平面 Penrose 拼图。

4.2 具有 2、3、4、5、6、8、10、12 次对称轴的 Penrose 拼图单元

选用内角分别为 45° 和 135° 菱形以及正方形,可拼出与 8 次对称性 Penrose 拼图有关的具有 2 次和 4 次对称性的 Penrose 拼图。图 8.13 为

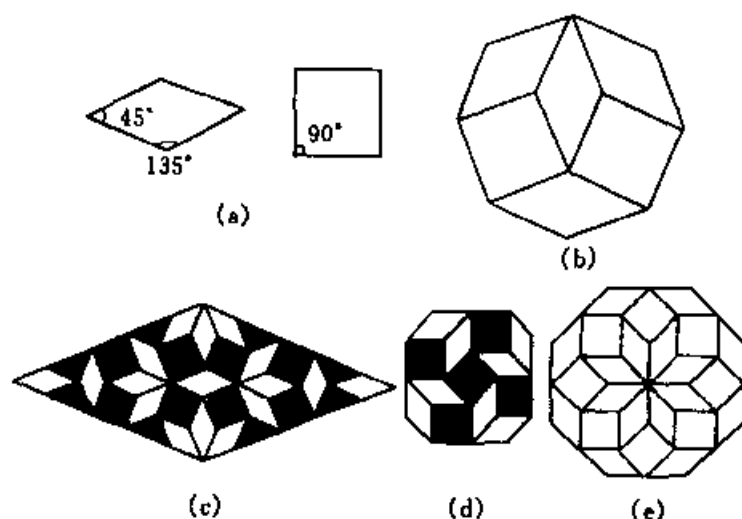


图 8.13 与 8 次对称轴有关的 Penrose 拼图的基本菱形和基本结构单元

(a) 基本菱形; (b) 基本结构单元; (c) 2 次对称轴拼图的中心部分;

(d) 4 次对称轴拼图的中心部分; (e) 8 次对称轴拼图的中心部分

与 8 次对称性 Penrose 拼图有关的基本菱形和基本结构单元。

选用内角分别为 36° 、 144° 及 72° 、 108° 的菱形,可拼出与 10 次对称性 Penrose 拼图有关的具有 2 次和 5 次对称性的 Penrose 拼图,图 8.14 为与 10 次对称性 Penrose 拼图有关的基本菱形和基本结构单元。

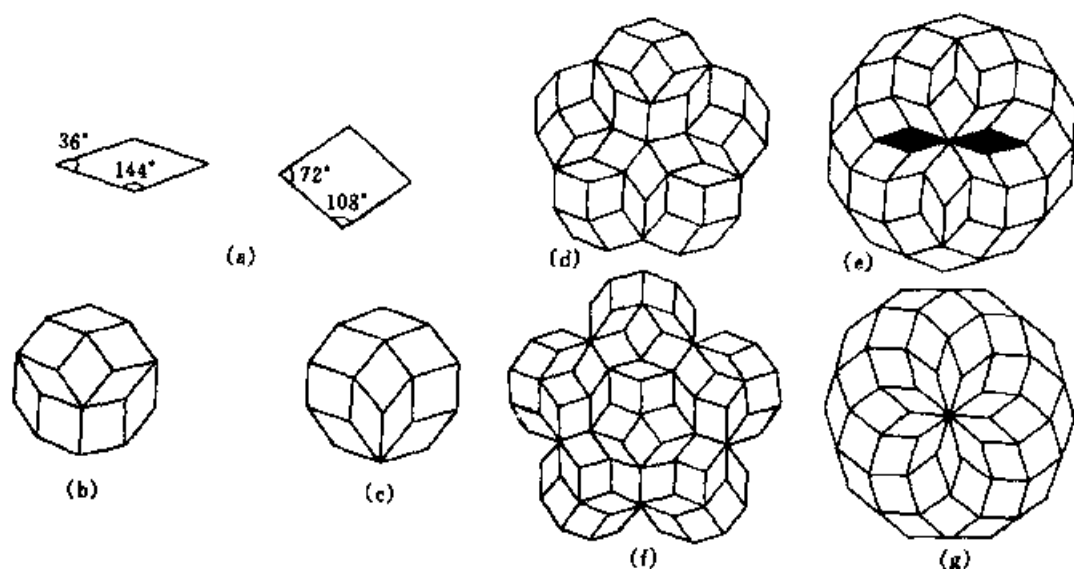


图 8.14 与 10 次对称轴有关的 Penrose 拼图的基本菱形和基本结构单元
(a) 基本菱形;(b) 5 次对称轴基本结构单元;(c) 10 次对称轴基本结构单元;
(d) 5 次对称轴拼图的中心部分;(e) 2 次对称轴拼图的中心部分;(f) 5 次对称轴
拼图的中心部分;(g) 10 次对称轴拼图的中心部分

选用内角分别为 30° 、 150° 及 60° 、 120° 的菱形以及正方形,可拼出与 12 次对称性 Penrose 拼图有关的具有 2、3、4、6 次对称性的 Penrose 拼图。图 8.15 为与 12 次对称性 Penrose 拼图有关的基本菱形和基本结构单元。

二十面体准晶是一种三维准晶,它的结构模型与 Penrose 拼图、二维晶体结构模型与 Penrose 拼图明显不同。Mackay 把二维 Penrose 图形推广到三维空间,构成了三维 Penrose 堆砌,堆砌由内角为 61.43° 和 116.57° 菱形构成的偏菱面体和厚菱面体(见图 8.16)实现完成。这种 Penrose 堆砌可拼出具有 $6L^510L^315L^2$ 和 $6L^510L^315L^215PC$ 的对称型。

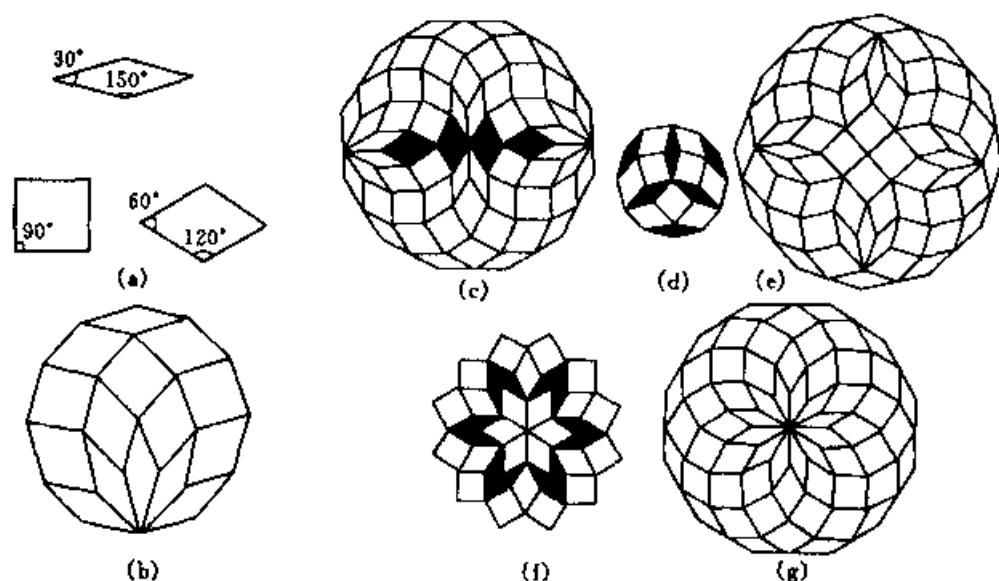


图 8.15 与 12 次对称轴有关的 Penrose 拼图的基本菱形和基本结构单元
(a) 基本菱形; (b) 基本结构单元; (c) 2 次对称轴拼图的中心部分; (d) 3 次对称轴拼图的中心部分; (e) 4 次对称轴拼图的中心部分; (f) 6 次对称轴拼图的中心部分; (g) 12 次对称轴拼图的中心部分

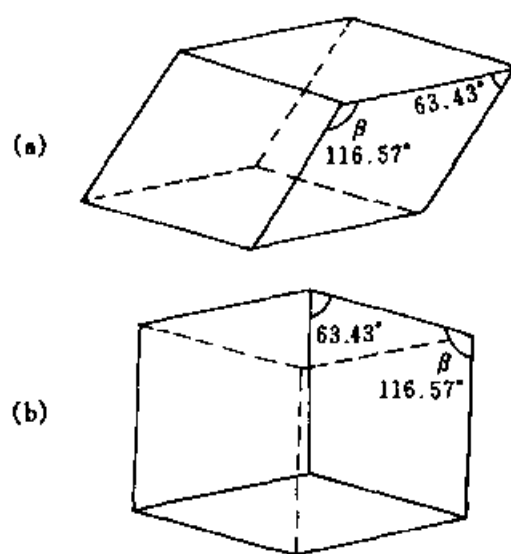


图 8.16 二十面体准晶 Penrose 模型的菱面体

4.3 准晶体结构中的 Penrose 拼图

已推导并拼出了与 5、8、10、12 次对称轴有关准晶结构的 Penrose 拼图, 下面着重推导并拼出与 2、3、4、6 次有关准晶结构的 Penrose 拼图。

关于 2、3、4、6 次的 Penrose 拼图必须先确定两种或三种棱长相等、

内角不等的基本菱形,然后确定基本结构单元,最后用这一组菱形和它们所组成的基本结构单元按对称规律拼图。如图 8.17 为具有 3 次对称性的 Penrose 拼图,它是由图 8.15 中基本菱形和基本结构单元按 3 次对称轴规律拼成的。图 8.18 为具有 4 次对称性的 Penrose 拼图,它是由图 8.13 中基本菱形和基本结构单元按 4 次对称轴规律拼成的。图 8.19 为具有 6 次对称性的 Penrose 拼图,它是由图 8.15 中基本菱形和基本结构单元按 6 次对称轴规律拼成的。

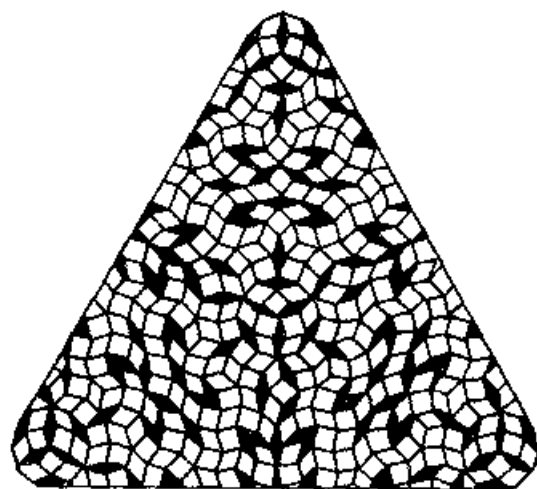


图 8.17 具有 3 次对称轴的 Penrose 拼图

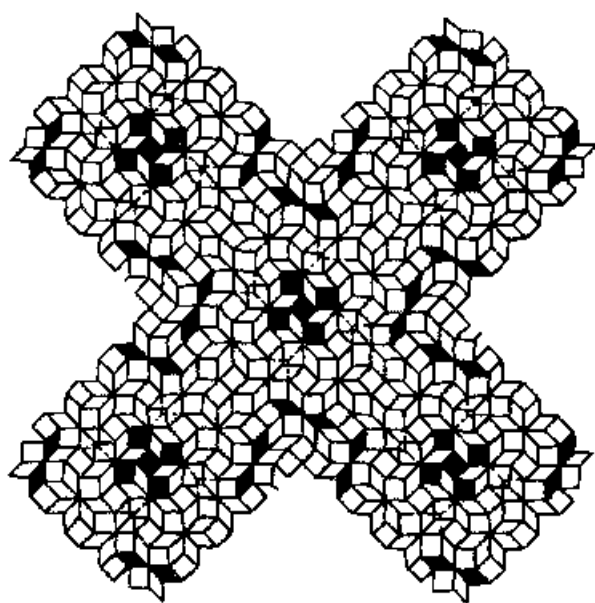


图 8.18 具有 4 次对称轴的 Penrose 拼图

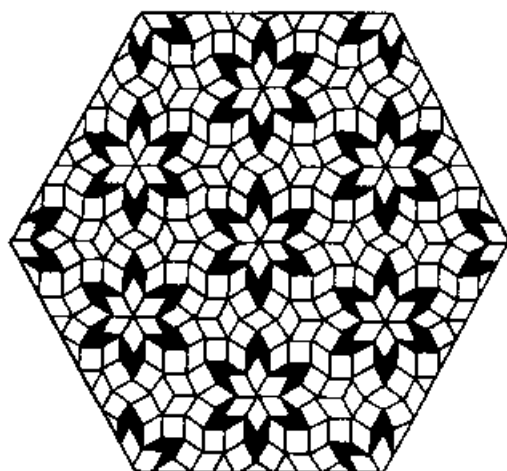


图 8.19 具有 6 次对称轴的 Penrose 拼图

4.4 与准晶结构有关的 Penrose 拼图的特征

4.4.1 几何 Penrose 拼图

这种 Penrose 拼图一般指由两种或两种以上棱长相等、内角不等的基本菱形按数学上严格有规自相似性铺砌而成的图形。纯数学意义上的 Penrose 拼图可有无数种,若考虑到基本结构单元的转动换位就更多了,它具有无限性。

4.4.2 实际准晶结构的 Penrose 拼图

实际准晶结构并非理想的(或数学上的)Penrose 拼图,而是统计意义上的无规自相似性拼图。若 Penrose 拼图中出现基本菱形或基本结构单元的位置、方向变化,甚至错排、缺陷等,也是允许的,这样更符合实际准晶体特征。

准晶中的 Penrose 拼图是有限性的,并不是所有 Penrose 拼图都对应一种准晶结构模型,但准晶结构模型都可以找到一种与之对应的 Penrose 拼图。

准晶 Penrose 拼图对称性:① 8 次对称性 Penrose 拼图包含的菱形组合,除 8 次对称轴 Penrose 拼图外,还可以拼出具有 2、4 次对称性 Penrose 拼图,这里包括有一种数学规律的内在联系,即与 8 的约数 1、2、4、8 有关的对称性的 Penrose 拼图都可由同一组菱形铺砌而成。② 10 次对称性的 Penrose 拼图包含的菱形组合,除 10 次对称轴 Penrose 拼图外,还可以拼出具有 2 次和 5 次对称性 Penrose 拼图。即与 10 的约数 1、2、5、10 有关的对称性的 Penrose 拼图都可以由同一组菱形铺砌而成。③ 12 次对称性 Penrose 拼图包含的菱形组合,除 12 次 Penrose 拼图外,还可以拼出

2、3、4、6 次对称性的拼图,即与 12 的约数 1、2、3、4、6、12 有关的对称性的 Penrose 拼图都可以由一组菱形铺砌而成。④ 与二十面体对称有关的 Penrose 拼图,由两种菱面体堆砌而成,这一对称中出现的对称组合则与三维空间有关,其图形复杂,必须依赖计算机绘制。

新准晶体发现的可能性。通过对准晶结构、对称规律的理论分析,以及对 Penrose 拼图特征的深入探讨,还会发现一些新的对称型准晶,如具有 5 次对称轴的二维准晶,具有 3、4、6 次对称轴的准晶,具有复杂成分(如天然矿物中)的准晶等。

Penrose 拼图从数学游戏发展到与物质结构,特别是准晶结构密切相关,无疑是一大飞跃。但也必须看到,仅仅停留在用 Penrose 拼图解释准晶结构是很不够的。它像是一把钥匙,打开了准晶结构研究的大门。

5. 准晶体结构的分数维特征

5.1 分形和分数维

自然界中许多事物具有自相似的分形结构。简单分形的每一个单元均由 N 个相同的亚单元所构成,而 N 个大单元又可拼构成一个更大的单元等等,每一级图案都有一些其大小与该级的尺度成比例的洞。这个形态具有“尺度不变性”,即每一级图案中其直径为整体直径 ϵ 分之一的任一部分看起来都完全类似于整体结构。尺度不变性是分形的伸缩对称性。简单的分形量度可用一个称为分数维的数来表示。用单个分形维数来描述较为复杂自然现象形成的复杂分形是不够的,一个分形的几何特征通常需要用一种多标度分形谱来描述,或用多个分形维数值来表征。多标度分形理论建立了分形体的局域标度特性与分形总体特性的关系。1985 年,彭志忠教授首先将分数维概念引入矿物学研究领域,并将其应用在准晶结构的研究和解释之中。在此基础上分析了已发现的准晶体结构中的多重分数维结构的特征,计算出了自相似比例因子、多重分数维结构的维数值及准晶体结构的准周期,论证了准晶结构多重分数维图形(多标度分形)特征:主体部分为分数维模型,分数维模型空洞部分的规则或非规则充填也符合分数维图形。

在千变万化的自然世界中,经常涉及两大类实空间中有规律的结构:

具有平移不变性的周期结构和具有标度不变性的自相似结构。自相似性通常划分为两大类:统计意义上的无规自相似和数学上严格的有规自相似。自然界无规自相似的例子比比皆是,如宇宙中的物质分布、漫长的海岸线、高分子聚合物等等。一个世纪前,人们在数学上对于有规自相似就曾涉及,如著名的“康托”线段、处处连续处处不可微分的 Koch 雪花等。

分形大致可分为线状分形、平面分形和体积分形三类,它们统称为几何分形。事实上,可以统一定义一个维数 D_q ,它是依赖于参数 q 的量,即:

$$D_q = 1/(q-1) \lim (\lg \sum P_i^q / \lg \epsilon)$$

其中 P_i 为一定区域结构单元重复数。当 $q = 0, 1, 2$ 时, D_q 分别等于分维 D_0 、信息维 D_1 、关联分维 D_2 :

$$D_0 = \lim (\lg N(\epsilon) / \lg \epsilon)$$

$$D_1 = \lim (\lg \sum P_i \ln P_i / \lg \epsilon)$$

$$D_2 = \lim (\lg C(\epsilon) / \lg \epsilon)$$

以上公式是多标度分形研究中被广泛采纳和使用的公式,它们构成了多标度分形理论的主要内容。

从准晶体的结构特征看,它具有准周期的平移对称,具有晶体中禁止出现的 5、8、10、12 次旋转对称和标度对称、伸缩对称及自相似性。准晶结构的几何图形是具有特殊旋转对称和标度对称、伸缩对称以及自相似性的多标度分形。准晶结构既具有数学上严格的有规自相似(如正二十面体与正十二面体共轭生长的分数维模型部分),又具有统计意义上的无规自相似性(双八面体充填结构部分,见后面图 8.24)。

5.2 准晶体结构中的分数维图形

准晶体结构与分数维模型有密切关系,它可以看成由两部分组成:主体部分为分数维模型,另一部分为分数维模型的空洞部分的有规则充填或无规则充填。把准晶结构看成简单的分数维结构或者就是 Penrose 拼图是不完整的,前者考虑问题时遗漏了准晶结构中许多结晶学点,而后者考虑问题时则有一些几何点没有结晶学意义。准晶结构中,主体分数维图形部分具有分数维几何图形的一切特征;同样,空洞部分的有规或无规充填的图形部分也具有分数维几何的一切特征。综合上述两部分特征,

准晶具有自相似性,长程定向有序具有平移准周期,是多重分数维图形。

图 8.20 至图 8.23 为具有 $8, 5(L_{10}^5), 10, 12$ 次对称轴的准晶体的分数维结构。图 8.20 为正八边形图 $abcdefgh$, 图 8.21 为正十边形图 $abcdefghij$, 图 8.22 为正十边形图 $abcdefghij$, 图 8.23 为正十二边形图

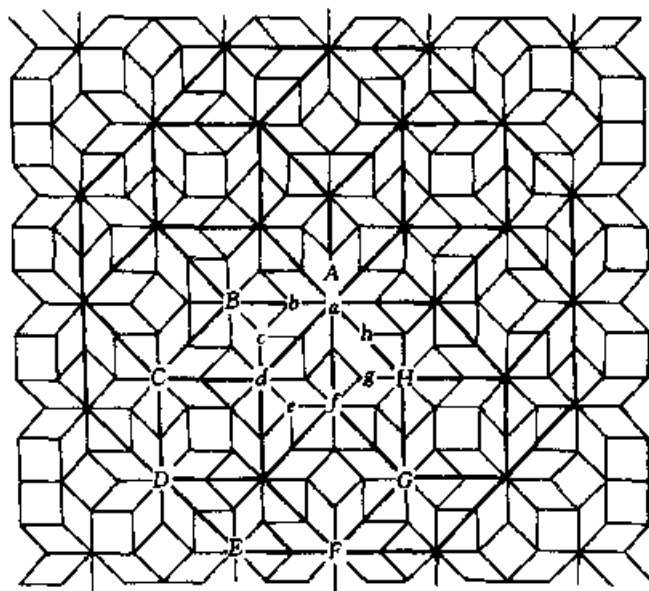


图 8.20 具有 8 次对称轴准晶体的分数维结构

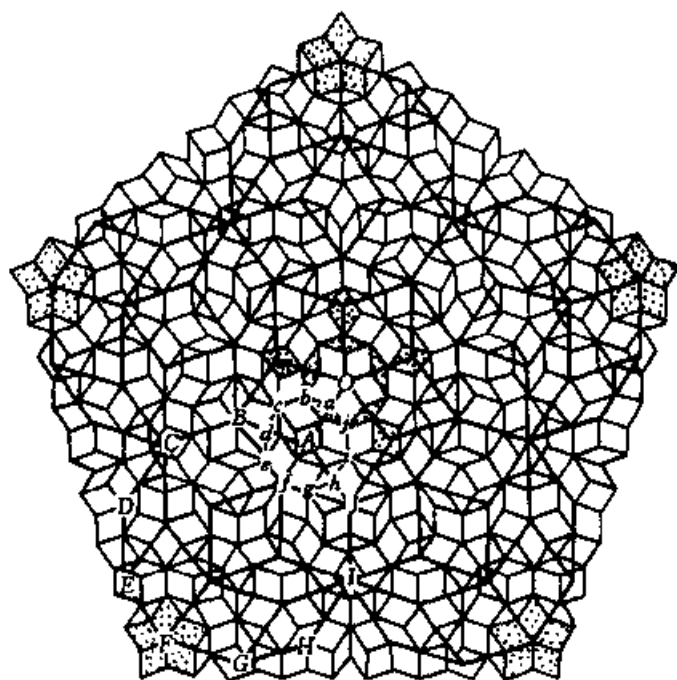


图 8.21 具有 5 次对称轴准晶体的分数维结构

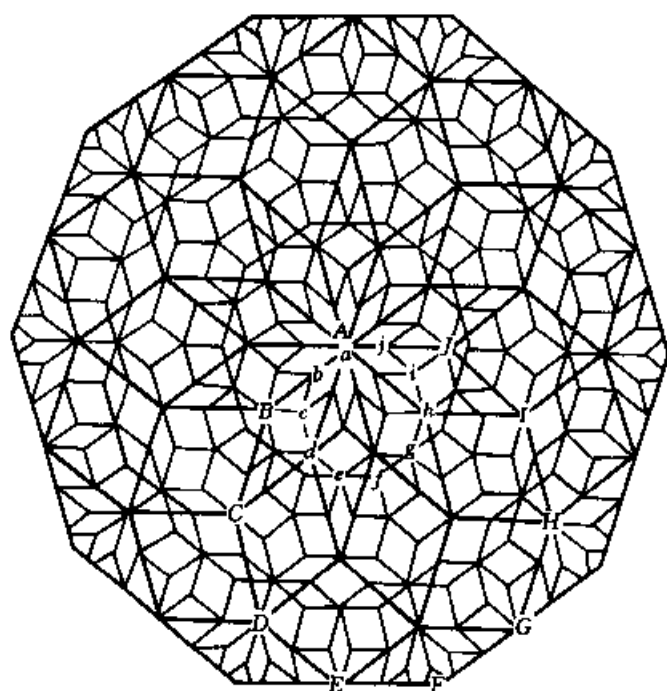


图 8.22 具有 10 次对称轴准晶体的分数维结构

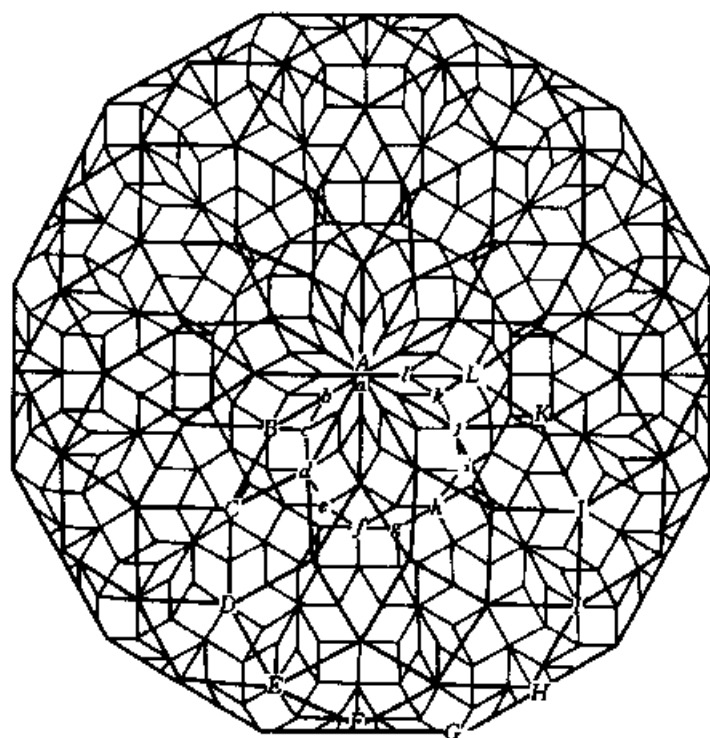


图 8.23 具有 12 次对称轴准晶体的分数维结构

$abcdefghijkl$, 它们均为基本结构单位(准晶格子), 分别放大(或缩小)1 +

$2\cos 45^\circ(1 + \sqrt{2} = 2.4142)$ 倍、 $1 + 2\cos 36^\circ(1 + (\sqrt{5} + 1)/2 = 2.6180)$ 倍、 $1 + 2\cos 36^\circ(1 + (\sqrt{5} + 1)/2 = 2.6180)$ 倍、 $1 + 2\cos 30^\circ(1 + \sqrt{3} = 2.7320)$ 倍后就可以分别得到正八边形图 $ABCDEFGH$ 、正十边形图 $ABCDE-FGHIJ$ 、正十边形图 $ABCDEFGHIJ$ 、正十二边形图 $ABCDEFGHIJKL$ 。准晶体结构是三维空间的多重分数维, $5(L_{10}^5)$ 、 $8(L_8)$ 、 $10(L_{10})$ 、 12 次 (L_{12}) 准晶体的分数结构图形的自相似比例因子可用通式 $r = 1 + 2\cos(360^\circ/n)$ 表示, 其中 n 为对称轴次数。把这些准晶格子(基本结构单位)按各自的自相似比例因子 r 放大(或缩小), 并作相应对称轴次操作, 即可分别得到准晶体的分数维结构图形。

5.3 准晶体结构中分数维图形的维数值计算

分数维与普通维的区别在于它不是整数, 而是用分数表示的。分数维的维数值是分数维图形的重要表征参数, 具有自相似性分数维图形的维数值计算公式为:

$$D = \lg N / \lg r$$

其中 r 是图形自相似性比例因子, N 是图形包含基本单位的个数, r 越大, N 就越大。

在准晶结构分数维中, 自相似性比例因子 $r = 1 + 2\cos(360^\circ/n)$, 在 5、8、10、12 次对称轴准晶体分数维图形中, N 分别是 13、11、13、15。因此, 准晶结构中的分数维图形的分数维值可分别用下面公式求出:

$$D = \lg N / \lg [1 + 2\cos(360^\circ/n)]$$

5、8、10、12 次对称轴准晶结构中分数维结构的维数值分别为:

$$D_{5\text{次}} = \lg 13 / \lg(1 + 2\cos 36^\circ) = \lg 13 / \lg 2.6180 = 2.6652$$

$$D_{8\text{次}} = \lg 11 / \lg(1 + 2\cos 45^\circ) = \lg 11 / \lg 2.4142 = 2.7206$$

$$D_{10\text{次}} = \lg 13 / \lg(1 + 2\cos 36^\circ) = \lg 13 / \lg 2.6180 = 2.6652$$

$$D_{12\text{次}} = \lg 15 / \lg(1 + 2\cos 30^\circ) = \lg 15 / \lg 2.7320 = 2.6944$$

5.4 准晶体结构的准周期

准晶体是具有准周期的晶体, 准晶体结构的准周期性直接受到自相似比例因子限定, 可以用 $1 + 2\cos(360^\circ/n)$ 和 $2\cos(360^\circ/n)$ 的通式表示。

5、8、10、12 次对称轴准晶体结构准周期分别与下面参数有关:

$1 + 2\cos 36^\circ, 2\cos 36^\circ$, 即 $1 + (\sqrt{5} + 1)/2 = 2.6180, (\sqrt{5} + 1)/2 = 1.6180$

$1 + 2\cos 45^\circ, 2\cos 45^\circ$, 即 $1 + \sqrt{2} = 2.4142, \sqrt{2} = 1.4142$

$1 + 2\cos 36^\circ, 2\cos 36^\circ$, 即 $1 + (\sqrt{5} + 1)/2 = 2.6180, (\sqrt{5} + 1)/2 = 1.6180$

$1 + 2\cos 30^\circ, 2\cos 30^\circ$, 即 $1 + \sqrt{3} = 2.7320, \sqrt{3} = 1.7320$ 。

5.5 共轭准晶结构模型的多标度分形特征

大多数分数维图形都是复杂的分形,所以不能简单地用一个分数维来表征。准晶体结构是一种较为复杂的分形,这种分形需用两个或三个分形的维数值来表征。以含有 5 次对称轴的共轭准晶结构模型为例,可计算出准晶结构的双标度分数维值。

正二十面体和正十二面体共轭生长的准晶结构模型的构筑原理如下。

大小相近的原子倾向于形成正二十面体(a_0)配位;再将二十面体(a_0)看成球体,符合 $m\bar{3}5$ 对称的理想堆垛方式是以变形的二十面体(a_0)共角顶连接的,形成大一级的正二十面体(a_1)。继续按照这一规律连接,将不断形成更大一级的正二十面体 a_2, a_3, \dots, a_n 。实质上,这一模型可以看成正二十面体与正十二面体共轭生成的结果。此模型是理想共轭分数维模型,只有在这一模型的各级双八面体空洞中对应充填 $a_0, a_1, a_2, a_3, \dots$ 或微小“晶块”(见图 8.24)之后,才能形成含 5 次轴的准晶结构模型,简称共轭结构模型。

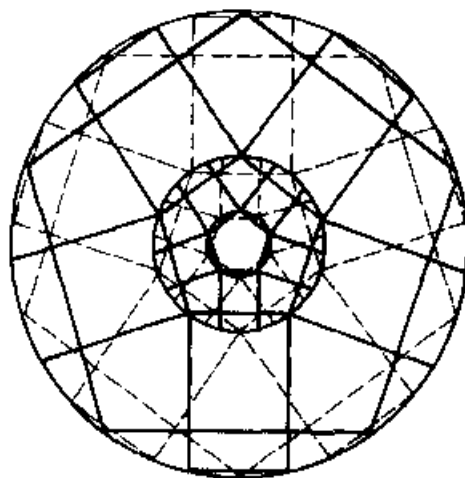


图 8.24 共轭准晶结构模型中分数维分布的双八面体分形简图

共轭准晶结构模型是多重分数维图形,它是正二十面体与正十二面体共轭生长的分数维图形与该模型中分数维分布的各级双八面体空洞中充填 a_0, a_1, a_2, \dots 及微小“晶块”之后形成的含 5 次对称轴的准晶结构模

型。这一准晶结构模型可以用多标度分形描述,用两个分数维值来表征。

正二十面体与正十二面体共轭生成的分数维图形中,在第二级图形中 $r_2 = 2.6180 \times 2.6180 = 6.8539$, $N_2 = 13 \times 13 = 169$, 所以,

$$D(\text{共轭}) = \lg N_n / \lg r_n = \lg 169 / \lg 6.8539 = 2.2279 / 0.8359 = 2.6652$$

双八面体分数维分布的特点, $r_2 = 2.6180 \times 2.6180 = 6.8539$, $N_2 = 20 \times 13 = 260$, 所以,

$$D(\text{双八面体}) = \lg N_n / \lg r_n = \lg 260 / \lg 6.8539 = 2.4150 / 0.8359 = 2.8891$$

用分数维值 2.6652 和 2.8891 可以表征共轭准晶结构模型的多标度分形特征。

第九章 晶体结构缺陷

1. 晶体结构缺陷

晶体是内部质点在三维空间成周期性重复排列的固体,或者说晶体是具有格子构造的固体。这样一系列在三维空间成周期性重复的几何点就构成了一套所谓的空间点阵,其中的等同点则称为阵点或结点。对应于不同晶体的各个具体的空间点阵,其阵点或结点的具体重复方式将会有所不同,但在三维空间内呈周期性重复这一性质上则是相同的。

实际晶体不同于理想的晶体,无论它有多大,终究还是有限的,只是由于晶体内部质点的重复周期比晶体颗粒的尺寸小得多,因此从微观的范畴讲,可以把晶体空间格子近似地看成是向三维空间无限延伸的。在一些研究中,可以把晶体看成理想的具有平移周期的点阵加以研究。但在另一些研究中,则着重研究晶体缺陷、调幅结构,及准周期、非周期结构等。

实际晶体是由一种或数种具有相同或极为相似晶胞结构和晶胞化学的空间格子堆积而成。每一种晶胞可以分为几种相对独立的结构单位,结构单位连接规律也常有不同变化。由于参加堆积的晶胞结构和晶胞化学的变化、它们的堆积方式的变化,以及它们堆积过程的物理化学环境变化等,都使得物质界形成千姿百态的世界。因为这些变化是不可避免的,所以晶体结构中的有规自相似准周期和无规自相似准周期、非周期等复杂结构现象的发生、形成也同样是不可避免的。

平移准周期的准晶结构与平移周期的晶体结构既有明显的不同又有着密切的关系。可以认为,自然界中的一些矿物和人工合成的晶体及它们所具有的结构,是某一物理化学条件下非周期、准周期与平移周期竞争的结果。

物质结构可以分为:具有平移周期的晶体结构;具有数学上严格的有规自相似性的准周期及统计学意义上的无规自相似性准周期的准晶体结

构;还有一些随机性的非周期性结构及胶态物质、玻璃物质。具有平移周期的晶体是大量存在的,从理论和结构分析上都有成熟的模式,以往凡与此有矛盾的晶态物质都采取不予研究的态度。如 X 射线晶体结构分析时预先要求的重要条件之一,就是晶体应尽可能接近理想的周期结构。透射电子显微镜,特别是高分辨分析透射电子显微镜在物质结构研究方面取得的成果,不仅拓宽了晶体结构研究的范围,而且打破了准周期、非周期物质结构研究的禁区。

图 9.1 为单质硅的高分辨的透射电子显微像,它说明了晶体缺陷大量存在。

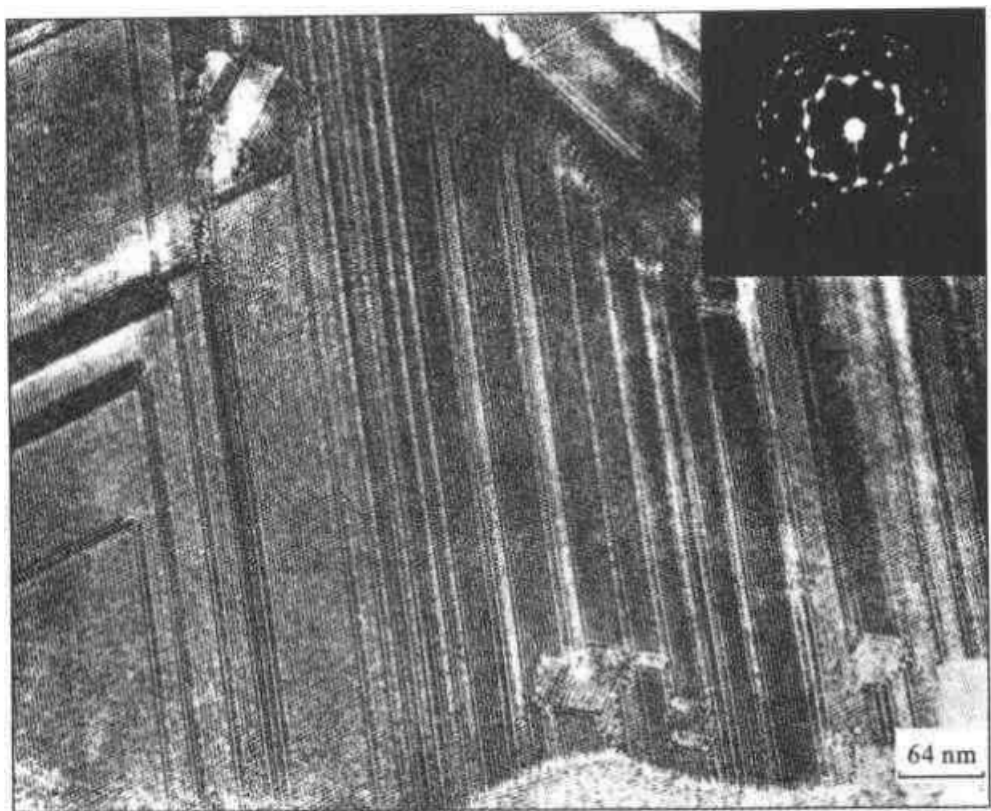


图 9.1 单质硅中的晶体缺陷
(引自 JEOL NEWS, 1985)

实际晶体中存在着使晶体许多性质、特点发生强烈改变的各种缺陷,主要有以下几种:

- (1) 由于晶体有一定大小而造成的表面缺陷。
- (2) 当晶体含有杂质原子时就会形成点缺陷、零维缺陷。
- (3) 在晶体结构的点阵某个位置上,缺少应有的质点,就会形成空

位、零维缺陷。

(4) 在晶体结构中,沿着某一方向存在位置错动,就会造成线缺陷、一维缺陷。

(5) 在晶体结构中,沿着二维方向存在位置的错动,这就会造成面缺陷、二维缺陷。

(6) 由于热运动会造成体缺陷、三维缺陷包括第二相粒子、空位团等等。

(7) 由于在复杂的地质条件下,天然矿物晶体在生长过程中,其物理化学环境受到多种因素的作用,实际矿物晶体很少没有缺陷的。

2. 点 缺 陷

晶体中的一些原子被外界原子所代替,或者留有原子空位等,这些变化破坏了晶体规则的点阵周期性排列,并引起质点间势场的畸变,这样造成的晶体结构不完整性仅仅局限在原子位置,所以称为点缺陷。

2.1 晶格位置缺陷

晶格位置缺陷一般指空位和间隙原子所造成的点缺陷。

当晶体的温度高于绝对零度时,原子吸收热能而发生运动,原子最终的运动形式是围绕一个平衡位置的振动,显然,这个平衡位置 and 理想晶格的位置相当。温度愈高,平均热能越大,振动的幅度越大。其中,有些原子获得足够大的能量,可以脱离开它的平衡位置,这样在原来的位置上形成了一个空位,因此,晶体中总有一些原子要离开它的平衡位置,造成缺陷。

空位缺陷主要有两种类型:① 弗伦克尔(Frenkel)缺陷:一些原子或离子迁移至填隙位置,留下了由于它们离开而形成的空位,如图 9.2(e)所示。② 肖脱基(Schottky)缺陷:固体表层的原子获得较大能量,移到表面新的位置上去而留下原来位置形成的空位,晶格深处的原子会依次填入空位,留下新的空位,这样表面上的空位逐渐转移到内部去了,如图 9.2(d)所示。

图 9.3 为 $W(Ta)O_{2.975}$ 晶体的高分辨结构像,结构中存在多种类型的缺陷,箭头所指处为点缺陷。

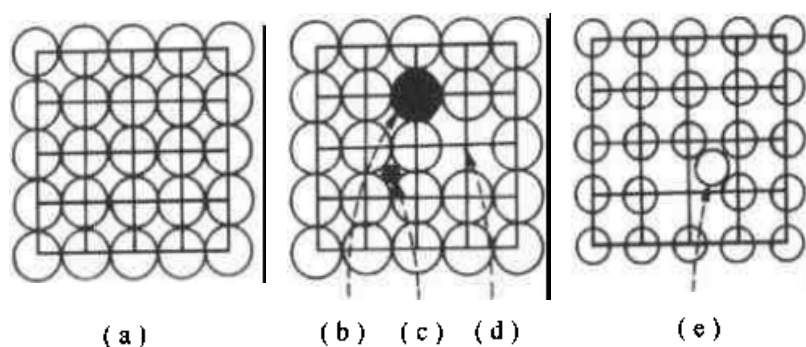
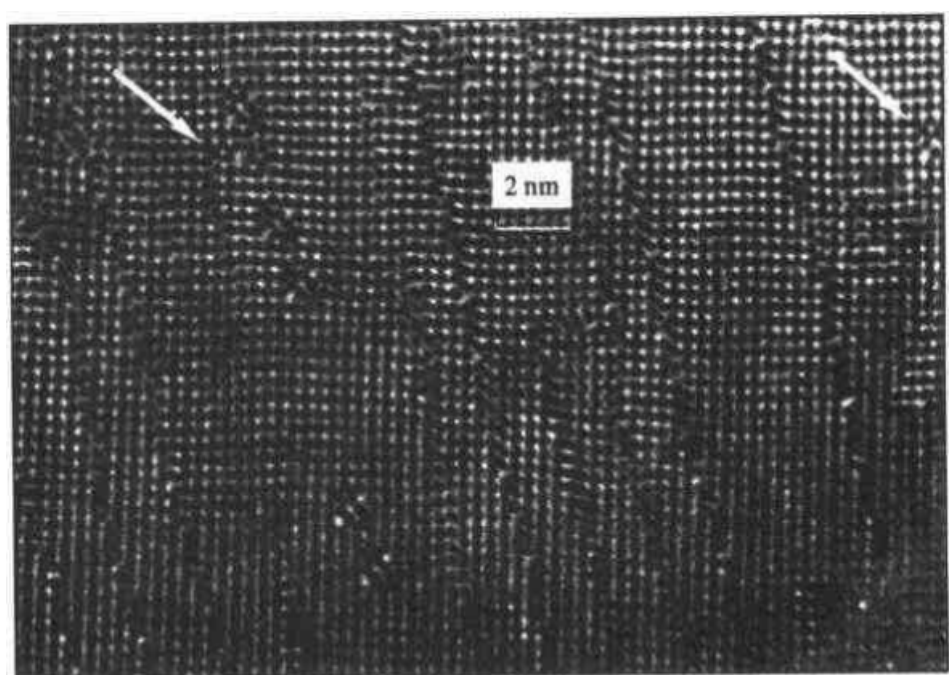


图 9.2 二维示意图

(a) 完整晶体; (b) 替代杂质; (c) 填隙杂质; (d) 肖脱基缺陷; (e) 夫伦克耳缺陷

图 9.3 $W(Ta)O_{2.975}$ 晶体的高分辨结构像

(引自 JEOL NEWS, Volume 24E number1, 1986) 箭头所指处为点缺陷

2.2 组成缺陷

杂质原子掺杂进晶体中,其量一般小于 0.1%,因杂质原子和晶体中固有的原子的性质不同,所以它不仅破坏了晶体的规则空间点阵结构排列,而且在杂质原子的周围引起周期势场的变化形成缺陷。杂质原子可分为置换(替代)杂质原子和间隙杂质原子两种,前一种是杂质原子替代了晶体中固有的原子,后一种则是杂质原子进入到晶体固有空间点阵的间隙中,如图 9.2 中(b)、(c)所示。

2.3 电荷缺陷

由于热能作用或其他能量传递,价带中电子得到能量 E_g 而被激发进入导带,此时在价带留下一个孔空,在导带中增加一个电子,如图 9.4(a)。这种变化虽然没有破坏晶体空间点阵排列周期,但是由于孔空和电子分别带正、负电荷,在它们附近形成一个附加电场,从而引起周期势场的畸变,造成晶体的不完整性,称作电荷缺陷。

当高价或低价的杂质原子代替晶体中空间点阵中固有的原子,不仅形成了组成缺陷,而且也造成电荷缺陷。例如,纯硅中掺入磷和硼,从能量理论分析,磷比硅多了一个电子,因此磷在禁带中产生施主能级,易使导带中产生电子缺陷,如图 9.4(b);而硼比硅少了一个电子,因此在禁带中产生受主能级,易使价带中产生孔空缺陷,如图 9.4(c)。

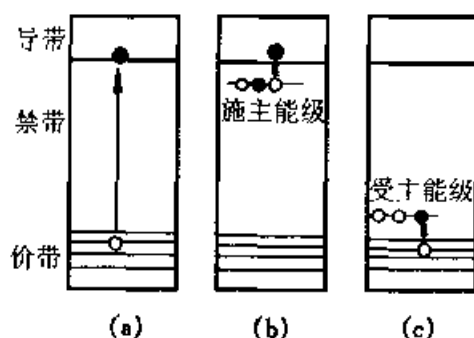


图 9.4 电荷缺陷示意图

2.4 色心

理想晶体是原子、离子或分子规律排列的空间点阵结构,而实际晶体在形成时,由于物理化学条件变化,晶体内部质点会发生部分缺失或不规则排列,产生点阵缺陷。所谓色心就是指晶体缺陷对可见光选择性的吸收产生的颜色。

(1) F 心(“电子”色心),系指在晶体结构中缺少部分阴离子,即阴离子空位。由于缺少阴离子,相应的多了正电荷,因此通常把 F 心看作是一个阴离子空位形成的正电荷与受其束缚的一个过剩的金属原子电离产生的电子所形成的组合。

F 心使晶体产生颜色的原因是:① 过剩的金属原子(M)位于晶格的质点之间的间隙中,在其附近必然存在一个阴离子空位以保持静电平衡。由于 M 原子与正常质点的阳离子靠近, M 原子的核与电子结合松弛,当这些电子吸收一定光能后,便使电子跃迁到阴离子空位上而导致染色。② 过剩的原子(M)位于结构中阳离子质点位置时,相当于其邻近的阴离子位置上必为阴离子空位,这时 M 原子的价电子轨道可深入其相邻阳离

子空位内,吸收一定光能后,该电子跃迁到阴离子空位之上,导致染色。

(2) V 心(“空穴”中心),系指在晶体结构中缺少部分阳离子,这样的结果等于附近增加了相对应的负电荷,为了保持静电平衡,在阴离子位置必将形成空穴。

V 心使晶体产生颜色的原因是:当非金属原子(X)过剩时,因为它的阴离子半径较大,通常不能进入晶格的质点之间的间隙位置,却位于结构中阴离子的质点位置,而使附近的阳离子位置成为阳离子空位,当一个电子进入这个范围时,则此电子将与 X 原子结合形成 X 负离子,并与相邻的阳离子空位共享此电子。当获得一定能量,一个电子即可由晶体内正常的 X 负离子被激发到与阳离子空位相邻的 X 原子上,使其染色。

如电气石、天河石、方钠石、石英等晶体颜色产生机理都可以用色心理论加以解释。

2.5 类质同像和固溶体

物质在一定条件下结晶时,晶体中某种质点(原子、离子、络阴离子或分子)的位置被类似的质点(在离子类型、电价、电负性、极化能力、原子和离子半径等方面类似)所占据,能保持原有的晶体结构类型,只是稍微改变其晶格常数的现象,称为类质同像,也称为替位式固溶体。替位式固溶体(类质同像)还可进一步分为有序固溶体、无序固溶体和缺位固溶体。

类质同像混合晶体可以看成具有极近似晶胞结构和晶胞化学的一系列晶胞整齐无序的堆垛。如橄榄石 $(\text{Mg}, \text{Fe})_2[\text{SiO}_4]$, 可以看成 $\text{Mg}_2[\text{SiO}_4]$ 和 $\text{Fe}_2[\text{SiO}_4]$ 晶胞按一定比例整齐无序的堆垛。由于替代与被替代的质点(原子、离子、络阴离子或分子)具有极为近似的化学性质,质点的替代可在一定范围进行,这种替代不会引起化学键性和晶体结构形式发生质的变化。这种替位式固溶体成为点缺陷中组成缺陷里的特殊情况,如图 9.2(b)。在组成缺陷中,杂质原子替代量一般小于 0.1%,而类质同像混晶中,质点替代量远远大于 0.1%,因此又不能将类质同像与组成缺陷简单比较。

还有一种填隙式固溶体是指:溶质质点充填于溶剂晶格中质点间的空隙位置所构成的固溶体,如图 9.2(c)所示。

3. 位错(线缺陷)

实际晶体在结晶时,受到温度、压力、浓度及杂质元素的影响,或由于晶体受到打击、切削、研磨、挤压、扭动等机械应力的作用,使晶体内部质点排列变形,原子行列间相互滑移,使晶体不再符合理想晶体的空间点阵有秩序的排列,形成线状的缺陷,称作位错。

位错分为三种基本类型:刃型位错、螺型位错及混合型位错。

3.1 刃型位错

图 9.5(a)是刃型位错的二维图像,图 9.5(b)是刃型位错的三维图像。可以把变形看成是由于在晶体的上半部分加入一额外的原子平面 AB 引起的。从图 9.5(a)可以看到晶体上半部分的平面,比起它们正常的平衡位置来要靠得紧一些,它们是由于 AB 原子平面挤压插入造成压缩应变状态的。而晶体下半部分的平面,比起正常的平衡位置来则离得远一些,它们是由于 AB 原子平面挤压插入造成张力引起应变状态的。在位错附近,晶体必将处于高度应变状态。从图 9.5(b)可以看到,插入一个多余的平面 $ABB'A'$,或者推 CDEF、拉 GCFH 都可以使晶体产生刃型位错。 AA' 是晶体中滑移部分和不变部分之间的边界,称作位错线。 $ACFA'$ 叫作滑移面,它是晶体自身平行的部分,沿着晶体中的一个面平

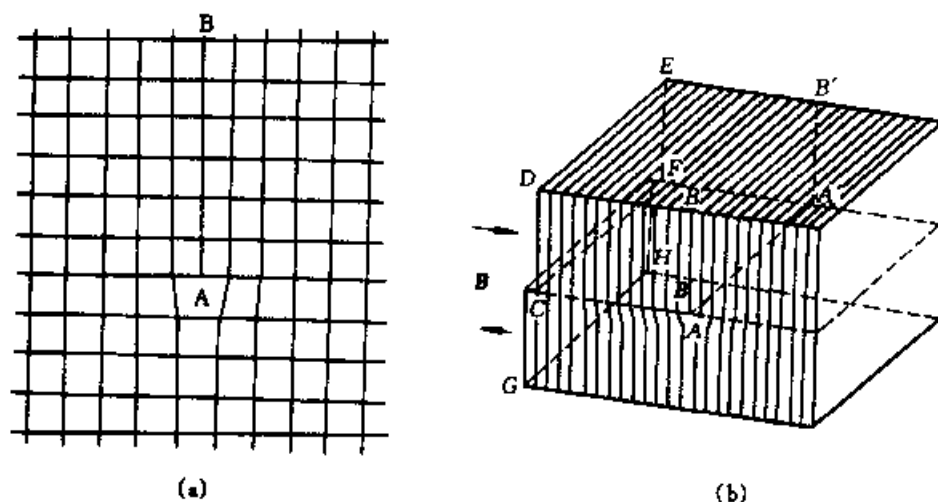


图 9.5 刃型位错
(a) 二维图;(b) 三维图

移的轨迹结果。平移的方向和大小由柏格斯(Burgers)矢量表示。在刃型位错中柏格斯矢量 \mathbf{B} 垂直于位错线 AA' 。

图 9.6 为含 Na 的 β -刚玉的高分辨晶体结构像,它显示了刃型位错特征。

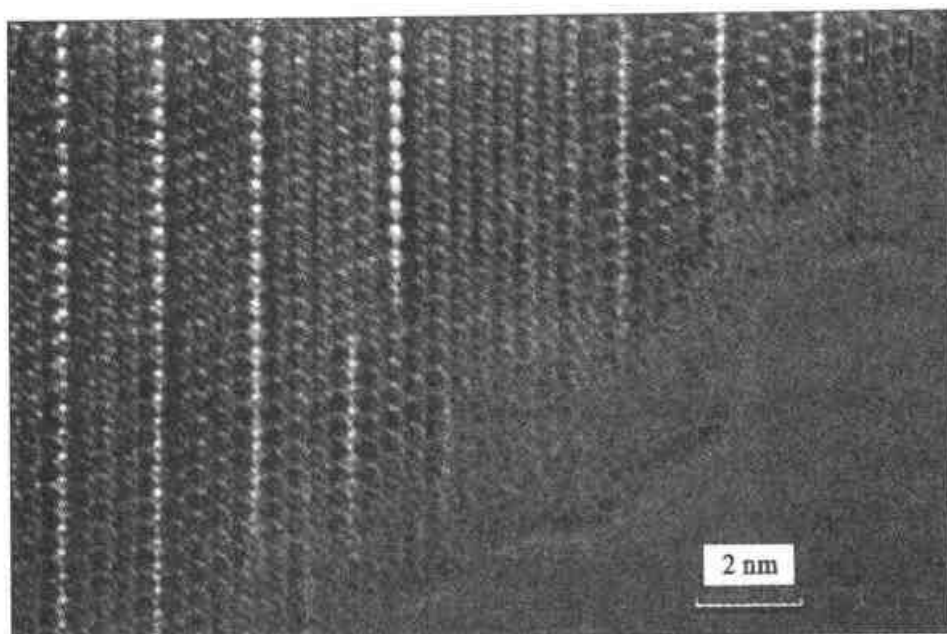


图 9.6 含 Na 的 β -刚玉的高分辨晶体中的刃型位错
(JEOL NEWS, Vol. 24E, 1986)

3.2 螺型位错

当在晶体上加上剪切力,使晶体上下部分沿一平面互相滑移,晶体中滑移部分的相交位错线是和滑移方向平行的,如图 9.7。这种位错可以看成是推 ABCD、拉 AE-FG 而造成的。通过 AA' 滑移线的每一平面都可以看成滑移面。很明显,这种位错里,柏格斯矢量 \mathbf{B} 平行于位错线,由于原来与位错线 AA' 垂直的平面变形而像螺旋形,故称为螺型位错。图 9.8 为高温合金螺旋凹凸生长台阶,是左右螺型位错综合生长的结

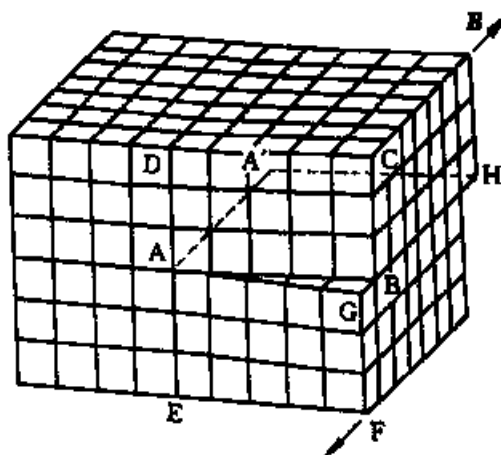


图 9.7 螺型位错三维示意图

果。图 9.9 为白云母螺旋型位错生长所反应出来的晶面生长纹。

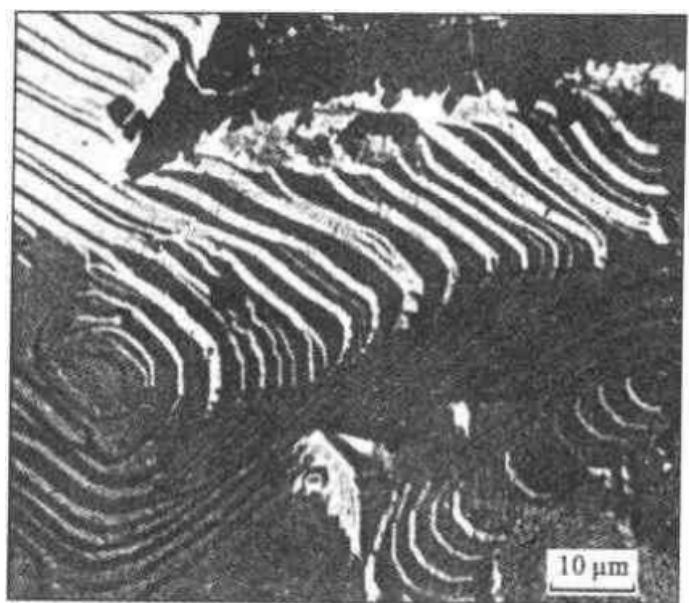


图 9.8 合金螺旋凹凸生长台阶 $\times 3\,000$
(李玉清摄)

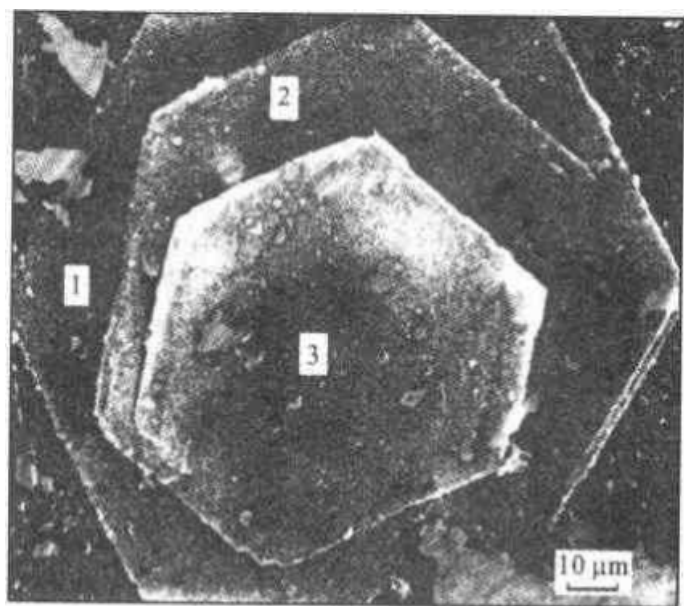


图 9.9 白云母螺旋生长纹 $\times 2\,400$

3.3 混合位错

除上述单纯位错外,实际晶体中还会出现刃型位错与螺型位错的过

渡型位错。在混合位错中,柏格斯矢量 B 在垂直于和平行于位错线之间的各种位置上取向。图 9.10(a)、(b) 分别为弯曲位错线 EF 的示意图和位错线周围原子排列的俯视图。在图中 E 处,位错线与滑移方向平行,是纯螺型位错;在 F 处,位错线与滑移方向垂直,是刃型位错。EF 线上,除 E、F 二处之外的部分,位错线与滑移方向既不平行又不垂直,属混合型位错,混合型位错的原子排列,如图 9.10(b),介于螺型位错与刃型位错之间,它们可以分解为螺型位错和刃型位错。

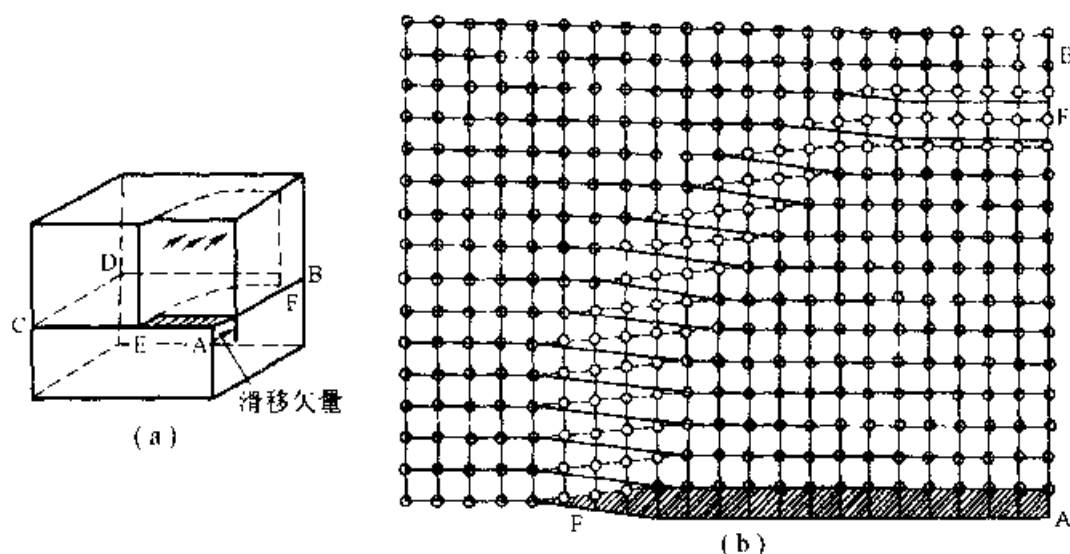


图 9.10 混合型位错

(a) 混合型位错;(b) 混合型位错的原子排列

3.4 柏格斯(Burgers)矢量

将含有位错的晶体与理想完整晶体进行比较,便能反映出这种错排程度和在晶体中的取向,这两者决定了位错的主要特性。用柏格斯矢量可表示位错特性,它是按以下步骤规定的:

(1) 通常规定出纸面的方向为位错线的正方向,用符号“ ζ ”表示。

(2) 绕位错线沿完整的区域作右旋闭合回路,即以右手大拇指指向位错线的正向,回路方向按右螺旋关系确定,如图 9.11(a)和图 9.12(a)所示的逆时针方向。回路的每一步从一个原子连接相邻的原子,形成闭合的回路,称柏氏回路。

(3) 在理想完整晶体中作同样的回路,却不能闭合,如图 9.11(b)和图 9.12(b)。

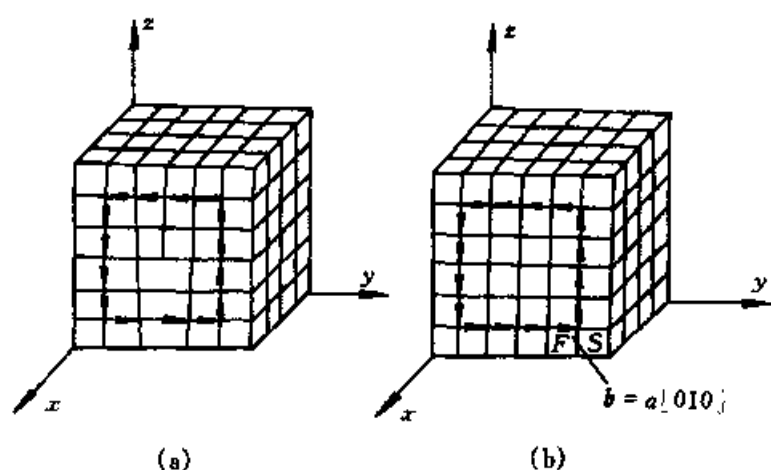


图 9.11 刃位错的柏氏回路
(a) 含刃位错的晶体; (b) 完整晶体

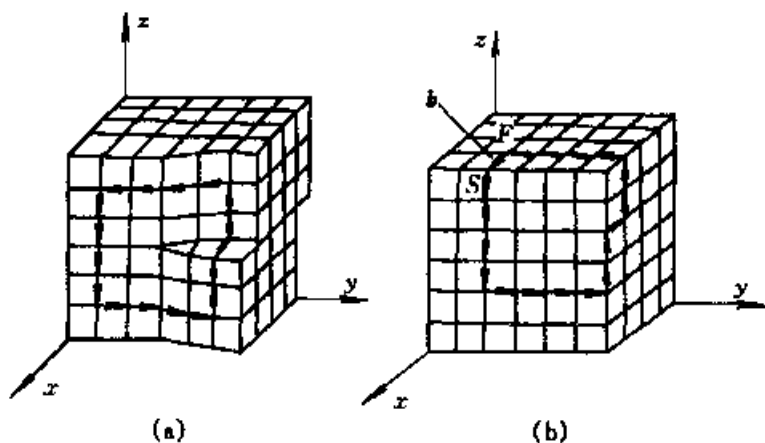


图 9.12 螺位错的柏氏回路
(a) 含螺位错的晶体; (b) 完整晶体

(4) 由不闭合回路的终点(F)向始点(S)连接所得矢量,称为此位错线的柏氏矢量,记为 b 。

上述柏格斯矢量的意义在于通过比较反映出位错周围点阵畸变的总积累(包括强度及取向)。位错可以定义为柏氏矢量不为零的晶体缺陷。

从图 9.11 和图 9.12 中可见,刃位错的柏氏矢量与位错线相垂直,而螺型位错的柏氏矢量与位错线平行。

规定 b 与 ζ 正向平行者为右螺型位错, b 与 ζ 反向平行者为左螺型位错。

据此可以定义:

刃型位错	$b \cdot \zeta = 0$
右螺型位错	$b \cdot \zeta = b$
左螺型位错	$b \cdot \zeta = -b$

混合型位错可分解,如图 9.13 所示。

螺型分量:

$$b_s = (b \cdot \zeta) \zeta; \quad b_r = b \cos \varphi$$

刃型分量:

$$b_e = [(b \times \zeta) \cdot e](\zeta \times e); \quad b_r = b \sin \varphi$$

其中 e 是垂直于滑移面的单位矢量:

$$e = \frac{b \times \zeta}{|b \times \zeta|}$$

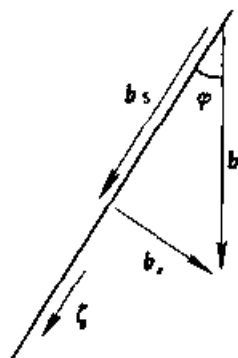


图 9.13 混合位错的柏氏矢量

3.5 位错的滑移和攀移

3.5.1 滑移

图 9.14 是垂直刃位错的截面,原子 A 的下面就是刃位错通过的地方。它处在下一层原子平面中 B 和 C 中间,并受到原子 B 和原子 C 的吸引力, A 原子处于平衡状态。但是,当外界有一力使 A 原子向左有一个小的移动时, B 原子对 A 原子的吸引力将增加,而 C 原子对 A 原子的吸引力将变小。此时 A 原子受到向左的推力,并使位错向左移动一个距离。对于完整的晶体,如图 9.15 所示,若要使晶体中的 A 原子移动一个原子距离,需要克服 A 和 B、C 和 D、E 和 F 等一系列原子间的约束力,这种移动比有位错存在的晶体困难得多。

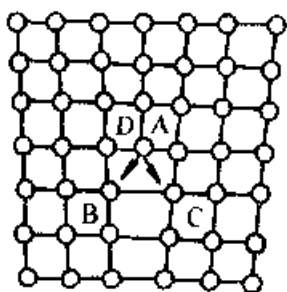


图 9.14 位错的滑移

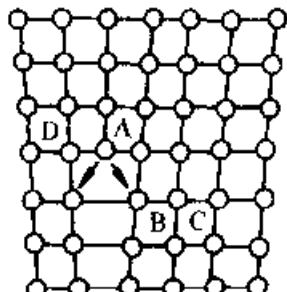


图 9.15 理想晶体的位移

3.5.2 攀移

在一定温度条件下,由于热运动晶体结构中就会出现一定数量的空位和间隙原子。在刃位错线处的一系列原子也可以由于热运动发生滑移成为间隙原子或向填充空穴方向移动,如图 9.16。或者在刃位错线处,其他处的间隙原子移入而增添一系列原子,使位错线向下移一个滑移面。这种位错运动称作攀移。

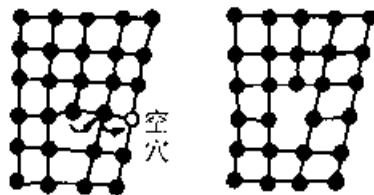


图 9.16 位错的攀移运动

位错的滑移运动和攀移运动是性质完全不同的两种位错运动,前者与外力作用有关,而后者与晶体中空位和间隙原子数目有关。

3.6 位错的萌生

晶体在自身形成的过程中会萌生大量的位错,由于物理化学条件的复杂性,晶体中产生位错的途径也是各式各样的。

在凝固时,两相邻晶粒长大而发生碰撞及液流冲击等作用都会使表面产生长大台阶或发生位错排列。

熔体中生长的晶体在高温下存在大量空位,冷至室温时,过剩空位将聚集崩塌形成位错环。

由于晶体中存在温度梯度及成分和结构的差异,往往会引起局部应力集中。当局部的高应力接近理论切变强度时,能萌发出位错。

在晶界和裂纹尖端处,常有局部应力集中,也会发生位错萌生过程。

4. 面 缺 陷

面缺陷是二维缺陷,主要包括有各种界面、晶面、堆垛层错及孪晶等。

4.1 小晶粒界面

单晶晶体一般也不是理想晶体,而是由许多结合得并不十分严密的微小晶粒构成的聚集体。这些晶粒边长约 10^{-3} cm,晶粒和晶粒之间不是公共面,而是公共棱,互相之间仅仅是以数秒到 $1/2$ 度的微小角度倾斜着,可以认为各晶粒互相取向基本上是平行的。单晶在生长过程中受热

或机械应力或表面张力作用,形成“镶嵌构造”。很明显,这种构造也是一种缺陷,但与线缺陷不同,它可以看成由许多刃位错排列汇集成一个平面,称“镶嵌界面缺陷”或叫“小角度晶界”。图 9.17 表示界面处质点排列着一系列刃位错。相邻的同号位错间距是 $D = \frac{b}{\theta}$ (b 是柏格斯矢量的大小, θ 是一个小的旋转角)。

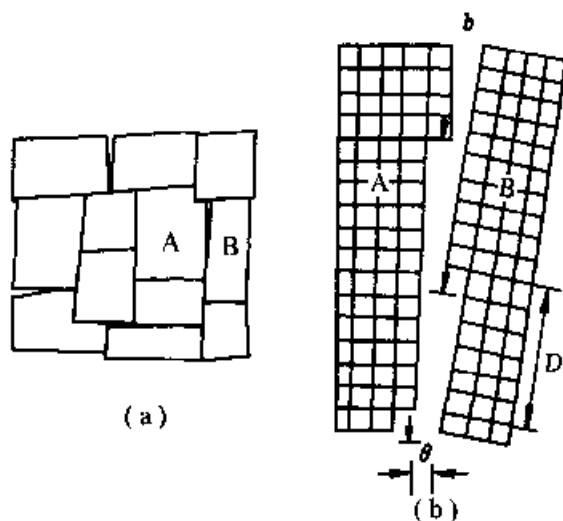


图 9.17 小角度晶粒间界

同样一颗晶粒绕垂直晶粒界面的轴旋转微小角度,也能形成螺型位错构成的扭转小角度的晶界。

4.2 孪晶

晶体中还有两类重要的面缺陷,这就是常说的孪晶和堆垛层错。

两个或两个以上的同种晶体,彼此之间的层错按一定的对称关系相互联系成确定的结晶学关系,那么这种复合晶体就叫作孪晶。孪晶个体之间的对称关系可通过反映、旋转或反伸操作来实现。借助对称操作,可使孪晶个体彼此重合和平行。根据对称关系,可将孪晶分为两种基本类型:接触孪晶;穿插孪晶。

4.2.1 接触孪晶

在接触孪晶中,两个孪晶个体之间以简单的平面相接触,两部分的取向对于它们的公共点阵平面成反映关系。接触孪晶按孪晶个体接触多少、方位可分为简单孪晶、多重孪晶和环状孪晶,如图 9.18(a)、(b)、(c)。

图 9.19 为氧化镍孪晶颗粒垂直于 $[001]$ 的孪晶结合的高分辨结构像。斜长石中有许多类型的孪晶,如聚片多重孪晶、卡钠复合聚片孪晶等,图 9.20 为钠长石的聚片多重孪晶。

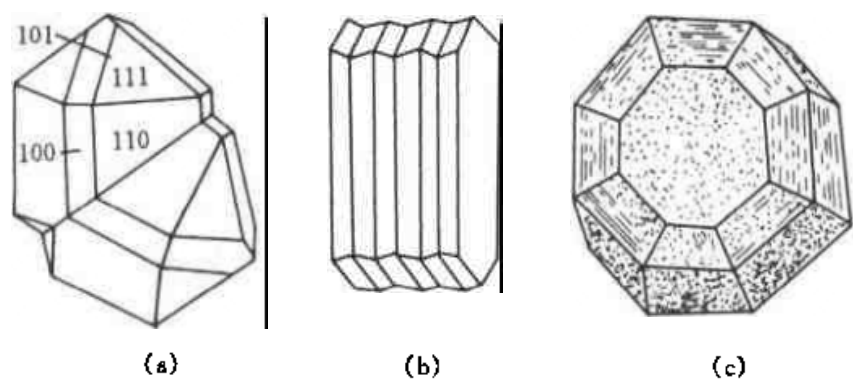


图 9.18 接触孪晶的三种不同类型

(a) 简单孪晶;(b) 钠长石多重孪晶;(c) 环状孪晶

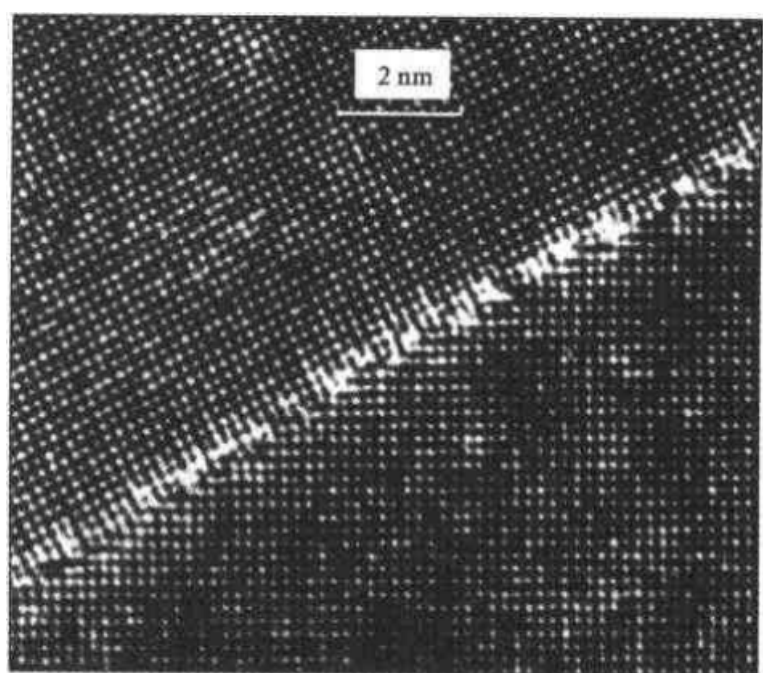


图 9.19 氧化镍孪晶界面的高分辨结构像 $[001]$ 投影

(引自 JEOL NEWS Vol.24E,1986)

4.2.2 穿插孪晶

相同晶体的个体互相穿插而形成的孪晶称为穿插孪晶。在这些孪晶中,成孪晶的部分沿着某个结晶学方向呈旋转关系。图 9.21 为十字石的晶体和不同形式的穿插孪晶。穿插双晶双晶轴垂直于 (111) ,双晶面平行

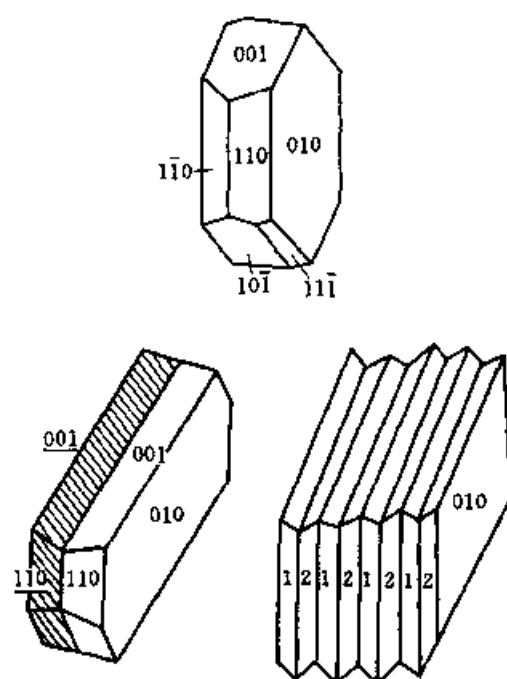


图 9.20 钠长石的多重复合孪晶

于(111);穿插双晶(铁十字)双晶轴垂直于(110),双晶面平行于(110)。图 9.22 为正长石孪晶。

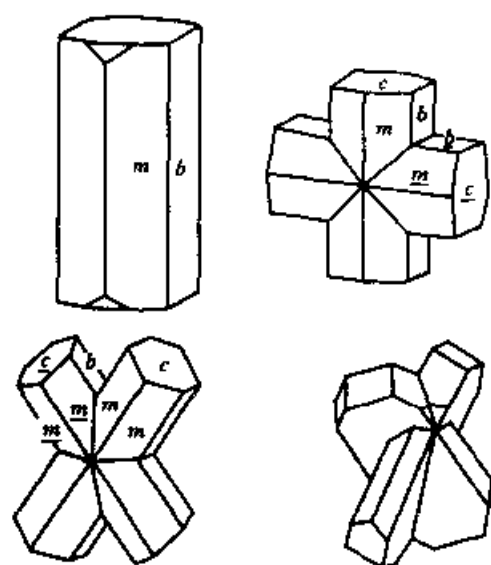


图 9.21 十字石晶体和十字石穿插孪晶

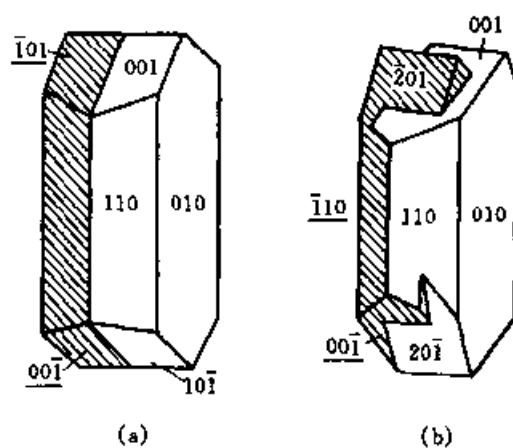


图 9.22 正长石孪晶

4.2.3 孪晶的形成方式

(1) 在晶体生长过程中形成

孪晶可以由孪晶芽发育而成,也可以由小晶体按形成孪晶位置相互连生而成,还可以由质点按形成孪晶位置沉积在较大的晶体上形成。

(2) 在同质多相转变过程中形成

如 SiO_2 的高温变体 β -石英(六方晶系)的单晶转变为低温变体 α -石英(三方晶系)时,经常可以形成孪晶,如图 9.23。

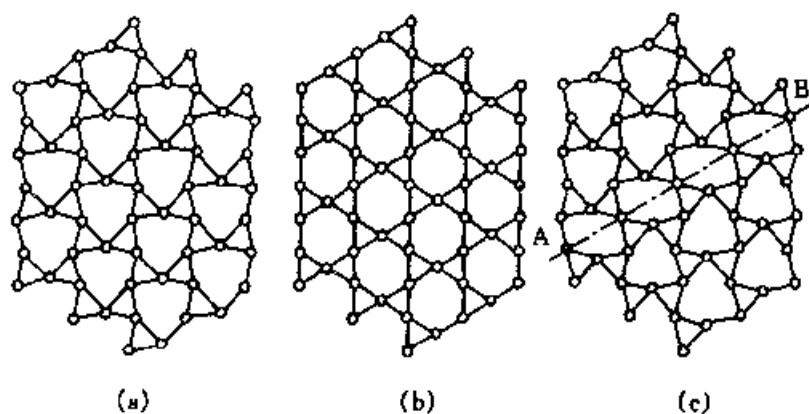


图 9.23 不同石英的结构示意图(取自 Berry 和 Mason, 1959)

(a) α -石英; (b) β -石英; (c) 道芬孪晶

(3) 由机械作用形成

一些晶体在机械作用下,晶体一部分沿着一定面网滑动而形成孪晶。如方解石、白云石在机械力的作用下,晶体的一部分沿 $(01\bar{1}2)$ 或 $(02\bar{2}1)$ 面网滑动而形成多重孪晶,如图 9.24 所示。

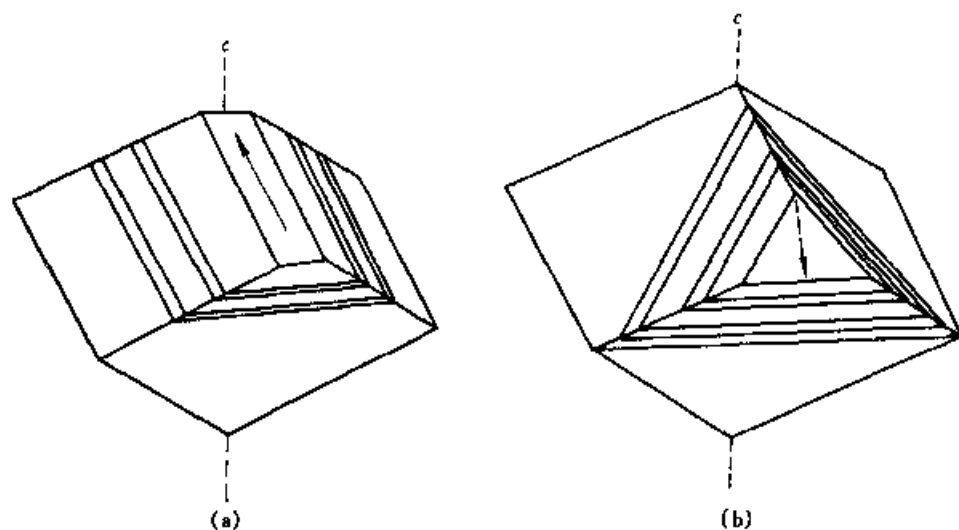


图 9.24 矿物中的滑移孪晶

(a) 方解石的滑移孪晶; (b) 白云石的滑移孪晶

4.3 堆垛层错、多型性

一个理想的晶体结构可以通过许多层的堆垛建造而成,如果在堆积过程中偶尔有的层面不按规定方式来堆积,那么具有对称性的晶体结构中层面之间就会产生面缺陷,这种缺陷称为堆垛层错。它比晶粒间界的能量低。

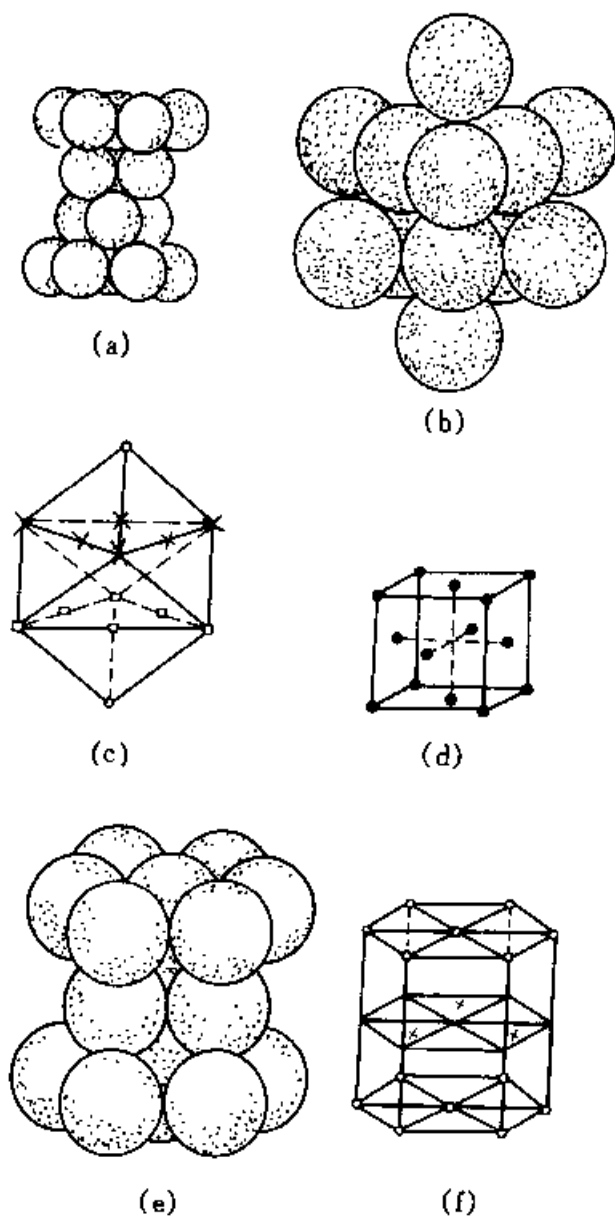


图 9.25 最紧密堆积两种方式

立方最紧密堆积:(a)、(b) 球堆积的方式,(c) 球中心的分布,(d) 立方面心格子;六方最紧密堆积:(e) 球堆积的方式,(f) 球中心的分布(与六方底心格子相当),○为 A 层球中心,×为 B 层球中心

在晶体结构中,质点之间趋向于尽可能地相互靠近,以达到使晶体内部能最小,处于稳定状态,这种结构具有最紧密堆积的特点。在离子键和金属键的晶体中,用球体最紧密堆积的观点来进行分析是合适的。

最紧密堆积有两种基本方式:①立方最紧密堆积,表示为 $\cdots ABCABC \cdots$;②六方最紧密堆积,表示为 $\cdots ABAB \cdots$,如图 9.25 所示。 N 个球的最紧密堆积结构中,有 N 个八面体空隙、 $2N$ 个四面体空隙。等大球的最紧密堆积,大球一般代表大半径的阴离子,而八面体或四面体空隙常充填不同种类的阳离子。

为了讨论方便,可以用 A、B、C 的堆垛变化来分析不同类型的堆垛层错。如果用 \triangle 表示 AB、BC、CA,用 ∇ 表示 BA、CB、AC,那么立方最紧密堆积可用 $\cdots \triangle \triangle \triangle \cdots$ 表示,六方最紧密堆积则可用 $\cdots \triangle \nabla \triangle \nabla \cdots$ 表示,如图 9.26 所示。

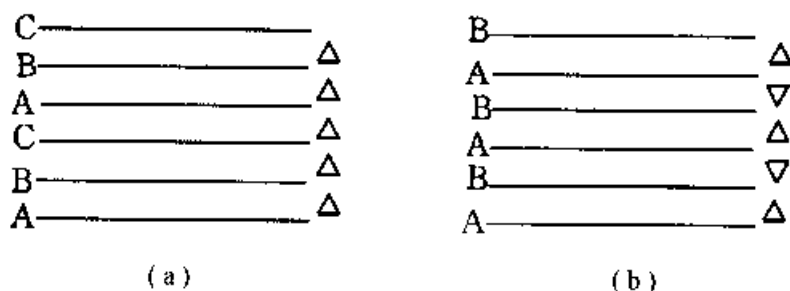


图 9.26 立方最紧密堆积(a)和六方最紧密堆积(b)

(1) 缺失层

它指的是在基本堆积层中抽出了一层。如 ABCA BABC 中,BA 之间少了一层 C,也可以表示为 $\triangle \triangle \triangle \triangle \nabla \triangle \triangle$ 。这种堆垛层错由于能量变化很少,因此相当容易发生,如图 9.27(b)所示。

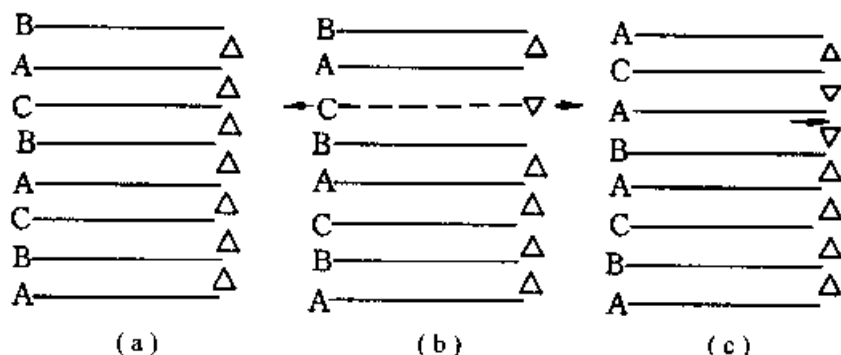


图 9.27 面心立方晶体结构的堆积示意图

(a) 正常堆积原子序;(b) 抽出一层层序;(c) 插入一层层序

(2) 增加层

它指的是在基本堆积层中插入一层。如 ABCA BACABC 中, BC 之间多了一层 A, 可表示为 $\triangle\triangle\triangle\triangle\nabla\triangle\triangle$ 。这种堆垛层错与缺失层引起的堆垛层错相似, 如图 9.27(c) 所示。

(3) 层移动、层转动

白云母属于层状结构硅酸盐矿物, 其晶体结构中的结构单元层由上下相对的两层硅(铝)氧四面体层、中间夹层镁(或铝)及氢氧八面体层所共同组成。 $(\text{Si}, \text{Al})\text{O}_4$ 四面体以角顶相连成六方网层, 活性氧朝向一边, OH 位于六方网层的中央。两层六方网层活性氧相对, 并沿 $[100]$ 方向位移堆积矢量 $a/3$ (约 0.17 nm), 使两层的活性氧和 OH 呈最紧密堆积, 如图 9.28(a) 所示。结构单元层之间由大阳离子连接, 如图 9.28(b) 所示。

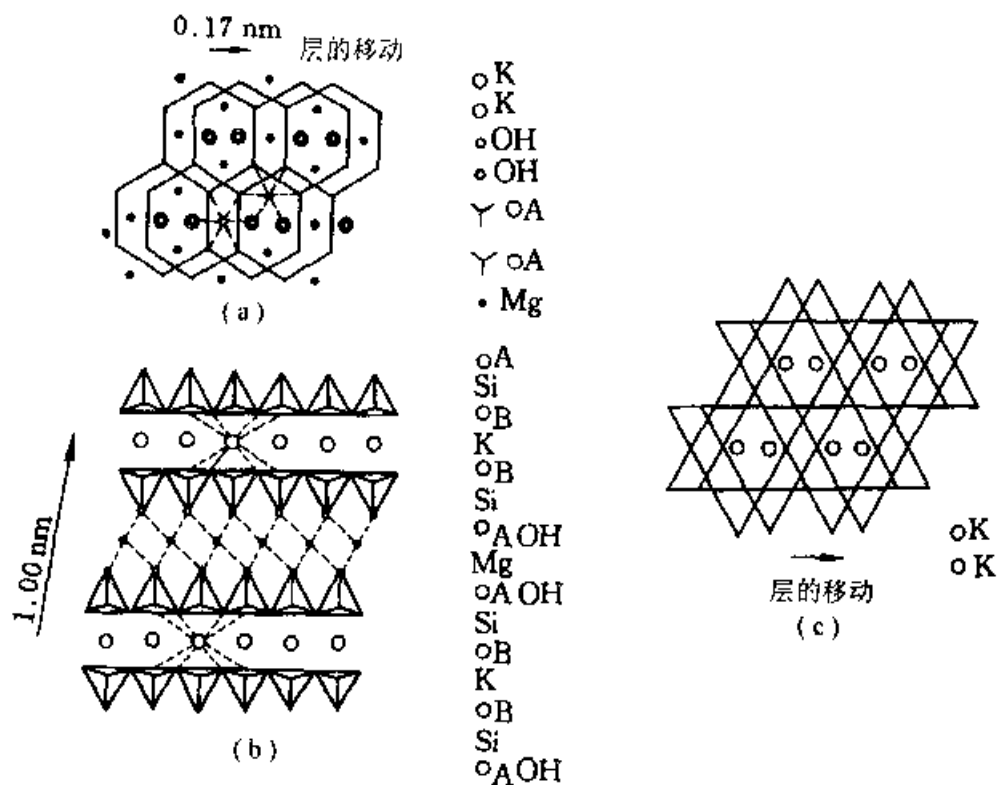


图 9.28 云母的结构

- (a) 云母 $(\text{Si}, \text{Al})\text{O}_4$ 双层(001)的投影; (b) 云母 $(\text{Si}, \text{Al})\text{O}_4$ 双层与一部分邻接层在(010)投影, 活性氧 O 与 OH 的投影相互重叠; (c) 用 K 和羟基原子所表示的理想云母层的投影

当在第一个结构单元层之上堆积第二结构单元层时, 后者底部硅(铝)氧四面体层的六方网格与前者上部的同样网格在位置上正好上下对

准,但第二个结构单元层堆积矢量方向可以呈 0° 、 60° 、 90° 、 120° 、 180° 、 240° 、 300° 的转动而形成云母多型,共 6 种云母多型变体,见图 9.29。表 9.1 列出了多型的基本参数。

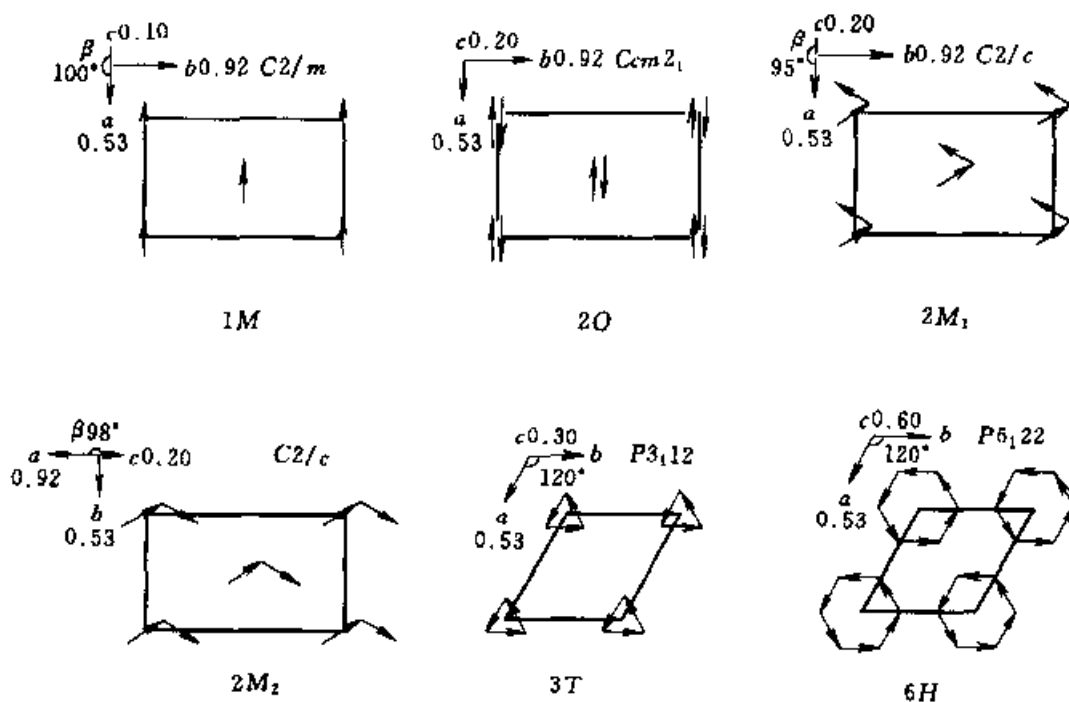


图 9.29 云母的六种简单多型

箭头表示层的堆积矢量;实线表示单位晶胞内结构层的位移矢量;
虚线表示邻近晶胞结构层的位移矢量;单位晶胞用细线划出

表 9.1 云母简单多型的晶胞参数

多型	对称	层数	a_0/nm	b_0/nm	c_0/nm	β	空间群
1M	单斜	1	0.53	0.92	1.0	100°	$C2/m$ 或 Cm
2M ₁	单斜	2	0.53	0.92	2.0	95°	$C2/c$
2M ₂	单斜	2	0.92	0.53	2.0	98°	$C2/c$
2O	斜方	2	0.53	0.92	2.0	90°	$Ccm2$
3T	三方	3	0.53	—	3.0		$P3_12$ 或 $P3_22$
6H	六方	6	0.53	—	6.0		$P6_122$ 或 $P6_522$

(4) 多型性

多型是一种一维的特殊类型的同质多像。多型的各种变体中存在着相同的单位层,但由于单位层堆垛层错,形成不同的堆积层序。很明显,多型的各种变体仅以堆积层的重复周期不同相区别。

从堆垛层错理论分析,对于同一物质的各个多型变体来说,由于它们晶体内部的结构单元层都是相同的,只是单元层的堆垛顺序有所不同,因此,各变体的化学成分相同或近似。各变体晶体结构在平行于层内的两个方向上,晶胞参数相等或有一定对应关系;而在垂直于层的方向上,各变体的晶胞高度均应等于某一公因子的整数倍。这里公因子值取决于单独一层结构单元层的高度,而整数值则为单位晶胞中结构单元层的数目。由于单元层的堆垛顺序不同,常会导致结构的对称、点群、空间群的改变。

多型的形成只是一种生长现象,它们在热力学稳定性方面没有明显差异,不同的多型具有极为相近的内能。常可以见到不同的多型共存于同一晶块中,形成三维的定向连生。

5. 晶体表面和界面

任何一实际晶体都是有限的,在自形、半自形晶体上存在晶面,在他形晶中都存在一种晶体与另一种晶体的相界面。晶体表面是指晶体与气体或液体的分界面,晶体相界面则是指试样中成分、结构不同的两相之间的界面。

晶体的边缘部分(包括晶体表面、晶体之间界面)与晶体内部相比有许多不同特点,下面分别加以说明。

5.1 晶体表面

(1) 晶体表面结构与晶体内部是不同的

由于表面是一层原子排列的中止面,另一侧又无固体中原子键相结合,故能量相对较高。同时,表面原子可沿垂直晶面方向位移,发生收缩膨胀和原子排列的高低不平,比较容易出现空位。晶体表面点阵结构是不理想的。

(2) 晶体表面成分与晶体内部是不相同的

这些差异表现在晶体表面成分偏析,表面对外来原子或分子的吸附及这两者之间的相互作用。

晶体表面的结构和成分的特殊性决定了表面特性。研究晶体表面特性对讨论晶体形成、物理化学环境、矿物成因有重要意义。

5.2 不同晶体相之间的界面

(1) 两种晶体相之间的界面结构与它们晶体内部的结构有着较大的差异

由于物相界面是两种不同结构物相的交界面,其结构也受到两相结构的限制,是两种结构在局部层内调整的结果。这种界面结构及附近结构是极其复杂的,它是两种物相结构和它们调整后的结构的交错出现的区域。如果两相之间关系充分调整,往往在界面一定区域形成新的物相。在界面附近,比较容易形成各种缺陷。

(2) 两种晶体相之间的界面成分与它们晶体内部的成分是不相同的

两种物相的成分之间相互渗透、交代。形成界面区域的成分与两种物相成分有关,但又不完全相同,界面区域常包含有其他一些杂质物相。

图 9.30 为 JEOL 4000EX 透射电子显微镜下拍摄的硅-蓝宝石晶界横截面高分辨结构图,单晶硅的[110]平行于光轴。单晶硅与蓝宝石界面微区成分、结构都发生了明显变化。

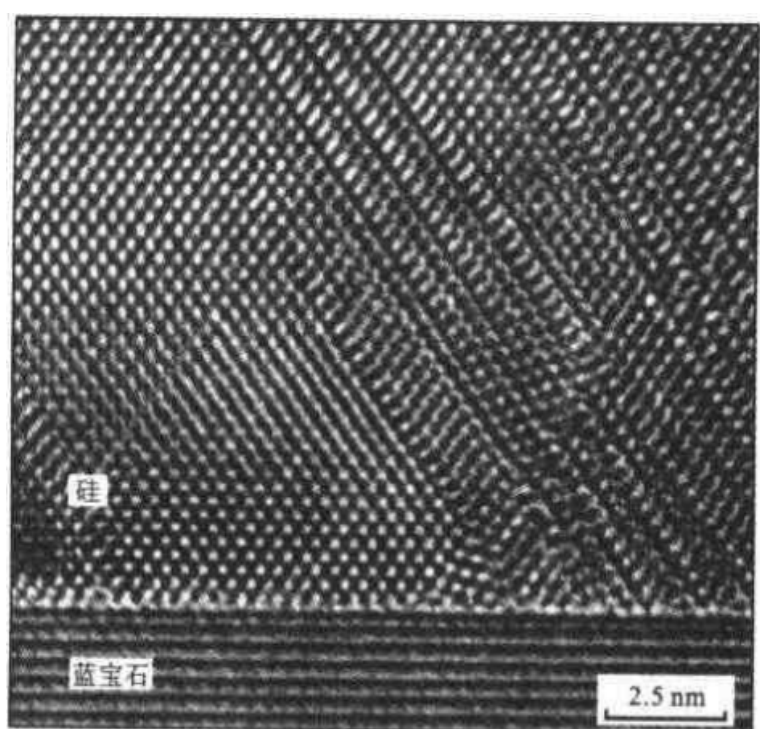


图 9.30 硅-蓝宝石晶界横截面的高分辨透射电子显微像
(引自 JEOL NEWS, 1986)

对不同矿物相之间界面的研究,对讨论矿物形成条件、岩石物理化学变化、交代蚀变特点、矿床成因类型都有着极为重要的意义。

6. 晶体缺陷的研究方法

晶体缺陷的观察研究始于 20 世纪 50 年代。大量的实验事实和研究结果表明,晶体中缺陷不仅普遍存在,而且十分复杂。

目前,观测研究晶体缺陷的技术方法已有多种,基本原理都是利用缺陷造成晶体内一些局部区域畸变的特性,采用适当的化学或物理的方法显示它,从而进行观察分析、研究讨论。常用的方法有:

- (1) 内眼观察法。
- (2) 光学显微镜的观察研究法、浸蚀坑法。
- (3) 扫描电子显微镜观察研究法。
- (4) X 线分析研究。
- (5) 透射电子显微镜衍衬像和电子衍射分析研究。
- (6) 高分辨透射电子显微镜分析。
- (7) 俄歇电子显微镜分析。
- (8) 扫描隧道显微镜分析。
- (9) 原子力显微镜分析。

上述主要方法原理及应用请参看有关文献。

7. 晶体缺陷研究的意义

晶体中的缺陷存在,明显地影响着晶体物质的各种物理、化学性质。研究晶体缺陷类型、形成的物理、化学环境,研究较完整晶体与存在较多缺陷的晶体之间物理、化学性质的差异,对矿物科学、材料科学、冶金科学等都有重要的意义。

7.1 矿物晶体缺陷的研究意义

矿物学一般研究比较理想晶体的结构特点,并讨论它的晶体化学,对缺陷中的特殊情况,如双晶、多型、类质同像(替位式固溶体)等也进行研

究,但对常见的一般缺陷研究则很不够。矿物晶体缺陷研究,对晶体结构、晶体化学理论的发展将有重大意义。

晶体缺陷在矿物中是普遍存在的,深入研究这些缺陷形成的物理化学环境,对比不同成因条件的矿物晶体的物理、化学性质,将使成因矿物研究更加深入一步。

研究构造应力与矿物缺陷的内在联系,将改变过去单一研究几种应力矿物的被动局面。在构造应力作用下,几乎所有矿物都会产生不同程度、一定方向的应变,这种应变结果反映到晶体内部就是缺陷。可见研究矿物晶体的缺陷,有利于深入研究构造应力场。

7.2 材料晶体缺陷的研究意义

科学家将计算的理想金属晶体强度与同种类型晶体的实测强度对比,发现计算强度值是实测强度值的 1 000 倍以上。研究结果证明,晶体内部存在着大量位错、层错等缺陷,这些缺陷不仅影响材料的强度,还严重影响其他性质。因而,改善晶体强度和其他性质是非常有意义的。

(1) 光纤材料

20 世纪 60—80 年代是光纤通信发展的时代,发展到今天,光纤传送的信息量比直径相同的金属导线大 10 亿倍。理论上的估计表明,一对细如发丝的纤维可以传送 100 万路的电话。可见,从铜线到光纤是一个划时代的转变。然而要把理论上预见变成现实,需要跨越巨大的鸿沟。

完成这一种转变的功臣是英籍华裔科学家高锟。1964 年他预见:在未来的电话网络里,完全可以用光来代替电流;用玻璃纤维代替金属导线,新一代通信技术将是崭新的光纤通信。

但当时玻璃纤维透明度极低,每千米玻璃纤维损耗竟达 1 000 分贝,即从它的一端输入光信号,传到另一端时信号强度只有原来的 $1/100^{100}$ 。

材料对光的损耗究竟是怎么引起的?怎样才能消去它呢?

1965 年高锟研究指出,一些杂质如铁、铜、镍、铬和钴混入,玻璃纤维中的结构上的缺陷等是材料对光损耗的主要原因。高锟进一步指出,用纯净的石英基玻璃纤维进行长距离信息传输将带来通信事业的革命。

1970 年美国罗伯特·莫勒采用气相沉淀技术提高了石英基玻璃的纯度,单模光纤损耗下降到每千米 20 分贝。80 年代光纤损耗下降到每千米 0.5 分贝。目前,世界上用半导体激光器作光源,用石英基玻璃光纤作光缆,建成横跨大西洋长达 6 630 千米光通信干线。

(2) 半导体材料

半导体材料中的缺陷对材料性能有明显影响,从电子探针 X 射线能量色散谱仪中锂漂移硅探测器应用技术可以清楚理解到这一点。

在半导体材料中,目前硅被公认为是最优越的材料。

60 年代之初,人们将人工合成的单晶硅应用于 X 射线检测,但效果并不理想。70 年代初,人们将探测效率高、能量分辨好(149 eV)的锂漂移硅 Si(Li)探测器应用于 X 射线能量色散谱分析仪上取得了满意的效果。

为什么锂漂移硅探测器比单晶硅探测器的 X 射线能量分辨率高、探测率好呢?

研究证明,任何“理想”的单晶硅片中,仍然会存在着一些缺陷,而这些缺陷对 X 射线检测是有害的。当 X 射线到达探测器表面,它就会产生许多光电子,光电子将电子驱向导带,如果给探测器加上一定电压,就会得到电流信号。假如在电子运动的路程中,存在着空位或杂质原子等缺陷,该处电场会发生畸变,形成一种电子陷阱,电子就会丢失。为了避免这种情况发生,通过扩散金属锂的方法将探测器中单晶硅片上的所有缺陷填满,消除电子陷阱。因此,锂漂移硅探测器的 X 射线能量分辨率、探测效率大为提高。目前,已将新型锂漂移硅作为探测器的 X 射线能谱仪广泛应用于扫描电子显微镜、电子探针仪、透射电子显微镜等分析测试仪器中。

第十章 物质结构对称新理论

现代科学技术的进步,现代测试分析方法的发展,促使物质结构对称理论的研究进入一个新的层次。对称理论应从哲学范畴定义为“变换中的不变性”。研究对称理论,要从对称性的范围、对称性的尺度、简单对称性和复合对称性等方面来研究。准晶结构、分形结构、纳米结构、拓扑结构、团簇结构、空洞结构、反结构、记忆结构、全息结构(克隆)等等,它们的对称基本特征反映出对称性理论的新进展。

1. 对称性的哲学定义

为了全面的、科学的讨论对称性理论,有必要从哲学的角度来讨论对称性理论问题。对称性的哲学定义有以下三个方面内容。

1.1 对称性

现代对称性理论具有更广泛的内涵,从哲学观点看对称性的基本定义是:变换中的不变性。它包括了一切类型的对称性,自然科学(数学、物理、化学、生物学、地质学、天文学、材料科学、信息科学等)、社会科学、工程技术、文学艺术、体育音乐、政治经济等各个领域,这些对称性的集合将是一个无限的总体。

1.2 对称破缺

对称性具有普遍性,与此相关,对称破缺也具有普遍性。对称破缺有两种:自发的对称破缺和非自发的对称破缺。自发的对称破缺是指原本就具有一定的不对称性。非自发的对称破缺是指从具有一定对称性到失去该对称性的转化,从较高的对称性变为较低的对称性。

1.3 对称性恢复

对称性恢复是指某些破缺了的对称性在特定物理化学条件下,可以

或大致恢复到原来的对称性的过程及其结果。

1.4 对称性、对称破缺、对称性恢复的关系

物质结构的对称性、对称破缺、对称性恢复是一个综合复杂的物理学、化学、物理化学过程。在矿物学、材料科学研究过程中,有时重点研究对称性,有时重点研究对称破缺,有时又重点研究对称性恢复,但更多情况下应是研究对称性、对称破缺、对称性恢复综合复杂的物理学、化学、物理化学过程。

2. 对称性的范围

变换中的不变性包括一切类型的对称性。自然科学、社会科学、政治经济学、材料科学、信息科学、工程技术、文学艺术、体育音乐等各个领域都具有不同特征的对称性,这些对称性的集合将是一个无限的总体。研究过程中,同样有对称性、对称破缺、对称性恢复这一综合复杂的过程。

在数学、物理学、化学、生物学、地质学、天文学、材料科学、信息科学等自然科学中,充满着各自的对称性表征方式和表达语言,这类例子随处可见。运用对称性理论可以形象表达一些深奥的科学哲理,使一些复杂科学问题变得通俗易懂。在社会科学、政治经济学、信息科学、工程技术、文学艺术、体育音乐等各个领域,运用对称性原理来讨论问题、表征结果、表达思想,将是一种理想的方式和美丽的语言。

3. 对称性的尺度

在讨论对称性问题时,除了注意对称性的范围外,还必需考虑研究问题的大小尺度,宏观、微观对称要素的差别。例如:

(1) 点群与空间群:点群表征晶体外形的对称性,空间群则表征晶体内部结构对称性,两者在研究问题时是协调统一的。

(2) 晶胞和分子:例如, C_{60} 的晶胞为立方面心格子, $Fm\bar{3}m$; C_{60} 的分子为足球状,20个六边形环和12个五边形环组成的球形32面体,其中五边形环只与六边形环相邻,而不互相联接;32面体共有60个顶角,每

个顶角上占据一个碳原子(二十面体切角顶)。

(3) 人体外形对称与人体内部结构对称:人体外形对称具有对称面 m ,而人体内部结构不具有这种对称面。人的生长过程具有自相似性放大,为复杂的分形对称。每一个生物细胞中都包含有产生一个完整有机体的全部基因(全息元),在适当条件下全息元不断地复制过程,也就是一个细胞会发育成一个与母体相同的完整新体。细胞与人体具有全息对称关系。

4. 简单对称性和复合对称性

对称性理论表明,物质结构不仅存在着简单对称性,还常常以复合对称性表征。目前,在一些对称性研究中比较注重简单对称性,而忽视了对称性复合特征。

准晶结构研究初始,人们比较注意简单的分形生长理论,认为只可能生成微粒准晶物质。我们从准晶多重分形生长理论,提出了纳米多重分数维结构模型,此种模型不仅能解释一般准晶结构,还能很好地解释大块准晶结构模型。

生物克隆原理和技术是一个具有自相似性放大的生长过程,为复杂的多重分形对称。每一个生物细胞中都包含有产生一个完整有机体的全息元,人工创造一个适当条件,全息元会不断复制,直至发育成一个与母体相同的完整新体。细胞与人体具有全息对称关系,这是克隆科学的基本理论。

根据研究的领域范围和尺度大小,物质结构的对称理论有时可从简单对称性讨论问题,有时则需要从复合对称性深入探讨。

5. 对称性基本特征及对称性理论新进展

5.1 物体(晶体)外形对称性

5.1.1 对称要素和对称操作

物体(晶体)外形可能的对称要素和相应的对称操作如下:

(1) 对称面(P)

对称面是一个假想的平面,相应的对称操作为对于此平面的反映。它将图形平分为互为镜像的两个相等部分。

(2) 对称轴(L^n)

对称轴是一根假想的直线,相应的对称操作是围绕此直线的旋转。当图形围绕此直线旋转一定角度后,可使相等部分重复。

(3) 对称中心(C)

对称中心是一个假想的点,相应的对称操作是对于此点的反伸。

(4) 旋转反伸轴(L_i^n)

旋转反伸轴是一根假想的直线,相应的对称操作是围绕此直线旋转和对此直线上的一个点反伸的复合操作。图形围绕此直线的旋转一定角度后,再对此直线上的一个点进行反伸,可使图形的相等部分重复。

(5) 旋转反映轴(L_s^n)

旋转反映轴是一根假想的直线,相应的对称操作是旋转加反映的复合操作。图形围绕此直线旋转一定角度后,并对垂直它的一个平面进行反映,可使图形的相等部分重复。

5.1.2 对称型(点群)

晶体物质可划分为三个晶族(高、中、低)、七个晶系、32个对称型(点群),点群反映晶体外形上的对称关系。

5.2 物体内部(晶体结构)对称性

5.2.1 空间格子

晶胞是指空间格子的单位平行六面体。晶体结构中有14种空间格子,选取原则包括:① 平行六面体应包括空间格子的对称性,② 相等的棱、角数目尽可能多,③ 尽可能选择直角,④ 体积尽可能小。

5.2.2 对称要素和相应的对称操作

物体内部(晶体结构)除了包含物体(晶体)外形的对称要素外,还可以有平移轴、螺旋轴、滑移面。

(1) 对称轴: $2, 2_1; 3, 3_1, 3_2; 4, 4_1, 4_2, 4_3; 6, 6_1, 6_2, 6_3, 6_4, 6_5$ 。

(2) 对称面: 对称面(m); 滑移面 a, b, c 沿 x, y, z 移距 t 为 $a/2, b/2, c/2$ 。滑移面 n, d 沿晶胞对角线方向; n , 移距 t 为 $(b+c)/2, (a+c)/2, (a+b)/2$; d , 移距 t 为 $(b+c)/4, (a+c)/4, (a+b)/4$ 。

(3) 空间群表示晶体结构内部原子及离子间的对称关系。空间群有

230 个,分属于 32 个点群。

(4) 衍射群是晶体结构 X 射线分析或电子衍射分析中可以测定的晶体结构对称类型,衍射群有 120 个。

(5) 等效点系是利用一个空间群中所有对称要素的操作,由一个原始点推导出来的规则点系。一个空间群可推导出不只一种等效点系(可与单形对比)。等效点系分一般、特殊两类。

5.3 准晶结构及分形对称

分形对称具有自相似对称性。图形结构按一定的自相似比例因子,放大缩小图形形状不变。

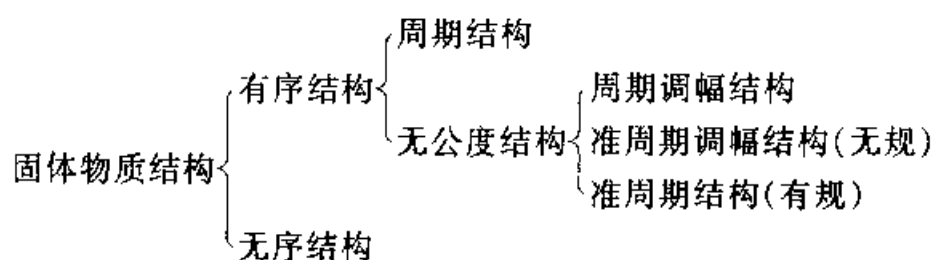
准晶体结构中自相似比例因子为无理数,准周期平移与 $\sqrt{2}$ 、 $\sqrt{3}$ 、 $\sqrt{5}$ 即 1.4142、1.7321、1.6180 有关,对称轴增加 L_5 、 L_8 、 L_{10} 、 L_{12} 。

准晶体物质结构具有分形对称、多重分形对称。

5.3.1 固体物质结构类型划分

晶体、准晶体都具有变换的不变性,所以都仍为有序结构;只是晶体的质点具有 3 维空间的周期平移规律,准晶体质点具有自相似性变化(放大或缩小)、准周期平移规律。

天然的、人工合成的固体物质,按其结构特点可以分为:



5.3.2 晶体、准晶体中的 89 种单形

晶体和准晶体中共有 89 种单形,其中晶体有 47 种单形,准晶体有 42 种单形,与准晶有关的单形为:

(I) 中级晶族单形

五方柱	复五方柱	八方柱	复八方柱
十方柱	复十方柱	十二方柱	复十二方柱
五方单锥	复五方单锥	八方单锥	复八方单锥
十方单锥	复十方单锥	十二方单锥	复十二方单锥
五方双锥	复五方双锥	八方双锥	复八方双锥
十方双锥	复十方双锥	十二方双锥	复十二方双锥
五方反伸双锥	五方偏方面体	复五方偏三角面体	
八方偏方面体	八方偏三角面体	复八方偏三角面体	十方偏方面体
十二方偏方面体	十二方偏三角面体	复十二方偏三角面体	

(II) 高级晶族的单形

正五角十二面体 正三角二十面体 菱形三十面体 三角三重二十面体
四角三重二十面体 五重十二面体 五角三重二十面体 六重二十面体

5.3.3 晶体、准晶体新的几何对称分类

晶体、准晶体中共有 60 种对称型(60 种点群),新增加了准晶的 28 种新对称型(28 种点群)。

与准晶体有关的中级晶族:

五方晶系(有一个 L^5 或 L_1^5): L^5 、 $L^5 5L^2$ 、 $L^5 5P$ 、 L_1^5 、 $L_1^5 5L^2 5P$

八方晶系(有一个 L^8 或 L_1^8): L^8 、 $L^8 8L^2$ 、 $L^8 8P$ 、 $L^8 PC$ 、 L_1^8 、 $L_1^8 4L^2 4P$ 、 $L^8 8L^2 9PC$

十方晶系(有一个 L^{10} 或 L_1^{10}): L^{10} 、 $L^{10} 10L^2$ 、 $L^{10} 10P$ 、 $L^{10} PC$ 、 L_1^{10} 、 $L_1^{10} 5L^2 5P$ 、 $L^{10} 10L^2 11PC$

十二方晶系(有一个 L^{12} 或 L_1^{12}): L^{12} 、 $L^{12} 12L^2$ 、 $L^{12} 12P$ 、 $L^{12} PC$ 、 L_1^{12} 、 $L_1^{12} 6L^2 6P$ 、 $L^{12} 12L^2 13PC$

与准晶体有关的高级晶族:

二十面体晶系(10 个 L^3): $6L^5 10L^3 15L^2$ 、 $6L^5 10L^3 15L^2 15PC$

5.3.4 准晶纳米微粒多重分数维结构

(1) 具有 5 次对称性的准晶多重分数维结构模型,可用二重分数维值表征:

$$\begin{aligned}
 D_{(\text{共轭})} &= \lg N / \lg r = \lg N / \lg [1 + 2\cos(360^\circ/n)]^2 \\
 &= \lg(13 \times 13) / \lg(1 + 2\cos 36^\circ)^2 = \lg 169 / \lg 6.8539 = 2.6652 \\
 D_{(\text{双八面体})} &= \lg N^n / \lg r^n = \lg(20 \times 13) / \lg [1 + 2\cos(360^\circ/n)]^2 \\
 &= \lg(20 \times 13) / \lg(1 + 2\cos 36^\circ)^2 = \lg 260 / \lg 6.8539 = 2.8891
 \end{aligned}$$

(2) 具有 8 次对称性的准晶多重分数维结构模型,可用二重分数维

值表征:

$$D_{8次}^1 = \lg 11 / \lg 2.4142 = 2.7206$$

$$D_{8次}^2 = \lg(11 \times 16) / \lg 2.4142^2 = \lg 176 / \lg 5.8284 = 2.9333$$

(3) 10 次对称性准晶多重分数维结构模型,可用二重分数维值表征:

$$D_{10次}^1 = \lg 13 / \lg 2.6180 = 2.6652$$

$$D_{10次}^2 = \lg(13 \times 20) / \lg 2.6180^2 = \lg 260 / \lg 6.8539 = 2.8891$$

(4) 12 次对称性准晶多重分数维结构模型,可用二重分数维值表征:

$$D_{12次}^1 = \lg 15 / \lg 2.7321 = 2.6944$$

$$D_{12次}^2 = \lg(15 \times 24) / \lg 2.7321^2 = \lg 360 / \lg 7.4638 = 2.9283$$

5.4 纳米物质结构

人类对自然世界的认识始于宏观物体,又溯源于原子、分子等微观粒子,然而对纳米微粒却缺乏深入细致的研究。纳米微粒是自然界物质结构的一个层次,它的尺度大于原子簇,一般在 1~100 nm 之间。纳米微粒属于原子簇与宏观物体交界的过渡区域。从微观或宏观看,这种系统既非典型的微观系统亦非典型的宏观系统,它具有一系列新异的物理、化学特性。

纳米微粒在一定压力温度作用下生成纳米固体,它的结构是由两种组元构成:一是具有纳米尺度颗粒,称为“颗粒组元”,它由颗粒中的所有原子构成;一是这些颗粒之间的分界面,称为“界面组元”。纳米固体颗粒极小,界面组元所占的比重显著增大。例如,纳米微粒直径为 5 nm 时,界面组元的体积将占全部体积的 50% 左右。纳米固体中一半左右的原子是分布在界面内,这样大量的纳米微粒又使得纳米固体每立方厘米体积内就存在有 10^{19} 个不同的界面结构,纳米固体中的界面组元就是所有这些界面结构的组合,且所有界面原子间距又各不一样。所以,这些界面的平均结果将导致各种可能的原子间距取值在界面组元均匀分布。界面组元内的原子排列无序度、混乱度高于传统晶态和非晶态。由于纳米微粒的物相不同,纳米固体可分为纳米晶体和纳米非晶体。纳米微粒具有长程有序的晶态结构或短程有序的非晶态结构,而微粒间的分界面是既没有长程有序也没有短程有序的无序结构。这种结构特点是有序部分尺

寸极小,一般为 5~15 nm,含有的分子很少(约几百个分子),界面部分占总体积的百分比很大(约 50%),缺陷结构极多(大于 70%)。

纳米固体的重要特性受四个方面影响:

(1) 小尺寸效应 当纳米微粒的尺寸与光波的波长、传导电子德布罗意波长以及超导态的相干长度或透射深度等物理特征尺寸相当或更小时,周期性的边界条件将被破坏,声、光、电、磁、热力学等特性均会出现新的小尺寸效应。

(2) 表面与界面效应 纳米微粒尺寸小、表面大,位于表面的原子占相当大的比例,见表 10.1。

表 10.1 纳米微粒尺寸与表面原子数的关系

纳米微粒尺寸/nm	包含总原子数	表面原子所占比例/%
10	3×10^4	20
4	4×10^3	40
2	2.5×10^2	80
1	30	99

如粒径为 4 nm 的微粒,包含 4 000 个原子,表面原子占 40%;粒径为 1 nm 的微粒,包含 30 个原子,表面原子占 99%。随着粒径的减小,表面原子所占比例数迅速增大,这是由于粒径小、表面原子增多所致。例如,粒径为 10 nm 时,比表面积为 $90 \text{ m}^2/\text{g}$;粒径为 5 nm 时,比表面积为 $180 \text{ m}^2/\text{g}$;粒径下降到 2 nm,比表面积增至 $450 \text{ m}^2/\text{g}$ 。这样高比例的比表面积使处于表面的原子数越来越多,增大了纳米粒子的活性。例如,金属的纳米粒子在大气中会燃烧,无机材料的纳米粒子在大气中会吸附气体并与之进行反应。这种表面原子的活性,不但引起纳米粒子表面原子输送和构型的变化,同时也引起表面电子自旋构象和电子能谱的变化。上述情况,被称之为“表面与界面效应”。

(3) 量子尺寸效应 所谓量子尺寸效应是指当粒子尺寸下降到最低值时,费米能级附近的电子能级由准连续变为离散能级的现象。纳米微粒中所含原子数有限,这就导致能级间距发生分裂。而当颗粒中所含原子数随着尺寸减小而降低时,费米能级附近的电子能级将由准连续态分裂为分立能级。当能级间距大于热能、磁能、静磁能、静电能、光子能量或超导态的凝聚能时,就导致纳米微粒磁、光、声、热、电以及超导电性与宏

观特性有显著不同,称为“量子尺寸效应”。

(4) 宏观量子隧道效应 微观粒子具有贯穿势垒的能力称为隧道效应。近年发现一些宏观量,如微粒的磁化强度、量子尺寸效应通量等具有隧道效应,称为“宏观量子隧道效应”。宏观量子隧道效应的研究对基础研究及应用都有重要意义。

小尺寸效应、表面界面效应、量子尺寸效应和宏观量子隧道效应是纳米微粒与纳米固体的基本特性,它使纳米微粒和纳米固体呈现许多奇异的物理、化学性质。

人类对矿物学的认识往往注重宏观矿物单体、聚合体的形态及有关特性,注重微观矿物成分及原子排列的情况,而对于纳米矿物微粒、纳米矿物固体、纳米矿物结构缺乏深入细致的研究。在传统矿物学研究中,把矿物看成理想的晶体点阵,但在纳米矿物学中则着重研究纳米矿物微粒、纳米矿物固体和纳米矿物结构特征以及与此有关的岩石学、矿床学、构造地质学、地球化学等地质学科。

在一些特定的物理化学条件下也会出现纳米微粒聚合体,如粘土矿物、沸石、胶体矿物、火山熔岩、火山玻璃、陨石玻璃、熔壳、构造岩等中存在着纳米固体物质。

纳米科学技术的发展开创了纳米矿物学研究的新领域。纳米矿物学研究促使矿物学者认识改造自然界进入一个新层次,将使地质学科向更高层次发展。

5.5 拓扑对称变换

拓扑学发展 100 多年来,已成为物理学、化学、矿物学、材料科学研究新热点。下面举例说明。

5.5.1 表面形态变,表面积不变

一个乒乓球在外力作用下变形,表面形态变得极不规则,但其表面积不会变。这时的拓扑对称变换是表面形态变,表面积不变。

5.5.2 形状变化,长度、质量、体积不变

一根长绳,可以变换成各种形状来完成人们的各种工作,但长绳的长度、质量、体积等许多因素是不会变的。

5.5.3 形状变化,体积不变

如水的形状随容器的形状变化而变化,但体积始终不变。再如,一定体积的泥可以做成不同形状的物体。这里的拓扑对称指的是形状变,体

积不变。在地质作用过程中经常可以遇到这种情况。

5.5.4 表面积变化,体积不变

一个物体(如矿物)的破碎过程中,表面积在不断增大,体积却基本上保持不变。当这种破碎过程不断进行,可使物体变成纳米微粒。

纳米科技的发展,对介于两者之间的矿物纳米微粒(1~100 nm)开始了深入细致的研究。纳米固体包括两部分,一是直径为几个至几十个纳米的微粒,一是微粒间的分界面。纳米微粒内具有长程有序的晶体结构或短程有序的非晶体结构,界面是既没有长程有序也没有短程有序的无序结构。纳米微粒、纳米固体的许多重要特性与表面和界面效应、小尺寸效应、量子尺寸效应、宏观量子隧道效应等有关,它使纳米微粒系统具有许多既不同于微观粒子,又有别于宏观物体的新异物理化学特性。纳米矿物学研究将促使矿物学研究进入一个新的层次。

5.5.5 欧拉定理

1752年,欧拉公式指出任何凸多面体中,顶数-棱数+面数=2,现已推广到非凸多面体、有孔多面体、任意可定向曲面、任意高维多面体的表征中。运用欧拉拓扑对称定理的最有意义的研究成果是,1985年Curl Robert F、Kroto Harold W和Smalley Richard E发现了一种介于石墨 sp^2 和金刚石 sp^3 杂化之间的新的同质异构体——富勒烯(C_{60}),它可演变成一系列笼状分子,富勒烯球、富勒烯管、富勒烯洋葱等。

C_{60} 分子是形如中球状的多面体,分子结构中每个碳原子只与相邻的3个碳原子形成化学键,分子中只含五边形和六边形,多面体的顶点数、面数和棱数的关系遵循欧拉定理:顶点数+面数-棱数=2。

C_{60} 分子中60个碳原子排列成一个截头的二十面体,由12个正五边形和20个正六边形组成,所含双键数为30,单键数为60。 C_{70} 分子中有12个正五边形和25个正六边形组成。进一步研究表明,碳原子能够形成一系列的封闭笼形结构,最少由32个碳原子组成。这一构成规律符合欧拉定理,即任何一个大于2偶数条棱的多面体均可以由12个五边形和若干个六边形构成。

5.5.6 物相、结构变化,而体积不变

一种矿物相变为另一种或两种以上的矿物相的过程中,矿物相、晶体结构均发生了变化,但有时总的体积保持不变或相近,如葡萄石拓扑蚀变为绿帘石和白云母的过程中就表现为拓扑对称。

5.6 幻数和团簇结构

高温的气态和液态物质在骤冷条件下凝聚成几十个纳米的微粒时,物质结构介于孤立的原子或分子与固体或液体之间。如金属蒸气喷入真空中,金属粒子凝聚成微小的团,每个金属团含有数个到数千个不等的金属原子。研究表明,这种金属团中存在着幻数现象,以 8、20、40、58、92、138、198、264、344、442、554、…个原子的金属团概率比其他形式的金属团大得多,占有绝对优势。

在火山喷发大量的火山灰和火山玻璃形成过程中,在陨石碰击地球过程中,在胶体物质形成的过程中,也会形成具有这种幻数现象的物质结构。

5.7 空洞结构(反结构)

物质结构的研究过程中人们常常注重研究结构中原子分布排列的规律,而忽视空洞分布排列的情况。

刚玉的晶体结构中氧作立方最紧密堆积,Al 离子充填 $2/3$ 八面体空洞位置,而余下的空洞位置分布与方解石晶体结构相似。沸石、黄磷铁矿的晶体结构中存在较大的空洞,可作为分子筛加以利用。

一些矿物氧作最紧密堆积,其中立方、六方最紧密堆积中堆积密度为 0.7405,立方体心堆积中堆积密度为 0.6802。准晶结构模型中二十面体多重分数维准晶结构中堆积密度为 0.7245,准晶微粒分形结构中堆积密度仅为 0.5249。

在准晶结构研究时,开始研究人员注重准晶的分形生长结构,并据此认为准晶物质只能生长成微米以下。大块准晶物质合成后,我们提出了纳米微粒多重分数维生长准晶结构,这样就能合理解释准晶物质。

富勒烯及其衍生物具有大空洞结构, C_{60} 笼的直径为 0.71 nm,可以掺 K、Rb 等原子,富勒烯衍生物成为三维超导体等。

5.8 记忆结构

冶金工业中,有一类合金在一定的物理化学条件下生成的合金结构具有良好的记忆,这种合金形态受到外力作用后发生变形,但恢复原始物理化学条件下合金会自动恢复原始形态。Ti 金属合金是具有这种特征的记忆结构。

自然界水有气态、液态、固态三种形式,研究证实,液态水由于不同成因,水的结构具有不同特点。冰溶化成水时,如果缓慢升温这种液态水中仍保留有许多冰晶体结构中六方环状结构单元;如果高温加热,氢键断裂,结构记忆消失;水还有很强的磁结构记忆能力。

莫来石是陶瓷工业中的重要原料,莫来石耐高温、耐酸、耐碱、耐磨、白度好,而自然界没有天然莫来石矿床;陶瓷建材工业中,利用矽线石转化成莫来石,矽线石莫来石化的过程中,就是要破坏矽线石中 AlO_4 、 SiO_4 有序化程度,在生成莫来石过程中存在着记忆结构破坏问题。

5.9 全息结构和全息对称

晶体是质点在三维空间周期排列的固体,也可看成空间格子在三维空间周期排列的固体。每个晶体的单位晶胞包含整个晶体的基本特征。晶体和晶胞的关系是一种全息对称。

克隆技术的理论基础是全息结构和全息对称。生物的全息结构和全息对称,也称为生物全息律。生物体是由分属于不同级并且具有不同分化程度的全息元(功能、结构、边界相对独立的部分)组成。全息元是指每一个生物细胞中都包含产生一个完整有机体的全部基因,在适当条件下一个细胞会发育成一个与母体相同的完整新体。生物全息律理论已在医学、针灸理论、生物学、克隆羊等方面得到广泛应用。

5.10 其他对称理论

科学家很早就认识到天文、地质、古生物以及天文、地质、现代生物的密切关系。生命的时间属性,如人体生物钟:人的体力变化(23天)、情绪变化(28天)和智力的变化(33天),及人体生物节律与太阳、月亮、地球的运动变化规律密切相关。

月亮运动在初一、十五引发地球上一些水域明显波动,如钱塘江大潮。人体中一般含水60%,血液中的含水量可达90%以上,这种月亮运动作用力对人体心脏、血管中的血液流动有直接影响,掌握太阳、月亮、地球的运动变化规律对患有心血管疾病的病人保健特别重要。

人体中存在23对染色体,如果这种对称规律出现差错,就会出现疾病。除了同卵双胞胎,全世界人群中没有完全相同的血液。同卵双胞胎不仅外形相同,内在结构相同,甚至心灵、情感等方面都有密切相关之处。这是极为复杂的对称关联。

现代对称性理论具有更广泛的内涵,它包括了一切类型的对称性,自然科学(数学、物理、化学、生物学、地质学、天文学、材料科学、信息科学等)、社会科学、工程技术、文学艺术、体育音乐、政治经济等各个领域。这些对称性的集合将是一个无限的总体。

在各个学科领域开展对称性规律研究是极为重要的!

中 篇

一些物质的晶体化学特征

第十一章 单质、氧化物及 类似物的晶体化学

1. 单质及类似物的晶体化学

本类包括由一种原子组成的自然元素矿物和由多种原子组成的金属互化物,目前已发现的有 50 余种矿物。金属材料的许多晶体物质都应属于这一类。

1.1 形成单质及其类似物的元素

如表 11.1 所示,它们由 24 种造种元素所构成:C、S、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、As、Se、Ru、Rb、Pd、Ag、In、Sn、Sb、Te、Os、Ir、Pt、Au、Hg、Pb、Bi。单质矿物类约占地壳质量的 0.1%。可富集成矿的有自然铜、银金矿、自然铂、金刚石、石墨和自然硫等。

主要分作两类元素:一类在周期表中属Ⅶ族和ⅠB族的d型元素(或过渡元素);另一类在周期表中属ⅣA—ⅥA主族的sp型元素。此外还有少量锌、汞和铟,处于上述两类元素的中间过渡地位。

表 11.1 形成单质及其类似物的元素

	I A	II A	III B	IV B	V B	VI B	VII B	VIII	I B	II B	III A	IV A	V A	VI A	VII A	0
1																
2												C				
3														S		
4								Fe Co Ni Cu Zn				As	Se			
5								Ru Rh Pd Ag		In	Sn	Sb	Te			
6								Os Ir Pt Au Hg			Pb	Bi				
7																

1.2 单质及其类似物的晶体结构特征

1.2.1 d 型元素类的晶体

这类晶体物质具有典型的金属键,原子呈最紧密堆积,对称性较高,属配位结构基型。其中,多数为立方最紧密堆积,具有立方面心格子的铜型结构,如自然铜、银金矿、自然铂、自然钯等。少数为六方最紧密堆积,具有六方底心格子的金属镁型结构,如自然钼、自然钨等。自然铁具有立方体心的金属钨型结构,钴铁矿为氯化铯型结构。还有一些铜型结构的衍生结构,如铜金矿型、金三铜矿结构。

1.2.2 sp 型元素类的晶体

这类晶体物质主要为共价键、分子键,是由 sp 杂化键所决定的。① IV A 主族元素碳、锡和铅所构成的金刚石、自然锡、自然铅属配位基型,随原子序数增大金属性增强。金刚石具有四面体状 sp^3 型共价键,自然锡为畸变的金刚石型结构,具有六次配位向金属键过渡;自然铅呈立方最紧密堆积,配位数为 12,具有金属键。② 石墨在层内具有平面 sp^2 的共价-金属键,层间为分子键。③ VI A 主族元素所形成的自然硫为环状基型,是由 8 个硫原子以共价键连接成 S_8 环状分子,环分子之间为分子键。硒和碲由于 p^2 型杂化键的存在,配位数为 2,形成螺旋状链,链间为分子键,为链状基型。④ V A 主族元素砷、锑、铋形成的晶体,由于元素三方单锥状的 p^3 型杂化键,形成不平的层状结构,层内为共价-金属键,层状基型。

1.3 单质及其类似物的物性

d-型元素类的晶体物质,不透明、有金属光泽、硬度低、密度大、延展性强,是热和电的良导体。大多数成因与超基性岩铜镍、铬、铂矿床有关,铜、银和汞与热液成因有关,少数与火山作用有关。

除金刚石以外,sp型元素类的晶体物质具有分子键。在物理性质上,它们的非金属性表现突出,低硬度,低熔点,导热性、导电性为不良;随原子序数的增大,金属性逐渐增强。成因多样,内生和表生都有。

1.4 单质及其类似物的晶体化学分类

第一亚类 配位基型:金刚石(C)族,铱(Os、Ir)族,铂(Pt)族,铁(Fe)族,铜(Cu)族,锡(Sn)族,锌(Zn)族,锡钯铂(Sn、Pd、Pt)族,银汞矿(Ag_2Hg_3)族。

第二亚类 环状基型:自然硫(S)。

第三亚类 链状基型:碲(Te)族。

第四亚类 层状基型:石墨(C)族,砷(As)族。

2. 氧化物及类似物的晶体化学

本类包括有金属元素氧化物(Fe_3O_4 、 Al_2O_3)和非金属元素氧化物(SiO_2 、 H_2O)。目前已发现的有 200 余种矿物,人工合成的晶体物质繁多。

2.1 形成氧化物及其类似物的元素

2.1.1 元素在周期表中的分布

如表 11.2 所示,它们由 42 种元素所构成: H、Li、Be、O、F、Na、Mg、Al、Si、Cl、K、Ca、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Ni、Cu、Zn、As、Sc、Y、Zr、Nb、Mo、Ag、Cd、Sn、Sb、Te、Ba、La、Ta、W、Hg、Tl、Pb、Bi、Th、U、Ce。氧化物矿物在地壳中分布广泛,成因多样,为岩浆、变质和表生作用的产物。可富集成铁、锰、铬、铝、钛、锡、铌、钽、铀、钍等氧化物矿床及石英、刚玉等。

表 11.2 形成氧化物及其类似物的元素

	I A	II A	III B	IV B	V B	VI B	VII B	VIII		I B	II B	III A	IV A	V A	VI A	VII A	0
1	H																
2	Li	Be													O	F	
3	Na	Mg										Al	Si			Cl	
4	K	Ca		Ti	V	Cr	Mn	Fe		Ni	Cu	Zn			As	Se	
5			Y	Zr	Nb	Mo					Ag	Cd			Sn	Sb	Te
6		Ba	La		Ta	W						Hg	Tl	Pb	Bi		
7				Th	U	Ce											

2.1.2 类质同像特征

氧化物阴离子部分的主要元素是氧及少量的氯、(OH)和氟。氧有三种同位素 O^{16} 、 O^{17} 、 O^{18} 。

阳离子主要为惰性气体型离子和过渡型离子,铜型离子少见,类质同像广泛。

等价类质同像

Ca, Sr, Ba

Mg, Fe, Mn

Al, Cr, V, Fe, Mn

Sb, Bi

La, Ce, Y

Zr, Hf

Zr, Th

Ce, Th

Th, U

Nb, Ta

Mo, W

异价类质同像

 Na^+ 、 Ca^{2+} 、 Y^{3+} 、 Ce^{3+} Li^+ 、 Al^{3+} Fe^{2+} 、 Sc^{3+} Ca^{2+} 、 Ce^{3+} Fe^{2+} 、 Ti^{4+} Fe^{3+} 、 Ti^{4+} Fe^{3+} 、 Nb^{3+} Ti^{4+} 、 Nb^{5+} Su^{4+} 、 Nb^{5+}

类质同像代换主要出现于以离子键为主的结构中,在复杂氧化物中更加广泛。共价键为主的结构中(如石英)和分子键为主的结构中(如方锦矿),类质同像代换则较为有限。异价类质同像的代换时常导致缺席结

构的产生,当缺席有序化时则会导致超结构的产生。

2.2 晶体结构特征

(1) 氧化物中以离子键为主,共价键、分子键为次。阳离子主要为惰性气体型离子和过渡型离子,少见铜型离子。

(2) 氧化物的晶体结构可看成阴离子氧(0.132 nm)呈最紧密堆积,阳离子充填在八面体、四面体以及其他类型的空隙中。在氧呈最紧密堆积的结构中,其垂直堆积层方向的晶胞参数常为最紧密堆积层厚(0.231nm)的倍数。如尼日利亚石-6H中,氧的堆积层垂直于 c 轴,晶胞参数 $c \approx 1.378$ nm,为氧堆积厚(0.231 nm)的6倍。

(3) 部分氧化物中,也出现氧和大半径的阳离子共同呈最紧密堆积,而较小半径的阳离子充填其形成的空隙。如钙钛矿(CaTiO_3) O^{2-} 和 Ca^{2+} 共同呈立方最紧密堆积,而 Ti^{4+} 充填八面体空隙中。

(4) 含有大半径碱金属阳离子的氧化物中,常使氧不呈紧密堆积。在共价键、分子键为主的氧化物中,氧也难实现最紧密堆积。

(5) 配位数为4的主要有: Be^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Fe^{2+} 、 Mn^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Cu^{2+} ;

配位数为6的主要有: Mg^{2+} 、 Fe^{2+} 、 Mn^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Al^{3+} 、 Fe^{3+} 、 Cr^{3+} 、 V^{3+} 、 Ti^{4+} 、 Zr^{4+} 、 Sn^{4+} 、 Ta^{5+} 、 Nb^{5+} ;

配位数为8的主要有: Zr^{4+} 、 Th^{4+} 、 U^{4+} ;

配位数为12的主要有: Ca^{2+} 、 Na^+ 、 Y^{3+} 、 Ce^{3+} 、 La^{3+} 。

(6) 主要为三方晶系、四方晶系、斜方晶系、单斜晶系等。氧化物结构中配位八面体的基本大小与晶胞参数之间存在着明显的依赖关系,见表11.3。八面体厚度(t ,两相对八面体间的距离),0.22~0.24 nm;八面体棱长(l),0.28~0.30 nm;八面体高(h ,两相对角顶间的距离),0.38~0.40 nm。刚玉、赤铁矿和钛铁矿的 c 轴为配位八面体厚度的6倍;钙钛矿的 a 为 TiO_6 八面体高的2倍;金红石的 c 为配位八面体的棱长;板钛矿、铌铁矿的 a 为八面体厚度的倍数, b 为八面体棱长的2倍。

2.3 物性特征

① 这类物质经常形成完好的晶体,配位和架状基型的晶体形态更为理想。② 光学性质与阳离子成分关系密切,如阳离子为惰性气体型时表现出玻璃光泽,当阳离子为过渡型时为半金属光泽。③ 阳离子的不同,

表 11.3 氧化物中配位八面体大小同晶胞参数间的关系

名 称	分 子 式	晶系	结构基型	晶胞参数与相当配位八面体/nm		
				<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>
刚玉	Al_2O_3	三方	配位	0.476		$1.299 = 6t$
赤铁矿	Fe_2O_3	三方	配位	0.503		$1.375 = 6t$
钛铁矿	FeTiO_3	三方	配位	0.508		$1.403 = 6t$
钽铝石	$\text{Al}_4\text{Ta}_3\text{O}_{13}(\text{OH})$	三方	配位	0.738		$0.451 = 2t$
钙钛矿	CaTiO_3	单斜	架状	$0.758 = 2h$		
金红石	TiO_2	四方	链状	0.459		$0.296 = l$
重钽铁矿	FeTa_2O_6	四方	链状	0.475		$0.926 = 3l$
铌钽铁矿	$(\text{FeMn})(\text{NbTa})_2\text{O}_6$	斜方	链状	$1.424 = 6t$	$0.573 \approx 2l$	0.508
黑钨矿	$(\text{FeMn})\text{WO}_4$	单斜	链状	$0.479 = 2t$	$0.574 \approx 2l$	0.499
板钛矿	TiO_2	斜方	层状	$0.918 = 4t$	$0.545 \approx 2l$	0.515

如过渡型元素铁、锰、铬、钛……等均使晶体呈现不同颜色。④ 力学性质除了与键性密切外,还与晶体结构基型相关。如配位、架状基型氧化物硬度较大,一般大于 5.5;链状、层状基型氧化物硬度较小,具有明显解理性。⑤ 密度与相对原子质量有关。⑥ 化学键以离子键为主,并常有共价键性,使晶体熔点高、溶解度小。

2.4 晶体化学分类

2.4.1 第一亚类 配位基型

(1) 简单:刚玉 $\{\text{Al}_2\text{O}_3\}$ 族。

(2) 复杂:尖晶石 $\{(\text{MgFe})\text{Al}_2\text{O}_4\}$ 族。

(3) 复杂:彭志忠石 $\{(\text{Mg}, \text{Zn}, \text{Fe}, \text{Al})_4(\text{Sn}, \text{Fe})_2(\text{Al}, \square)_{10}\text{O}_{22}(\text{OH})_2\}$ 。

刚玉 $\{\text{Al}_2\text{O}_3\}$

简单配位基型。三方晶系。 $D_3^6 - R \bar{3}c$ 。 $a_h = 0.477 \text{ nm}$, $c_h = 1.304 \text{ nm}$, $Z = 6$ 。 $a_{rh} = 0.514 \text{ nm}$, $\alpha = 55^\circ 16'$, $Z = 2$ 。

主要粉晶谱线:0.2085(100), 0.2552(92), 0.1601(81), 0.3479(74), 0.1374(48), 0.2379(42)。

O^{2-} 作六方最密堆积,堆积层垂直于三次轴, Al^{3+} 充填 $2/3$ 八面空隙。

尖晶石 $\{(\text{MgFe})\text{Al}_2\text{O}_4\}$

复杂配位基型。等轴晶系, $O^7 - Fd\bar{3}m$ 。 $a_0 = 0.808 \text{ nm}$ 。 $Z = 8$ 。

在单位晶胞中具有 32 个 O^{2-} 离子和 24 个阳离子。 O^{2-} 离子呈立方 ($\cdots ABCABC \cdots$) 最紧密堆积, 堆积层与三次轴方向垂直, 8 个 A 组阳离子为四次配位, 充填了单位晶胞 $1/8$ 的四面体空隙 (64 个), 16 个 B 组阳离子为六次配位, 充填了单位晶胞半数的八面体空隙。完全为六次配位的阳离子层同四次和六次配位组合的阳离子层, 交互地位于 O 离子层之间。整个结构由 $[AO_4]$ 四面体和 $[BO_6]$ 八面体所连成, 每一角顶为一个四面体和三个八面体所共有, $\cdots OT_2OT_2 \cdots$ 。

① 正尖晶石有 8 个 R^{2+} 在四面体位置, $8 + 8 = 16$ 个 R^{3+} 在八面体位置, 像尖晶石亚族。 $R_{(4)}^{2+}R_{(6)}^{3+}R_{(6)}^{3+}O_4$ 。

② 反尖晶石型有 8 个 R^{3+} 在四面体位置, 8 个 R^{2+} 和 8 个 R^{3+} 在八面体位置, 像磁铁矿。 $R_{(4)}^{3+}R_{(6)}^{2+}R_{(6)}^{3+}O_4$ 。

③ 混合型, 像镁铁矿。 $(R_x^{2+}R_{1-x}^{3+})(R_x^{2+}R_{1-x}^{3+}, R^{3+})O_4$ 。

彭志忠石

复杂配位基型。三方晶系, 空间群 $P\bar{3}m1$, $a_0 = 0.5693 \text{ nm}$, $c_0 = 1.3782 \text{ nm}$, $Z = 1$ 。一轴正晶, $\omega = 1.8022$, $\epsilon = 1.8142$ 。

在彭志忠石 - 6H 的晶体结构中, 氧原子以 $\cdots ABCACB \cdots$ 方式沿 c 轴方向作最紧密堆积排列; 用阳离子的八面体配位、四面体配位可将晶体结构表示为 $\cdots OT_2OT_1OT_1 \cdots$; 其中 O 型层全为阳离子八面体配位层, T_1 型层为阳离子八面体配位与一种方向阳离子四面体配位的混合层, T_2 型层为阳离子八面体配位与两种方向阳离子四面体配位的混合层。

晶体化学式:

彭志忠石 - 6H (中): $(Mg, Zn, Fe, Al)_4(Sn, Fe)_2(Al, \square)_{10}O_{22}(OH)_2$

尼日利亚石 - 6H (尼): $(Fe, Zn, Mg, Al)_4(Sn, Fe)_2(Al, \square)_{10}O_{22}(OH)_2$

尼日利亚石 - 6H (俄): $(Zn, Fe, Mg, Al)_4(Sn, Fe)_2(Al, \square)_{10}O_{22}(OH)_2$

尼日利亚石 - 24R (澳): $(Fe, Zn, Mg, Al)_6(Sn, Ti, Fe)_2(Al, \square)_{14}O_{30}(OH)_2$

彭志忠石 - 24R (中): $(Mg, Fe, Zn, Al)_6(Sn, Ti)_2(Al, \square)_{14}O_{30}(OH)_2$

黑铝镁铁矿 - 8H (中): $(Mg, Fe, Zn, Al)_6(Fe, Ti)_2(Al, \square)_{14}O_{30}(OH)_2$

2.4.2 第二亚类 架状基型

(1) 简单:石英 $\{\text{SiO}_2\}$ 族。(2)复杂:钙钛矿 $\{\text{CaTiO}_3\}$ 族。

α -石英 $\{\text{SiO}_2\}$

架状基型。三方晶系, $D_3^4 - P3_121$ 或 $D_3^6 - P3_221$ 。 $a_0 = 0.4913 \text{ nm}$ 、 $c_0 = 0.5405 \text{ nm}$ 。 $Z = 3$ 。主要粉晶谱线:0.425(80)、0.3343(100)、0.2456(60)、0.2281(60)、0.2236(60)。

硅氧四面体彼此以四个角顶相连接,硅氧四面体在 c 轴方向上作三次螺旋轴旋转排列。

2.4.3 第三亚类 岛状基型

如砷华 As_2O_3 。

2.4.4 第四亚类 链状基型

(1) 简单:金红石 $\{\text{TiO}_2\}$ 族。(2)复杂:黑钨矿 $\{(\text{FeMn})\text{WO}_4\}$ 族。

金红石 $\{\text{TiO}_2\}$

链状基型(简单)。四方晶系, $D_{4h}^{14} - P4_2/mmm$ 。 $a_0 = 0.458 \text{ nm}$ 、 $c_0 = 0.295 \text{ nm}$ 、 $Z = 2$ 。主要粉晶谱线:0.3245(100)、0.1687(50)、0.2489(41)。

氧原子作六方最紧密堆积, $\text{Ti}(\text{CN} = 6)$ 阳离子位于八面体空隙中, O^{2-} 离子($\text{CN} = 3$)位于 Ti 阳离子为角顶所组成的平面三角的中心, $[\text{TiO}_6]$ 八面体以棱相连沿 c 轴方向排列成八面体链,链间则以 $[\text{TiO}_6]$ 八面体共角顶相连接。

TiO_2 有三种变体:金红石、板钛矿和锐钛矿,每个 $[\text{TiO}_6]$ 八面体与其他 $[\text{TiO}_6]$ 八面体共棱数分别为2、3、4,结构稳定性递减。

TiO_2 中常含有 Fe 、 Nb 、 Ta 、 Sn 等。

复杂链状基型是以简单链状基型为基础结构特点发展而成的。

2.4.5 第五亚类 层状基型

(1) 简单:钼华 $\{\text{MoO}_2\}$ 族。

(2) 复杂:钼铋矿 $\{\text{Bi}_2\text{MoO}_6\}$ 族。

3. 彭志忠石-塔菲石等系列氧化物的晶体化学原理

3.1 复杂氧化物的晶体化学

讨论尖晶石、铁钒矿、尼日利亚石(6H、24R)、彭志忠石(6H、24R)、塔

菲石(8H、18R)、铁塔菲石(8H、18R)、黑铝镁铁(钛)矿系列氧化物矿物的晶体结构规律,是从氧原子最紧密堆积以及阳离子充填四面体和八面体空隙原理出发,以简单氧化物最紧密堆积结构类型金绿宝石、尖晶石、铁钒矿为基础,深入讨论了复杂氧化物最紧密堆积结构类型彭志忠石、尼日利亚石、塔菲石、铁塔菲石、黑铝镁铁(钛)矿等晶体结构构筑原理。

氧最紧密堆积层可用 ABC 表示,氧最紧密堆积层也可用 ch(c 表示立方紧密堆积, h 表示六方紧密堆积)表示,阳离子充填四面体空隙和八面体空隙后,这类氧化物晶体结构可用 O、 T_1 、 T_2 堆积方式表征(图 11.1), O 层与 T 层交替排列。O 表示全部为阳离子八面体配位的层, O 层中 Al 八面体空隙。T 层表示阳离子八面体配位与阳离子四面体配位的混合层: T_1 表示阳离子八面体配位与一种方向阳离子四面体配位的混合层, T_1 层中包含八面体加一个尖晶石式四面体和一个金绿宝石式的四面体; T_2 表示阳离子八面体配位与两种方向阳离子四面体配位的混合层, T_2 层中包含八面体加两个尖晶石式四面体。如彭志忠石、尼日利亚石(6H)的晶体结构表示为 $\cdots OT_2OT_1OT_1 \cdots$, 塔菲石、铁塔菲石(8H)的晶体结构表示为 $\cdots OT_2OT_1OT_2OT_1 \cdots$, 彭志忠石、尼日利亚石(24R)的晶体结构表示为 $\cdots OT_1OT_2OT_2OT_1 \cdots \times 3$, 等等;它们的晶体结构中既有尖晶石的 $\cdots OT_2OT_2 \cdots$ 结构单位,又有铁钒矿的 $\cdots OT_1OT_1 \cdots$ 晶体结构单位。

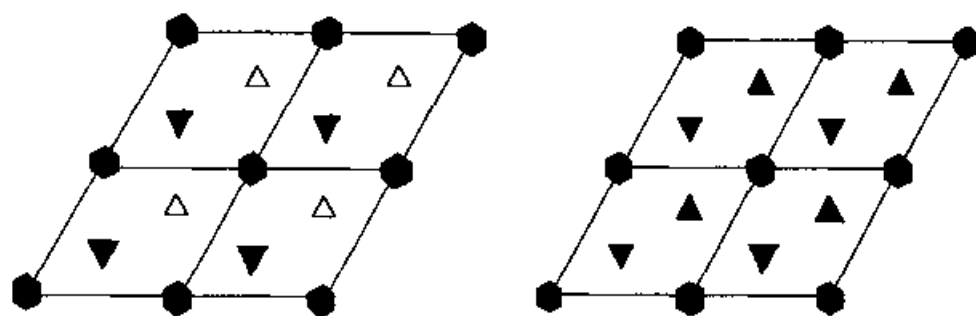


图 11.1 T_1 和 T_2 结构

▲代表尖晶石式四面体连接 △代表金绿宝石式四面体连接

这类矿物中氧作最紧密堆积,最紧密堆积重复的层数 n 也就是多型的层数;由于结构为 O 层与 T 层相间,氧最紧密堆积的层数为偶数;由于四面体与八面体共面的不稳定结构,所以氧的堆积中没有 hh 相连情况出现;O 层可存在于 cc 或 ch 之间; T_1 层只存在于 ch 之间, T_2 层只存在于

cc 之间;类质同像替代复杂,此类矿物成分是变化范围很大,已发现有多种新矿物和新变种;矿物中的特征元素的种类和含量控制着多型,如尼日利亚石中的 Sn,彭志忠石中的 Sn、Mg,塔菲石中的 Be,铁塔菲石中的 Be、Fe 和黑铝镁铁(钛)矿中的 Mg、Fe(Ti),对多型应有新的理解。

3.2 简单氧离子最紧密堆积矿物

3.2.1 金绿宝石式晶体结构(六方最紧密堆积)

金绿宝石 BeAl_2O_4 结构如图 11.2 所示,氧作六方最紧密堆积,Be 被充填四面体空隙,铝充填八面体空隙。空间群为 $D_{2h}^{16} - Pmcn$; $a = 0.548 \text{ nm}$, $b = 0.443 \text{ nm}$, $c = 0.941 \text{ nm}$, $Z = 4$ 。在金绿宝石结构中,四面体与八面体是共棱的。

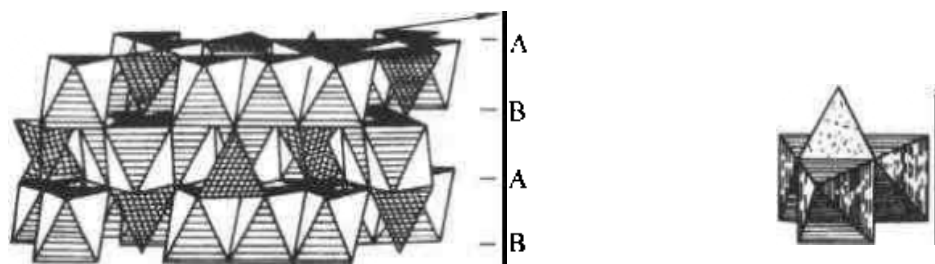


图 11.2 金绿宝石晶体结构及其结构中四面体与八面体连接

金绿宝石(AB_2O_4)晶体结构中,四面体与八面体的这种连接方式称为金绿宝石式。四面体与八面体连接的氧层应为 h 层(即六方紧密堆积层)。这种结合方式,要求配位四面体的棱长与配位八面体的棱长在尺度上相当。对 A、B 原子的半径比值有一定的要求。对氧化物来讲,要求 A 原子为 Be、Si、B、P、H 等半径较小的阳离子。

3.2.2 尖晶石式晶体结构(立方最紧密堆积)

尖晶石族 AB_2O_4 型化合物中,A 组阳离子主要为二价的 Mg^{2+} 、 Mn^{2+} 、 Fe^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Zn^{2+} 等,B 组阳离子主要为三价的 Al^{3+} 、 Fe^{3+} 、 Cr^{3+} 、 V^{3+} 、 Ti^{4+} 等。A、B 组阳离子中及 A、B 组阳离子之间的类质同像替代非常普遍和复杂。空间群为 $O_h^7 - Fd3m$, $a = 0.808 \sim 0.853 \text{ nm}$, $Z = 8$ 。结构如图 11.3 所示,晶胞中有 32 个 O^{2-} 和 24 个 A、B 组阳离子。 O^{2-} 沿 3 次轴方向作立方紧密堆积,形成 64 个四面体空隙和 32 个八面体空隙。24 个阳离子中,8 个 A 组阳离子为四次配位,充填 1/8 的四面体空隙;另

外 16 个 B 组阳离子为六次配位, 充填 $1/2$ 的八面体空隙。

O^{2-} 作最紧密堆积, 重复周期为六层, 实际上是立方最紧密堆积的二倍构造, 沿 L^3 是一层八面体层, 另一层是八面体和四面体层, 形成 $\cdots OT_2OT_2\cdots$ 型结构。尖晶石式结构中四面体与八面体共角顶连接方式具有较大灵活性, 这种结构型有很大的容纳性, 因而有较多的 AB_2X_4 化合物具有此种结构, 晶体物质种类繁多。在尖晶石型结构上, 四面体与八面体间进行交换, 形成尖晶石、反尖晶石和混合型结构。 T_2 表示阳离子八面体配位与两种方向阳离子四面体配位的混合层, T_2 层中包含八面体加两个尖晶石式四面体, 四面体尖一个向上一个向下, 一个八面体, 如图 11.3 所示。

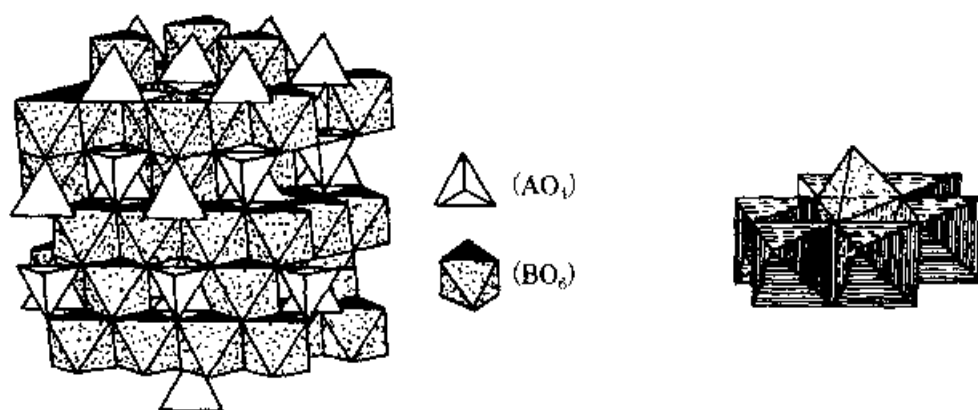


图 11.3 尖晶石晶体结构及其结构中四面体与八面体连接

尖晶石晶体结构中, T 层与 O 层共用的氧原子为 c 层(即立方最紧密堆积层)。尖晶石结构可以表达为:

氧层以 ABC 表示	A	B	C	A	B	C	A
氧层以 ch 表示	c	c	c	c	c	c	c
阳离子配位	O	T_2	O	T_2	O	T_2	

3.2.3 铁钒矿式四层最紧密堆积

铁钒矿(nolanite) $Fe_3V_7O_{16}$ 的空间群为 $C_{6v}^4 - P6_3mc$, $a = 0.585 \text{ nm}$, $c = 0.929 \text{ nm}$, $Z = 2$ 。

铁钒矿晶体结构中氧作四层最紧密堆积 $\cdots ABAC\cdots$, 即 $\cdots chch\cdots$, 以阳离子配位多面体分布表示, $\cdots OT_1OT_1\cdots$, 与尖晶石中的 T_2 有所不同。在铁钒矿的 T_1 层中, 在一个晶胞范围内, 有一个八面体配位, 一个尖晶石式四面体配位, 一个金绿宝石式四面体配位, 这种 T 层称为 T_1 层(图

11.1)。铁钒矿的晶体结构可表示如下:

氧层以 ABC 表示	A	B	A	C	A	B	A
氧层以 ch 表示	c	h	c	h	c	h	c
阳离子配位	O	T ₁	O	T ₁	O	T ₁	

3.3 尼日利亚石-塔菲石-黑铝镁铁(钛)矿系列

这一类矿物为复杂氧离子最紧密堆积矿物。我国已发现这类氧化物矿物有:尼日利亚石(nigerite)、彭志忠石(pengzhizhongite)、塔菲石(taaf-feite)、铁塔菲石(pehrmanite)、黑铝镁铁(钛)矿(hogbomite),还有富锌尼日利亚石、富铁尼日利亚石、富锰尼日利亚石、富钛彭志忠石、彭志忠石-24R。我国完成的晶体结构测定的有尼日利亚石-6H、彭志忠石-6H、塔菲石-8H,预测晶体结构的有富钛彭志忠石-24R等。

尼日利亚石-塔菲石-黑铝镁铁(钛)矿系列矿物的晶体结构中,氧原子层($n \geq 6$)最紧密堆积,为了深入讨论最紧密堆积的周期和对称问题以及晶体结构规律,先了解俄罗斯结晶学家别洛夫关于最紧密堆积问题的论证。

(1) 在 hc 周期中, h 的个数是奇数,那么 hc 周期是 ABC 周期的一半,如在塔菲石-8H 中,氧的层堆积方式以 ABC 表示为...ABCABACB...,以 hc 表示则为...hccchccch...,其中用 ABC 表达时的周期为 8,表达的是真实的 8 层周期,而 hc 周期则为 4。因此从表达方式来讲,ABC 周期与 hc 周期不一样。这种最紧密堆积的空间群有两种: $P6_3/mmc$ 和 $P6_3mc$ 。

(2) 当 hc 周期中 h 的个数为偶数时,列出 h 所分开的 c 的数目,并交替给予正号和负号。如果 h 分开的 c 的数目的代数和为 3 的整数倍或零,则 hc 周期就等于 ABC 周期。这种最紧密堆积的空间群为: $P3m$, $P\bar{3}m$, $P6m2$ 。

(3) 如果被 h 所分开的 c 的数目的代数和不是 3 的倍数,也不是零,则 hc 周期为 ABC 周期的三分之一。空间群为 $R\bar{3}m$ 和 $R3m$ (立方最紧密堆积的空间群为 $Fm\bar{3}m$,是 $R\bar{3}m$ 的特殊情况)。

从氧最紧密堆积层对称规律可以得到的空间群有 8 个;再考虑阳离子充填四面体和八面体空隙后,晶体结构的空间群除了可能出现这 8 种空间群外,还会出现与它们相关的子群。

尼日利亚石-塔菲石-黑铝镁铁矿系列氧化物可发现许多新型,已

发现的多型有(有星号者已完成晶体结构测定):

黑铝镁铁(钛)矿:8H*, 10H, 12H, 30H, 30R, 36R

彭志忠石:6H*, 24R

尼日利亚石:6H*, 12H, 24R*

塔菲石:8H*, 18R

铁塔菲石:8H, 18R

此类晶体物质的结构为O层与T层相交替排列而成,即...OTOTOTI...。

其中,O层: $Al_2^{VI}O_4$, 充填四分之三的八面体空隙中;T层: T_1 层中包含八面体加一个尖晶石式四面体和一个金绿石式的四面体; T_2 层中包含八面体加两个尖晶石式四面体。

尼日利亚石-塔菲石-黑铝镁铁矿系列晶体结构有一些规律可遵循,可用以探索新矿物、预测新结构。

(1) 这类晶体物质中,氧作最紧密堆积,最紧密堆积重复的层数 n 也就是多型的层数,如尼日利亚石-6H、塔菲石-8H,其中氧作六层、八层最紧密堆积。

(2) 晶体结构中O层与T层相互交替出现,氧最紧密堆积的层数为偶数。

(3) 由于四面体与八面体共面的结构不稳定,所以氧的堆积层没有hh相连的可能。

(4) O层可存在于cc或ch之间, T_1 层存在于ch之间, T_2 层存在于cc之间。

(5) 本类矿物晶体类质同像复杂,化学成分是多变的,O层、 T_1 层和 T_2 层都存在广泛的类质同像替代,因此可以形成许多新矿物或新变种。

(6) 氧最紧密堆积层的空间群有8个,阳离子充填四面体和八面体空隙后,晶体结构的空間群除了这8种空间群外,还可出现与这些空间群有关的子群,R格子的层数只能是3的倍数。

(7) 每一种矿物晶体都具有特征元素,这些特征元素的种类和含量控制着多型变化,如塔菲石中的Be,尼日利亚石中的Sn,彭志忠石中的Sn、Mg,黑铝镁铁(钛)矿中的Mg、Fe(Ti)。不同的多型分子式不同,因此对多型应有新的理解。

3.3.1 6层最紧密堆积

彭志忠石-6H、尼日利亚石-6H为六层最紧密堆积的氧化物。以

彭志忠石为例,空间群 $D_{3d}^3 - P\bar{3}m1$, $a = 0.5692(5)$ nm、 $c = 1.378(2)$ nm, $Z = 1$ 。主要粉晶谱线: $0.2846(90)$, $0.2423(100)$, $0.1639(30)$, $0.1545(40)$, $0.1414(50)$, $0.1050(30)$ 。 $D = 4.22(3)$ g/cm³, H 的数目大于等于 8, 一轴正晶, $\omega = 1.802(2)$ 、 $\epsilon = 1.814(2)$ 。化学性质稳定, 不溶于热盐酸或热硝酸。

根据氧最紧密堆积原理, $n = 6$ 的最紧密堆积方式有两种:

① 氧层以 ABC 表示	A	B	C	A	C	B
氧层以 ch 表示	h	c	c	h	c	c
② 氧层以 ABC 表示	A	B	A	B	A	C
氧层以 ch 表示	c	h	h	h	c	h

第②种形式中有 hh 相连, 故六层堆积只能出现第①种形式, 考虑到具体的阳离子充填规律, 即 O、T₁、T₂ 层的分布, O 层与 T 层相间排列。T₁ 在 hc 之间, T₂ 于 cc 之间。T₁ 中, 一半四面体连接为尖晶石式, 一半四面体连接为金绿宝石式; T₂ 中四面体连接则均为尖晶石式。

彭志忠石 - 6H、尼日利亚石 - 6H 的结构(图 11.4)可表达如下:

氧层以 ABC 表示	A	B	C	A	C	B	A
氧层以 ch 表示	h	c	c	h	c	c	h
阳离子配位	O	T ₂	O	T ₁	O	T ₁	

在 O 层中, 八面体配位中阳离子为 Al; 在 T₁ 层中, 八面体配位中阳离子为 Sn(或 Fe), 尖晶石式四面体配位中阳离子为 Mg, 金绿宝石式四面体配位中阳离子为空白或为 H 所占位; 在 T₂ 层中, 八面体配位中阳离子为 Al, 四面体配位中阳离子为 (Zn, Fe, Al)。

因此, 彭志忠石 - 6H 的晶体化学式可写为:

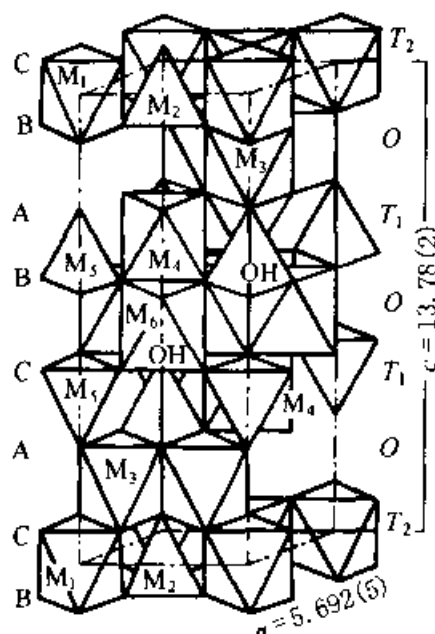
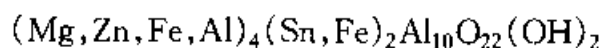
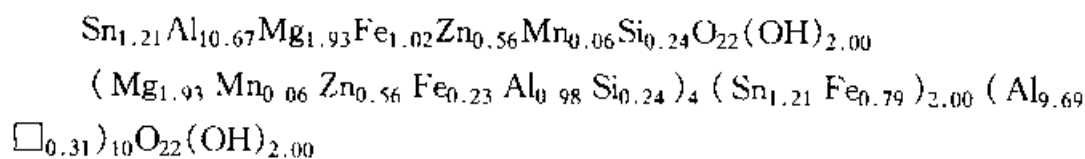


图 11.4 彭志忠石 - 6H 的结构

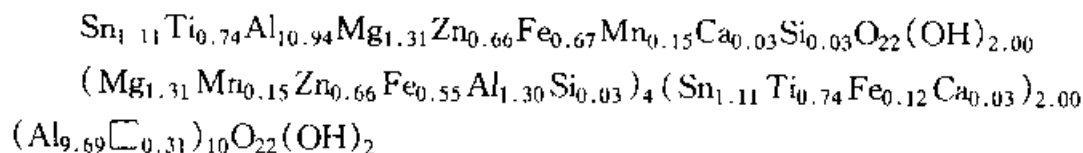
从彭志忠石的理想晶体化学式中,当 Sn^{4+} 被 Fe^{2+} 替代或其他元素替代之后,为了平衡电价,有 H 加入,有一部分氧为氢氧代替。H 的位置在 T_1 层的空位四面体中,在晶体化学式中,OH 的最大数为 2,并有 Al 八面体出现空位。

为了对比和讨论,计算列出了国内外的彭志忠石、尼日利亚石与及其相关矿物的化学分子式和晶体化学式:

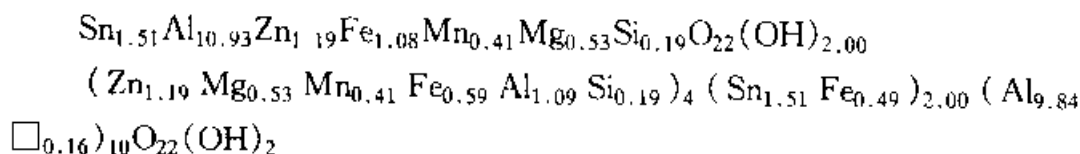
(1) 彭志忠石-6H(安化,板状、浅黄色,富 Mg)



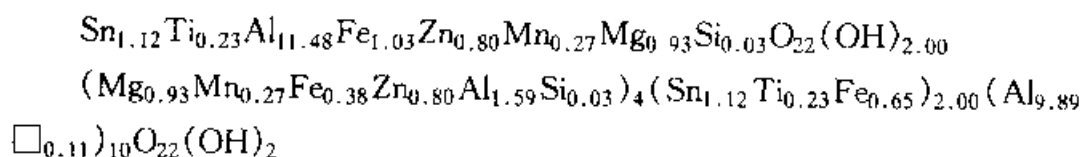
(2) 富钛彭志忠石-6H(柿竹园,板状、浅绿色,富 Mg、Ti)



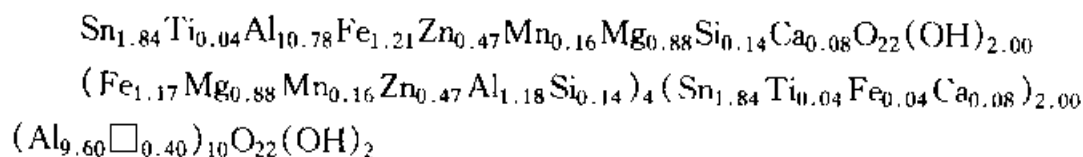
(3) 锌尼日利亚石(柿竹园,板状、浅绿色,富 Zn、Fe)



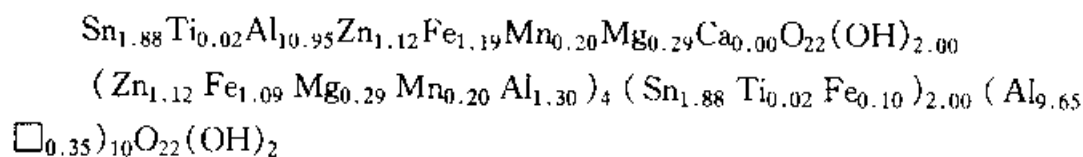
(4) 尼日利亚石(野鸡尾,板状,Fe、Zn、Mg、Mn 均衡)



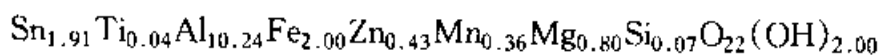
(5) 富铁镁尼日利亚石(临武,板状、褐色,富 Fe、Mg)

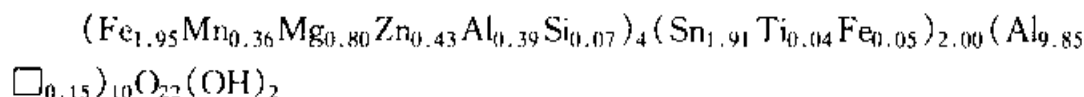


(6) 富锌铁尼日利亚石(临武,板状、蓝绿色,富 Zn、Fe)

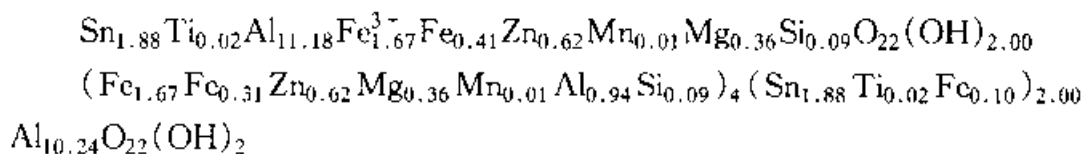


(7) 铁尼日利亚石(临武,板状、黑绿色,富(Fe、Mn)、Mg)

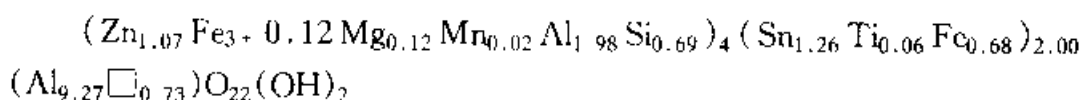
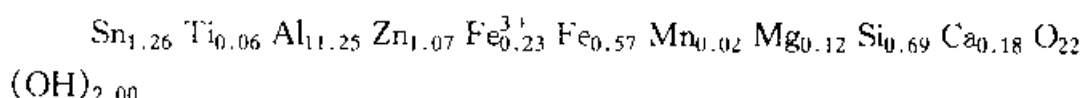




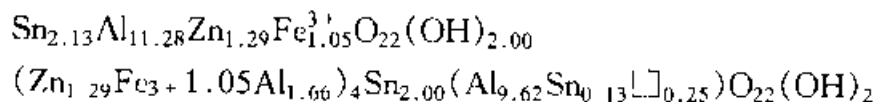
(8) 铁尼日利亚石(尼日利亚,板状,富 Fe)



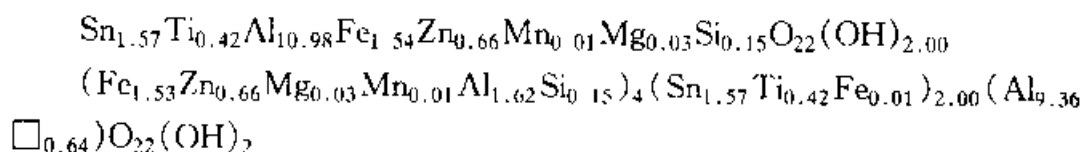
(9) 富锌尼日利亚石(俄罗斯,板状)



(10) 富锌铁尼日利亚石(巴西,板状,富 Zn、Fe)



(11) 铁尼日利亚石(葡萄牙,板状,富 Fe)



从上面所列的尼日利亚石类氧化物的化学分子式和晶体化学式可以看出,安化的彭志忠石为浅黄色、富 Mg,柿竹园的富钛彭志忠石为浅绿色、富 Mg、Ti,柿竹园还有锌尼日利亚石为浅绿色、富 Zn、Fe,野鸡尾的尼日利亚石中 Fe、Zn、Mg、Mn 含量较为均衡,临武的富铁镁尼日利亚石为褐色、富 Fe、Mg,临武还有富锌铁尼日利亚石为蓝绿色、富 Zn、Fe,临武还发现铁尼日利亚石黑绿色、富 (Fe、Mn)、Mg;尼日利亚发现的尼日利亚石应为富 Fe 尼日利亚石,俄罗斯发现的尼日利亚石应为富 Zn 尼日利亚石,巴西的尼日利亚石为富 Zn、Fe 尼日利亚石,葡萄牙的尼日利亚石为富 Fe 尼日利亚石。

尼日利亚石晶体结构中,不同结晶学位置的类质同像代替都十分广泛、极为复杂,这一点有如尖晶石类物质。Sn 被 Fe 代替后有 H 参入结构,在形成尼日利亚石过程中起重要作用,尼日利亚石是由尖晶石在热液作用下转变而成。

3.3.2 8 层最紧密堆积

在我国湖南安化、临武、柿竹园先后发现了塔菲石、铁塔菲石、黑铝镁

铁(钛)矿、富锡的黑铝镁铁矿-8H等。塔菲石晶体结构是由我国测定的(图 11.5)。

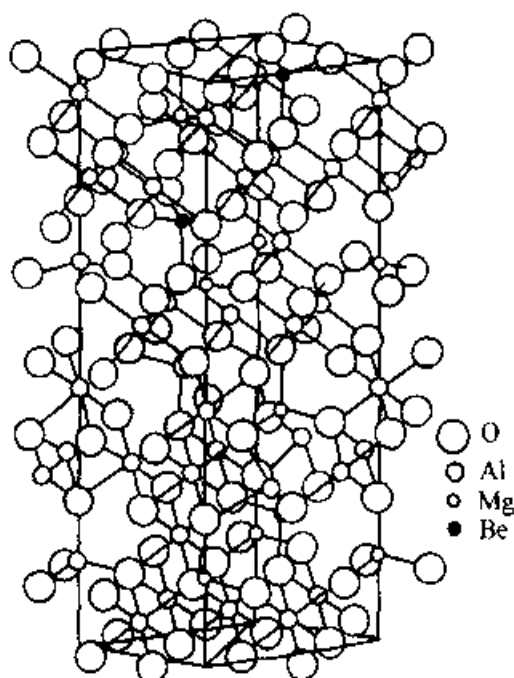


图 11.5 塔菲石-8H 的晶体结构

8 层最紧密堆积($n=8$)的方式有 6 种,但只有一种符合 hh 不相靠的规律,即

氧层以 ABC 表示 A B C A B A C B

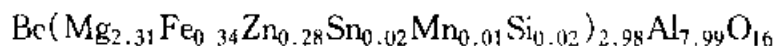
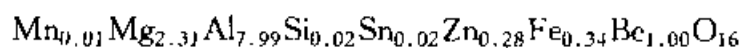
氧层以 ch 表示 h c c c h c c c

阳离子配位 O T_2 O T_1 O T_2 O T_1

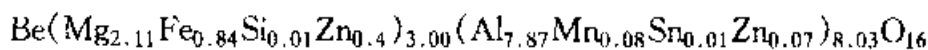
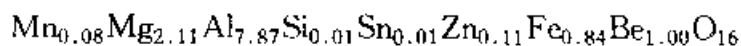
塔菲石-8H、铁塔菲石-8H 和黑铝镁铁(钛)矿-8H 具有此种结构,塔菲石-8H 的晶体化学式可写成: $\text{Be}(\text{Mg}, \text{Fe})_3\text{Al}_8\text{O}_{16}$ 。

为了对比和讨论,计算列出了湖南临武的塔菲石和铁塔菲石氧化物的化学分子式和晶体化学式:

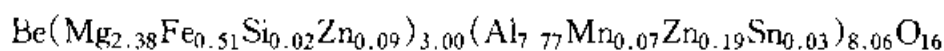
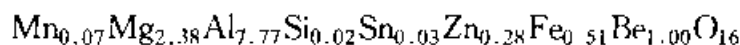
(1) 塔菲石(柱状、无色)



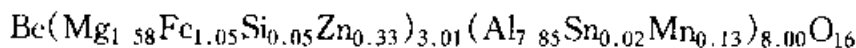
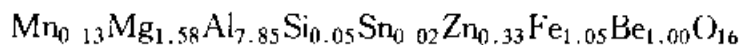
(2) 塔菲石(板状、浅褐色)



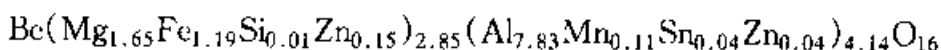
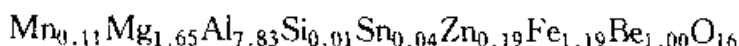
(3) 塔菲石(柱状、浅绿色)



(4) 富铁塔菲石(柱状、绿色,富 Fe)



(5) 富铁塔菲石(柱状、深绿色,富 Fe)



在湖南一些地区发现的塔菲石、铁塔菲石均为 8H 多型,从塔菲石的化学分子式和晶体化学式计算结果对比看,铁类质同像代替镁是塔菲石从无色变为绿色直至深绿色铁塔菲石的原因。

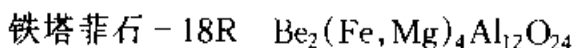
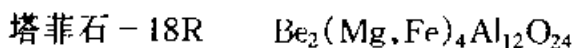
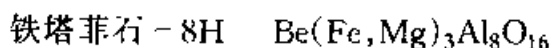
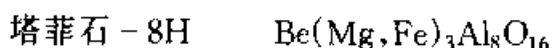
3.3.3 18 层最紧密堆积

已发现的、具有 18R 结构的塔菲石,一种是澳大利亚的塔菲石 - 18R,还有一种是芬兰的铁塔菲石 - 18R,(1980 年第 26 届地质大会上报告时称为铁塔菲石)。

18 层($n=18$)最紧密堆积形式有 4 种,具有 R 格子符合条件的只有一种,其形式为 hccchc $\times 3$,已发现的氧化物为塔菲石 - 18R,在成分上,铁类质同像代替镁。推测其晶体结构为:

氧层以 ABC 表示	A	B	C	A	B	A
氧层以 ch 表示	h	c	c	c	h	c
阳离子配位	O	T ₂	O	T ₁	O	T ₁

对比两种塔菲石的理论化学式:



塔菲石 - 18R 与 8H 比较,含有较多的 Be:

- ① 芬兰的铁塔菲石 - 18R 的 Be 含量 4.9%;
- ② 澳大利亚的塔菲石 - 18R 的 Be 含量 5.5%;
- ③ 斯里兰卡的塔菲石 - 8H 的 Be 含量 4.32%;
- ④ 湖南的塔菲石 - 8H 的 Be 含量 4.5%。

从塔菲石 - 8H 和 18R 的不同多型的化学分子式的差异可看出,塔

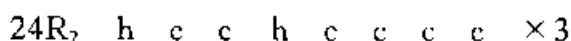
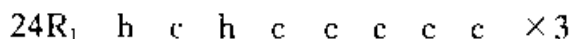
菲石-18R 中 1 个铍与 12 个氧相对应,塔菲石-8H 中 1 个铍与 16 个氧相对应,一种氧化物矿物的各种多型成分常常是不一样的,甚至成分不同是产生多型的主要原因。

3.3.4 24 层最紧密堆积

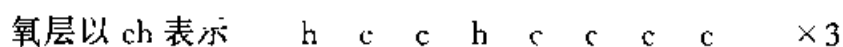
在澳大利亚发现有尼日利亚石-24R,在我国湖南等地发现彭志忠石-24R、富钛彭志忠石-24R。

彭志忠石-24R 多型发现于湖南柿竹园锡矿区,它产于燕山早期黑云母花岗岩与泥盆系灰岩的接触带中,也是一种高温热液蚀变矿物。该地区彭志忠石富含钛,是钛彭志忠石变种。该矿物呈黄褐色,透明、玻璃光泽,密度 4.10 g/cm^3 ,维氏硬度 1280 kg/mm^2 ,一轴晶(-), $\omega = 1.81$, $\epsilon = 1.78$ 。空间群 $R\bar{3}m$, $a = 0.573 \text{ nm}$, $c = 5.570 \text{ nm}$, $Z = 3$ 。

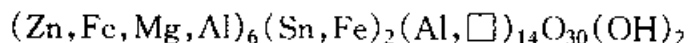
24 层最紧密堆积($n = 24$)中符合本系列规律的形式有两种,即:



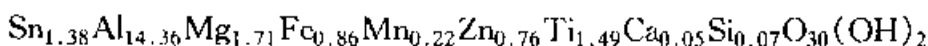
澳大利亚发现的尼日利亚石-24R 为 $24R_2$,其结构可以表达为:



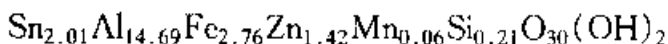
尼日利亚石-24R 的晶体化学式为:



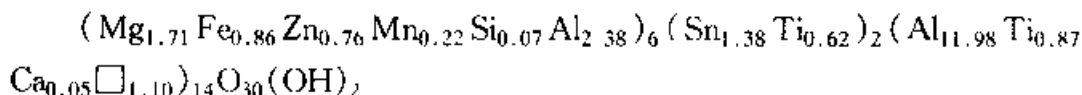
(1) 与澳大利亚的尼日利亚石-24R 的化学分子式对比,彭志忠石-24R 化学分子式为:



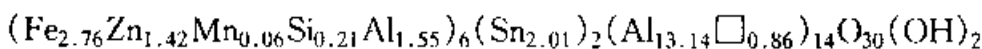
澳大利亚的尼日利亚石-24R 的化学分子式:



(2) 与澳大利亚的尼日利亚石-24R 的晶体化学式对比,彭志忠石-24R 晶体化学式为:



澳大利亚的尼日利亚石-24R 的晶体化学式为:



将尼日利亚石-24R 的成分与前述尼日利亚石-6H 对比,可以看出两者的分子式的差别。按理论分子式,尼日利亚石-6H 应比 24R 含 Sn

较多, Grey I E 甚至认为, 正是 Sn 含量控制着尼日利亚石的多型。

我国湖南发现的富钛尼日利亚石-24R 多型是否与澳大利亚尼日利亚石同构, 可先从氧最紧密堆积原理来讨论, 24R 可能的多型有 24R₁、24R₂ 堆积形式, 再考虑阳离子充填四面体和八面体空隙分布情况, 24R 可以有三种可能的结构形式。

氧层以 ch 表示	h	c	h	c	c	c	c	c
24R ₁ 阳离子配位(1种)	O	T ₁	O	T ₂	O	T ₂	O	T ₁
阳离子配位(同上)	T ₁	O	T ₁	O	T ₂	O	T ₂	O
氧层以 ch 表示	h	c	c	h	c	c	c	c
24R ₂ 阳离子配位(2种)	O	T ₂	O	T ₁	O	T ₂	O	T ₁
阳离子配位(3种)	T ₁	O	T ₁	O	T ₂	O	T ₂	O

因此, 湖南柿竹园富钛尼日利亚石-24R 的结构是三种可能的 24R 结构形式中的哪一种, 还应认真测定, 不能套用澳大利亚的尼日利亚石-24R 晶体结构。

湖南柿竹园发现的彭志忠石-24R, 从化学分子式和晶体化学式看, 除富含 Sn、Al、Mg 以外还富含钛, 是一种富钛彭志忠石-24R。它处在彭志忠石与黑铝镁钛矿的过渡位置, 可能与尼日利亚石-24R 同构, 但从最紧密堆积规律分析还有其他可能。从这些相似矿物的晶体化学通式, 可看出它们的密切关系和不同特点。

尼日利亚石-24R: $(\text{Fe}, \text{Zn}, \text{Mg}, \text{Al})_6(\text{Sn}, \text{Fe})_2(\text{Al}, \square)_{14}\text{O}_{30}(\text{OH})_2$

彭志忠石-24R: $(\text{Mg}, \text{Fe}, \text{Zn}, \text{Al})_6(\text{Sn}, \text{Fe})_2(\text{Al}, \square)_{14}\text{O}_{30}(\text{OH})_2$

钛彭志忠石-24R: $(\text{Mg}, \text{Fe}, \text{Zn}, \text{Al})_6(\text{Sn}, \text{Ti})_2(\text{Al}, \square)_{14}\text{O}_{30}(\text{OH})_2$

黑铝镁钛矿-8H: $(\text{Mg}, \text{Fe}, \text{Zn}, \text{Al})_6(\text{Ti}, \text{Fe})_2(\text{Al}, \square)_{14}\text{O}_{30}(\text{OH})_2$

如果钛彭志忠石中钛的含量增加, 锡的含量减少, 将会形成富锡的黑铝镁钛矿。

[illegible]

1.2 硅酸盐晶体中的阳离子配位

形成硅酸盐的造种元素有 41 种(表 12.1),除了构成阴离子的元素以外,常见的硅酸盐矿物的阳离子及配位形式有:

配位数为 4 的 B^{3+} 、 Be^{2+} 、 Al^{3+} 、 Ti^{4+} 、 Fe^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Fe^{3+} 、 Mg^{2+} ;

配位数为 5 的 Al^{3+} ;

配位数为 6 的 Al^{3+} 、 Ti^{4+} 、 Mg^{2+} 、 Li^{+} 、 Zr^{4+} 、 Mn^{2+} 、 Ca^{2+} 、 Fe^{2+} 、 Sc^{3+} ;

配位数为 7 的 Ca^{2+} ;

配位数为 8 的 Zr^{4+} 、 Na^{+} 、 Ca^{2+} 、 Fe^{2+} 、 Mn^{2+} ;

配位数为 12 的 K^{+} 、 Ba^{2+} 。

配位数相同或相近的离子间存在着广泛的类质同像代替,所以使硅酸盐矿物晶体化学成分及结构变得非常复杂。

1.3 硅酸盐晶体中的阴离子特征

常见的附加阴离子有 OH^{-} 、 O^{2-} 、 F^{-} 、 Cl^{-} 、 S^{2-} 、 $[PO_4]^{3-}$ 、 $[SO_4]^{2-}$ 、 $[CO_3]^{2-}$ 。阴离子之间也存在着复杂普遍的类质同像代替。

硅酸盐中除了 OH^{-} 外,还常有 H_2O 分子参加到骨架空隙中成为吸附水,如沸石的架状空洞中存在的水分子。此外,还可以 H_3O^{+} 形式作为阳离子参加到骨架中去,如角闪石中的 H_3O^{+} 离子。

Al^{3+} 、 Ge^{4+} 的离子半径分别为 0.046 nm、0.044 nm,与 Si^{4+} 离子极为相近,络阴离子中的 Si^{4+} 常可被 Al^{3+} 、 Ge^{4+} 所代替。 Al^{3+} 代替 Si^{4+} 的现象极为普遍,在硅酸盐中具有重要意义。 Al^{3+} 配位数介于 4 与 6 之间,所以 Al^{3+} 常以两种配位数参加到硅酸盐中去,当 Al^{3+} 配位数为 4 时,则代替 Si^{4+} 形成铝氧四面体参与硅氧骨干,这对硅酸盐晶体结构起着重要作用。当 Al^{3+} 配位数为 6 时,则作为一般铝氧八面体连接硅氧骨干。在岩浆晚期, Ge^{4+} 的含量增加,提供了 Ge^{4+} 代替 Si^{4+} 的机会。

2. 硅酸盐的晶体结构特征

2.1 硅氧骨干的基本特征

对硅酸盐的晶体结构已有比较系统的研究。硅酸盐的晶体结构是以硅氧四面体作为基本结构单位。Si 在四个氧的中心,形成硅氧四面体, Si—O 平均键长为 0.162 nm, O—O 平均键长为 0.264 nm, O—Si—O 键角的理论值为 109.5° ; 随着岛状硅酸盐到架状硅酸盐, Si—O 键长约从 0.163 0 nm 减少到 0.160 3 nm。当 Si 被 B^{3+} 、 Be^{2+} 代替时, 则 T—O (T 为四面体中心阳离子) 键长缩小, 当被 Al^{3+} 、 Ge^{4+} 、 Fe^{2+} 、 Ti^{4+} 代替时则 T—O 键长增加, 当 Si—O 为 0.160 3 nm 时, Al—O 为 0.171 6 nm。此外, T—O 键长的变化与 O—T—O 键角成反比。随着 Si 被其他离子代替后, 四面体的形状亦将发生变化, 对结构产生一定的影响。

在硅酸盐的晶体结构中, 硅氧四面体除了以单四面体形式存在外, 许多情况下是以共角顶方式连接成双四面体、环、链、层和架等骨干。这些骨干再同其他阳离子结合而构成各种结构基型的硅酸盐, 如双四面体岛状基型、环状基型、链状基型、层状基型和架状基型的硅酸盐。单纯由一种硅氧四面体组成的硅酸盐, 称为单一硅酸盐。实际上, 在硅酸盐中更多见到的是硅氧四面体(或硅氧四面体骨干)与铝氧四面体、硼氧四面体、铍氧四面体、钛氧八面体(或 $[TiO_5]$ 单维)等以共角顶方式连接成各种骨干, 它们再同其他阳离子结合构成各种基型的硅酸盐, 分别称之为铝硅酸盐、硼硅酸盐、铍硅酸盐、钛硅酸盐。它们与通常所谓的铝的硅酸盐等在概念上有所不同。以铝硅酸盐为例加以说明: 如叶蜡石 $Al_2[Si_4O_{10}](OH)_2$ 和白云母 $K[Al_2[AlSi_3O_{10}](OH)_2]$, 前者是铝的硅酸盐, 其层状骨干完全是由单一的硅氧四面体组成, 再同硅氧骨干以外的阳离子 Al 相结合, 这种 Al 阳离子并未参与骨干, 而是以六次配位形式构成铝氧八面体, 并与层状骨干以共棱方式连接。而白云母的层状骨干是由硅氧四面体和铝氧四面体联合组成, 这种铝硅层状骨干再同铝氧八面体六次配位的 Al 离子和十二次配位的 K 离子所构成的铝氧配位八面体和钾氧配位多面体以共棱方式相结合。白云母实际上是一种 K 和 Al 的铝硅酸盐。又例如蓝晶石 $Al_2[SiO_4]O$ 和硅线石 $Al[AlSiO_5]$, 前者的晶体结构是由硅氧四面体同

$[\text{AlO}_6]$ 八面体共棱结合而成的,为铝的硅酸盐;后者是由硅氧四面体和铝氧四面体共角顶连接而成的链,再同 $[\text{AlO}_6]$ 八面体共棱结合而成的,为铝的铝硅酸盐。

2.2 阳离子配位的基本特征

在硅酸盐的晶体结构中,硅氧四面体的连接方式同与之结合的其他阳离子的种类之间存在着一定的内在联系。从晶体化学角度看,硅氧四面体的连接方式必然要同与之结合的其他阳离子相适应,致使硅氧骨干的形式在很大程度上取决于阳离子的大小及其配位多面体的形式。硅氧骨干以外的阳离子可分成中等阳离子和大阳离子两类。中等阳离子主要是六次配位的 Al^{3+} 、 Mg^{2+} 、 Fe^{2+} 及 Mn 、 Ti 等阳离子,配位多面体的棱长为 $0.26 \sim 0.28 \text{ nm}$, 与 $[\text{SiO}_4]$ 四面体棱长大致吻合,故与此相适应结合的硅氧骨干以孤立的 $[\text{SiO}_4]$ 四面体为主。大阳离子主要是 Ca^{2+} 、 K^+ 、 Na^+ 、 Ba^{2+} 等阳离子,其配位多面体棱长远超过 $[\text{SiO}_4]$ 四面体的棱长,所以与这类阳离子配合形成的硅氧骨干就不完全是孤立的 $[\text{SiO}_4]$ 四面体,而是与 $[\text{SiO}_4]$ 连接成的双四面体、环、链等相适应。大阳离子或是存在于层状硅氧骨干之间,或充填于架状骨干的大空隙中,起着连接层或平衡电价的作用。

3. 硅酸盐矿物的分类

硅酸盐矿物种类多、结构类型复杂,可按岛状、环状、链状、层状及架状基型的晶体结构进行分类,其特征分述如下。

3.1 岛状基型硅酸盐

岛状基型硅酸盐分为简单岛状基型、复杂岛状基型。根据岛的类型不同,可分为四面体岛状基型、双四面体岛状基型和两种岛型共存的岛状基型。图 12.1 为不同类型的岛状基型。

3.1.1 岛状基型硅酸盐晶体结构

(1) 在四面体岛状基型中,硅氧四面体 $[\text{SiO}_4]^{4-}$ 在晶体结构中孤立地呈岛状存在。硅氧四面体的四个角顶完全为活性氧,通过这些活性氧与其他阳离子(主要有 Ca 、 Al 、 Mg 、 Fe 、 Mn 、 Zn 、 Ce 、 Y 等)相结合。大多数

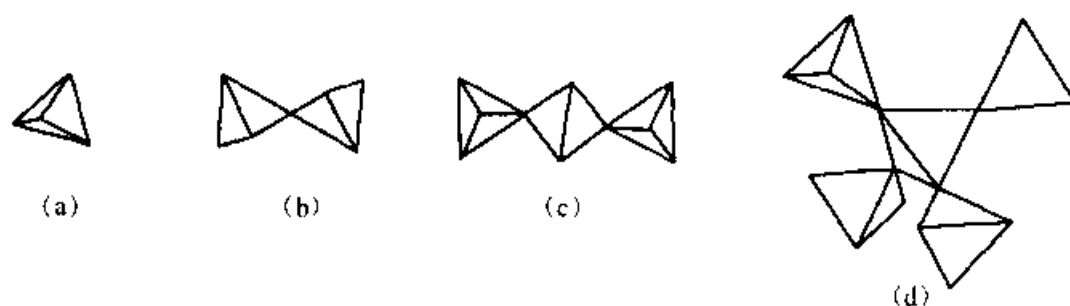


图 12.1 不同类型的岛型硅氧骨干

(a) 孤立硅氧四面体; (b) 双硅氧四面体; (c) 三硅氧四面体;
(d) 中心为铝氧四面体, 其他硅氧四面体

矿物各自具有独特的结构型, 如橄榄石族、石榴子石族矿物。

(2) 双四面体岛状基型中的岛型为双四面体 $[\text{Si}_2\text{O}_7]^{6-}$, 它在晶体结构中孤立地呈岛状存在。双四面体是由两个四面体共一个角顶组成的, 具有 6 个活性氧, 分别同其他阳离子 (主要是 Ca、Na、Fe、Mn、Ti、Zr、Pb 等) 结合。几乎每个族种都具有各自独特的结构类型。

(3) 在两种岛型共存的岛状基型中有硅氧四面体和双四面体共存、硅氧四面体和 $[\text{Si}_3\text{O}_{10}]^{6-}$ 共存、硅氧四面体和 $[\text{AlSi}_4\text{O}_{16}]^{6-}$ 共存, 与之结合的阳离子主要有 Ca、Al、Mg、Fe、Mn 等。硅氧四面体和双四面体共存的岛状基型, 如绿帘石族的锰硅铝矿是硅氧四面体和 $[\text{Si}_3\text{O}_{10}]^{6-}$ 共存的例子, 其结构中的 $[\text{Si}_3\text{O}_{10}]^{6-}$ 为三重四面体 [图 12.1(c)]。硅氧四面体和 $[\text{AlSi}_4\text{O}_{16}]^{6-}$ 共存的岛状基型, 如氯黄晶中 $[\text{AlSi}_4\text{O}_{16}]^{6-}$ 的中心四面体为 $[\text{AlO}_4]$, 其他为 $[\text{SiO}_4]$, 如图 12.1(d) 所示。

3.1.2 岛状基型硅酸盐的物性

岛状基型硅酸盐在形态和物理性质上因岛型的不同而存在着差异。在四面体岛状基型中, 由于硅氧四面体本身的等轴性, 从而使晶体具有近似等轴状的外形, 重折率小, 多色性和吸收性较弱, 常具有中等至不完全的多方向解理。四面体岛状基型硅酸盐的原子堆积密度较大, 一般具有硬度大、密度大和折射率高的特点。双四面体岛状基型晶体则不完全相同, 在晶体外形上往往具有等轴状到一向延长的特征, 晶体的硬度、折射率稍有偏低, 表现出稍大的异向性, 重折率、多色性和吸收性都有所加大或增强, 这显然是与晶体结构中所存在的非等轴性的双四面体有关。此外, 对于少量含水或附加阴离子 (OH、F) 的岛状基型晶体来说, 其硬度、密度、折射率皆有所降低。

3.2 环状基型硅酸盐

环状基型硅酸盐分为简单环状基型、复杂环状基型。环状基型的硅氧骨干系由硅氧四面体共角顶相连,并封闭成环。在硅酸盐中,有7种不同类型的环,这7种环又分两类,即单层环和双层环。单层环有三环 $[\text{Si}_3\text{O}_9]$ 、四环 $[\text{Si}_4\text{O}_{12}]$ 、六环 $[\text{Si}_6\text{O}_{18}]$ 、九环 $[\text{Si}_9\text{O}_{27}]$ 和斧石环(图12.2)。双层环有双四环 $[\text{Si}_8\text{O}_{20}]$ 和双六环 $[\text{Si}_{12}\text{O}_{30}]$ (图12.3)。环状基型硅酸盐中拥有矿物种的多少依次为六环和双六环、三环和四环、双四环、斧石环和九环。在环状硅酸盐中连接环的主要阳离子有Ca、Na、K、Al、Fe、Mn、Mg、Li、Zr等。一般在环的大空隙中,常为水分子、OH或较大阳离子所占据。

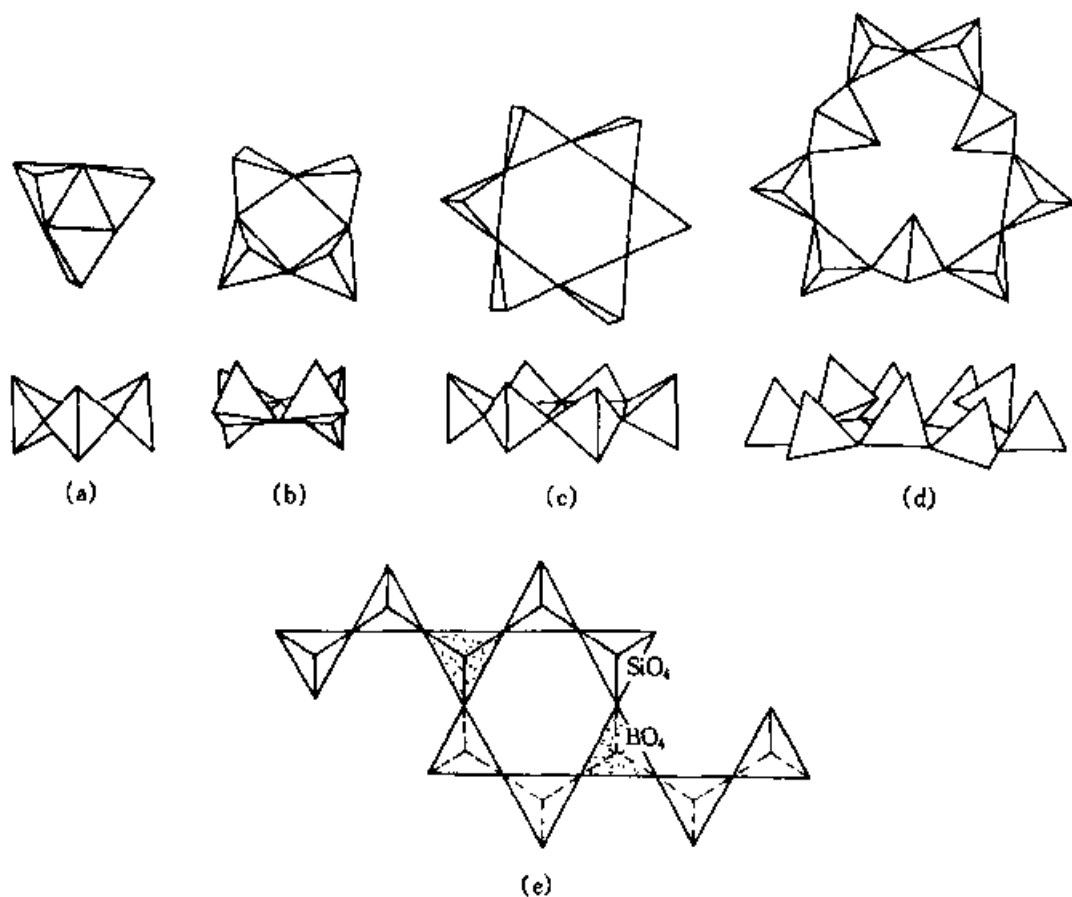


图12.2 不同类型的单层环硅氧骨干及斧石环硅氧骨干

(a) 三方环;(b) 四方环;(c) 六方环;(d) 三环和九环共存;(e) 斧石环(带耳的六环)

3.2.1 环状基型硅酸盐晶体结构

(1) 三环[图 12.2(a)]由 3 个硅氧四面体,各共 2 个角顶所组成,为环硅灰石族所具有。

(2) 四环[图 12.2(b)]由 4 个硅氧四面体,各共 2 个角顶而组成,为钙铈铋矿、羟铝铜钙石、纤硅钡铁矿和包头矿所具有。

(3) 六环[图 12.2(c)]是由 6 个硅氧四面体各共用 2 个角顶连接而成的。

属于六环基型硅酸盐的有绿柱石、堇青石、电气石和透辉石等族的矿物。但是六环在各族矿物中存在着差异。绿柱石族和堇青石族矿物的六环基本相似。绿柱石六环中硅氧四面体的活性氧连线(即棱)与环平面垂直,平行于 c 轴。环本身具有 L^6 对称。而堇青石六环中有一硅氧四面体为铝氧四面体所代替,使晶体结构对称降低为斜方。电气石族矿物的六环是环内硅氧四面体的两个活性氧的指向与绿柱石、堇青石不同,其中一个指向在环平面内,另一个指向与环平面大致垂直,六环中的硅氧四面体两两相同,使环本身具有 L^3 对称。透辉石的六环虽与绿柱石相似,但环内每个硅氧四面体的活性氧棱不是与环平面垂直,而是与环平面斜交,并且环内 6 个硅氧四面体是相间重复的,环本身具有 L^3 对称。

(4) 三环和九环两种环[图 12.2(d)]共存,如异性石族矿物。

(5) 斧石族矿物为带耳的六环,现称之为斧石环[图 12.2(e)],它是由两个硅氧四面体同两个硼氧四面体相间连接成六环,其中两个硼氧四面体又各与另一硅氧四面体相连如耳状,以 $[B_2O_2(Si_2O_7)_4]$ 或 $[Si_8B_2O_{30}]$ 表示。

(6) 双三环还未发现代表性矿物[图 12.3(a)]。

(7) 双四环是由 2 个四环共 4 个角顶所组成的双层四环,如硅钙铀

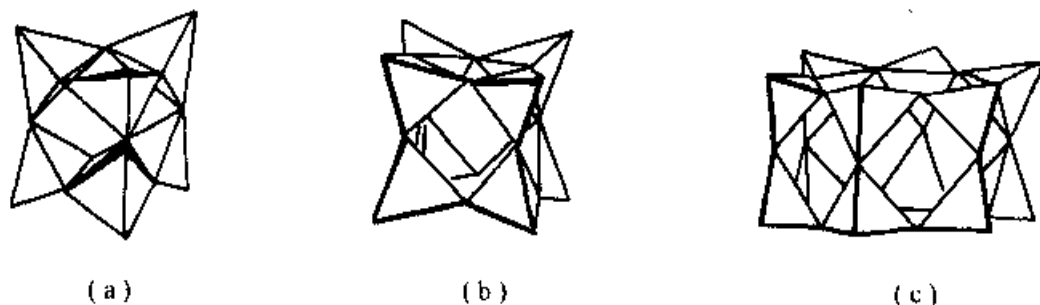


图 12.3 三种类型的双层环硅氧骨干

(a) 双三环;(b) 双四环;(c) 双六环

钼矿族矿物[图 12.3(b)]。

(8) 双六环是由 2 个六环共 6 个角顶对接而成的,是一种双层六环[图 12.3(c)]。双层六环内的 Si 可部分地为 Al 所代替。双六环为大隅石族和整柱石族所特有。

3.2.2 环状基型硅酸盐的物性

环状基型硅酸盐的晶体结构中,由于具有二向展平的单层环和短柱双层环,以及环在结构中的方位经常呈平行分布,所以使晶体在形态上常呈三方、六方和四方的板状、板柱状、柱状的外形,这显然是与环本身的对称有关。另一方面,环本身虽然具有三方、六方及四方的对称,但由于它们与阳离子连接方式的不同,常降低了对称而呈斜方、单斜或三斜。尽管如此,但它们多少总摆脱不了环本身对称的影响,而常具有假三方、假六方及假四方的特征。环状基型硅酸盐从原子堆积密度上看,比岛状基型稍小,反映在密度、硬度和折射率一般也要比岛状基型硅酸盐稍低。值得注意的是,环状基型硅酸盐中由于环本身的非等轴性的存在,导致环状硅酸盐无论在形态和物理性质上都表现出异向性,其程度比岛状基型硅酸盐稍大,比链状和层状基型硅酸盐要小得多。一般与环平面一致的方向折射率较高,与之垂直的方向折射率较低,重折率较大,通常呈一轴晶或二轴晶负光性。多色性和吸收性与环方位相应的过渡元素离子的分布密切相关,异向性表现明显,电气石是最为突出的例子。

3.3 链状基型硅酸盐

链状基型硅酸盐分为简单链状基型、复杂链状基型。链状基型的硅氧骨干系由硅氧四面体共 2 个(或 3 个)角顶连接成的一向无限延伸的链,链可以分为单链、双链和似管状链,在链状基型硅酸盐中约有 15 种类型不同的链,其中以辉石单链、闪石双链最为重要,硬硅钙石链、硅灰石链、蔷薇辉石链次之。其他类型的链为个别硅酸盐矿物种所特有。在链状基型硅酸盐中,连接链的主要阳离子有 Ca、Na、Fe、Mg、Al、Mn、Ti、K、Ba、Li 等。

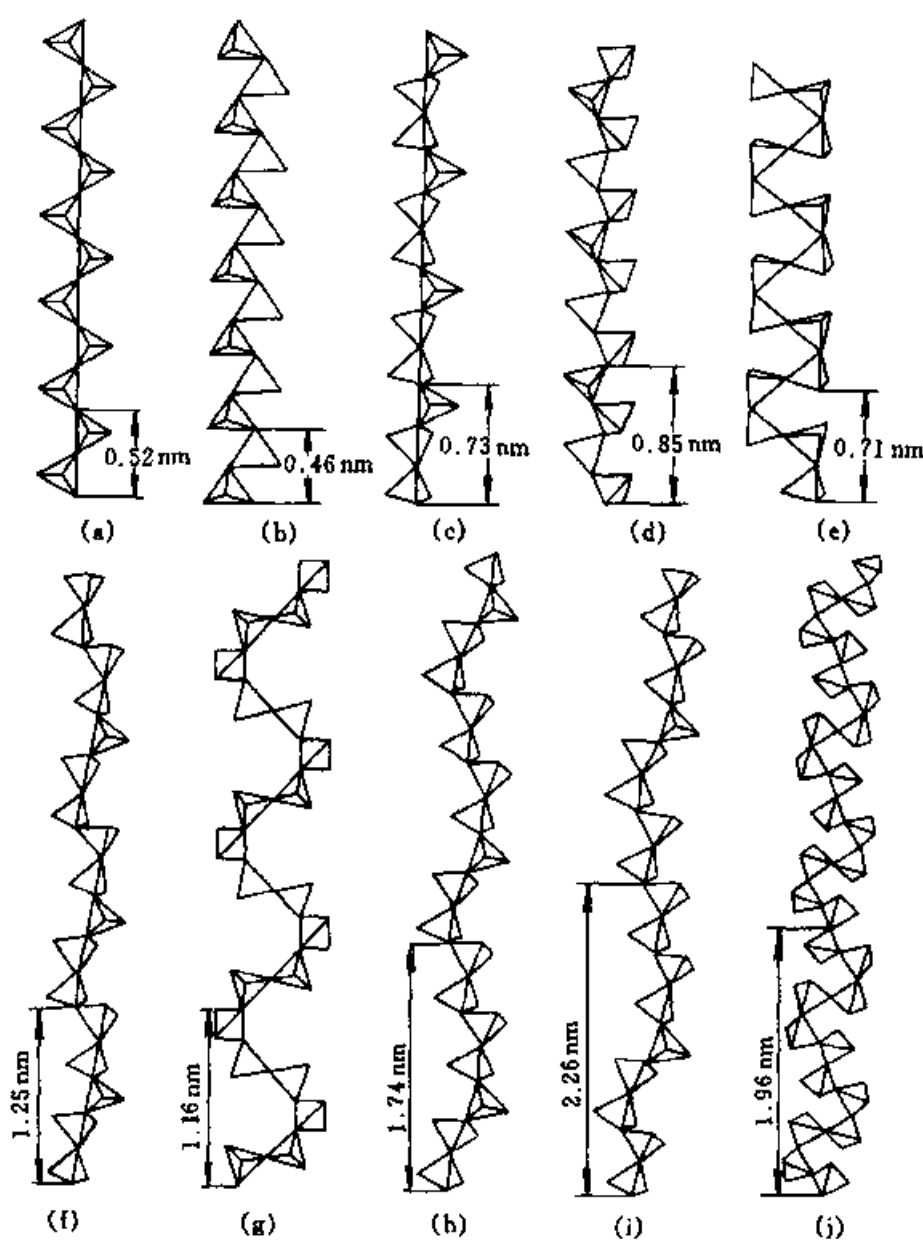
3.3.1 链状基型硅酸盐晶体结构

(1) 辉石链是由硅(包括部分的铝)氧四面体共 2 个角顶构成的直线形单链[图 12.4(a)],以 $[\text{Si}_2\text{O}_6]$ 表示。链的重复单位长 0.52 nm。每一重复单位中有 4 个活性氧,活性氧有 2 个大致相互成直角的指向。链与链间通过活性氧与阳离子相连接,其中包括辉石族、纤锰柱石—纤铁柱石

族和斜硅铜矿、钦硅钠石等。

(2) 硅灰石链是由一双四面体与一单四面体以角顶相连而成的直线形单链,以 $[\text{Si}_3\text{O}_9]$ 表示[图 12.4(c)]。链的重复单位长 0.73 nm,每一重复单位有 6 个活性氧。具有硅灰石链的晶体除了硅灰石族以外,还有针钠钙石-针钠锰石。

(3) 闪石链是由 2 个辉石链共角顶连接而成的直线形双链,以 $[\text{Si}_4\text{O}_{11}]$ 表示[图 12.5(b)]。闪石链的重复单位长 0.52 nm,每一重复单位具有 6 个活性氧,活性氧有 2 个大致互成直角的指向,与辉石链不同的



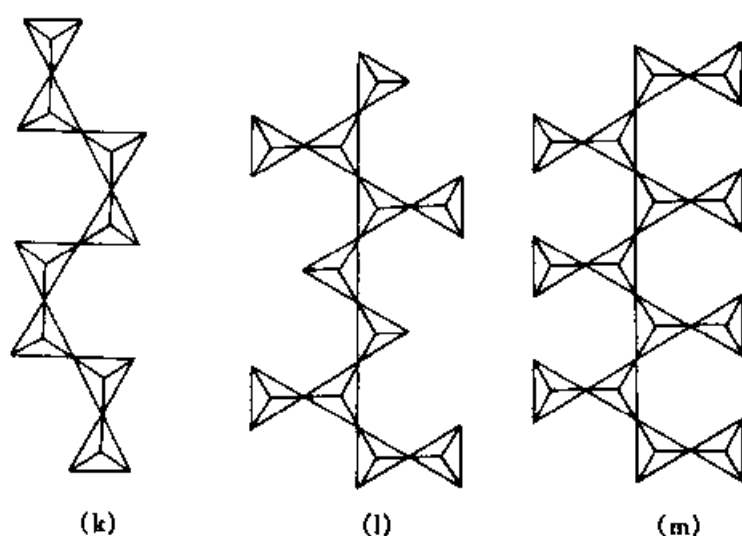


图 12.4 单链类型的硅氧骨干

(a) 辉石 $[\text{Si}_2\text{O}_6]$ 链; (b) 高温 $\text{Ba}_2[\text{Si}_2\text{O}_6]$ 链(合成); (c) 硅灰石 $[\text{Si}_3\text{O}_9]$ 链; (d) 水硅钡石 $[\text{Si}_4\text{O}_8(\text{OH})_4]$ 链; (e) 硅钒锆石 $[\text{Si}_4\text{O}_{12}]$ 链(归入层状基型); (f) 蔷薇辉石 $[\text{Si}_5\text{O}_{15}]$ 链; (g) 硅钙锡矿 $[\text{Si}_6\text{O}_{18}]$ 链; (h) 三斜锰辉石 $[\text{Si}_7\text{O}_{21}]$ 链; (i) 铁辉石Ⅲ $[\text{Si}_9\text{O}_{27}]$ 链(合成); (j) 铅辉石 $[\text{Si}_{12}\text{O}_{36}]$ 链; (k) 铝钛硅石链(归入架状基型); (l) 钛硅铁钠石链; (m) 星叶石链。(l) 和(m)也可归入层状基型

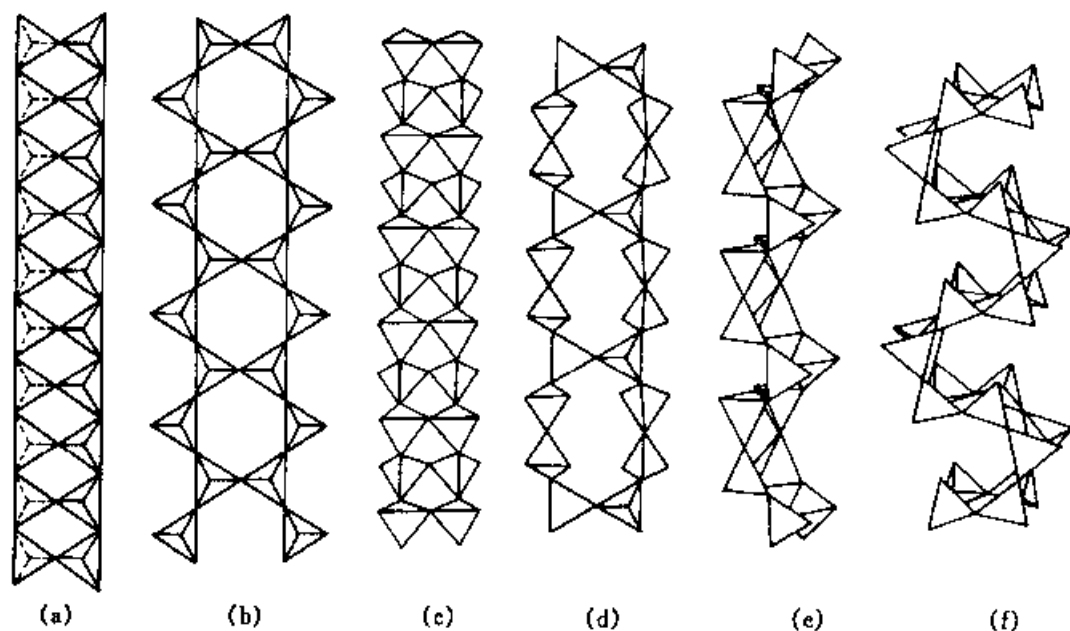


图 12.5 双链的类型

(a) 夕线石链; (b) 闪石 $[\text{Si}_4\text{O}_{11}]$ 链; (c) $\text{Li}_4[\text{SiGe}_3\text{O}_{10}]$ 链(合成); (d) 硬硅钙石 $[\text{Si}_6\text{O}_{17}]$ 链; (e) 板晶石 $[\text{Si}_6\text{O}_{15}]$ 链; (f) 紫钠铝硅石 $[\text{Si}_{12}\text{O}_{30}]$ 链

是还具有附加阴离子(OH)。链与链间通过活性氧与阳离子相连接。闪石链主要为闪石族矿物所具有,还发现个别矿物种像纤硅铜矿和铅铍闪石结构中亦具有闪石链。

(4) 蔷薇辉石链与硅灰石链相似,它是由 2 个双四面体和 1 个四面体连接而成的直线形链,以 $[\text{Si}_5\text{O}_{15}]$ 表示[图 12.4(f)]。蔷薇辉石链的重复单位长 1.25 nm,每个重复单位中具有 10 个活性氧。此种链为蔷薇辉石族所特有。

(5) 硬硅钙石链是由活性氧指向相反的 2 个硅灰石链共角顶连接而成的一种双链,以 $[\text{Si}_6\text{O}_{17}]$ 表示[图 12.5(d)]。链的重复单位长 0.734 nm,每重复单位中具有 20 个活性氧。具有硬钙石链的有硬硅钙石族矿物和硅铁钙钡石等。

(6) 具有近似管状链的矿物很少,已知的有硅铁钠钾石的 $[\text{Si}_8\text{O}_{20}]$ 管状链[图 12.6(a)]和硅钙钠钾石的 $[\text{Si}_{12}\text{O}_{30}]$ 管状链,以及归属架状基型的短柱石链[图 12.6(b)]。

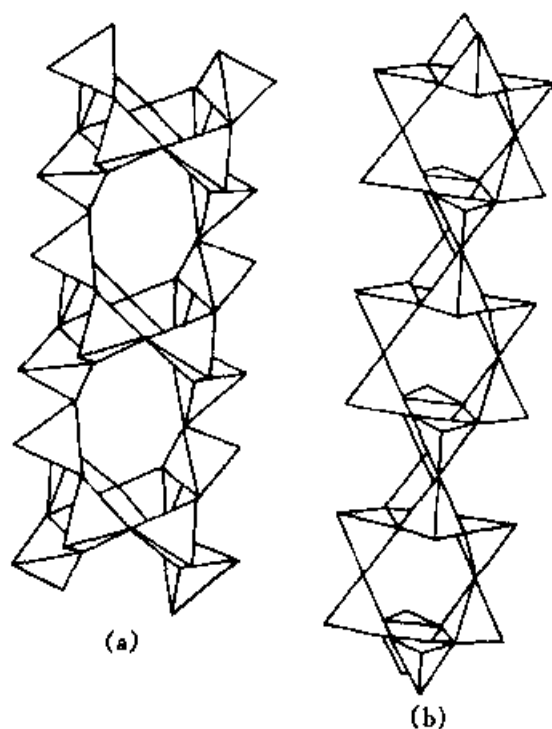


图 12.6 似管链

(a) 硅铁钠钛钾石 $[\text{Si}_8\text{O}_{20}]$ 链;(b) 短柱石 $[\text{Si}_8\text{O}_{20}]$ 链,可归入架状基型

在链状基型硅酸盐矿物中,阳离子的配位多面体同链的类型之间相

互制约的关系极为明显,尤其是大阳离子的配位多面体,对硅氧骨干往往起着支配作用。如顽火辉石 $\text{Mg}_2[\text{Si}_2\text{O}_6]$ 中 Mg^{2+} 半径为 0.072 nm, $[\text{MgO}_6]$ 八面体共棱所组成的折线形链的重复周期长度与辉石的重复周期 0.52 nm 相适应[图 12.7(a)]。在硅灰石 $\text{Ca}_3[\text{Si}_3\text{O}_9]$ 中, Ca^{2+} 的半径为 0.108 nm, $[\text{CaO}_6]$ 八面体的共棱所组成的直线形链的 2 个重复周期长度则与硅灰石链的重复周期 0.73 nm 相当[图 12.7(b)]。又如在高温相的 $\text{Ba}_2[\text{Si}_2\text{O}_6]$ 中, Ba^{2+} 的离子半径为 0.137 nm, $[\text{BaO}_6]$ 八面体共棱所组成的直线形链的重复周期与高温 $\text{Ba}_2[\text{Si}_2\text{O}_6]$ 链的重复周期(0.47 nm)相适应[图 12.7(c)]。

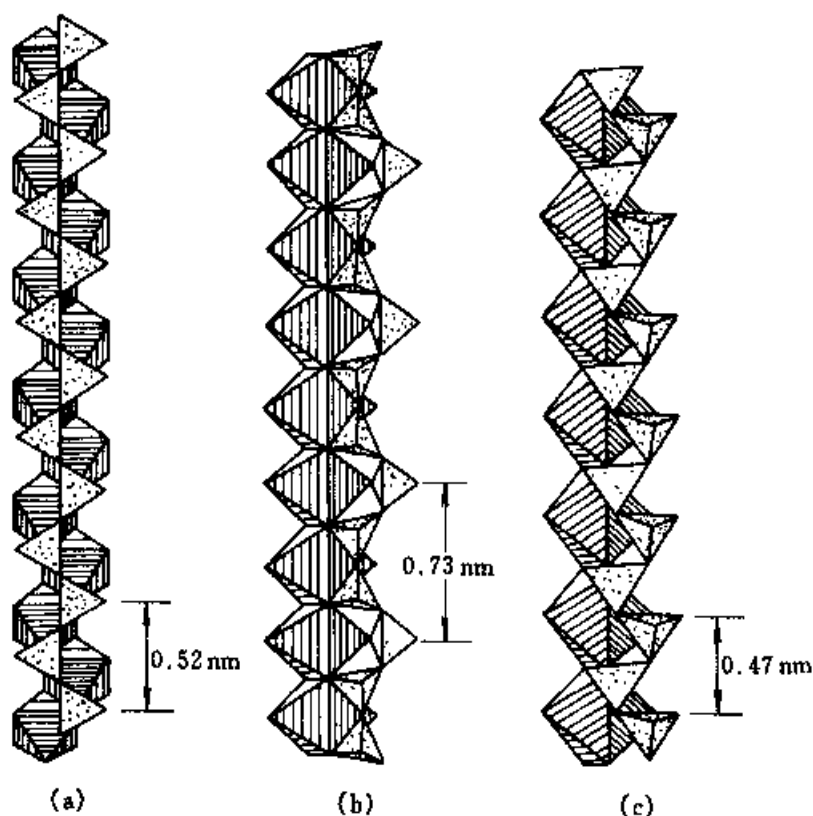


图 12.7 阳离子配位多面体与链的类型之间的制约关系

(a) 辉石链;(b) 硅灰石链;(c) 高温 $\text{Ba}_2[\text{Si}_2\text{O}_6]$ 链

3.3.2 链状基型硅酸盐的物性

在链状基型硅酸盐晶体结构中,绝大多数情况下链都是相互平行分布的,同时连接链的阳离子或其配位多面体的分布也是与链的延伸方向一致的,这种结构上的异向性比起岛状、环状基型要明显得多。因此,使硅酸盐晶体在形态上表现为单向伸长,经常呈现柱状、针状和纤维状的外

形。同时,在物理性质上表现的异向性也十分明显。晶体的解理平行于链的方向较为发育。折射率在平行或近于平行链的方向较高,在垂直于链的方向较低。晶体的重折率较岛状、环状基型为大。对于组成中具有过渡元素的硅酸盐来说,它们的多色性和吸收性是非常明显的,如辉石族和闪石族的一些矿物种。

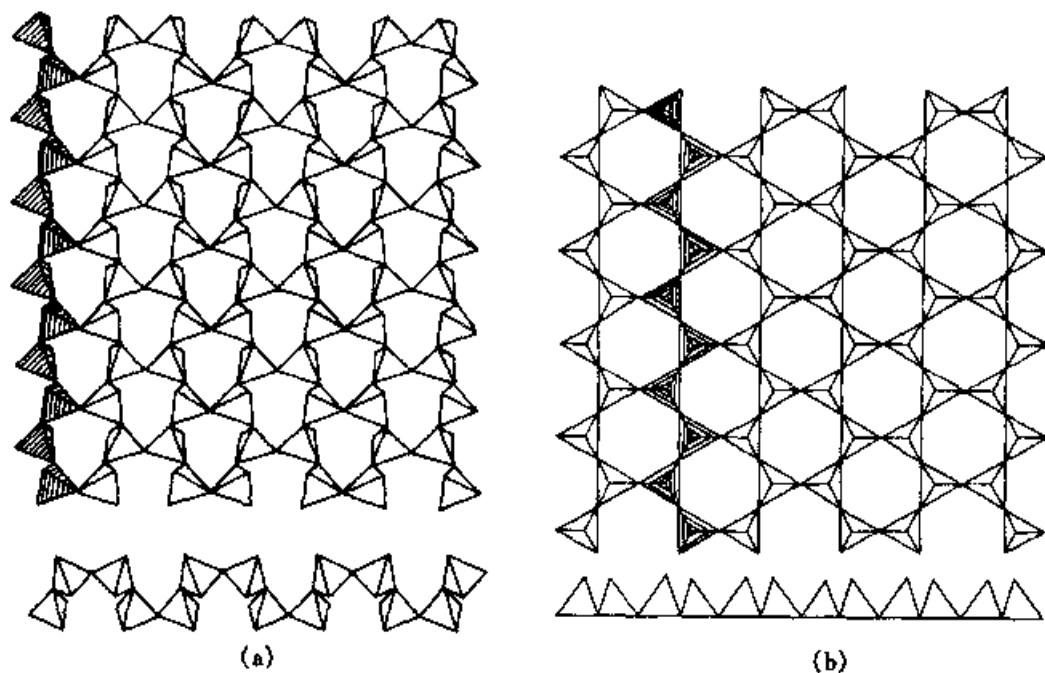
3.4 层状基型硅酸盐

层状基型硅酸盐晶体分为简单层状基型、复杂层状基型。层状基型的硅(包括铝、硼、铍)氧骨干主要是由硅(包括铝、硼、铍)氧四面体共3个角顶连接成两向展平的网层,另外也有由不同类型的硅氧四面体链与 TiO_6 八面体、 $[\text{TiO}_5]$ 单锥或 ZrO_6 八面体相连而成的网层(如层状钛硅酸盐、层状锆硅酸盐),或者由硅氧四面体与 UO_2 连接而成的网层(如层状铀硅酸盐)。在层状硅酸盐晶体中,以六方网层为主,其次是鱼眼石层、钡铁钛石层、黄长石层及星叶石层、水硅钙石层,其他类型的层只为个别矿物族种所特有。在层状硅酸盐中,连接层的阳离子有两类:一类是离子半径中等的 Fe 、 Mg 、 Al 、 Mn 、 Ti 、 Li 等;另一类是离子半径大的 Ca 、 Na 、 K 、 Ba 等。

3.4.1 层状基型硅酸盐晶体结构

(1) 六方网层

六方网层是由硅(铝)氧四面体共3个角顶彼此连接成六方(或三方)状的网层,以 $[(\text{Si}, \text{Al})_4\text{O}_{10}]$ 表示六方网层的活性氧可指向一端或两端,指



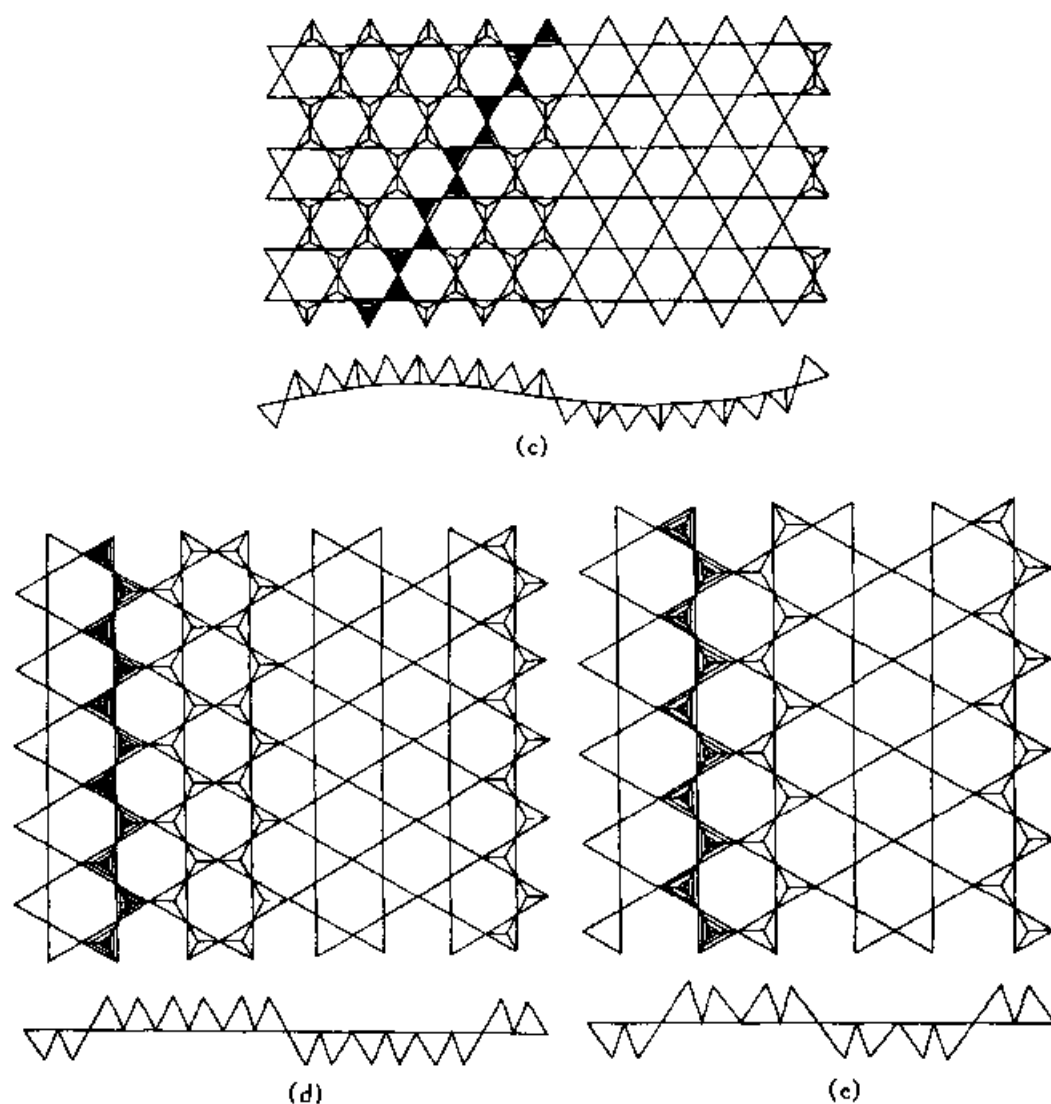


图 12.8 不同类型的六方网层

(a) 硅钡石六方网层;(b) 云母网层;(c) 叶蛇纹石网层;

(d) 海泡石网层;(e) 坡缕石网层

向一端的可以看作由辉石链连接而成的[图 12.8(b)]。在层状硅酸盐中,最常见的是云母结构层,它是由 2 个六方网层、活性氧指向相对的夹一层阳离子(半径中等的阳离子)所构成[图 12.9(a)、(b)、(c)]。具有这种结构的有:云母族、滑石-叶蜡石族、黄绿蛭云母族、绿泥石族、蒙脱石-蛭石族、黑硬绿泥石族、水云母族、镁珍珠云母族、硅硼锂铝石族和锂白榴石族。另外,由单层六方网层同阳离子结合而成的单层结构[图 12.9(d)、(e)、(f)和图 12.10(a)、(b)]有蛇纹石、高岭石族、多水高岭石族和绿帘石族等矿物种。在这种单层网层中,硅氧四面体的活性氧,有的不完全指向一方而是指向两方,像叶蛇纹石[图 12.8(c)和图 12.10(c)]。

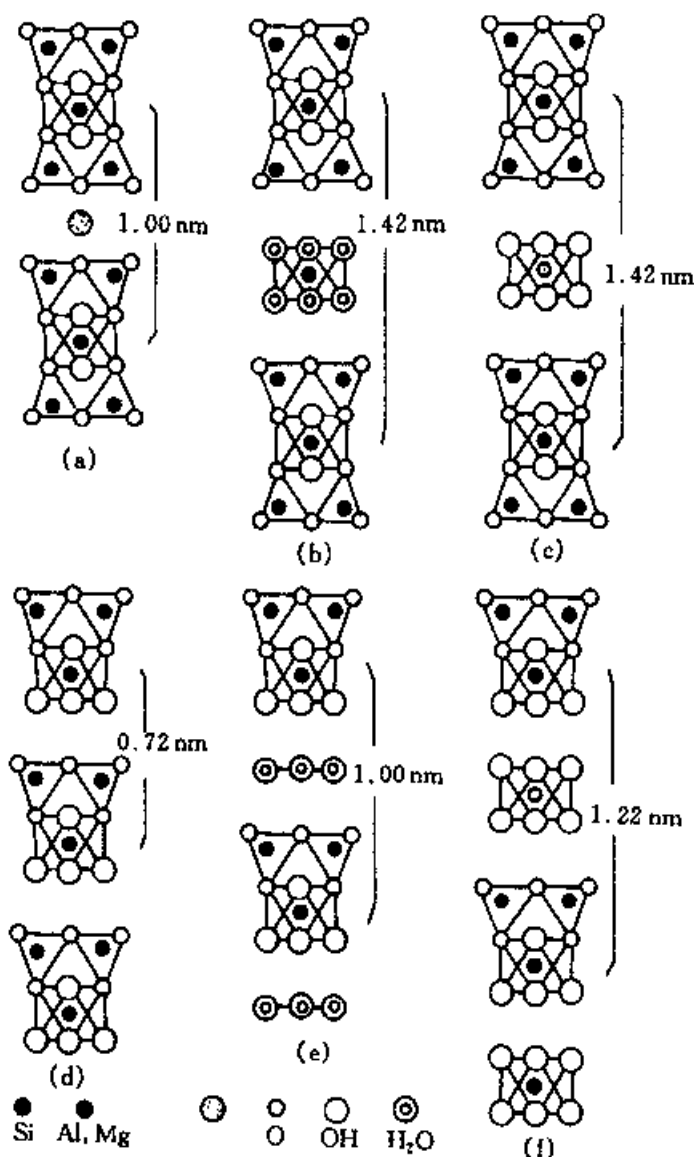


图 12.9 具有六方网层的层状基型硅酸盐矿物的晶体结构断面单位示意图

(a) 云母; (b) 蒙脱石; (c) 绿泥石; (d) 高岭石或蛇纹石;
(e) 多水高岭石; (f) 可能存在的结构

此情况对于坡缕石-海泡石族矿物就更为典型了。坡缕石的网层结构由活性氧指向不同的双辉石链连接[图 12.8(e)和图 12.10(e)],而海泡石是由活性氧指向不同的三重辉石链连接而成[图 12.8(d)和图 12.10(d)]。

极少情况下呈不规则的六方网层如硅钡石 $\text{Ba}_2[\text{Si}_4\text{O}_{10}]$, 如图 12.8(a)所示。

在层状基型硅酸盐中具有六方网层的矿物几乎占层状基型硅酸盐矿

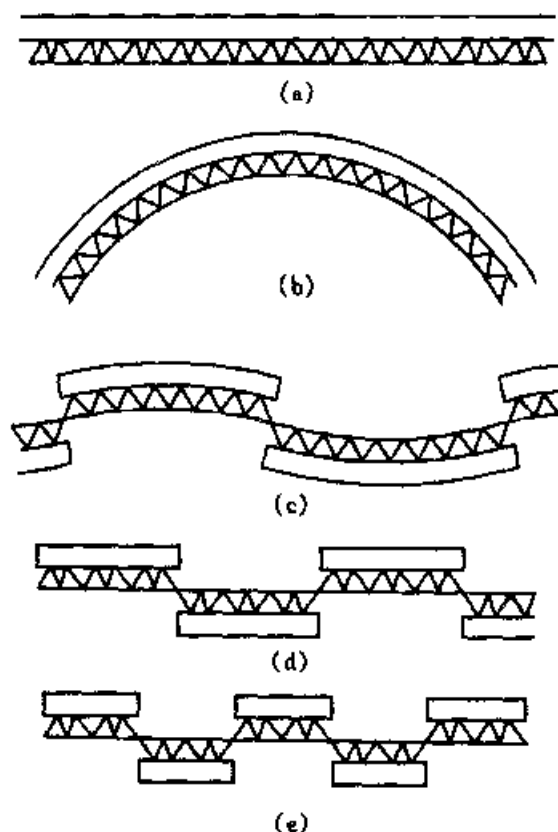


图 12.10 具有单层六方网层的层状硅酸盐晶体结构
断面图(长方空框示阳离子层)

(a) 高岭石; (b) 蛇纹石; (c) 叶蛇纹石; (d) 皂石; (e) 坡缕石

物种总数的一半。

(2) 八环-四环网层

以鱼眼石网层最为典型,它是由活性氧指向上方的硅氧四面体四元环与活性氧指向下方的四元环沿对角线方向共角顶连接而成的单层网层,以 $[\text{Si}_4\text{O}_{10}]$ 表示,如图 12.11 所示。也可以看作由活性氧指向相反的双四面体链连接而成的。五角水硅钒钙石、硅硼钙石和硅铍钇矿与鱼眼石的结构相似,不过它们的四元环有所不同。在五角水硅钒钙石的四元环中,四面体的活性氧并不是全部指向一方,而是有半数的指向相反。在硅硼钙石和硅铍钇矿的四元环中,有半数的四面体分别为硼氧四面体和铍氧四面体所代替。

(3) 八环-四环双层网层

八环-四环网层除了上述的单层网层以外,还存在着双层网层,它是由 2 个单层网层通过四元环之间共角顶构成双层。它们又有共 1 个角顶

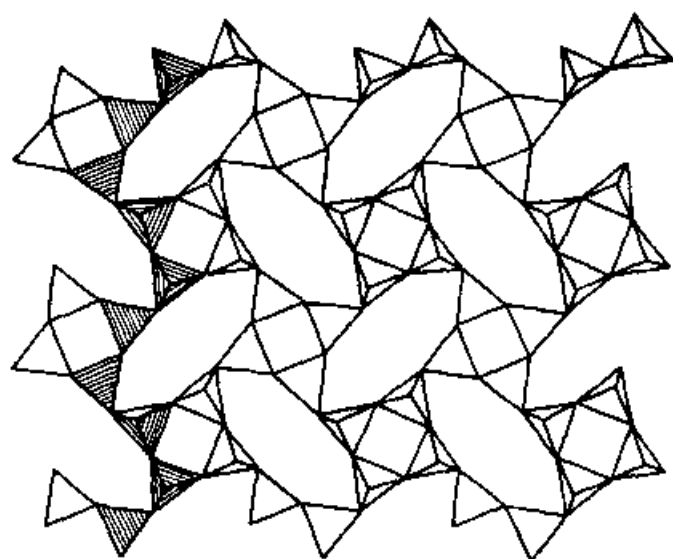


图 12.11 鱼眼石网层

和共 2 个角顶之分,前者如片硅碱钙石和莫水硅钙钡石,双层网层以 $[\text{Si}_8\text{O}_{19}]$ 表示,如图 12.12 所示。后者如碱硅钙石,双层网层以 $[\text{Si}_8\text{O}_{18}]$ 表示,如图 12.13 所示。

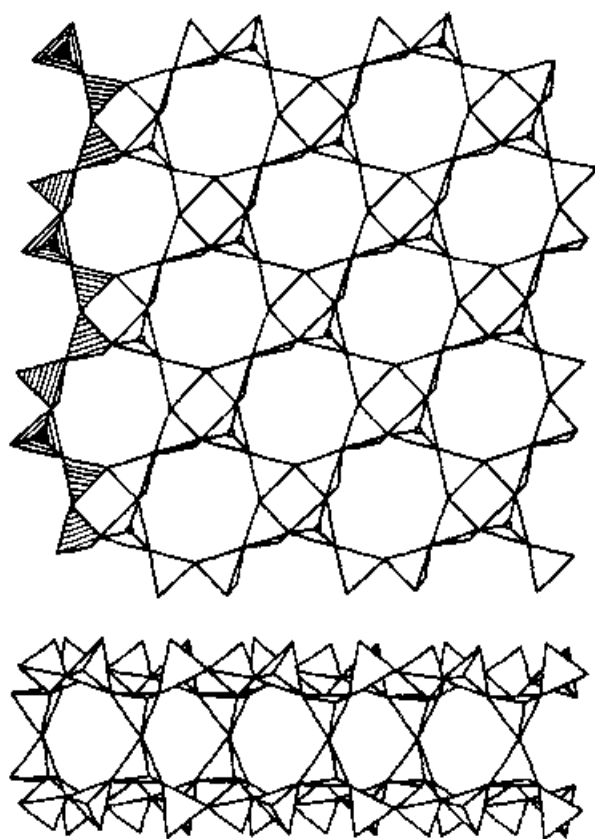


图 12.12 片硅碱钙石双层网层

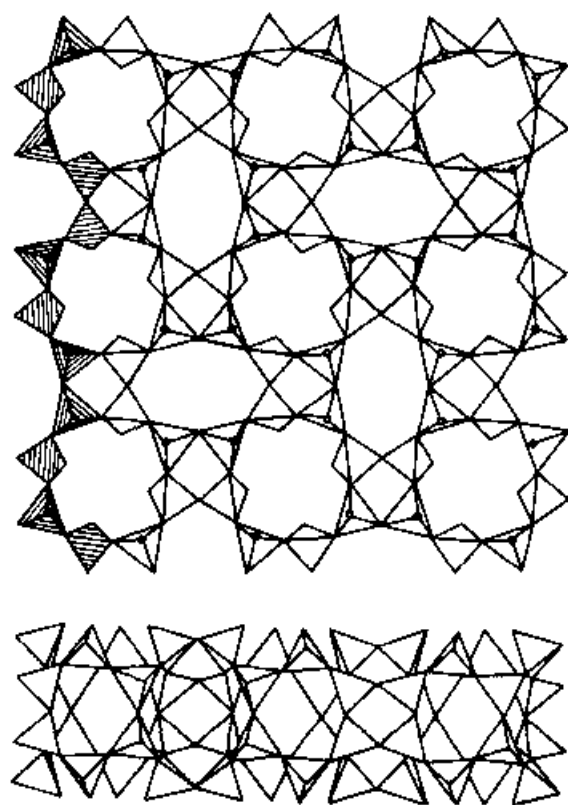


图 12.13 碱硅钙石双层网层

(4) 八环—五环网层

八环—五环网层为水硅钙石族矿物所特有。这种网层是由硬硅钙石链彼此错开对接而成单层网层,以 $[\text{Si}_6\text{O}_{15}]$ 表示,如图 12.14 所示。另外,硬硅钙石链可相互超复地共角顶构成过渡型的双层网层,以 $[\text{Si}_{12}\text{O}_{31}]$ 表示。这种网层为雪硅钙石族矿物所特有。

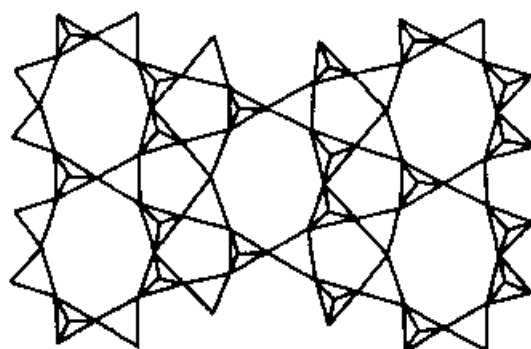


图 12.14 水硅钙石网层

(5) 双四面体 - 四面体网层

双四面体 - 四面体网层以黄长石网层为代表。它是以双四面体和四面体共角顶连接而成, 具有四方对称, 如图 12.15 所示。也可看作由“黄长石链”连接而成, 相邻黄长石链中双四面体的活性氧指向相反。在黄长石族中, 四面体中心阳离子 T_1 为 Mg、Al 或 Zn, 双四面体中心离子 T_2 和 T_3 皆为 Si, 在顾家石族中, 顾家石 T_1 为 Be, T_2 和 T_3 皆为 Si, 密黄长石和白闪石 T_1 皆为 Si, 前者 T_2 和 T_3 为 Si 和 Be, 后者为 Be 和 Si。

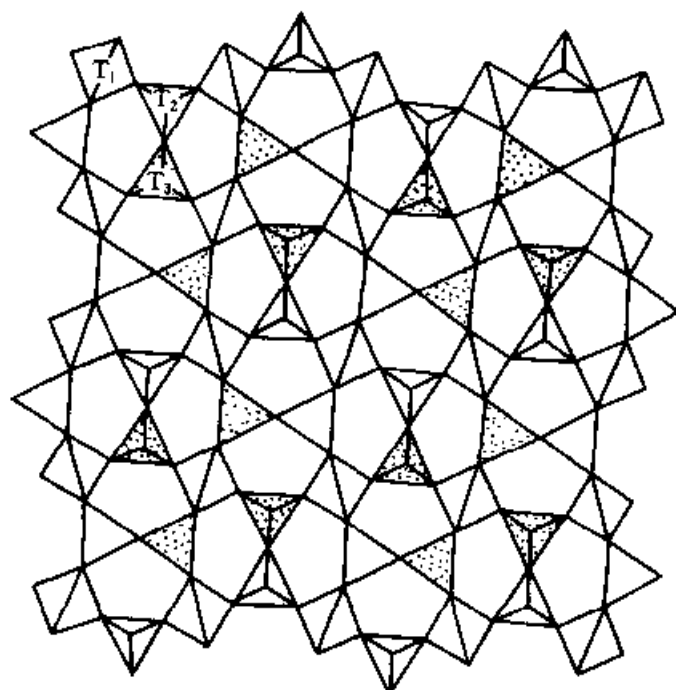


图 12.15 黄长石网层

(6) 双四面体 - $[\text{TiO}_5]$ 单锥网层

已知有两种不同的类型, 一种是硅钛钽石网层, 它与黄长石网层极为相似, 不同之处在于与双四面体连接的不是四面体而是 $[\text{TiO}_5]$ 单锥, 此种网层为硅钛钽石所特有。

另一种是闪叶石网层, 它也是由双四面体与 $[\text{TiO}_5]$ 单锥共角顶连接而成的, 但彼此连接的形式不同, 类似于钽铁钛石网层, 如图 12.16 所示。闪叶石族具有此种网层。

(7) 双四面体 - $[\text{TiO}_6]$ 八面体网层

以钽铁钛石网层为代表, 它由双四面体和 $[\text{TiO}_6]$ 八面体共角顶连接

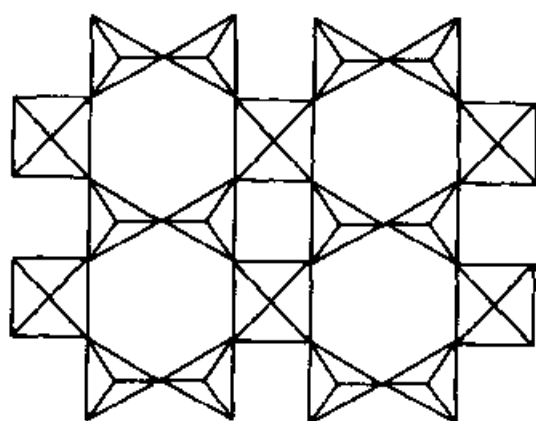


图 12.16 钡铁钛石网层

而成(图 12.16)。具有此种网层的除钡铁钛石外,还有水硅钛钠石族,硅钛钠钡石族也基本与这相同。

(8) 双四面体链 - $[\text{TiO}_6]$ 八面体网层

为星叶石族所特有,该网层是由双四面体链(亦称星叶石链)与 $[\text{TiO}_6]$ 八面体共角顶连接而成,简称星叶石网层,如图 12.17 所示。

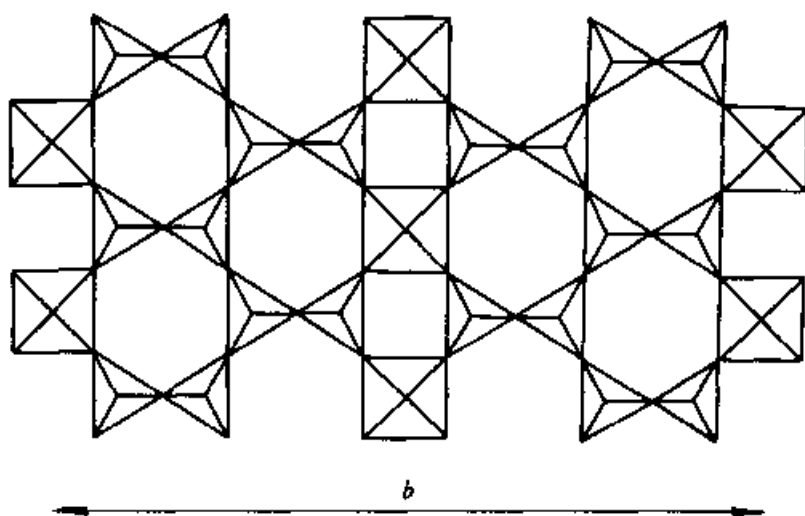


图 12.17 星叶石网层

在上述的三种类型的网层中,除硅钛钡石网层外,其他网层在晶体结构中都是两层网层中夹一层阳离子(Fe 、 Mn 、 Ti 、 Na 等),从面构成类似于云母的三层结构层。这种类似云母的结构层与结构层之间为半径较大的阳离子(Sr 、 Ba)及 Na_3PO_4 或 H_2O 分子所占据。

总的看来,在层状基型硅酸盐的晶体结构中最普遍存在的是单层网

层。典型的双层网层仅见于片硅碱钙石、莫水硅钙钡石和碱硅钙石等少数族种中。最有意义的是三层网层的发现(图 12.18, 彭志忠等, 1957), 它是一种向架过渡的网层, 现仅为葡萄石所具有。近年又不断发现单层网层和三层网层之间的过渡型式, 如硅铁钡矿、雪硅钙石和菱钾铁石(图 12.19)等。

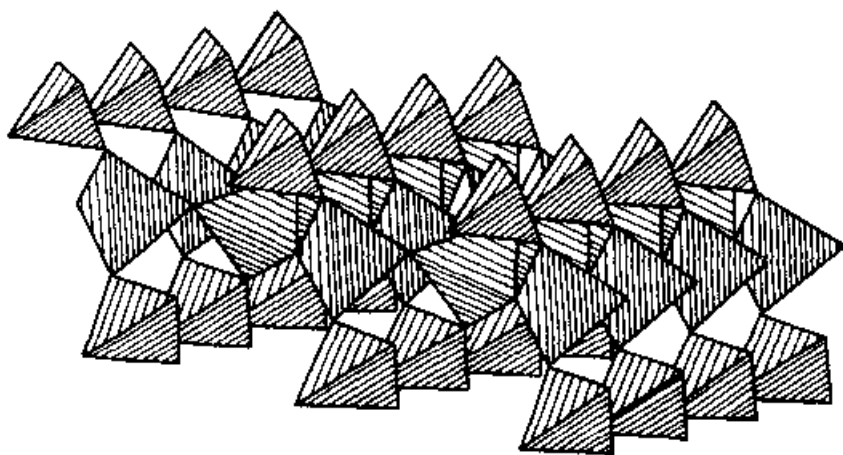


图 12.18 葡萄石网层

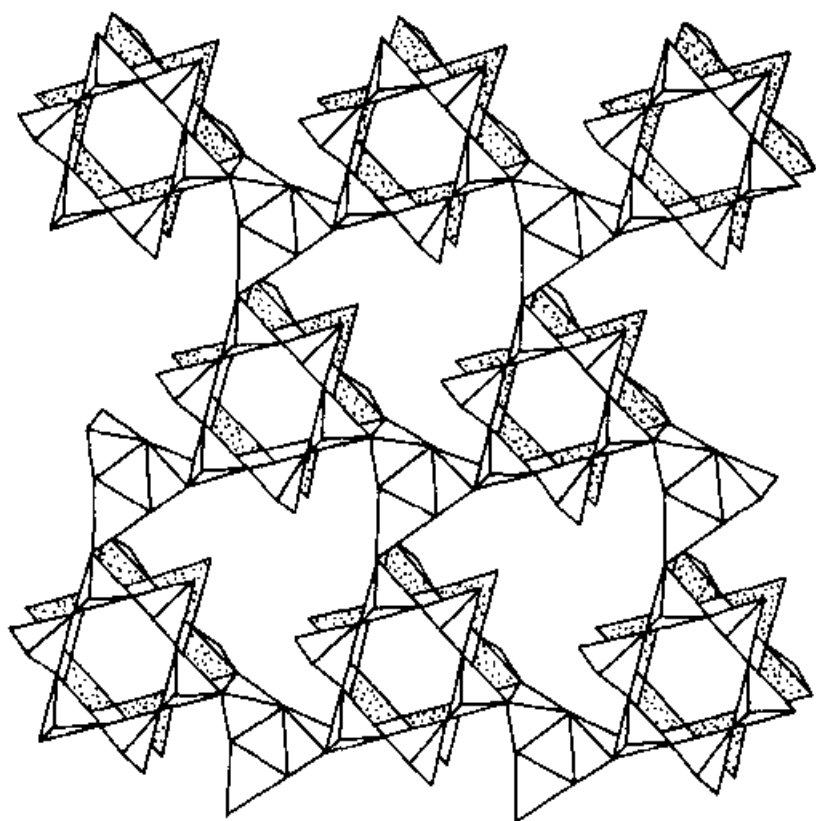


图 12.19 菱钾铁石网层

3.4.2 层状基型硅酸盐的物性

在层状基型硅酸盐中,由于硅氧骨干为两向展平的网层,同时与之结合的阳离子等的分布也具有成层分布的特点,所反映到晶体外形上一般呈二向展平的板状、片状的形态,并大都具有一组平行于网层的完全解理。在晶体光学性质上的反映,极大多数是一轴晶或二轴晶,负光性。 N_x 或 N_y 垂直于或近垂直于网层,且重折率大。当硅酸盐晶体的化学组成中具有过渡元素离子时,多色性和吸收性都十分显著。

3.5 架状基型硅酸盐

架状基型硅酸盐分为简单架状基型、复杂架状基型。架状基型的硅氧骨干是由硅(包括 B、Be 等)氧四面体彼此共 4 个角顶连接成三度空间的骨干,或是由硅氧四面体环或链同钛(或锆等)氧配位多面体(主要是八面体)共角顶连接而成。架状基型硅氧骨干与环状、链状和层状基型的骨干比较起来要复杂得多,主要原因是架状骨干呈三维空间发育,所以深入地认识它,就必须根据构成骨干的次一级单元(如环、链、网层)来剖析。

3.5.1 架状基型硅酸盐晶体结构

(1) 硅氧四面体四环(或六环)连接而成的等轴状骨干

以硅氧四面体四环(或六环)连接而成的等轴状骨干,以方钠石结构和方沸石结构为代表。前者结构中存在四环和六环,而后者除了四环和六环以外,还存在十二环。属于方钠石型结构的有方钠石族、日光榴石族和铍方钠石族,属于方沸石型结构的有方沸石族、白榴石族和香花石。

(2) 硅氧四面体六环或双层六环为结构单元形成的骨干

以硅氧四面体六环或双层六环为结构单元,彼此连成骨干的矿物种由于六环或双层六环的环面在晶体结构中皆呈水平分布,致使它们往往具有六方或三方对称的特点。属于此种类型的矿物族种有霞石族、钙霞石族、菱沸石族及毛沸石和菱钾沸石。

(3) 四环链彼此相连成架状的结构

具有四环链彼此连成架状的结构类型最多,约占架状基型硅酸盐矿物总数的四分之一。四环链可分为长石四环链、方柱石四环链、钠沸石四环链和硅锆钠石四环链。

(a) 长石四环链是由环面近于平行 $\{010\}$ 的硅(和铝)氧四面体四环,彼此共 2 个相对的角顶构成沿 c 轴伸长的链(图 12.20),这种链再在 a 轴和 b 轴方向通过链内四面体共角顶连接而成长石骨架,它为长石族所具有。

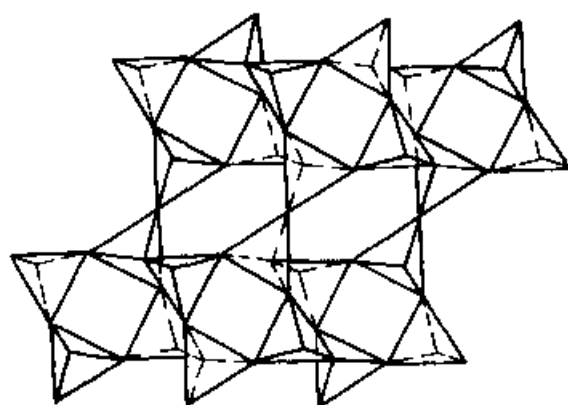


图 12.20 以硅氧四面体形式表示的透长石晶体结构
(在 c 轴方向呈四环链)

(b) 方柱石四环链矿物有方柱石、短柱石、赛黄晶、副钡长石和锆长石等,其中以方柱石为代表。方柱石链是由硅(铝)氧四面体四环(环面水平,2个相对四面体的角顶指向上方,两个指向下方)与硅氧四面体四环沿 c 轴方向共角顶连接而成的。方柱石族的骨架为平行于 c 轴分布的方柱石四环链以硅氧四面体四环共角顶连接而成(图 12.21)。短柱石骨架与方柱石骨架稍有不同,连接方柱石四环链的不是硅氧四面体四环而是 $[\text{TiO}_6]$ 八面体。赛黄晶、副钡长石和锆长石有所不同,前者组成四环的硅氧四面体有 2 个为硼氧四面体,而后两种矿物的四环全部为硅氧四面体。

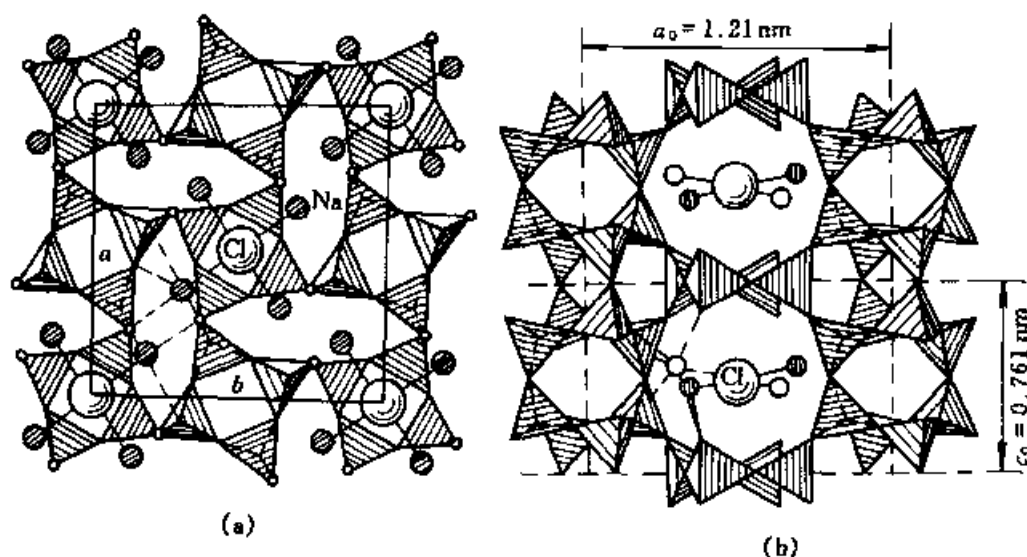


图 12.21 方柱石晶体结构

(a) 在 (001) 面上的投影; (b) 在 (010) 面上的投影

(c) 钠沸石四环链与方柱石四环链有些类似,不同之处在于四环与四环之间不是直接共角顶,而是通过另一硅氧四面体共角顶连接而成(图 12.22),此种钠沸石内环链彼此通过环中四面体共角顶连接成骨架,为钠沸石族所具有。

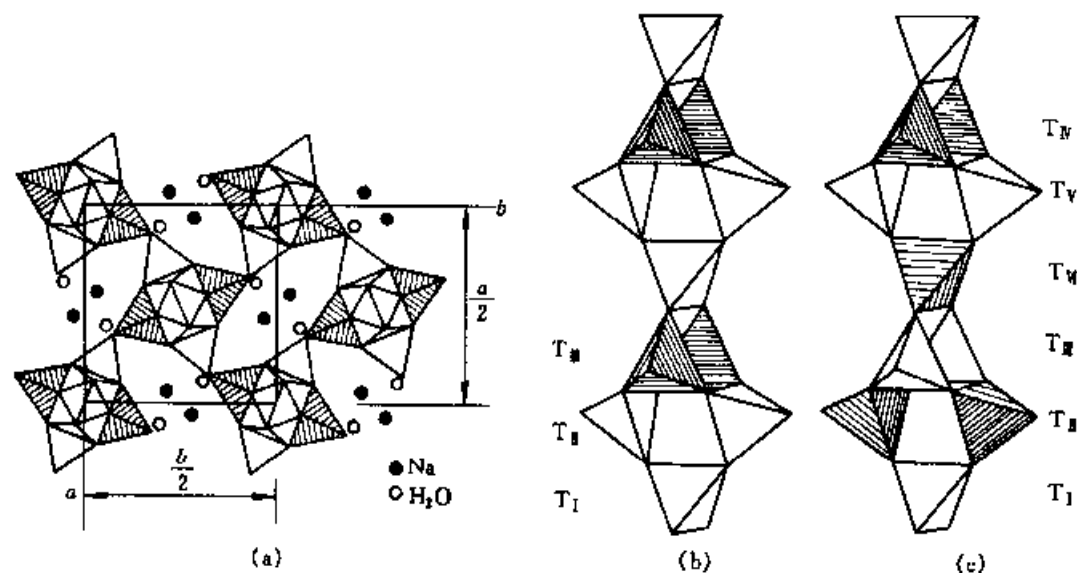


图 12.22 钠沸石晶体结构

(a) 钠沸石晶体结构的一部分在(001)面上的投影;(b)、(c)分别为钠沸石和杆沸石的晶体结构中 $[\text{SiO}_4]$ 和 $[\text{AlO}_4]$ (阴影部分)所占据的位置

(d) 硅锆钠石四环链与长石四环链基本相似,但在链的延长方向略有压缩,使四环与四环之间共角顶连接的四面体呈超覆状,同时四环链与四环链之间是由 $[\text{ZrO}_6]$ 八面体共角顶连接成架的,此种骨架为硅锆钠石所特有。

(4) 硅氧四面体三环和 $[\text{TiO}_6]$ 八面体或 $[\text{ZrO}_6]$ 八面体连成架状的结构

如蓝锥矿族和钠锆石族的矿物。

3.5.2 架状基型硅酸盐的物性

架状基型硅酸盐与其他结构基型相比较,由于硅氧骨干呈三维空间发育的骨架,晶体结构疏旷、异向性小,致使架状基型硅酸盐晶体一般具有密度小、折射率低、重折率小及具有多方向解理等特点,但是在架状基型中又因“结构单元”的不同,从而使晶体在形态上和某些物理性质上表现出一定的差异。对于四环(或六环)组成的等轴状架状基型的硅酸盐来

说,主要呈等轴状的外形,并具有等轴对称。而四环链组成的架状基型硅酸盐晶体一般呈板柱状,除个别为四方对称以外,多数呈现低级对称:斜方、单斜或三斜,但时常反映出假四方的对称特征。对于六环或三环组成的架状基型晶体主要呈六方或三方板状、柱状或锥状的外形,并具有六方对称或三方对称。在架状基型硅酸盐中,由于与骨架结合的阳离子主要是碱金属或碱土金属元素之惰性气体型离子,故多数矿物呈现无色或浅色,多色性、吸收性都不明显。只有少数具有过渡元素离子的架状矿物特别是架状的钛锆硅酸盐矿物,往往具有特殊的颜色和稍明显的多色性和吸收性,其折射率和重折率、密度都稍有增高和增大。

第十三章 硅氧骨干新的定量分类

1. 硅酸盐晶体结构研究的阶段

1.1 硅酸盐基本结构类型及硅酸盐体系形成

第一阶段是对硅酸盐矿物研究的奠基阶段。在 20 世纪 30 年代, Bragg W L 等研究了一些最重要的硅酸盐矿物, 形成了硅酸盐体系:

岛状	单硅氧四面体	$[\text{SiO}_4]$
	双硅氧四面体	$[\text{Si}_2\text{O}_7]$
	三重四面体	$[\text{Si}_3\text{O}_{10}]$
	环状	$[\text{Si}_6\text{O}_{18}]$
链状	单链	$[\text{Si}_2\text{O}_6]_n$
	双链	$[\text{Si}_4\text{O}_{11}]_n$
层状		$[\text{Si}_4\text{O}_{10}]_n$
架状		$[\text{Si}_2\text{O}_4]_n$

Bragg W L 认为, 硅酸盐的晶体结构是以硅氧骨干为主体, 并与矿物的性质, 如解理、形态、光性、阳离子种类密切相关。

1.2 大、小阳离子对硅氧骨干及折曲程度控制作用

在第二阶段, 以 Белов Н В 为代表, 其理论形成于 20 世纪 50—60 年代。他测量了很多硅酸盐矿物晶体结构, 发现硅酸盐矿物的结构与以往 Bragg W L 所研究的硅酸盐体系有很大差别。在 Fe^{3+} 、 Mg^{2+} 、 Al^{3+} 、 Li^+ 等硅酸盐中, 孤立的硅氧四面体与这类小阳离子八面体相配合; 相反, 与 Ca^{2+} 等大阳离子相匹配的硅氧骨干为双四面体。在小阳离子硅酸盐中, 硅氧骨干为一个单位, 是孤立四面体; 较大阳离子硅酸盐中, 硅氧骨干为双四面体。Белов Н В 等提出了小阳离子硅酸盐、大阳离子硅酸盐晶体

化学的概念。该阶段的后期,彭志忠等研究完成了一批硅酸盐矿物晶体结构,总结了硅酸盐矿物晶体化学规律。这些成果较 Белов Н В 的研究又有新的进展。

硅氧骨干中 Si—O—Si 的键角可以在 $180^\circ \sim 109^\circ$ 之间变动,硅氧骨干有可变形性质。硅氧骨干可以有多种形式,硅氧骨干为 Si:O=1:3 时,可以形成辉石单链[图 13.1(a)],也可以形成三斜闪石的枝链[见图 13.1(b)],星叶石型的带状硅氧骨干[见图 13.1(c)]及环状硅酸盐。所以,硅氧骨干的形式变化多端,即使是同一 Si:O 比值,也具有不同形式。

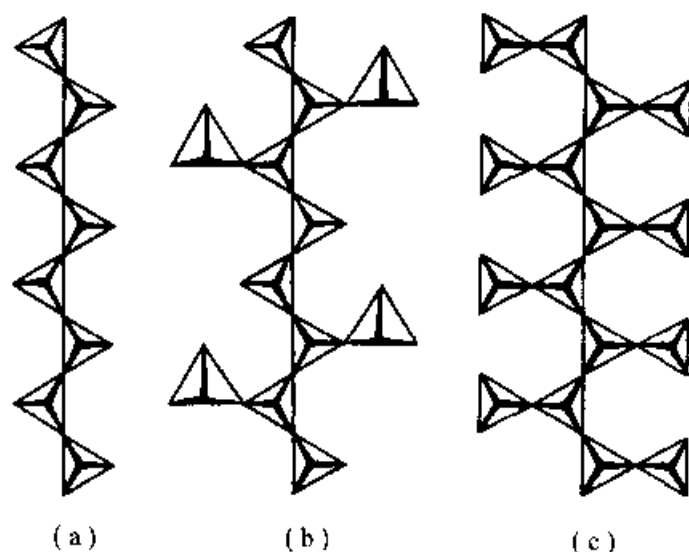


图 13.1 硅酸盐矿物中 Si:O=1:3 时硅氧骨干变化
(a) 辉石单链;(b) 三斜闪石枝链;(c) 星叶石带状硅氧骨干

玻璃质理论认为,形成玻璃质的条件是:① 配位多面体中心离子的配位数不大于 4;② 配位多面体相连时,为共角顶连接;③ 每个四面体共用的角顶数不多于 2;④ 配位多面体的中心离子与桥氧离子的键角是可变的。

硅氧骨干连接方式具有晶体化学自由性,与上述条件相符,容易形成玻璃质。硅氧骨干没有形成远程有序的内在要求,只是要求形成近程规律。相反地,配位多面体配位数较大,既有形成近程规律,又有形成远程规律倾向,所以不会形成玻璃质。大多数硅酸盐之所以不成为玻璃质,是因为阳离子配位多面体具有远程规律,而硅氧骨干只是与阳离子配位多面体相配合。在硅酸盐中,起主导作用的是阳离子配位多面体,硅氧骨干

具有韧性,很少具刚性。硅酸盐晶体的形态、物性等主要取决于阳离子配位多面体的连接方式,硅氧骨干是配合阳离子配位多面体。图 13.2 中辉石、硅灰石中硅氧骨干是配合阳离子八面体,八面体共棱连接倾向呈直线链。

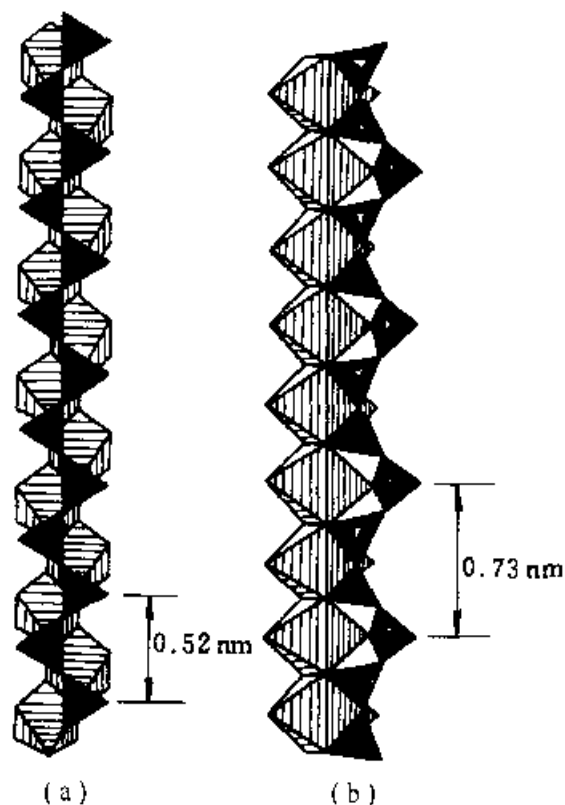


图 13.2 硅氧骨干配合阳离子配位多面体
(a) 辉石单链;(b) 硅灰石单链配合阳离子八面体

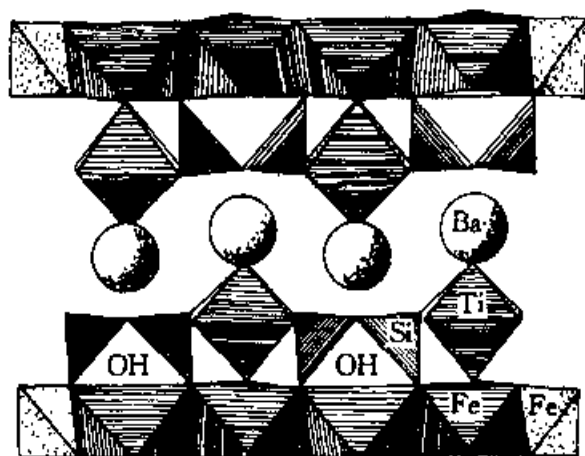


图 13.3 钡铁钛石结构沿 c 轴的投影

彭志忠等对硅氧骨干的认识较前人不仅深入了一步,而且更加丰富,认识到阳离子在硅酸盐中的重要性,并且区分了大、小阳离子对硅氧骨干形成的影响和起的作用是有所不同的;又认识到大、小阳离子晶体化学性质的差别,还认识到有些离子具有双重作用,如 Fe^{2+} 、 Mn^{2+} 等既起小阳离子的作用,也起大阳离子的作用。在分析钡铁钛石晶体结构(图 13.3)时,发现与 Fe^{2+} 的八面体配合的是双四面体,其双四面体的 $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ 角度很小, Fe^{2+} 在其中起大阳离子作用。 Fe^{2+} 一般起小阳离子的作用,也可代替 Ca^{2+} 起大阳离子的作用。

在大阳离子硅酸盐中,常将 Ti 加入硅氧骨干形成钛硅酸盐。例如,在星叶石、钡铁钛石、钡闪叶石中,阳离子层中阳离子(Na、Mn 等)较大,与之相配合的硅氧骨干是双四面体,双四面体很容易与 5 次配位的钛多面体相连接。

1.3 定量研究硅酸盐晶体结构规律

在第三阶段,以 Lieban F 为代表,其思想于 20 世纪 70 年代逐渐形成,最近几年更加完善,特点是有定量的因素,运用了较多的数学概念,特别是数理统计、相关关系、回归分析等;在前人众多的材料基础上总结了许多新的规律,这些规律继承了前人的思想并作了相应的修正,包括对大阳离子、小阳离子问题的修正。

2. 硅氧骨干的新分类

2.1 硅氧骨干的定量依据

Lieban F 的硅酸盐分类体系的依据是硅的配位数、硅氧四面体的连接方式、硅氧骨干的分枝、硅氧骨干的维数、多重数、周节及不同硅氧骨干的数目。在 Lieban F 的《硅酸盐的物理化学》(1986)中,是从以下七个方面对硅氧骨干进行分类的。

(1) 硅的配位数

硅的配位数多数为 4,呈四面体配位,后来发现也有配位数是 6 的八面体配位。

(2) 硅酸根 $[\text{SiO}_4]$ 的连接方式

四面体配位中,硅酸根的连接方式有孤立的、共角顶的及共棱的方式,但以前两者为主。在八面体配位者中,硅酸根的连接方式也有孤立的、共角顶的及共棱的方式。

(3) 硅氧骨干的分枝性(branching, 简写为 B)

Lieban F 认为,硅氧骨干有几种基本类型,如图 13.4 所示,它们是双四面体 $[\text{Si}_2\text{O}_7]$ 、三重四面体 $[\text{Si}_3\text{O}_{10}]$ 、单链 $\left\{ \begin{smallmatrix} 1 \\ \infty \end{smallmatrix} \right\} [\text{Si}_2\text{O}_6]$ 及环状硅氧骨干,如四方单环 $\{0\} [\text{Si}_4\text{O}_{12}]$ 。

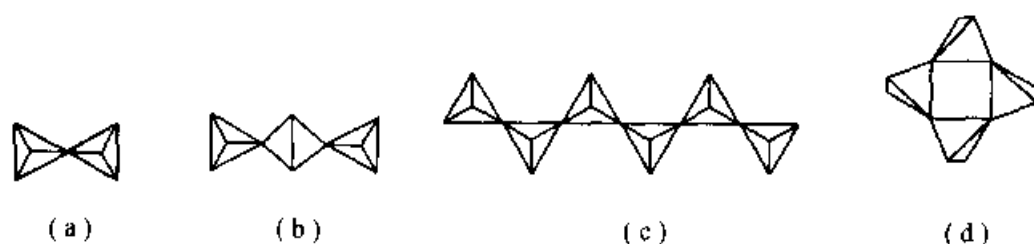


图 13.4 几种基本线形硅氧骨干

(a) 双四面体 $[\text{Si}_2\text{O}_7]$; (b) 三重四面体 $[\text{Si}_3\text{O}_{10}]$;
(c) 线形单链 $[\text{Si}_2\text{O}_6]$; (d) 单环 $[\text{Si}_4\text{O}_{12}]$ (四方环)

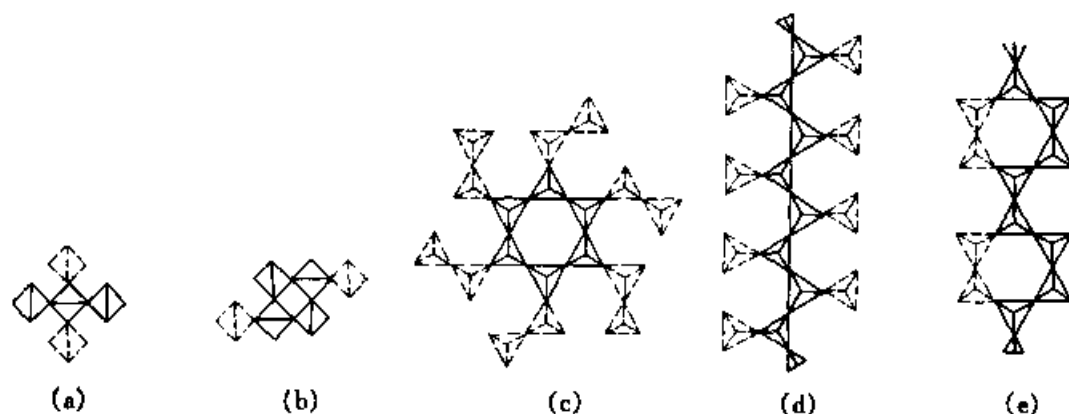


图 13.5 几种基本的分枝硅氧骨干

(a) 氯黄晶开枝三重四面体 $\{OB\} [\text{Si}_3\text{O}_{16}]$; (b) 锡铅硅钙石开枝 Vierer 环 $\{OB, O\} [^4\text{Si}_6\text{O}_{18}]$; (c) 天山石开枝 Sechsr 环 $\{OB, C\} [^6\text{Si}_{18}\text{O}_{51}]$; (d) 星叶石开枝 Zweier 单链 $\{OB\} [^2\text{Si}_4\text{O}_{12}]$; (e) 迪尔石开枝 Vierer 单链 $\{OB\} [^4\text{Si}_6\text{O}_{17}]$

在以上几种基本硅氧骨干的基础上可以有分枝,如图 13.5 所示。硅氧骨干可以分成未分枝的(unbranched, UB)和分枝的(branched, B)两类。

分枝的硅氧骨干又有以下三种情况:① 枝与基本的硅氧骨干共一个角顶,称为开枝(open branched,OB);② 枝与基本的硅氧骨干共角顶多于一个,叫做环枝(loop branched, LB);③ 在一种硅氧骨干中既有开枝又有环枝时,称为杂化(hybrid,简写为 H),如图 13.6 所示。

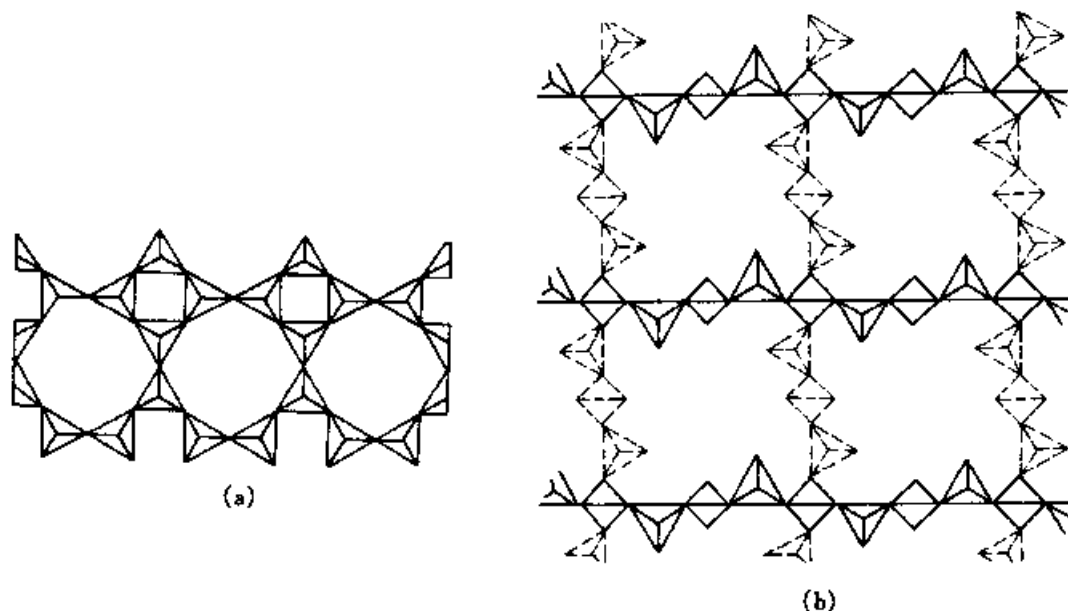


图 13.6 杂化硅氧骨干

(a) 链状;(b) 层状

(4) 硅氧骨干的维数(dimensionality,简称 d)

硅氧骨干的维数分四类:维数 $d = 0$,为孤立岛状;维数 $d = 1$,为链状;维数 $d = 2$,为层状;维数 $d = 3$,为架状。

(5) 硅氧骨干的多重数(multiplicity,简写成 m)

$[\text{SiO}_4]$ 四面体相连接会形成几条或几层的多重四面体连接方式。如无限多的四面体在一维方向延伸形成单链。单链与单链并行连接,可形成 $m = 2, 3, 4, 5 \cdots$ 双链、三链、四链、五链等多重链,环状硅氧骨干也可以是双层的,此时多重数因子 $m = 2$ 。

(6) 硅氧骨干的周节数(periodicity,简记为 p)

周节数指一个周期内 $[\text{SiO}_4]$ 四面体的数目,其周期是重复单位的长度(nm),而周节数是 $p = 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11$ 等整数。

(7) 不同硅氧骨干的数目

目前发现具有混合骨干的硅酸盐越来越多,尤其是两种形式的混合。

硅氧骨干一般符号为： $\{B, m, d\} [{}^p\text{Si}_x\text{O}_y]^\text{①}$ 。硅氧四面体连接方式种类繁多，组成各种基本的硅氧骨干，而各种基本硅氧骨干互相连接的方式也是很多的(图 13.7)。

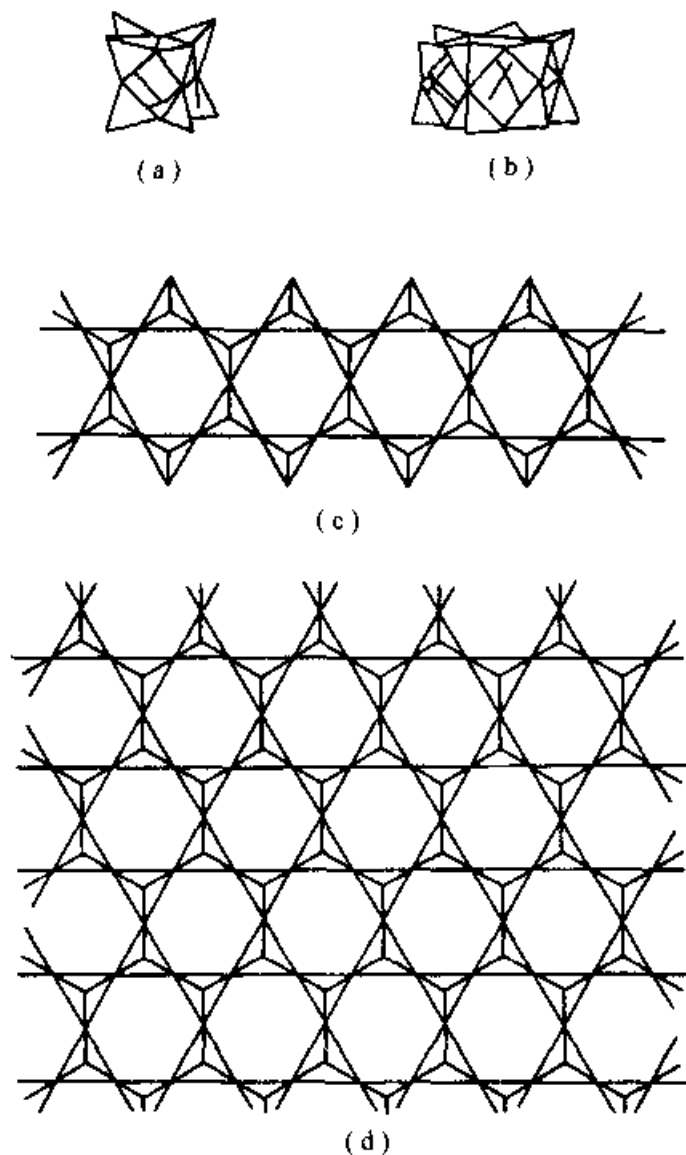


图 13.7 几种基本骨干组合成的硅氧骨干

(a) 四方双环；(b) 六方双环；(c) 双链；(d) 无限多单链组成的层

2.2 岛状的硅氧骨干

有关岛状的硅氧骨干见图 13.8。

① B 为分支性； m 为多重性； d 为维数； p 为周节数。

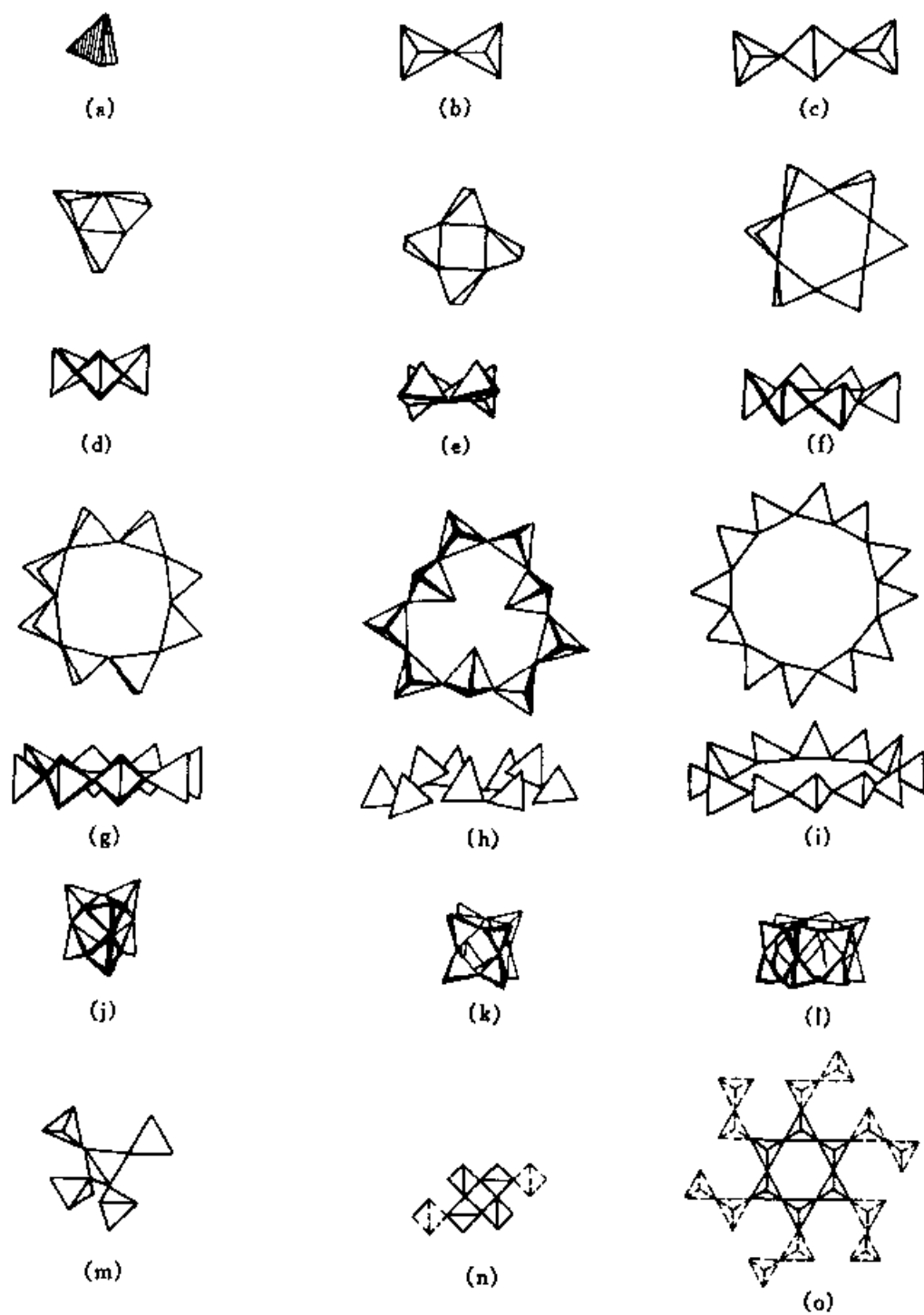


图 13.8 岛状的硅氧骨干

(a) 孤立四面体; (b) 双四面体; (c) 三四四面体; (d) 三方单环; (e) 四方单环; (f) 六方单环; (g) 八方单环; (h) 九方单环; (i) 十二方双环; (j) 三方双环; (k) 四方双环; (l) 六方双环; (m) 开枝四面体; (n) 开枝四方环; (o) 开枝六方环

- (a) 孤立四面体 $[\text{SiO}_4]$ (b) 双四面体 $[\text{Si}_2\text{O}_7]$
 (c) 三四面体 $[\text{Si}_3\text{O}_{10}]$ (d) 三方单环 $\{ \text{U}, 0 \} [\text{Si}_3\text{O}_9]$
 (e) 四方单环 $\{ \text{U}, 0 \} [\text{Si}_4\text{O}_{12}]$ (f) 六方单环 $\{ \text{U}, 0 \} [\text{Si}_6\text{O}_{18}]$
 (g) 八方单环 $\{ \text{U}, 0 \} [\text{Si}_8\text{O}_{24}]$ (h) 九方单环 $\{ \text{U}, 0 \} [\text{Si}_9\text{O}_{27}]$
 (i) 十二方双重环 $\{ \text{U}, 0 \} [\text{Si}_{12}\text{O}_{36}]$ (j) 三方双环 $\{ \text{U}, 2, 0 \} [\text{Si}_6\text{O}_{15}]$
 (k) 四方双环 $\{ \text{U}, 2, 0 \} [\text{Si}_8\text{O}_{20}]$ (l) 六方双环 $\{ \text{U}, 2, 0 \} [\text{Si}_{12}\text{O}_{30}]$
 (m) 开枝四面体 $\{ \text{OB} \} [\text{Si}_5\text{O}_{16}]$ (n) 开枝四方环 $\{ \text{OB}, 0 \} [\text{Si}_6\text{O}_{18}]$
 (o) 开枝六方环 $\{ \text{OB}, 0 \} [\text{Si}_{18}\text{O}_{54}]$

2.3 链状的硅氧骨干

(1) 未分枝单链(图 13.9)

- (a) 二节单链 $\left\{ \text{U}, \frac{1}{\infty} \right\} [\text{Si}_2\text{O}_6]$
 (b) 三节单链 $\left\{ \text{U}, \frac{1}{\infty} \right\} [\text{Si}_3\text{O}_9]$
 (c) 四节单链 $\left\{ \text{U}, \frac{1}{\infty} \right\} [\text{Si}_4\text{O}_{12}]$
 (d) 五节单链 $\left\{ \text{U}, \frac{1}{\infty} \right\} [\text{Si}_5\text{O}_{15}]$
 (e) 六节单链 $\left\{ \text{U}, \frac{1}{\infty} \right\} [\text{Si}_6\text{O}_{18}]$
 (f) 七节单链 $\left\{ \text{U}, \frac{1}{\infty} \right\} [\text{Si}_7\text{O}_{21}]$
 (g) 九节单链 $\left\{ \text{U}, \frac{1}{\infty} \right\} [\text{Si}_9\text{O}_{27}]$
 (h) 十二节单链 $\left\{ \text{U}, \frac{1}{\infty} \right\} [\text{Si}_{12}\text{O}_{36}]$

(2) 分枝单链(图 13.10)

- (a) 开枝四节单链 $\left\{ \text{OB}, \frac{1}{\infty} \right\} [\text{Si}_6\text{O}_{18}]$
 (b) 开枝二节单链 $\left\{ \text{OB}, \frac{1}{\infty} \right\} [\text{Si}_4\text{O}_{12}]$
 (c) 环枝四节单链 $\left\{ \text{LB}, \frac{1}{\infty} \right\} [\text{Si}_6\text{O}_{17}]$

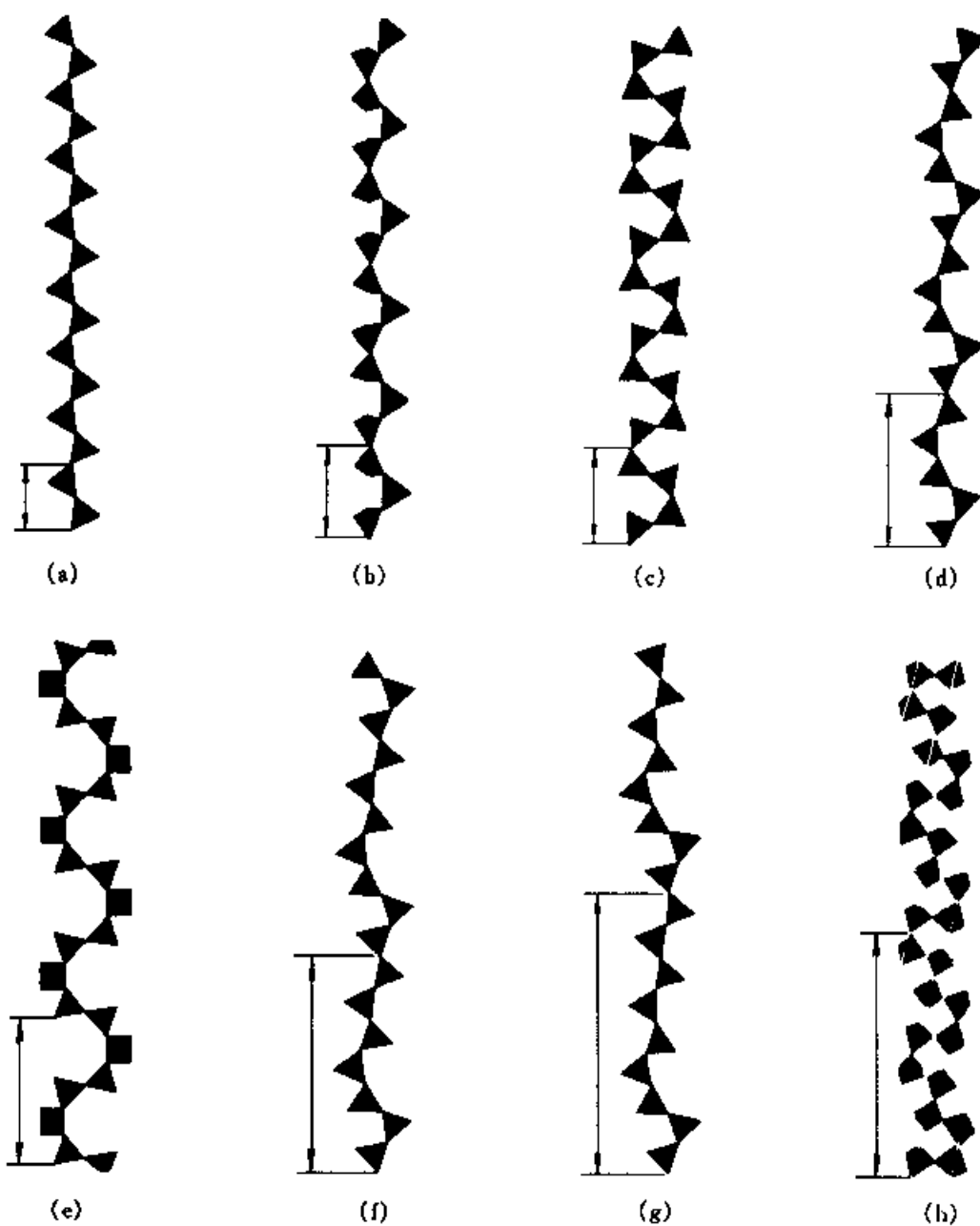
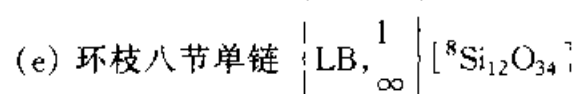
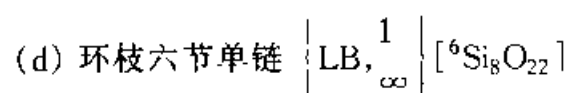


图 13.9 链状的硅氧骨干中末分枝单链

(a) 二节单链; (b) 三节单链; (c) 四节单链; (d) 五节单链; (e) 六节单链;

(f) 七节单链; (g) 九节单链; (h) 十二节单链

(f) 环枝十节单链 $\left\{ \text{LB}, \frac{1}{\infty} \right\} [\text{}^{10}\text{Si}_{12}\text{O}_{34}]$

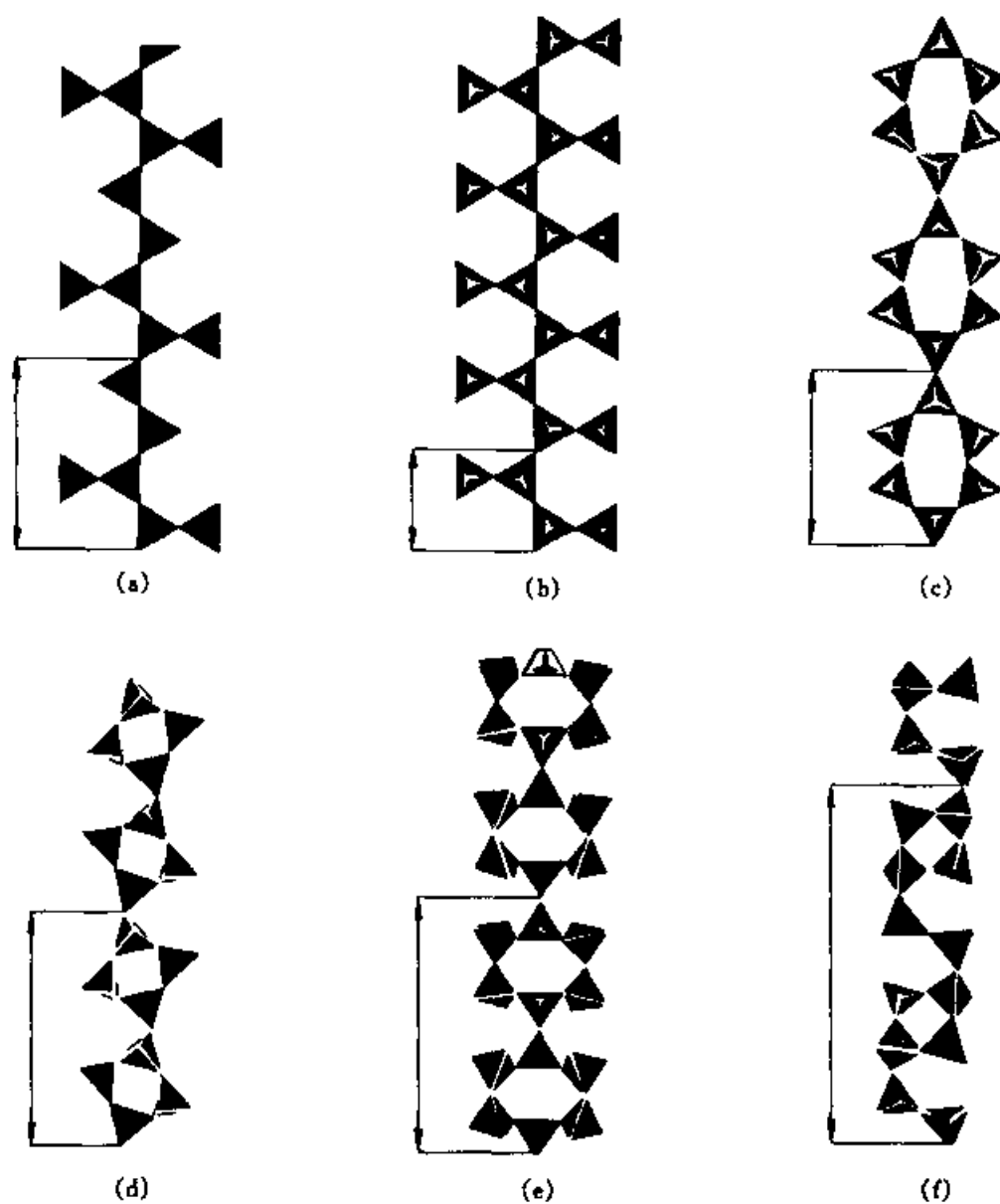


图 13.10 链状的硅氧骨干中分枝单链

(a) 开枝四节单链; (b) 开枝二节单链; (c) 环枝四节单链; (d) 环枝六节单链;
(e) 环枝八节单链; (f) 环枝十节单链

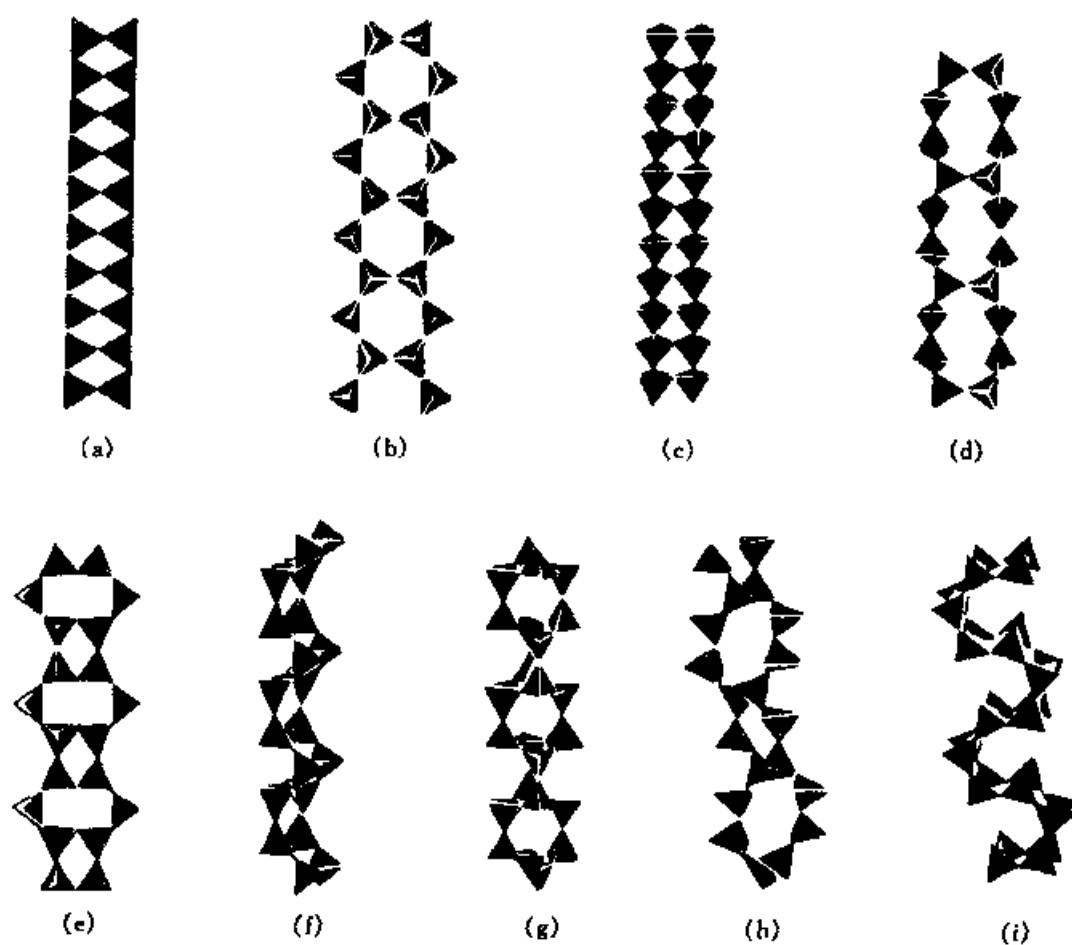
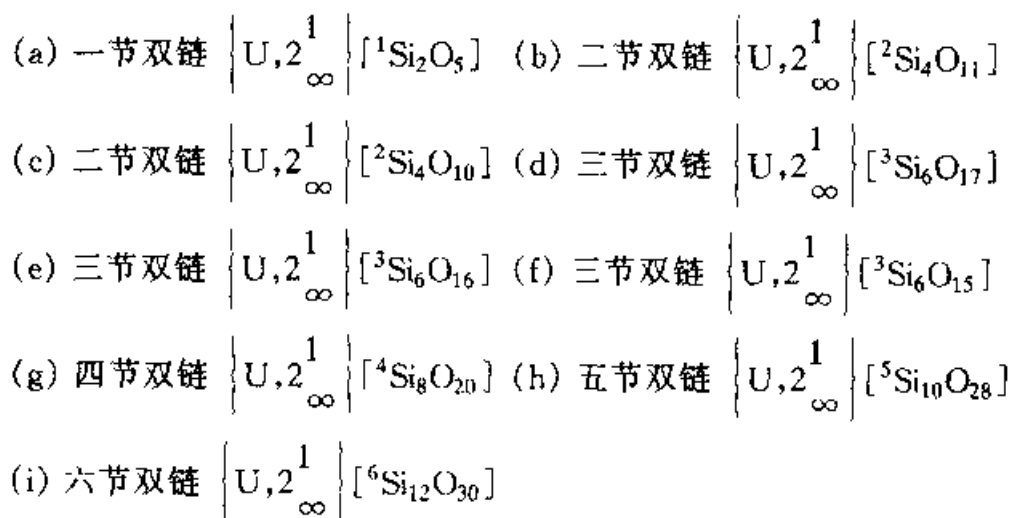


图 13.11 链状的硅氧骨干中未分枝双链

(a) 一节双链; (b) 二节双链; (c) 二节双链; (d) 三节双链; (e) 三节双链;
 (f) 三节双链; (g) 四节双链; (h) 五节双链; (i) 六节双链

(3) 未分枝双链(图 13.11)



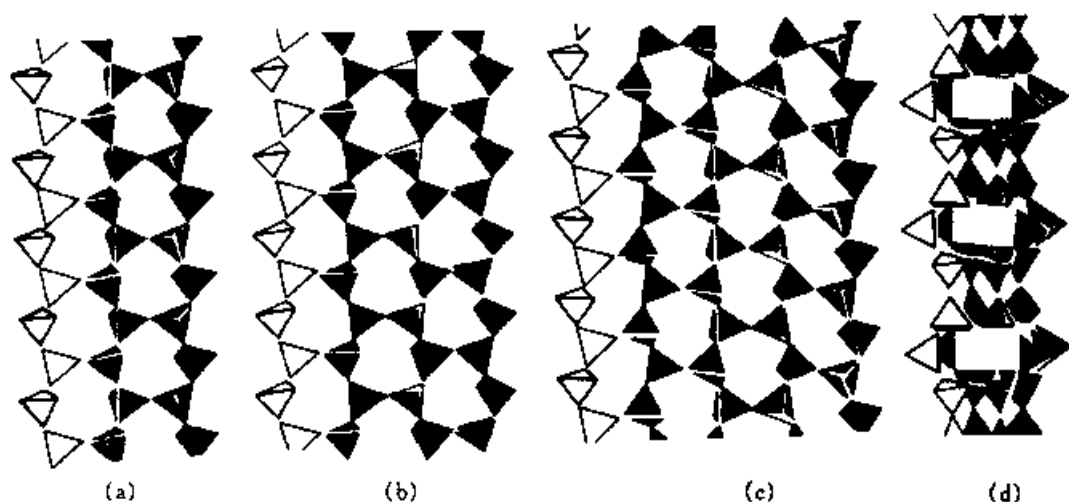
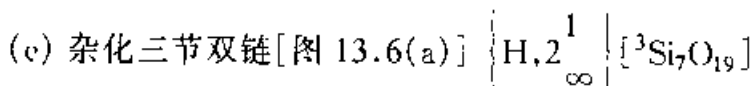
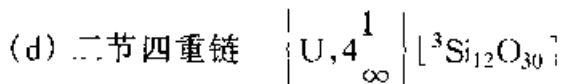
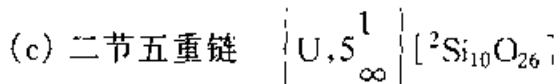
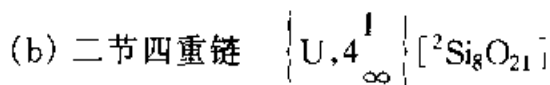
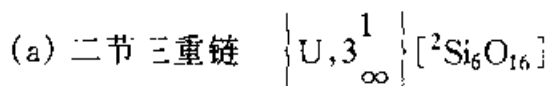


图 13.12 链状的硅氧骨干中未分枝多重链

(a) 二节三重链; (b) 二节四重链; (c) 二节五重链; (d) 三节四重链

(4) 未分枝多重链(图 13.12)



从 20 世纪 60 年代末期到 70 年代发现辉石—角闪石—云母之间有许多过渡硅酸盐,这一系列矿物称为 bipyribole(bi 表示黑云母,pyr 表示辉石,ibole 表示角闪石)。这一系列的硅酸盐链的宽度有 2、3、4、5 条链,并且有独立矿物。而 2 链与 3 链相间重复也可形成独立矿物。

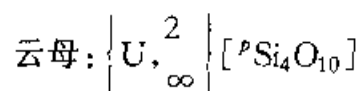
Bipyribole 可以看成是 2:1 层状硅酸盐沿二节链的方向进行晶体化学剪裁的产物。剪裁的宽度可以是 1、2、3、4 或 5 条链。

近年来又发现 1:1 层状硅酸盐也有类似的情况,出现了一套链—层状过渡硅酸盐。

2.4 层状的硅氧骨干

层状硅氧骨干可看作链的无限连接,在二维方向无限延伸,周节数仍

可从链的周期中看。



层状硅氧骨干的种类近年来大为扩充, 举例如下。

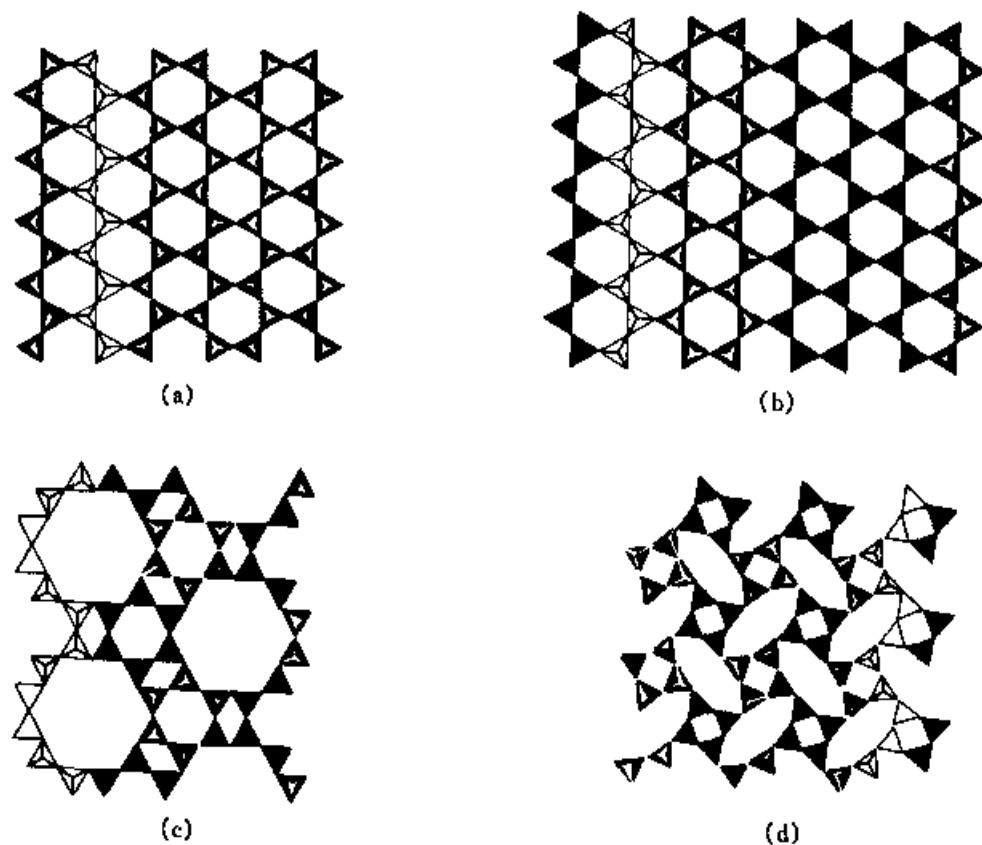
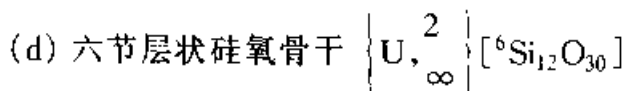
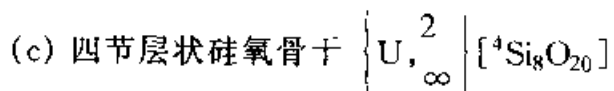
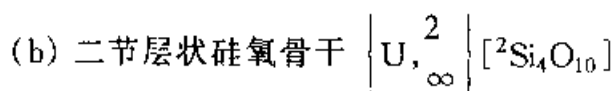
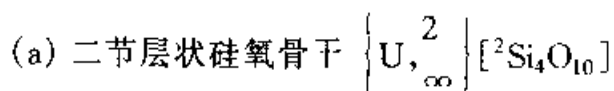


图 13.13 层状的硅氧骨干中未分枝单层

(a) 二节层状硅氧骨干(云母); (b) 二节层状硅氧骨干(海泡石);
(c) 四节层状硅氧骨干(鱼眼石); (d) 六节层状硅氧骨干

(1) 未分枝单层(图 13.13)



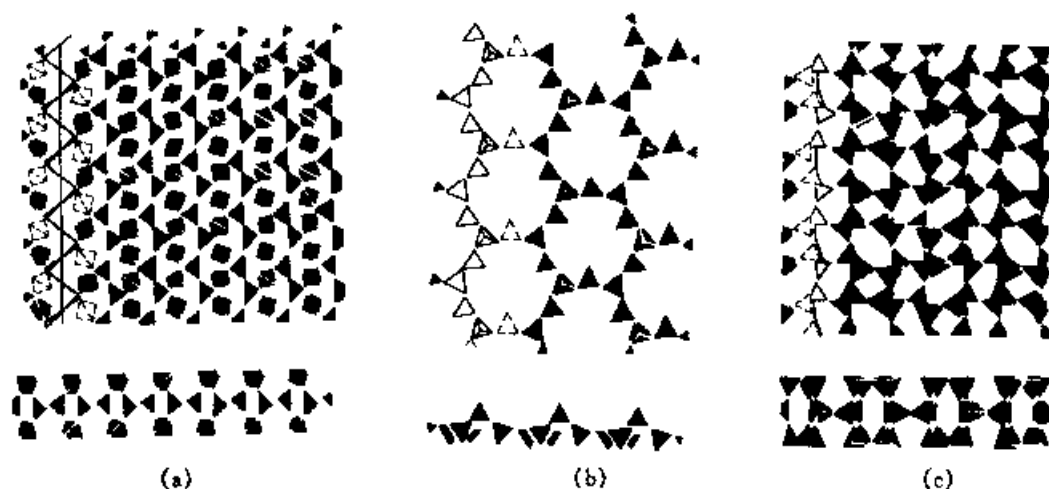
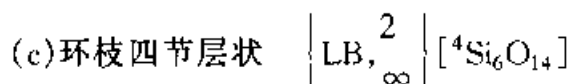
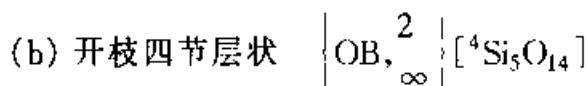
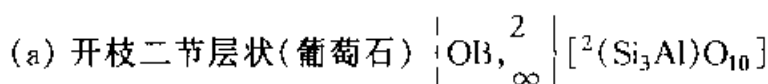


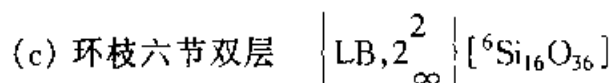
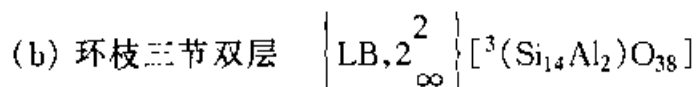
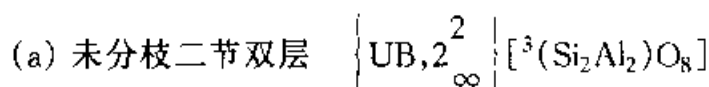
图 13.14 层状的硅氧骨干中分枝单层

(a) 开枝二节层状(葡萄石);(b) 开枝四节层状;(c) 环枝四节层状

(2) 分枝单层(图 13.14)



(3) 双层(图 13.15)



层状的硅氧骨干中未分枝二节单层的各种变态种类繁多,主要在单层中硅氧四面体的自由端可以是朝上的,也可以是朝下的,造成了多种形式,如图 13.16 所示。

层状的硅氧骨干可以有不同程度的折叠或弯曲,图 13.17 表示了不同程度折叠的二节单层硅氧骨干 $\left\{ \text{U}, 2_{\infty} \right\} [{}^2\text{Si}_4\text{O}_{10}]$ 。

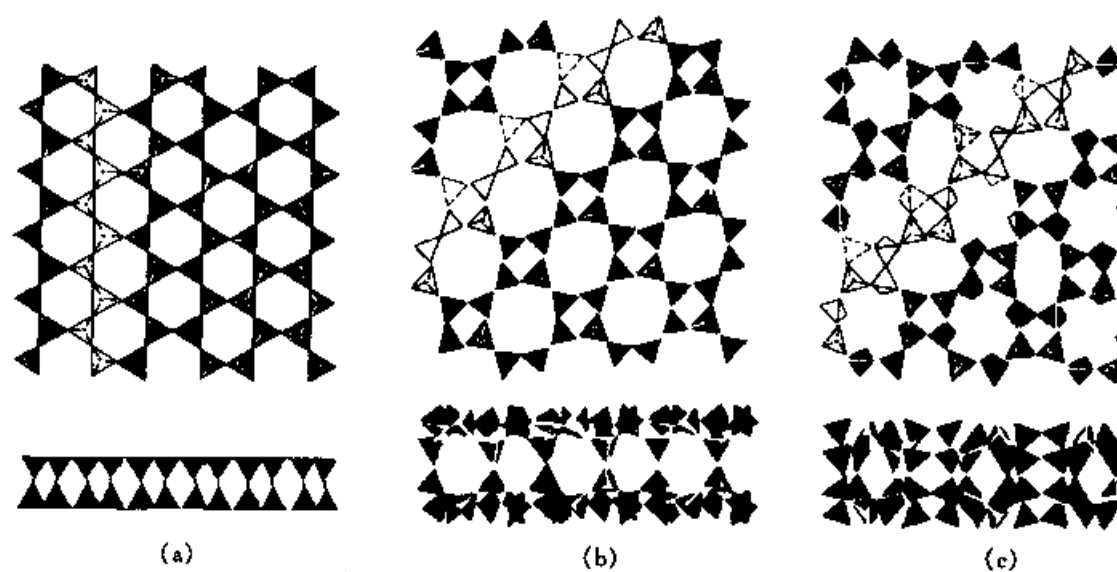


图 13.15 层状的硅氧骨干中双层

(a) 未分枝二节双层; (b) 环枝三节双层; (c) 环枝六节双层

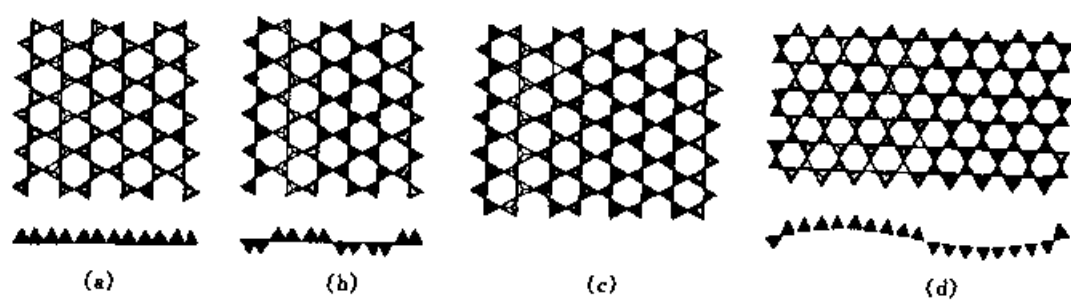


图 13.16 二节单层硅氧骨干

(a) 云母式; (b) 山软木式; (c) 海泡石式; (d) 叶绿泥石式

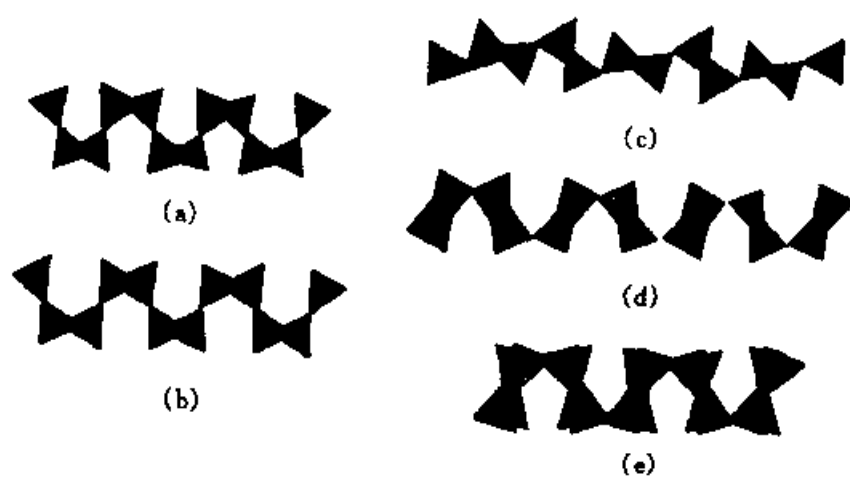


图 13.17 二节单层硅氧骨干的折叠

(a)、(b)、(c)、(d)、(e)为不同程度折叠的二节单层硅氧骨干

图 13.18(a)、(b)表示二节单层硅氧骨干卷曲后的情况,卷曲只发生在 1:1 的层状硅酸盐中,图 13.18(b)是蛇纹石中的情况,其八面体层在外圈;而多水高岭石(埃洛石)中情况则相反。

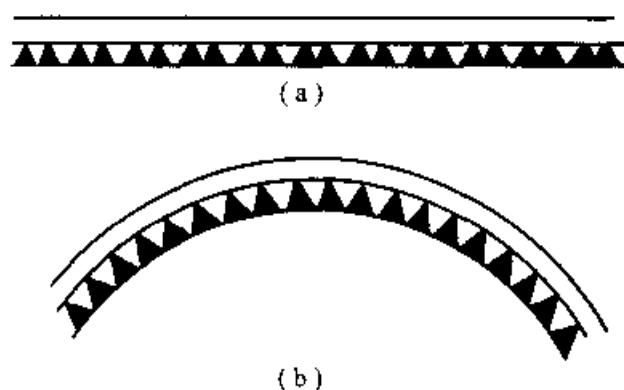


图 13.18 单层硅氧骨干的卷曲

(a) 高岭石硅氧骨干; (b) 蛇纹石硅氧骨干

对葡萄石层(图 13.19、图 13.20),彭志忠认为把它看作架状层更为合理。黑硬绿泥石中的层也有架状的特点。

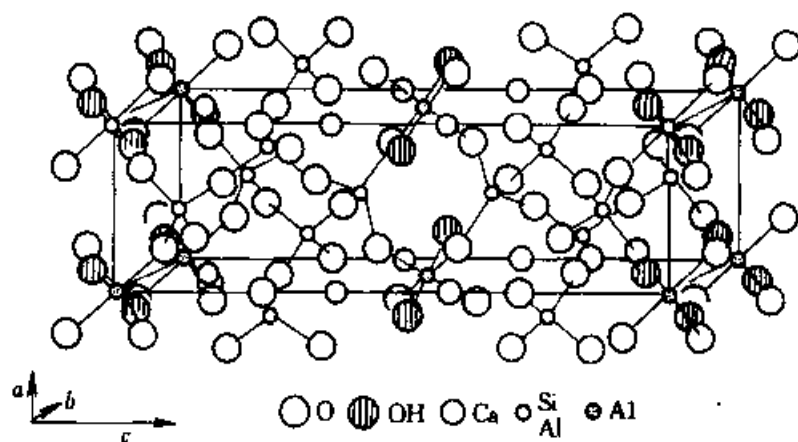


图 13.19 葡萄石的晶体结构

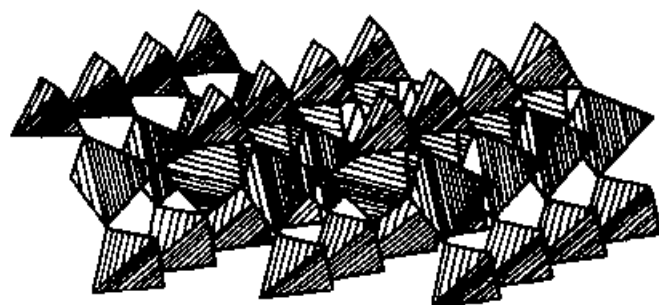


图 13.20 葡萄石架状层

对层状的硅氧骨干,因选择基本骨干不同,同一种层会有不同的符号。一般原则是,选择周节数最少的作为基本骨干。

2.5 架状的硅氧骨干

架状的硅氧骨干种类更多,可用 Lieban F 的符号表示。图 13.21 中架状硅氧骨干为:

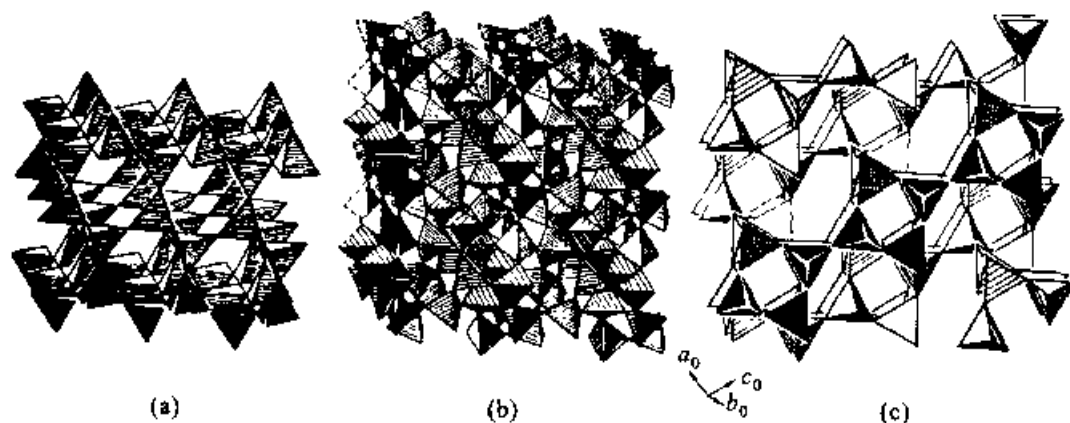


图 13.21 硅酸盐晶体结构中架状硅氧骨干

(a) 未分枝二节架状硅氧骨干; (b) 未分枝三节架状硅氧骨干;

(c) 环枝三节架状硅氧骨干

(a) 鳞石英的未分枝二节架状硅氧骨干 $\left\{ U, \infty \right\}^3 [{}^2\text{Si}_4\text{O}_8];$

(b) Kcatite 的未分枝三节架状硅氧骨干 $\left\{ U, \infty \right\}^3 [{}^3\text{Si}_6\text{O}_{12}];$

(c) 正长石的环枝三节架状硅氧骨干 $\text{K}_2 \left\{ \text{LU}, \infty \right\}^3 [(\text{Si}_6\text{Al}_2)\text{O}_{16}].$

对于架状的硅氧骨干,在选择其基本硅氧骨干时也出现了多解的情况,对一种硅氧骨干可以选择不同的基本硅氧骨干。以鳞石英为例,如选择平行于 a 轴的链为基本硅氧骨干,则其符号为上面所述;如选择平行于 c 轴的链,则为未分枝四节架状硅氧骨干: $\left\{ U, \infty \right\}^3 [{}^4\text{Si}_4\text{O}_8]$ 。对于正长石,如选择平行于 c 轴的链,则为环枝三节架状硅氧骨干;如选平行于 a 轴的链作为基本硅氧骨干,则为四节。这些选择都是可以的,要视硅氧骨干构造的基本特点而定,一般原则是选择周节最少的作为基本硅氧骨干。

3. 阳离子性质对硅氧骨干形状的影响

硅氧骨干的形式是配合着阳离子配位多面体的,但以往的研究是定性的。近几年,Leibin F 在这方面做了很多工作,他是从链状硅酸盐开始研究的。链状硅酸盐有多种,而 Leibin F 从单链出发,首先把单链硅酸盐有关资料列成表格。按其周节数分为奇数和偶数两类,辉石—似辉石类硅酸盐单链与阳离子八面体配位多面体的配合关系,如图 13.22 所示。

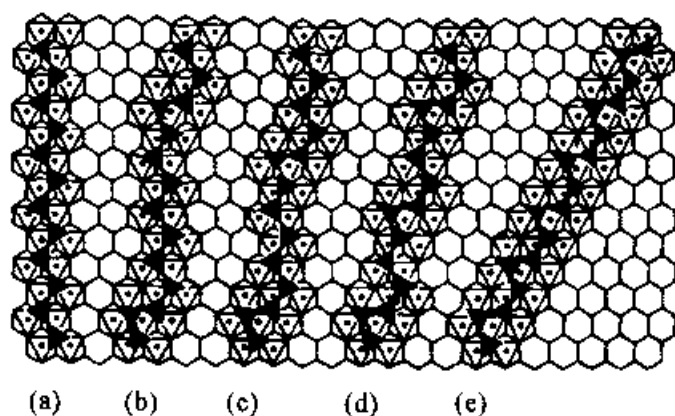


图 13.22 单链硅氧骨干与阳离子八面体配位多面体的配合

各种单链的伸张程度是不同的,Leibin F 引入了一个“伸张因子” f_s 。伸张因子定义为:

$$f_s = \frac{l_{\text{周期}}}{l_o \cdot p}$$

其中, f_s ——伸张因子; $l_{\text{周期}}$ ——链的周期长; l_o ——桥氧离子间距(在硅酸铜中最大为 0.270 nm); p ——周节数。

例如, $f_s \approx 1$,表明链伸得最长; $f_s < 1$,则表明链有折叠现象。

对周期节数 p 与 f_s 之间作相关分析时,发现 p 为偶数时无明显关系,而对周节数为奇数的链状硅酸盐,它们之间的关系十分密切,而且发现,如果把辉石单链作为 $p = 15$ 的单链来考虑,关系看得更清楚。

把辉石的周节数看作 15,对这些基本数据进行相关分析或回归分析,发现 f_s 与 p 具有很好的相关关系。当 $p = \text{奇数}$ 时, f_s 与 p 为正相关

关系。 $p = 116.9 < f_s > - 100.5$, f_s 越大, p 也越大;反之亦然。其相关因子为 0.98,因而在链状结构硅酸盐中, f_s 与 p 成较严格的正相关关系。事实上, $p = 3$ 时,是 1 个双四面体连接一个孤立四面体; $p = 5$ 时,是 2 个双四面体连接一个孤立四面体; $p = 7$ 时,是 3 个双四面体连接一个孤立四面体; $f_s = 9$ 时,是 4 个双四面体连接一个孤立四面体。在双四面体中,桥氧离子之间的距离较大,键角近于 80° ,即 l_e 较大,而在双四面体与孤立四面体连接部位,桥氧离子之间成折线, l_e 较小。从图 13.22 中可看出,硅酸根的式子可以写成: $[\text{Si}_{2n+1}\text{O}_{3(2n+1)}]$,随着 $2n$ 增大,则伸张因子 f_s 也增大。伸张因子最小的是 $n = 1$,因为孤立四面体在链中所占的比例大。用这个观点看辉石链,其 $n = \infty$,因而 f_s 最大,换句话说,是 n 相当大的一种情况。这一观点与别洛夫的观点完全相反, Lieban F 的观点比较正确。从阳离子的半径比的关系看更清楚。这一数量的渐变规律是把辉石看成 p 为奇数的单链,单链中 n 接近于无穷大。辉石也的确如此,在辉石中存在有 p 等于十几、二十几的链,但按辉石的 f_s 来推测,其链应为 13、14、15 等。从一些辉石(EnIV)的结构(图 13.23)中可看出,其一维无限延伸的链,每隔一个长的周期折叠一次,这些现象的发现说明 Lieban F 的看法是有道理的。可以把辉石看成与硅灰石-蔷薇辉石形成的一个系列,其 n 数值较大,为 15 或更大些,但不一定是奇数。Lieban F 也曾对 $p = 2n$ (偶数)的硅酸盐作类似的回归分析,相关性不太好。另外,对原子半径、电负性、电价作相关分析,总结了一些规律:

(1) 奇数周期的单链硅酸盐(包括辉石、类辉石)与偶数周期的单链硅酸盐是在晶体化学方面不同的两类矿物,面辉石是属奇数周期的硅酸盐矿物。

(2) 在这两类硅酸盐中,伸张因子 f_s 与阳离子的平均电负性是反相关关系。

(3) 在偶数周期链状硅酸盐中,伸张因子 f_s 与平均电价为反相关关系。

(4) 在奇数周期链状硅酸盐中,伸张因子 f_s 与阳离子平均半径为正相关关系。

(5) 在奇数周期链状硅酸盐中,伸张因子 f_s 与周节数为很好的正相关关系。

以上以单链为例,说明硅氧骨干的形式与阳离子的关系。可以认为,硅氧骨干的形式在岛状、链状、层状、架状硅酸盐中都与阳离子的种类、大

小、连接方式有关。

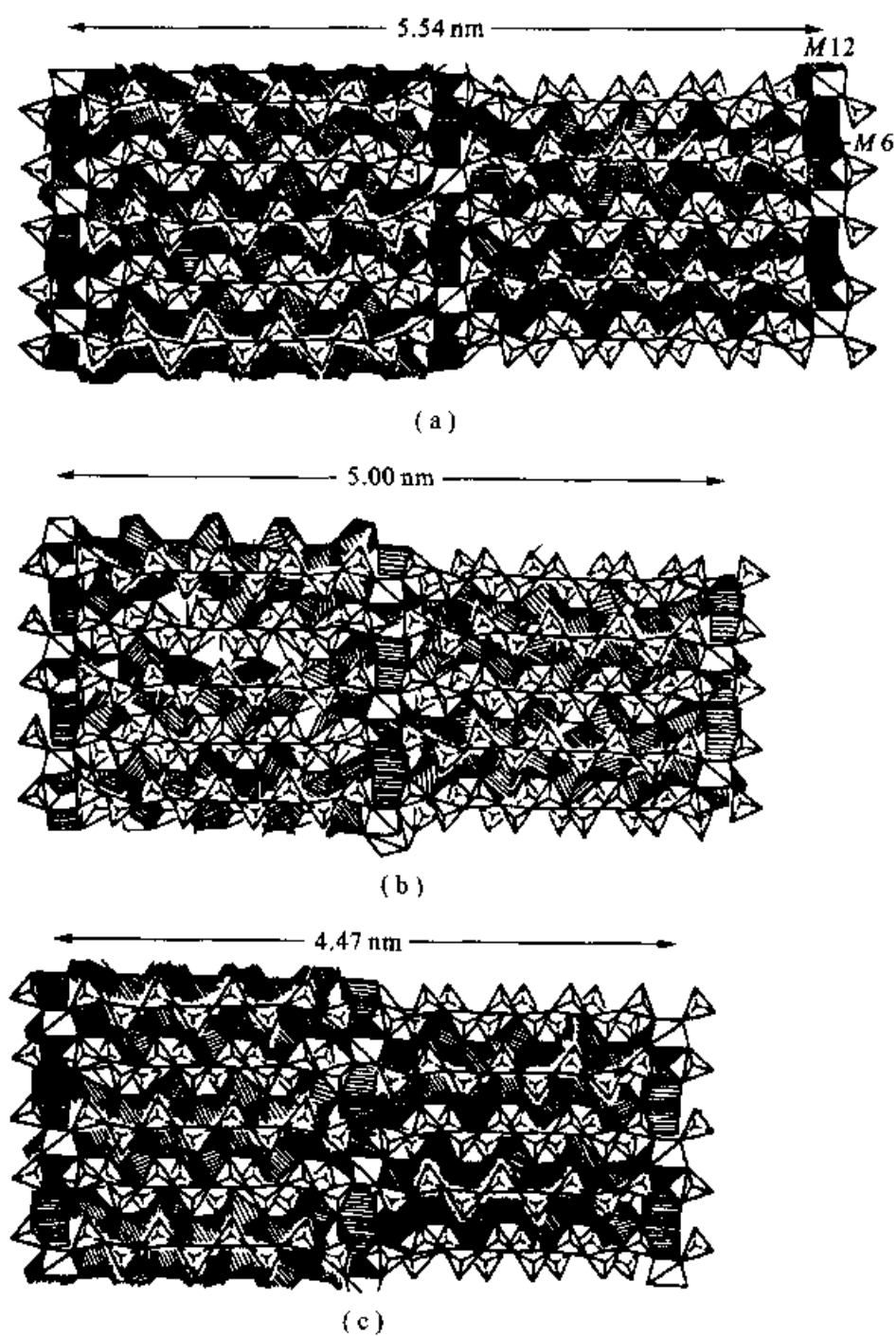


图 13.23 各种 En-类辉石结构对比

第十四章 硅酸盐中过渡性 晶体结构

具有岛状、岛链状、链状、链层状、层状、层架状、架状过渡性或交生性结构的硅酸盐,在国内外时有发现,这些矿物中大部分仍具有平移周期结构,然而大量研究证实,有许多结构现象不能用简单平移周期解释,它们中相当一部分并不具有平移周期结构,而具有有规或无规准周期、非周期结构特点。随着新的实验方法的引进及矿物学研究的不断深入,硅酸盐中的非周期结构(包含准周期结构)引起了人们的极大关注,各种不同类型的结构缺陷也相继被发现。

1. 硅酸盐过渡性晶体结构

按结构特点固体物质可分为有序结构和无序结构,有序结构又分为周期结构和无公度结构,无公度结构中又进一步分为周期调幅结构、准周期调幅结构(统计意义上的无规自相似性)及准周期结构(数学上严格有规则相似性)。具有准周期的准晶结构与具有平移周期的晶体结构既有明显的不同,又有着密切的关系。所以,可以认为自然界中的一些矿物及它们所具有的结构是某一物理化学条件下非周期、准周期与平移周期竞争的结果。

晶体结构可以分为:具有平移周期的晶体结构;具有数学上严格的有规自相似性的准周期及统计学意义上的无规自相似性准周期的准晶体结构;还有一些随机性的非周期性结构及胶态物质、玻璃态物质。具有平移周期的晶体是大量存在的,从理论和结构分析上都有成熟的模式。而以往凡与此有矛盾的晶体结构都采取不予研究的态度,如X射线晶体结构分析时预先要求重要条件之一,就是晶体应尽可能地接近理想的周期结构。透射电子显微镜,特别是高分辨分析透射电子显微镜在晶体结构研究方面取得的成果,不仅拓宽了调制结构晶体研究的范围,而且打破了准周期、非周期晶体结构研究的禁区。

在一些研究中,可以把晶体看成理想、具有平移周期的点阵加以研究,但在另一些研究中则着重研究晶体缺陷、调制结构、物相的准周期、非周期结构等。实际晶体是由一种或数种具有相同或极为相似晶胞结构和晶胞化学的空间格子堆积而成。每一种晶胞常可以分为几种相对独立的结构单位,结构单位连接规律也常有不同变化。由于参加堆积的晶胞结构和晶胞化学的变化,它们的堆积方式的变化,以及它们堆积过程的物理化学环境变化等都使得自然界形成千姿百态的晶体世界。因为这些变化是不可避免的,所以,晶体结构中的有规自相似准周期和无规自相似准周期、非周期等复杂结构现象发生、形成也同样是不可避免的。

国内外已有人将自然界矿物种类最多的、晶体结构最复杂的、分布范围最广的、与地质领域各学科关系最密切的硅酸盐矿物作为精细结构研究分析的对象,许多高分辨分析透射电子显微镜深入研究结果表明,岛状、岛链状、链状、链层状、层状、层架状、架状之间过渡性、交生性的有规自相似准周期或无规自相似准周期及随机非周期硅酸盐矿物结构是客观存在的。这样一些研究内容十分丰富,这些研究结果具有重要的价值,只是人们没有从有规或无规准周期、非周期角度分析这些结果,所以矿物中准周期、非周期结构研究不仅开拓了矿物学结构理论、对称理论研究的新领域,而且对促进地质学各个领域的发展也是很有必要的。

2. 黑云辉闪石

黑云辉闪石类硅酸盐最早是对云母、辉石和闪石集合体的称谓。当1975年 Veblen 等在超镁铁岩的蚀变带中发现了新矿物镁川石和闪川石后,则赋予了该名称以新的含义。现在将辉石、闪石和云母(滑石)均称为典型的黑云辉闪石,而将那些链宽在3链以上的则称为宽链辉闪石。黑云辉闪石类硅酸盐中的周期、准周期、非周期结构主要表现为平行(010)方向链宽的排列及变化上。

作为造岩矿物的辉石、闪石和云母,其化学成分有很大差异,但结构中存在着相似的单元层。理想情况下,单链通过(010)镜面反映可出现双链,而双链在二维方向的连续排列则产生层状平面网。对于每一种矿物族来说,其结构可以由一种基本结构出发,通过硅氧四面体、八面体的适当调整而获得所有结构模型;或通过两种结构的剪裁与拼接形成一种全

新的结构。由此不难想象,在单链向双链、双链向层状结构的演化过程中一定存在着那样一些中间结构状态,其成分及结构均与两端元相有关。新的辉闪石正是基于此种考虑才得以发现。与此同时,准周期、非周期结构也有出现,只是目前尚未注意分析这些客观现象。

自然界矿物的演化是一个由渐变向突变过渡的过程,在每一特定阶段(对应于一特定的地质环境及条件)会产生相应的矿物组合。从这种意义上来说,链、层状结构矿物间的“渗透”是一种普遍现象,渗透结构会产生一些新的对称规律。

2.1 黑云辉闪石矿物间的结构关系

最早被测定的辉石结构为透辉石结构,从此确定了所有辉石的结构特征。透辉石的晶胞参数为 $a_0 = 0.9 \text{ nm}$, $b_0 = 0.9 \text{ nm}$, $c_0 = 0.52 \text{ nm}$, 空间群为 $C2/c$, 如果在透辉石单位晶胞的规模上进行一次 b 滑移操作,即使(100)方向的八面体链叠置顺序由(++)或(---)变为(+ + - -),则 a 轴增加一倍。相应地,结构由单斜晶系变成了斜方晶系的 $Pbca$ 空间群,这便是斜方辉石的结构。如果垂直于透辉石的 b 轴进行一次镜面反映,则 b 轴变为 1.8 nm 左右,形成了透闪石的结构。同理,在斜方辉石结构垂直于 b 轴方向引入镜面,也可导出斜方闪石结构;如果使硅氧四面体链在二维空间连续排列,并将活性氧相对即形成四面体(T) - 八面体(O) - 四面体(T)结构。

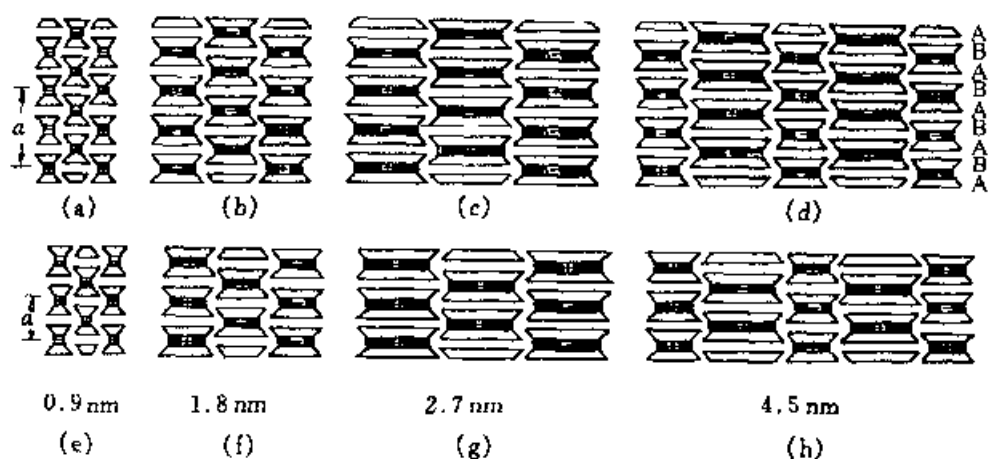


图 14.1 几种辉闪石的“工”字梁结构(据 Veblen 等, 1981)

(a) 斜方辉石; (b) 斜方闪石; (c) 镁川石; (d) 闪川石; (e) 斜方辉石;
(f) 斜方闪石; (g) 斜镁川石; (h) 似闪川石

辉闪石的拓扑结构(“工”字梁结构)如图 14.1。可以从图 14.1 中很容易地看出辉闪石不同矿物间晶胞参数及结构的差异。所有辉闪石的 c 轴都平行于 SiO_4 四面体链的延伸方向,其长度由链的周期而定,约为 0.525 nm。 a 轴平行于堆垛方向,斜方辉闪石(+ - + -)约为 1.8 nm,单斜辉闪石(+ + +)约为 0.9 nm。而 b 轴则依赖于链宽的变化,约为 0.9 nm 的整数倍,单链辉石为 0.9 nm,双链闪石为 1.8 nm,3 链辉闪石(镁川石)为 2.7 nm,3 链、双链交替排列结构的辉闪石(闪川石)为 4.5 nm。空间群对称也反映堆垛顺序和链宽,辉石和 3 链辉闪石为奇数链,其有平行于(010)的 c 滑移面,面闪石和具偶数链宽的辉闪石则具有平行于(010)的镜面;闪川石具有双链和 3 链,因而结构中存在 c 滑移面和镜面。因此,辉闪石结构的相似性是产生结构非周期性的最重要的原因。

用“模块”描述宽链辉闪石结构,使描述简单化。如辉石的结构记为 P(pyroxen),云母的结构记为 M(mica),则辉石结构可以表示为 PPPPPP,云母的结构可以表示为 MMMMMM,而闪石的结构可以表示为 MPMPMP。如果 n 个 M 和 n 个 P 以 MMPMPMP 排列,则形成的便是一种 3 链硅酸盐。事实上,M 和 P 的排列不受人为因素的限制,可以周期排列、周期调幅排列、准周期调幅排列、准周期排列或无序排列,其中周期、无序排列是自然界最常见到的,其他过渡性结构常常忽略。用准周期理论深入研究过渡性结构对矿物学理论有深远的意义。

目前,在辉闪石中已发现了很多有序的结构类型,其链宽可以从 2、3、4、5、6…直到 60 个辉石链,其排列方式为(2233)、(233)、(232233)、(222333)、(2332323)、(2333)、(433323)、(2234)和(433323433232423)等,如图 14.2 所示。

2.2 辉闪石中的非周期结构

辉闪石中的非周期结构的观察与研究,是以发现新的宽链辉闪石作为起点。在近 10 多年时间内,这方面的成果不断涌出,不但使人们更进一步认识了辉闪石非周期结构这一普遍存在的现象,而且对岩石学乃至地质体的成因、演化提供了丰富的资料。

(1) 辉石族矿物中的非周期结构

辉石的单链结构是闪石和云母结构的基础,因此,在由单链向双链、3 链及层状(或有限层状)演化的过程中,形成了一系列结构“混合体”,其演化途径如图 14.3 所示。辉石可以演化成闪石,也可以一步蚀变成滑石,

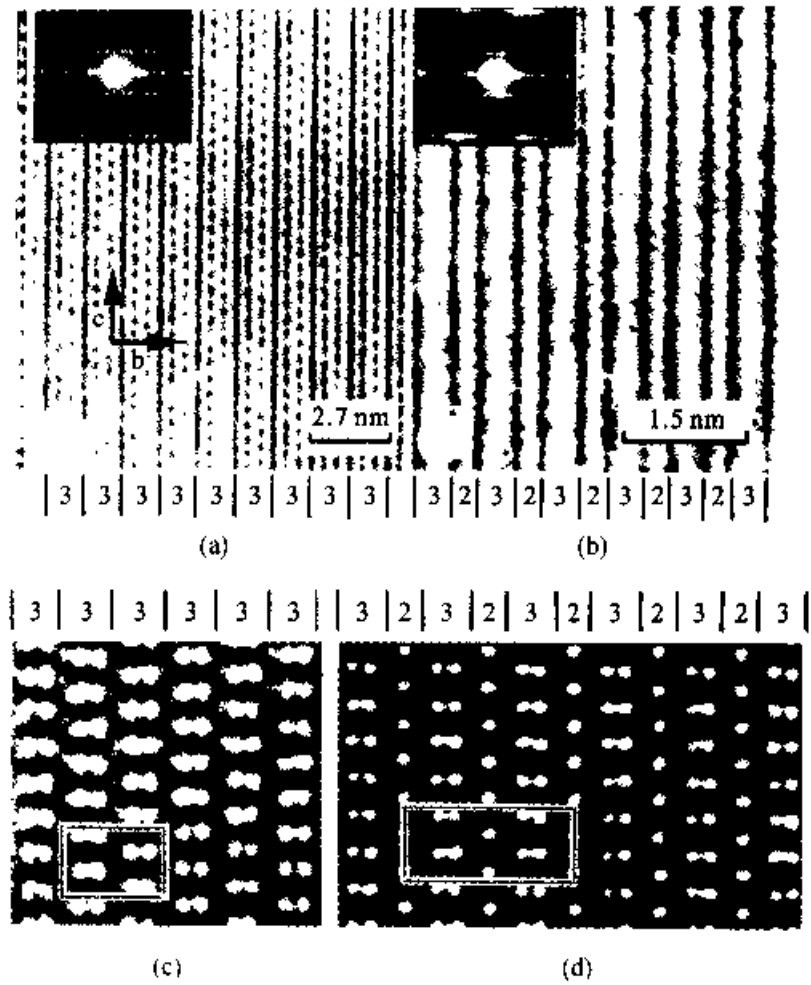


图 14.2 两种有序辉闪石的高分辨图像(据 Veblen 等,1981)
(a)、(c)镁闪石;(b)、(d)闪石

如图 14.4 所示,辉石蚀变后可以形成 3 链硅酸盐,且表现为非周期性排列。

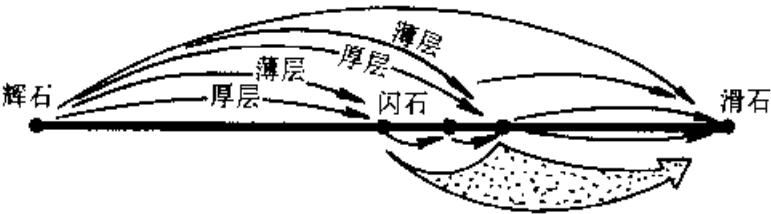


图 14.3 链、层状结构演化关系图(据 Veblen 等,1983)

除了图 14.4 所列非周期结构外,在辉石中常见的结构交生体还有蛇纹石和绿泥石。图 14.5 说明了斜方辉石中绿泥石、滑石、蛇纹石及辉石

中角闪石与绿泥石形成的非周期结构。

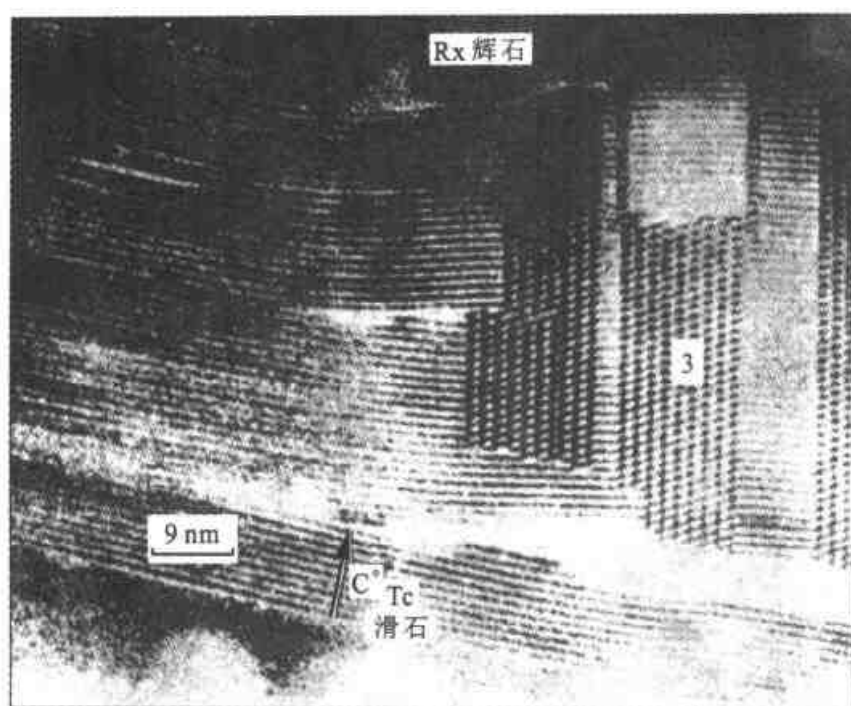


图 14.4 辉石部分蚀变成滑石后形成的非周期层状结构(据 Veblen 等,1983)
Px. 辉石;Tc. 滑石

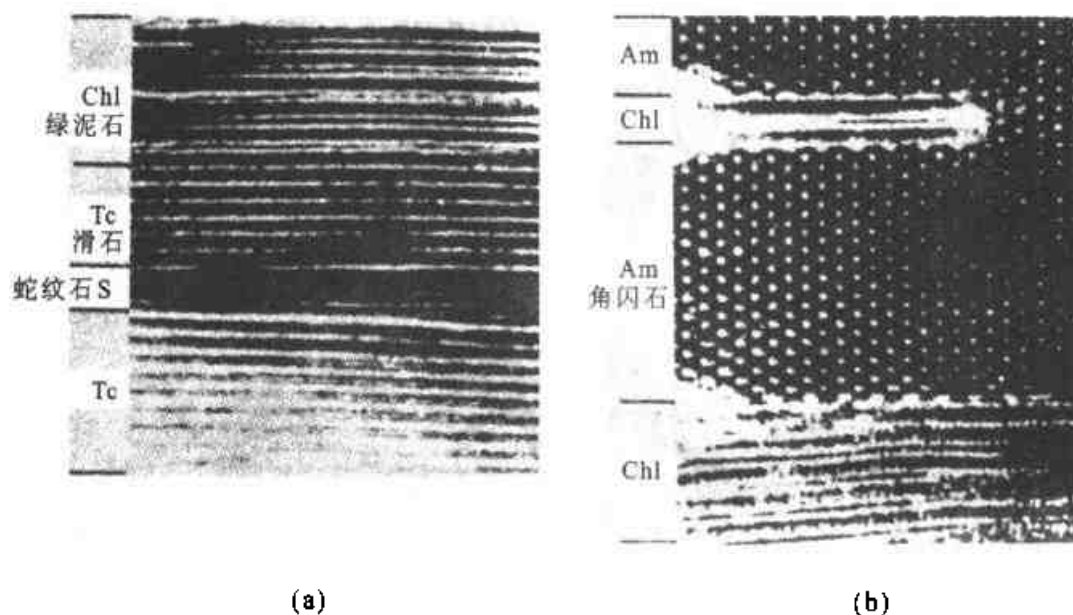


图 14.5 辉石、闪石非周期层状结构(据 Veblen 和 Buseck,1983)
Chl. 绿泥石;Tc. 滑石;S. 蛇纹石;Am. 角闪石

图 14.6 是辉石结构演化过程的典型实例。在图的左边,很细的闪石和 3 链辉闪石的页片与辉石交生;而在图的右边,则可见到大面积的周期和非周期斜镁川石,以及链宽为 4、5 和 8 的宽链硅酸盐。同时,在圆圈 A、B、C 所圈区域,还可以看到很清楚的、具有不同链宽的(010)页片的尖灭现象。

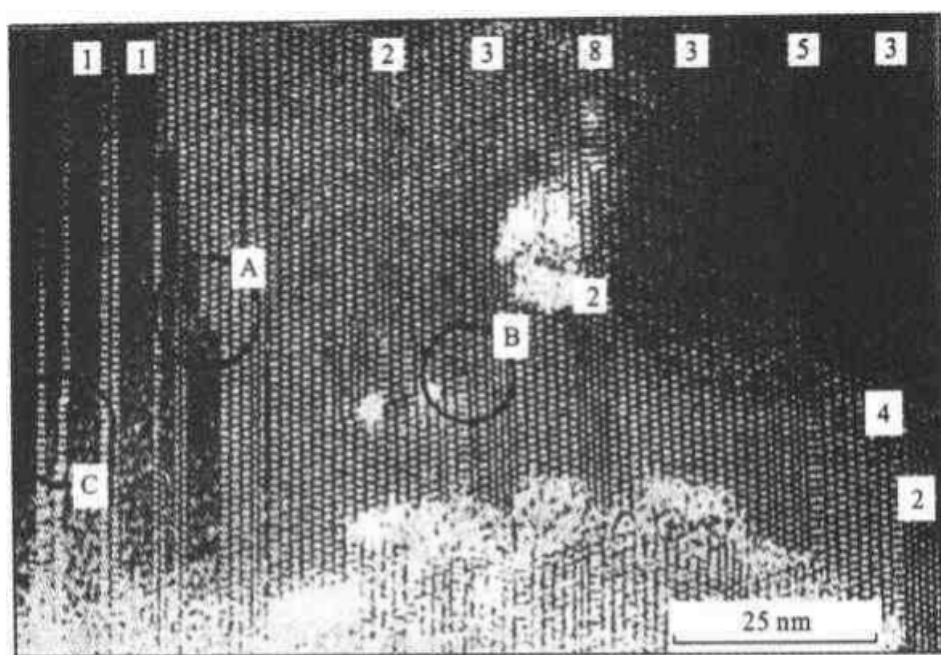


图 14.6 辉石中的非周期结构(据 Nakajima 和 Ribbe, 1983)

(2) 闪石中的非周期结构特征

早在 1973 年, Chisholm 就在闪石石棉中发现了链宽缺陷。在进行 X 射线单晶照相过程中, 他们发现 a^* 轴和 b^* 轴方面均有拉长的衍射点, 这说明在闪石结构中, 垂直 b 轴方向有辉石单元或多链层的插入。在高分辨透射电子显微镜上获取了这类矿物的结构像, 从而证实了 X 射线的分析结果。图 14.7 表示了美国弗蒙特 Chester 直闪石在 b 轴方向的非周期结构。在双链结构中, 有 3 链、4 链及 6 链结构。截至目前, 在直闪石中也发现的硅酸盐链宽为 3、4、5、6, 最宽的链可以达到 30 nm 左右。

自发现镁川石和闪川石以来, 先后有不少学者在软玉、阳起石和闪石集合体中发现了很宽链辉闪石页片, 证实了作为链、层状过渡结构的宽链在直闪石中普遍存在, 并探讨了相对应的演化机理。

(3) 宽链辉闪石中的非周期结构

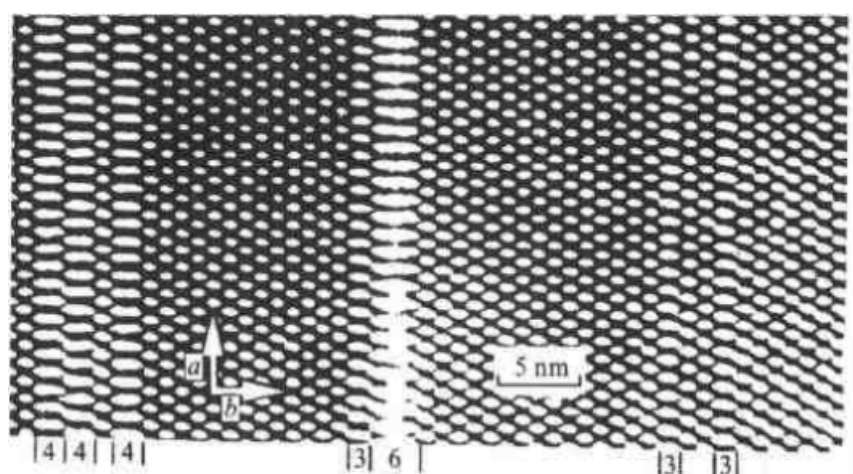


图 14.7 直闪石中的宽链辉闪石的非周期排列(据 Veblen, 1983)

与辉石和闪石相同,宽链辉闪石镁川石和闪川石及其单斜变体的结构也在完全有序与无序间变化。一些镁川石中包含有双链和宽于 3 链的硅酸盐链(图 14.8),并有非常明显的硅酸盐链的尖灭。图 14.8 左侧具有 11 链宽的硅酸盐链尖灭后,取而代之的为一个 4 链、一个 3 链和两个双链,右侧的 6 链与 3 链同时尖灭而形成了一个 3 链和 3 个双链。图 14.8 表示在镁川石的基体中,小范围存在的其他链,而图 14.9 则表示在闪川石中某一范围内的双链和 3 链排列不像标准的 232323……,双链与 3 链仍为 1:1,因此化学成分与闪川石相同。

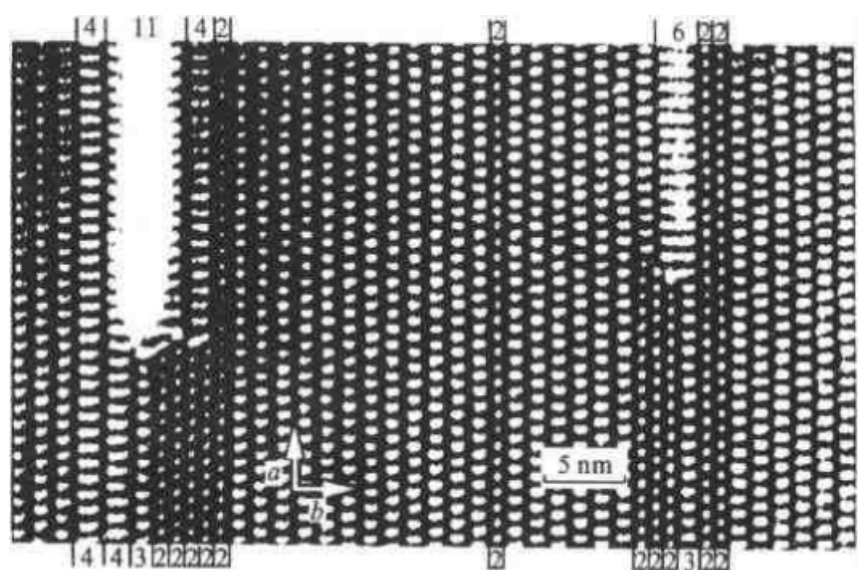


图 14.8 镁川石中的链宽非周期图像(据 Veblen 等, 1983)

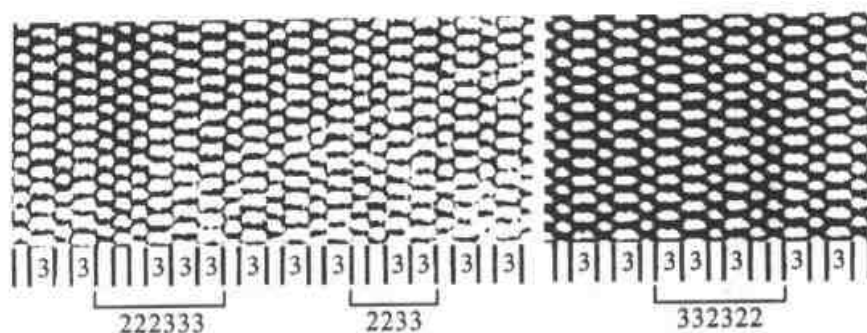


图 14.9 闪川石的链宽非周期图像(据 Veblen 和 Buseck, 1983)

前面我们所说的镁川石、闪川石及其单斜变体的晶体可以达几十微米,因此可以用单晶 X 射线照相及衍射仪获取晶体的结构数据,这种样品很少见,最常见的镁川石和闪川石是以很细的页片分布于辉石、闪石等矿物中。另一方面,大部分晶体中均有非周期排列的链,而且大部分样品中链的排列非常杂乱,很难给其以准确的名称,当然,化学成分也是非化学计量的。如图 14.10 所示,双链、3 链、4 链和 7 链同时产出。

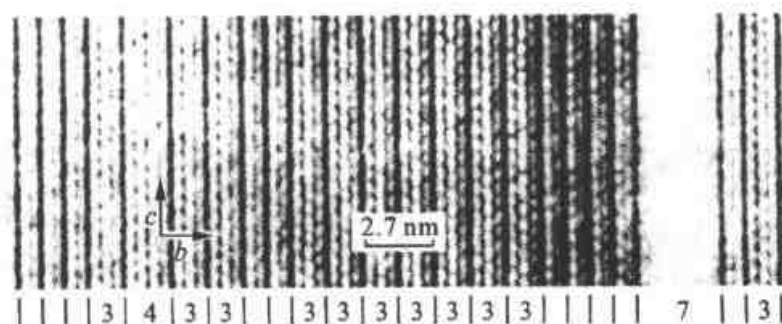


图 14.10 宽链辉闪石中的非周期结构(据 Veblen 等, 1983)

(4) 辉闪石中的尖灭缺陷

在造岩矿物辉闪石中,常见的有两种尖灭缺陷。一种是硅酸盐链尖灭,另一种为拉链式尖灭。

所谓链尖灭是指一个或很多硅酸盐链完全消失或变成其他宽度硅酸盐链的缺陷。在矿物变形过程中,伴随着位错,这样则使硅酸盐链在颗粒边界尖灭,这时几乎所有的硅酸盐链均沿缺陷被切断。一般认为,这种尖灭可能是在晶体的自然变形中形成的。宽链辉闪石的一个或几个页片中,也存在协同尖灭的缺陷,其特点为:在叶片总宽度不变的条件下,链之间相互转换。如图 14.11 箭头所示的区域内,可以看到双链与 3 链的协

同尖灭。

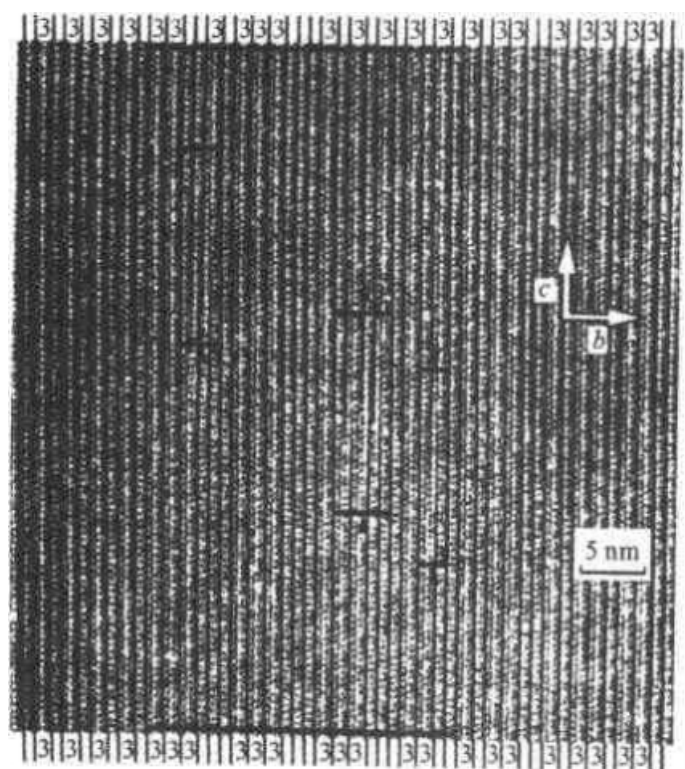


图 14.11 辉闪石中链的协同尖灭缺陷(据 Veblen, 1983)

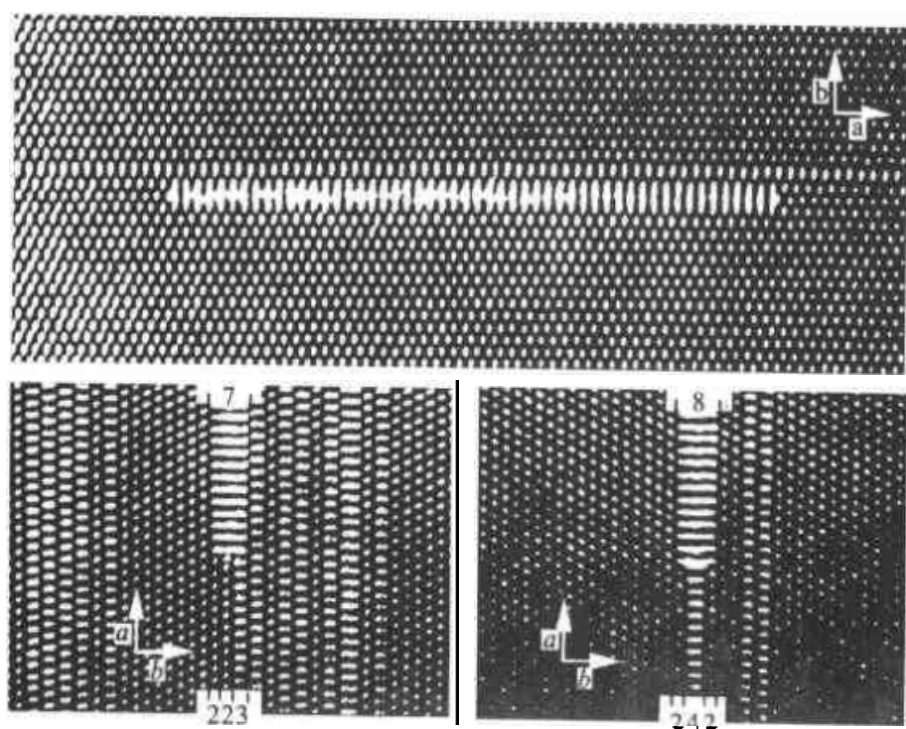


图 14.12 简单的连贯拉链式尖灭缺陷(据 Veblen 和 Buseck, 1983)

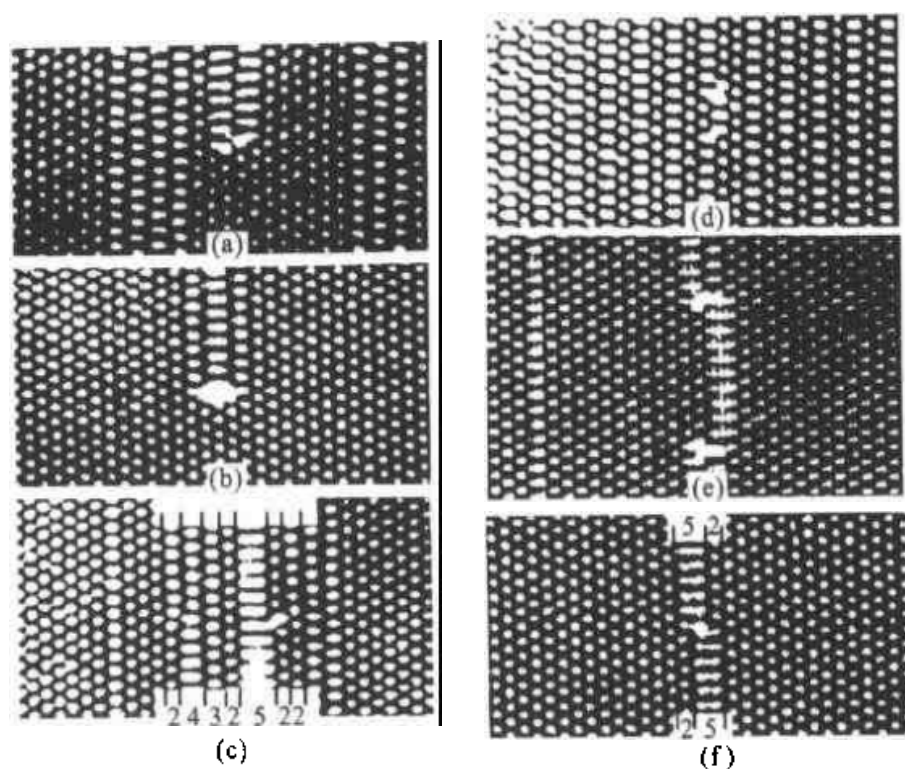


图 14.13 协同的连贯拉链式尖灭缺陷(据 Veblen 和 Busceck, 1983)

拉链式尖灭也是一种常见的结构缺陷,其特点是沿 c 轴方向具有不同宽度的硅酸盐链尖灭,它不切断任何其他链。由于其形状与拉链非常相似,因此称为拉链式尖灭。很多拉链式尖灭是连贯的,即这种缺陷没有引起“拉链”以外的结构的破坏或畸变。图 14.12 表示了一种简单的连贯尖灭缺陷,其尖灭的链宽为 6、7、8;图 14.13 则表示了一种协同的尖灭缺陷,虽然在一定范围内尖灭的链宽不同,但在此范围以外的硅酸盐链仍未发生畸变。

非连贯拉链式尖灭缺陷与连贯拉链式尖灭缺陷的最大区别是:随着某一宽度硅酸盐链的尖灭,周围的链也发生畸变,如图 14.14 所示,当一种 3 链尖灭时,周围的链则相应位移,以充填由于 3 链变为双链所形成的空隙[图 14.14(a)];有时链的尖灭也可引起硅酸盐链的弯曲[图 14.14(b)]。如果在结构的某一区域有几个拉链式链尖灭,平面位错则是联系它们的桥梁。

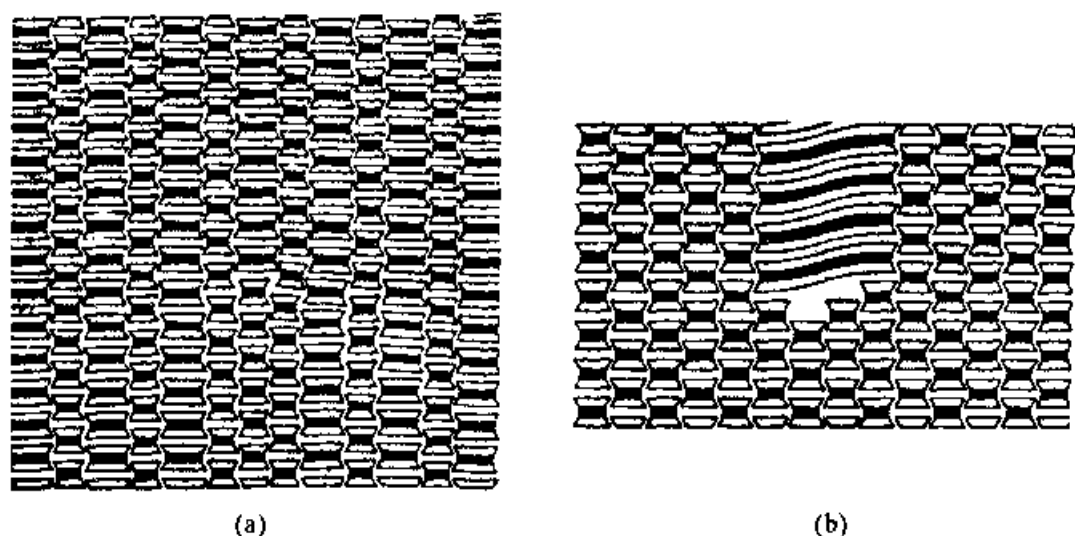


图 14.14 两种非连贯拉链式尖灭缺陷示意图(据 Veblen 和 Buseck, 1983)

2.3 非周期结构的形成机理

非周期结构的形成机理讨论是以实际样品观察与室内实验结果为依据的,且带有一定的推测成分。实际上,黑云辉闪石非周期结构的形成就是多体反应的结果。从广义上来说,形成机理可以概括为两类:①整体反应机理,链宽的转化沿宽广的反应前沿进行,这一类可以粗略地看成与金属学公认的群体转化机理类似;②页片和边界机理,在两相界面间,由于细小页片的生长或页片边界的移动而进行,此类机理则在很多方面与一些硅酸盐矿物中溶页片的成核和生长机理相同。

整体反应机理主要针对于辉石、直闪石间的反应边结构及两者向层状硅酸盐过渡时产生的非周期结构。图 14.15 表示直闪石转化为滑石时沿(010)、(210)和(100)方向定向的页片界面,可以看到,直闪石沿某一结晶方向整体转化成了滑石。页片和边界机理则说明在周期性黑云辉闪石结构中,不同宽度的硅酸盐链是如何成核、生长的;同时也可以解释拉链式尖灭缺陷的生成过程。总之,寄生于主晶中的各种尖灭缺陷均可以用此种机理解释。

在黑云辉石类矿物中,已大量发现单链、双链、3链以及多链的过渡关系或交生关系,以往均从非周期、尖灭缺陷等粗糙的理由加以解释,为进一步深入解释这些现象,很有必要将准周期理论用于解释这类矿物形成机理。

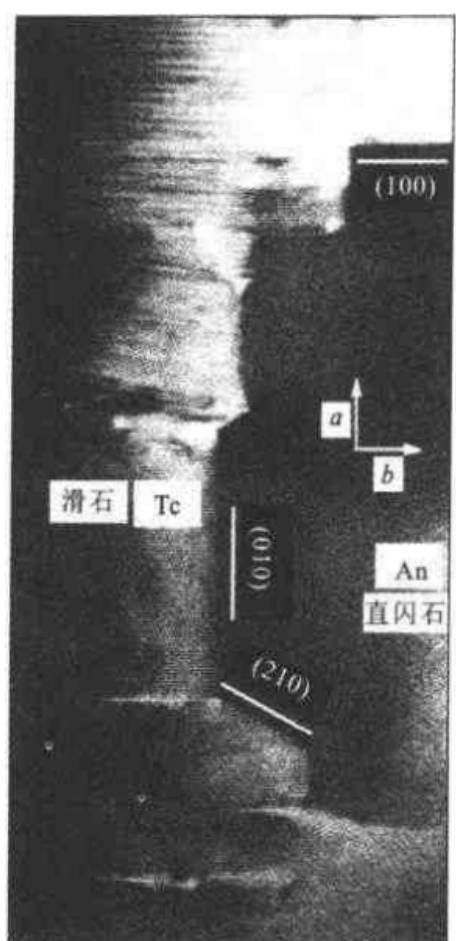


图 14.15 直闪石转化为滑石时沿(010)、(210)和(100)方面定向的页片界面
(据 Veblen, 1983)

3. 矿物中的调幅结构

3.1 调幅结构的概念

调幅结构(Modulated structure)是天然矿物中一种常见现象,其特征表现在 X 射线衍射图中非布拉格衍射的出现,将这些衍射点称为卫星点。卫星点的存在说明在倒易空间中,矿物的单位晶胞增大整数倍(周期超结构)或非整数倍(非周期、准周期结构),从而可以确定基本结构的周期性、准周期或非周期性畸变特征。

调幅结构指的是:在基本晶格上叠加有较大周期性的结构或成分变化波。后者对前者不仅有调幅,而且有其他调制作用。根据调幅波和亚

晶胞周期的关系,可以分为相称和不相称调幅结构。如果相称,则说明调幅周期是亚晶胞周期的整数倍,如果每一原子位移和每一原子质点的占位限定在这种长程有序结构的单位晶胞内,那么这种调幅结构将难以和超结构区分,实际上是超结构。随着温度、压力的改变,原来相称的调幅结构可以变成不相称,当然,调幅周期也随成分、温度或其他参数作连续变化。如果是不相称调幅结构,则说明叠加在亚结构上的长周期与亚结构周期没有任何特殊关系,其调幅函数是无理数,不能用简单的超结构来描述,应用调幅结构,有时用准周期调幅结构或准周期结构描述更为合适一些。

按照调幅函数的特征,也可以将调幅结构的周期性畸变分为两类(图 14.16):① 位移型调幅;② 成分密度调幅。位移型调幅结构中,调幅函数可以引起原子位置在横向或纵向上的周期位移。成分密度调幅结构中,等效原子位置的散射密度是周期性变化的,不同质点的占位率是周期性、准周期性、非周期性变化的。天然矿物是一综合体,既可有相称或不相称的位移型调幅、成分密度调幅,也可在一个样品中存在位称型和成分密度型调幅,且在不同部位具有不同的相称程度。

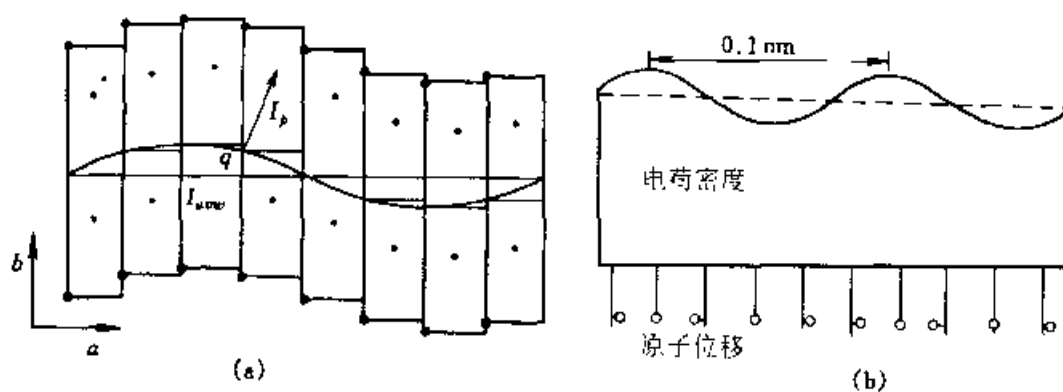


图 14.16 调幅结构的形成示意图

(a) 位移型调幅; (b) 密度型调幅

调幅结构的重要性表现在:它是一种结构转化为另一种结构,或在均一相还未变成几个相的过程中形成的中间阶段产物。调幅结构提供了晶体转化机理的重要信息,同时,也提供了产生非化学计量相所需的微小化学变化的途径。截至目前,在很多矿物中发现了调幅结构的信息,如长石、辉石、蛇纹石及一些硫化物、氧化物和碳酸盐。

3.2 与结构畸变有关的调幅结构

叶蛇纹石(成分为 $Mg_{3-x}Si_2O_5(OH)_{4-2x}$)的波状结构是调幅结构的具体表现,这是由于八面体氢氧层与四面体硅氧层间结构的不相称(差异)引起的(图 14.17)。这些正弦波状的畸变区域的宽度常大于 4 nm。在高分辨透射电子显微镜下,可以很容易观察到这种结构的图像。图 14.18 显示了叶蛇纹石的规则调幅结构,其调幅波长为 4.5~5nm,调幅方向是垂直于 c^* 轴的黑带。

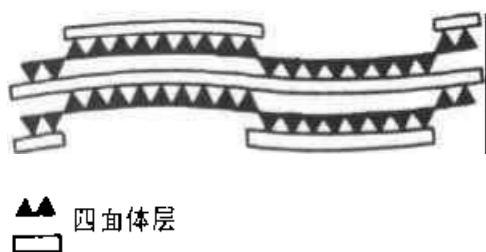


图 14.17 叶蛇纹石结构畸变
(据 Kunze, 1979)

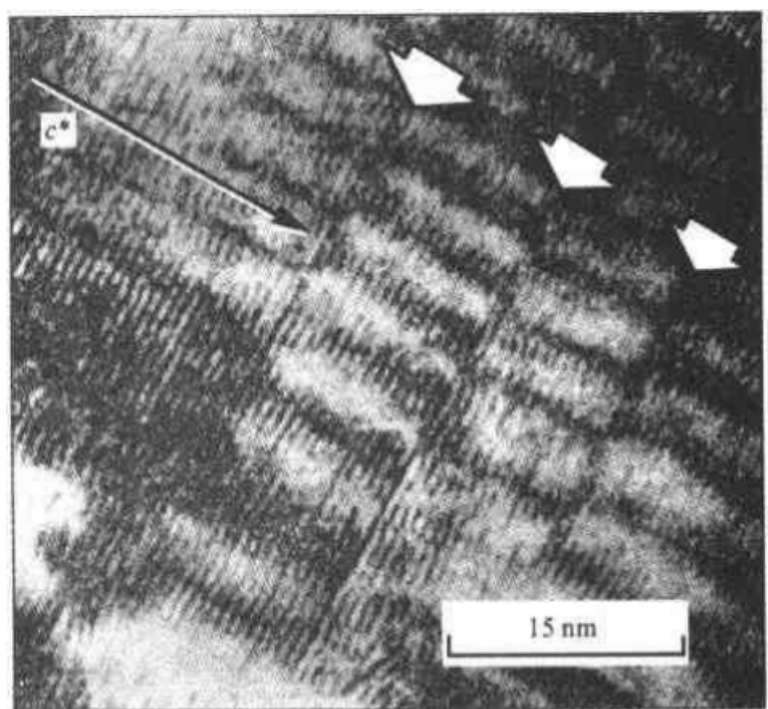


图 14.18 叶蛇纹石的调幅结构图像(据 Spinnler 等, 1980)

3.3 与成分变化有关的调幅结构

辉石中具有两种调幅结构:①细的花呢结构,是由近于(100)和(001)的调幅构成;②粗大的调幅结构,由近于(001)定向的调幅构成[图 14.19(a)、(b)]。在格呢结构中,近于(001)的调幅一般较粗(波长较大),

具有较强的衍射衬度(振幅较大),其波长范围在 $10 \sim 20 \text{ nm}$ 之间。 (001) 调幅总的振幅(成分差异)一般较小,因此电子衍射仪显示了沿 a^* 轴和 c^* 轴的条纹。 (100) 调幅通常较小,因此当 (001) 调幅粗化超过 $20 \sim 30 \text{ nm}$ 时,它则完全消失。两种调幅生长行为间的差异可以用它们塑性应变能的差异来解释,具有低能量方向的调幅将会生长、粗化,而具有高能量方向的调幅则会衰退。

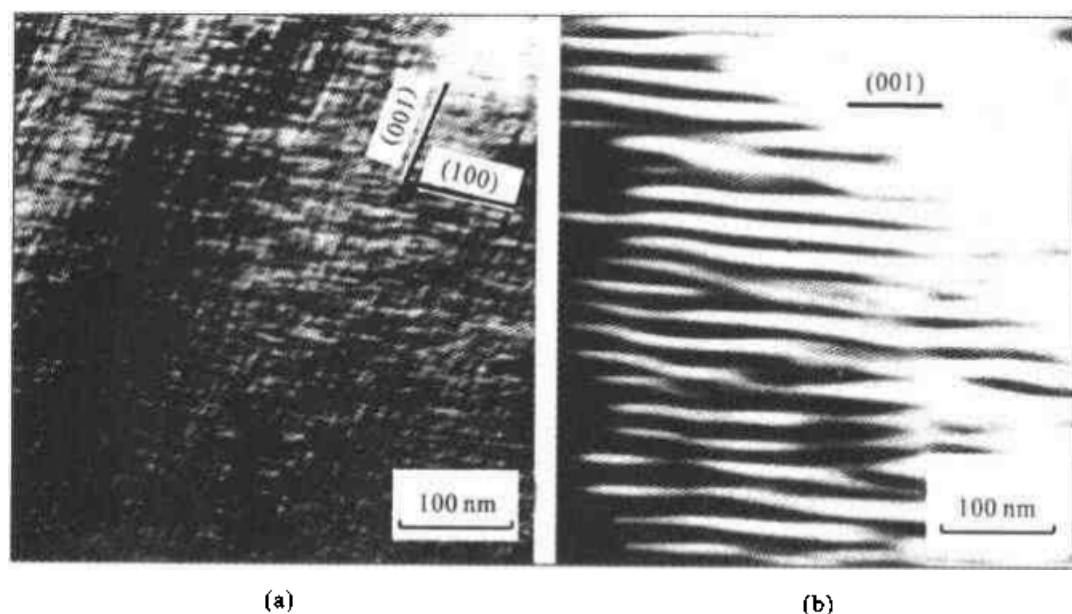


图 14.19 单斜辉石的两种调幅结构(据 McCallister 和 Nord, 1980)

斜长石矿物中的调幅结构现象也很常见。如成分为 An_{82} 的钙长石具有一种格呢状的调幅,调幅方向平行 (010) 和 $(\bar{1}01)$ [图 14.20(a)]。一般来说,斜长石中出溶条纹的平均“波长”随着钠长石含量的增多而略微增大,其对应关系大致为 $An_{85} - 12.5 \text{ nm}$ 、 $An_{82} - 20 \text{ nm}$ 、 $An_{81} - 40 \text{ nm}$ 、 $An_{79-76} - 60 \text{ nm}$ 、 $An_{74-76} - 85 \text{ nm}$ 。同时,在几乎纯净的钠长石($Ab_{94}An_3Or_3$)中也可见到单方向的调幅[图 14.20(b)],这些均是成分变化所产生的调幅结构。

在矿物晶体结构研究中,很有必要将周期调幅结构、准周期调幅结构、非周期结构等区别开来,这一研究不仅对矿物学,而且对岩石学、矿床学、地球化学等都具有重要的理论意义和实际意义。

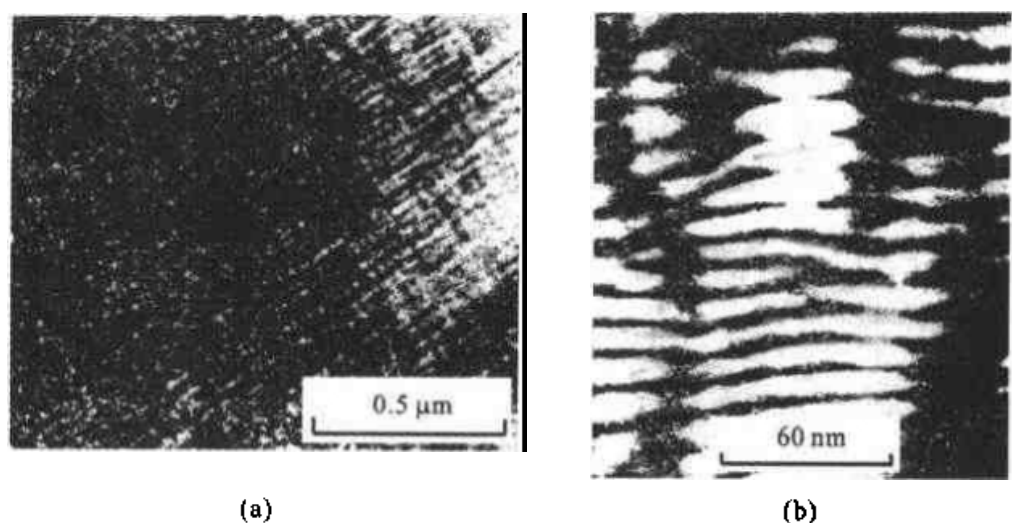


图 14.20 斜长石的调幅结构暗场像

4. 反相晶畴结构

4.1 辉石矿物的反相晶畴结构

(1) 易变辉石

用 X 射线研究不同形状的易变辉石时就可以发现,火山岩易变辉石 $h+k$ 为奇数的衍射点比 $h+k$ 为偶数的衍射点宽,在急速冷却环境下生成的样品更是如此。衍射点的变化是由样品中存在的反相晶畴结构 (Anti-Phase domain structure) 引起的。

为了弄清易变辉石反相晶畴的生成机理,需先了解其结构的特征。在易变辉石单位晶胞中,沿 c 轴方向有 4 条硅氧四面体链,每两条是等价的(A 链和 B 链),二者仅在联结方向上有所不同。八面体位置以大半径的 Ca 充填 M_2 位,因而在钙附近类似于透辉石结构; M_1 位的铁(或 Mg)附近则近似于斜铁辉石结构。易变辉石的结构则可以认为是它们在空间上的平均。根据以上结构特征,可以定量地说明 $h+k$ 为奇数衍射的加宽原因,这是易变辉石沿 c 轴方向存在柱状晶畴结构,相邻晶畴以 $(a+b)/2$ 位移而呈反相位关系。当为 C 格子时,所有硅氧四面体等同而不会出现 $h+k$ 为奇数的衍射,如果 A 链(以“U”表示)和 B 链(以“V”表示)交互排列则形成 P 格子,从而使 $h+k$ 为偶数,奇数的衍射点出现。如图 14.21 所示。图 14.22 是成分为 $W_{0\sim4}En_{46\sim48}Fs_{48\sim50}$ 的易变辉石的反相

晶畴的透射电子显微镜暗场像。

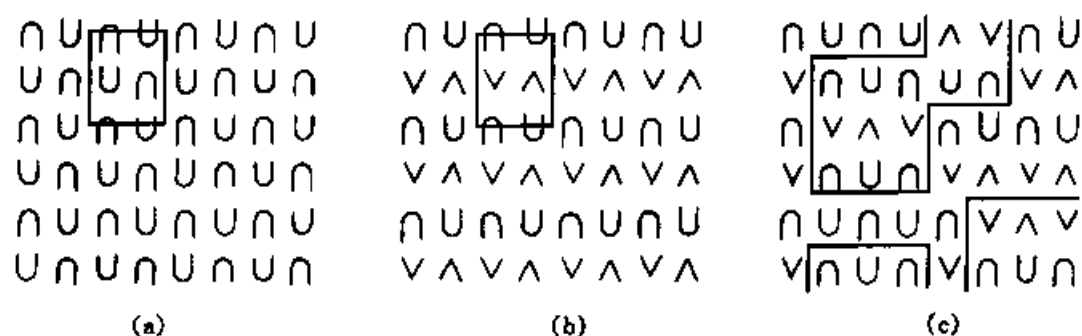


图 14.21 易变辉石反相晶畴生成示意图

(a)高温状态下的 C 格子;(b)低温状态下的 P 格子;

(c)含反相晶畴的 P 格子;直线表示反相晶畴边界

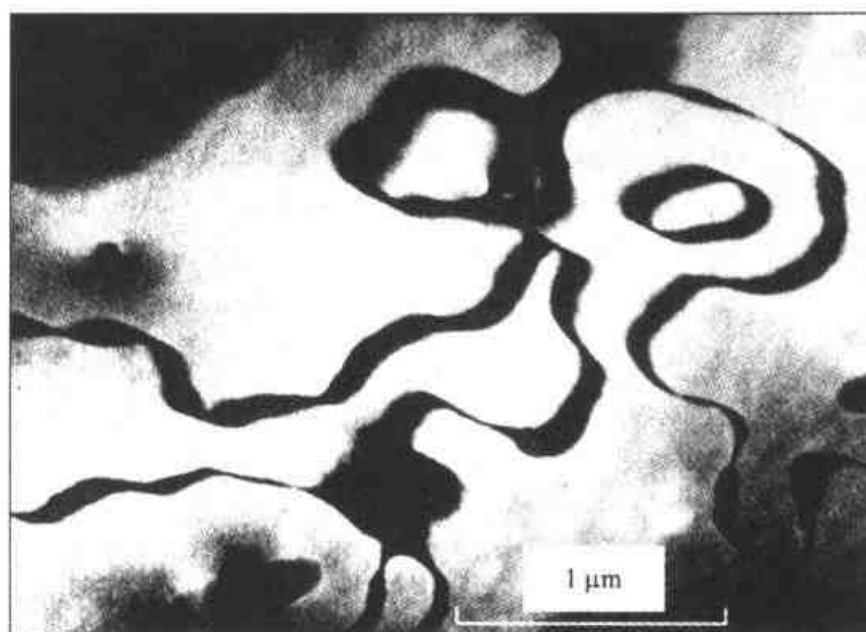


图 14.22 易变辉石反相晶畴的高分辨暗场像(据 Prewitt C T, 1980)

根据衍射点的加宽程度可以计算晶畴的平均大小,而晶畴大小又可以作为冷却速率的粗略标志。一般来说,快速冷却形成的反相晶畴较缓慢冷却形成的小。而有人做过实验,在急速冷却和缓慢冷却下均可形成大的反相晶畴,而在中等冷却速率条件形成的晶畴则相对较小。因此,易变辉石反相晶畴的大小和形态与成分和冷却史之间存在着很复杂的函数关系。这也提醒人们,在使用反相晶畴与冷却速率关系时必须依据可靠的实验数据,且必须与实际的地质环境相结合。

易变辉石反相晶畴的形成与高温相的 $C2/c$ 空间群向低温相的 $P2_1/c$ 空间群转变有关。随着温度的下降形成了具有原始格子的晶核,并逐渐扩大成晶畴。如果晶核间的边界部位结构连续时,则变为一个晶畴;而当晶畴间具有 $(a+b)/2$ 的位相差时,边界部位则停止生长,使反相晶畴得以保存。在相同链排列形成的局部结构部位,即反相晶畴边界,有利于钙的充填,因而也固定了晶畴边界。

研究证明,火山岩中易变辉石反相晶畴的形成经历了以下过程:先晶出 C 格子晶体;随着温度的下降, $C2/c$ 空间群相不稳定而形成 $P2_1/c$ 空间群晶核; $P2_1/c$ 空间群相的粗化使部分 Ca 向未相变部分迁移、聚集; Ca 在界面上富集形成透辉石结构,作为反相边界而保留下来。

(2) 绿辉石

绿辉石是成分介于透辉石和硬玉之间的单链状结构硅酸盐,在很多绿辉石中也可见到反相晶畴结构。

一般认为,成分为 $Na_{0.5}Ca_{0.5}Al_{0.5}(Mg, Fe)_{0.5}Si_2O_6$ (即硬玉 50%, 透辉 50%) 的绿辉石可以在高温下形成 $C2/c$ 空间群结构,低温下形成 $P2/n$ 空间群结构,两者间的主要区别是八面体阳离子的有序。因为在高温下 Ca 、 Na 在 M_2 位无序排列, Mg 、 Al 在 M_1 位无序排列;而在低温下, Ca 、 Na 则在两种不同的 M_2 位有序, Mg 、 Al 在两种 M_1 位有序。

与 $P2_1/c$ 空间群辉石类似, $P2/n$ 空间群绿辉石反相晶畴的位移矢量也为 $(a+b)/2$ (图 14.23), 但绿辉石 C 格子向 P 格子转变的有序反应非常缓慢。

易变辉石和绿辉石中反相晶畴的性质及冷却行为不尽一致,这主要是由于在生成反相晶畴反应的机理上不同所致。在 $P2_1/c$ 空间群辉石中,反相晶畴由位移变化而产生;而绿辉石晶畴则是通过阳离子扩散的有序反应产生。由于缺乏由钙的分凝形成的反相边界的针状物,因此易变辉石晶畴边界可以很快移动,因为这个运动仅需原子位移的镜面调节即可实现;而绿辉石反相边界的移动则需在较低温下由八面体阳离子的扩散实现,所以晶畴的粗化是一个很缓慢的过程,这就是为什么仅在变质岩的绿辉石中见到反相晶畴的原因。绿辉石晶畴的粗化除与易变辉石相同、其晶畴是均匀增大外,还有非均匀生长的情况,其表现为单个晶畴生长,小的晶畴消失。从形态上来说,绿辉石晶畴边界较为平滑,这可能与绿辉石中晶畴生长机理或与反相边界有关的界面能有关。

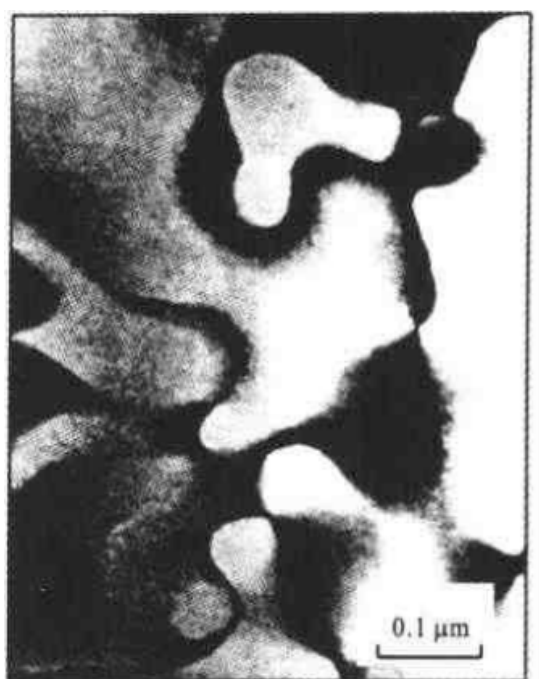


图 14.23 绿辉石反相晶畴的高分辨暗场像(据 Champness, 1973)

4.2 斜长石中的反相晶畴非周期结构

斜长石中的反相晶畴非周期结构较辉石更为常见,也更为复杂。业已证明斜长石中存在着两种反相晶畴结构:① 与 b 反射($h+k$ 为奇数, l 为奇数的反射)的弥散有关的 b 反相晶畴;② 与 c 反射($h+k$ 为偶数, l 为奇数)和 d 反射($h+k$ 为奇数, l 为偶数)有关的 c 反相晶畴。b 反相晶畴的位错矢量为 $[110]/2$,它是由于从高温型(CT 格子)向中温型(IT 格子)转变时产生的。c 反相晶畴的位移矢量为 $[111]/2$,是在 IT 向 PT 转变时产生的。这种转变与四面体阳离子的有序无关,只取决于阳离子的位错。

矿物形成过程中,随着地质条件的改变,一系列结构上具有相似性的矿物之间则发生相变,形成具有一定尺寸的晶畴结构,相邻晶畴间相差半个结构周期而连续。因而,在透射电子显微镜下呈现明暗分布的结构相,这就是反相晶畴结构。

反相晶畴结构在硅酸盐矿物,特别是在长石和辉石中非常普遍。亦已证明,易变辉石、绿辉石和斜长石中存在着大小不同的反相晶畴结构。

单纯用周期结构理论来解释反向晶畴结构是不够的,用准周期结构理论来解释这类现象中一些重要疑难问题具有重要的现实意义。

5. 层状硅酸盐矿物中的非周期结构

5.1 规则、无规则混层

层状结构硅酸盐是地表广泛分布的矿物,其准周期结构、非周期结构主要表现在常说的混层(间层)矿物中。其特征是:两种或两种以上的不同结构单元层沿 c 轴排列,若排列具一定规律,可以归纳出单元层的重复周期,则称为规则混层(实际上是一种周期结构);当排列无序或非周期性排列时,则称为无规则混层。无规则混层(一维准周期结构、非周期结构)远比规则混层矿物常见。

层状硅酸盐结构均具有二维($a+b$ 方向)的单元层,即硅氧四面体-八面体-硅氧四面体组成的平面网。这一结构的相似性使不同层状矿物平行(001)方向的连生成成为可能。根据单元层重复周期的不同,将混层矿物分为三类:① 二单元层具有相同的比例,且相间排列,如 ABAB, AABBAABB, AAABBBAAABBB 等;② 单元层比例不同,如 ABBABB, AABBBAAABBB;③ 单元层(二单元层或三单元层)呈准周期、非周期性排列。对于第三类混层矿物,在有限的空间内怎样计算各单元层的比例,如图 14.24 所示,是准周期结构理论应用研究的重要问题。

目前已发现的混层矿物数是越来越多,其堆积顺序也越来越复杂。有必要从周期排列、有规自相似准周期和无规自相似性准周期加以研究。

5.2 一些常见的混层矿物

一些常见的规则混层、不规则混层矿物有:

(1) 规则或近规则的二元混层矿物

白云母-蒙脱石→累托石

绿泥石-蛭石→绿泥间蛭石

伊利石-蒙脱石

绿泥石-蒙脱石

海绿石-蒙脱石

云母-蛭石→水黑云母

二八面体绿泥石-二八面体蒙脱石→绿泥间蛭石

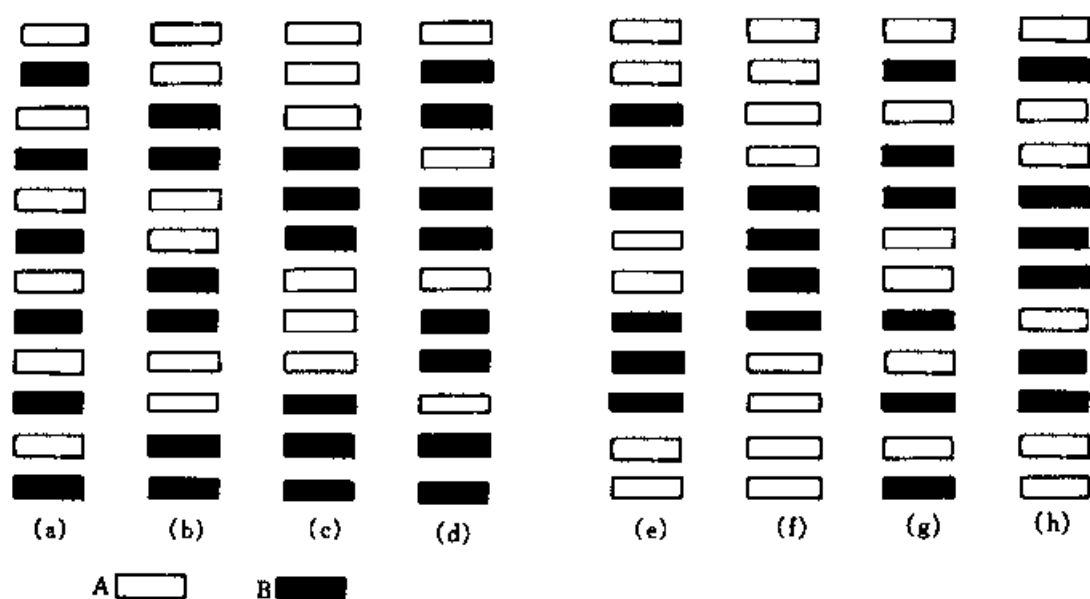


图 14.24 二种结构单元混层的八种结构模式

(a)、(b)、(c)、(d)、(e)规则混层结构；(f)具有分凝作用的混层结构；
(g)、(h)不规则混层结构

蛇纹石—绿泥石

二八面体绿泥石—蒙脱石→迪开间蒙脱石(托苏石)

滑石—皂石→滑皂石

高岭石—蒙脱石

(2) 长周期的有序型混层矿物

伊利石—蒙脱石

海绿石—蒙脱石

(3) 随机或近于随机的混层矿物

伊利石—蒙脱石

蒙脱石—绿泥石

海绿石—蒙脱石

绿泥石—蛭石

云母—蛭石

高岭石—蒙脱石

云母—二八面体绿泥石

云母—绿泥石

第十五章 材料科学与晶体化学

从矿物学知道,矿物的成分和结构决定了矿物的性质。对功能材料而言这还不够,更确切的说法是晶体缺陷和缺陷结构决定了晶体的许多重要性质。虽然世界上 2000 多种矿物晶体结构和化学组成的鉴定、分析工作已大多完成,但与它们的物理性质的测定工作相比开展得很不够,更不用说系统研究它们的缺陷结构及其对物理性质的影响了。据统计,在 20 000 余种各类材料中,天然材料只占 20% 左右。仔细考察占 80% 的无机非金属结晶材料,发现尽管它们不是天然的矿物,但其中的许多却具有这种或那种矿物结构。这是因为天然矿物中的杂质无法控制,无法满足技术上的需要,只能用人工合成的方法去获得科学和技术上适用的材料。这些合成的结晶材料具有确定的矿物结构,但往往具有完全不同的化学组成,尤其是那些非化学计量的结晶材料,从中不难看出矿物结构在无机非金属结晶材料中的重要意义。

本章有两个目的。第一是介绍一些矿物结构在材料学中的应用实例和应用原理,以表明矿物学知识在材料学和工业技术中的重要性;第二是想通过对具体应用实例的讨论启发学习者利用矿物学知识去开发矿物已知性质的新用途或发现矿物的新性质,并想方设法把它们应用到工业技术中去;启发学习者根据工业和技术对材料的具体要求去寻找理想的矿物结构,设计合适的化学组成,以合成出所要的材料。基于以上目的,本章将对晶体结构缺陷的知识作一简要介绍,以利于读者能方便地理解材料缺陷结构与有关性质之间的关系。

1. 结构缺陷

晶体结构中有许多缺陷,但最基本的是点缺陷。基本点缺陷有三种:空位,记作 V_m ; V 表示空位,下标 m 指被移出某晶格位的某离子或原子;晶隙离子,记作 I_m , I_m 示离子/原子(m)位于结构的间隙中;类质同象或固溶体离子,记作 N_m ,它表示离子/原子 N 替代离子/原子 m 并位于 m

的晶格位置上。对化合物而言,这三种缺陷都有阴、阳离子之分,如二价化合物 AX 中的阳离子空位记作 $V_A^{\prime\prime}$,符号“ $\prime\prime$ ”表示该缺陷为负二价(因失去一个 A^{2+} ,晶体中多两个负电荷);而阴离子缺位记作 V_X^{\prime} ,”表示正二价;晶隙阴、阳离子分别记作 I_X^{\prime} 和 $I_A^{\prime\prime}$;类质同象替代时,如 B^{2+} 代 A^{2+} ,则记作 B_A ;若 B^{3+} 代 A^{2+} ,记作 B_A^{\prime} 等。这些符号将有利于我们可以采用与化学反应方程式相同的形式讨论晶体中的缺陷反应过程。

点缺陷在晶体结构中被认为是孤立地存在着,彼此不相关联。然而,只是在点缺陷数量很少(小于 0.1%)和高温条件下才有如此近似。随着温度下降,彼此分立的点缺陷将相互作用,以形成线缺陷或面缺陷或缺陷团。点缺陷相互作用的结果在形式上形成更大尺寸的缺陷团,而在能量上却降低了系统的内能。在这些缺陷团内,点缺陷的排列有无序和有序之分,内部有序排列的缺陷团能更多地降低体系的内能,起到稳定结构的作用。这些有序或无序的缺陷团在空间分布上也有无序有序之分,当内部有序的缺陷团在晶体结构中有序分布时,就会产生超结构,这种超结构可以贯穿整个晶体结构或周期出现,也可以存在于结构的局部。

从点缺陷的相互作用到超结构的形成这一过程可以容易地想到,该物质的性质必然也发生了一系列的变化。如果技术上所需材料的性质正好位于这一过程的某一阶段或材料的有害性质是该过程中某一阶段引起时,我们就可以有目的的制造或消灭那一缺陷团或超结构。这就是我们应掌握晶体结构缺陷知识的意义所在。

既然点缺陷可以相互作用,那么点缺陷是可以运动的。点缺陷的运动机制有好多种,其中空穴运动机制用得较多。该机制所描述的过程与半导体中电子-空穴的运动过程是一致的,所不同的是离子或原子。图 15.1 示出空穴在晶体结构中的迁移过程,它可以是任意方向的。如图中虚线箭头所示。该图所描述的过程与氧离子导体中离子在结构中的迁移是一致的,如钙稳定氧化锆($ZrO_2 \cdot CaO$)中,一个 $Ca_{Zr}^{\prime\prime}$ 将产生一个 V_O^{\prime} ,正是这些 V_O^{\prime} 的存在使得 O^{2-} 有可能在结构中运动,该材料也因此而成为氧离子导体。高温下,稳定氧化锆中的离子迁移数几近为 1,同时,它又是良好的电子绝缘体。如果没有 V_O^{\prime} 的存在,氧离子不可能在结构中迁移,该物质也没有离子导体性质。也可以想到,与稳定氧化锆同结构的物质应具相同性质,事实正是如此。

理论研究证明,在 0 K 以上,晶体结构中总有点缺陷存在。当点缺陷数量很少时,它们对晶体性质的影响可以忽略,当然也不能产生某些技术



图 15.1 空穴在二维晶体结构中的迁移示意

□:空穴;●:待迁和已迁离子;→迁移方向;→可能的迁移方向

(a) 迁移前状态;(b) 迁移后状态

上有用的性质。只有当点缺陷浓度达一定量时,那些技术上有用或有害的性质才会产生。晶体中的点缺陷数是可以估算的。在理论上,结合晶体结构和热力学来计算 Frenkel 和 Schottky 缺陷数的方法被认为是比较合理的。由于点缺陷数与温度有依赖关系,关于点缺陷数的实验测定目前尚没有一个很成熟的方法可以用于所有的晶体结构。

由于只有一定的缺陷结构才能产生技术上有用的性质,因此,控制缺陷结构的类型和数量十分重要,而这涉及到缺陷的形成。一般来说,大致有两种缺陷类型:本征缺陷和非本征缺陷,相应有两种缺陷形成方式。

1. 纯组分系统中,由浓度波动及生长动力学、温度和压力条件控制形成的缺陷,即本征缺陷,如 Frenkel 和 Schottky 缺陷。

2. 掺杂。有目的地向晶体中加入某些组分,人为造成某种缺陷结构的方式,这种方式形成的缺陷属于非本征缺陷。有多种方法可以达到这个目的,大致可分为两类:晶体形成时掺杂和形成以后掺杂。现分述如下:

A. 形成时掺杂。在纯组分体系中加入一定种类和一定数量的杂质元素,使之在晶体形成的同时进入晶体结构。在具体做法上,掺杂可通过液相、固相或气相反应实现。

B. 形成后掺杂。晶体形成后,可通过某些技术手段将有关杂质元素植入晶体,以造成所需缺陷结构。常用有四种方法:(a) 将晶体置于某些元素的蒸气中,使掺杂离子附着,进而进入晶体结构;(b) 真空加热,或控制气氛加热。当晶体如氧化物被置于真空中加热时,由于氧分压低,氧离子将从结构中逸出,从而造成 V_{O}^{\bullet} ; (c) 热扩散法。在待掺杂材料表面涂上掺杂元素,并在高温下加热之。这时掺杂元素将通过扩散的方式进入晶体结构;(d) 辐射法。用高能加速器使某些离子获得数百万电子伏特

的高能并轰击晶体,从而破坏晶体结构的有序程度,这些离子的一部分也将进入晶体。通过在一定温度下的退火处理,使被破坏的结构部分恢复或完全恢复其有序状态,从而达到掺杂的目的。

鉴于本章的目的,这里不能详细介绍这方面的内容。读者若有兴趣深入了解某些问题,可自行阅读关于缺陷结构和非化学计量材料方面的专著(亦可参见本章后的参考书目)。

2. 尖晶石结构材料及其应用

在材料的技术应用中,尖晶石结构的材料扮演着重要角色,它们分别用作磁性材料、吸波材料、传感材料、电池阴极材料 and 高温工程材料。下面将择其主要应用讨论它们的应用原理。

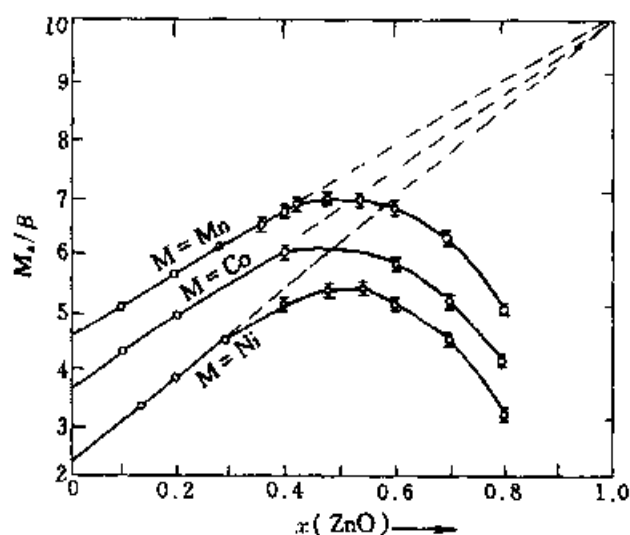
2.1 铁氧体材料

具有尖晶石结构的铁氧体(AB_2O_4)在磁性材料中归于软磁材料(矫顽力 $H_c < 10 \text{ A/cm}$),用途广泛。作为磁性材料,它们都具有反尖晶石结构,其组成特点是含有 Fe 离子。尖晶石铁氧体的磁性起源于两方面:首先是结构构成离子的外电子壳结构。如果该离子的外电子层中具有未成对电子,则它就可能产生磁性;具有这种电子结构的离子为过渡离子、稀土离子和超铀离子。其次是需要一定的结构。例如,同是过渡离子构成的正尖晶石结构,物质 Mn_3O_4 没有磁性,只有反尖晶石结构的有关物质才显磁性。位于反尖晶石结构中四面体和八面体亚格子中的过渡离子通过氧离子发生三种磁相互作用: A—A, B—B 和 A—B。其中, A—B 相互作用使尖晶石结构中四面体、八面体里的离子形成两套磁矩方向相反的亚格子,而结构的总磁矩 M_s 等于这两组亚格子磁矩之差。从结构知道,八面体中的离子数大于四面体中的离子数,故材料显磁性。表 15.1 列出了几种尖晶石铁氧体在 0 K 时的磁矩。从表 15.1 可以看出,调节尖晶石铁氧体的组成及其在 A 和 B 位的占位数量,可以获得不同磁化强度的磁性材料,例如将非磁性的 Zn^{2+} 离子掺入尖晶石铁氧体中以形成 Zn 铁铁氧体。 Zn^{2+} 具有很高的四面体择位能,即它总是占据尖晶石结构中的 A 位。Zn 的掺入将迫使 A 位中的 Fe 离子或其他磁性离子进入 B 位。从理论上考虑,在 0 K 时,该铁氧体的磁化强度应有很大的增加,这意味着人

表 15.1 几种尖晶石铁氧体玻尔磁子的磁矩(0 K 时)

铁氧体	四面体(IV) 位离子	八面体(VI) 位离子	IV位离 子的 磁矩	VI位离 子的 磁矩	单位分子式 MFe_2O_4 中的磁矩	
					理 论	实 测
$MnFe_2O_4$	$Fe_{0.2}^{3+} + Mn_{0.8}^{2+}$	$Mn_{0.2}^{3+} + Fe_{0.8}^{3+}$	5	5 + 5	5	4.6
$FeFe_2O_4$	Fe^{3+}	$Fe^{2+} + Fe^{3+}$	5	4 + 5	4	4.1
$CoFe_2O_4$	Fe^{3+}	$Co^{2+} + Fe^{3+}$	5	3 + 5	3	3.7
$NiFe_2O_4$	Fe^{3+}	$Ni^{2+} + Fe^{3+}$	5	2 + 5	2	2.3
$CuFe_2O_4$	Fe^{3+}	$Cu^{2+} + Fe^{3+}$	5	1 + 5	1	1.3
$MgFe_2O_4$	Fe^{3+}	$Mg^{2+} + Fe^{3+}$	5	0 + 5	0	1.1
$Li_{0.5}Fe_{2.5}O_4$	Fe^{3+}	$Li_{0.5}^{+} + Fe_{1.5}^{3+}$	5	0 + 7.5	2.5	2.6

们通过类质同象替代可以获得良好的磁性材料。不幸的是,实验表明 Zn 含量增加到一定量后,该铁氧体的磁化强度反而下降,表明它的铁磁性偶合开始消失,这是 B 格子中的离子开始互相平行排列的结果。图 15.2 表示三种含 Zn 铁氧体的磁化强度随 ZnO 含量变化的情况。

图 15.2 Zn 置换 M 的 MFe_2O_4 尖晶石结构铁氧体的自发磁化变化

磁致伸缩是磁性材料的一个重要性质。研究发现,二价铁的铁氧体是正的磁致伸缩(//磁化方向伸长),其他铁氧体均为负的磁致伸缩。因

此,人们有可能通过调节铁的组成而得一种磁致伸缩为零的磁性材料。

在改进材料的性质时,特别要注意铁氧体的性质分成本征的和非本征的两类。本征性质与结构和成分有关,即可以通过调整组成而改变其性质;而非本征性质则是受材料制备条件和材料显微结构制约的。表 15.2 列出了铁氧体的本征和非本征性质。表 15.2 告诉我们,不要企图调整制备条件来改变材料的居里温度;也不要企图靠调整材料的化学组成来调整材料的磁损耗。

表 15.2 铁氧体性质

本征性质	非本征性质
饱和磁化强度	磁导率
晶体各向异性	磁损耗
磁致伸缩	磁滞回线
居里温度	能量积
铁磁共振	铁磁共振线宽
晶格电阻率	体电阻率
热膨胀	挠曲强度
杨氏模量	晶粒尺寸

MnZn 铁氧体常用来制作录音、录像和输入信息的磁头。这种磁头是由铁氧体制成的一个不闭合的环(并非圆形)。断口处两断面的距离约 $1\mu\text{m}$ 宽(见图 15.3)。环的一部分绕有线圈,通电后,电流在环中和断口

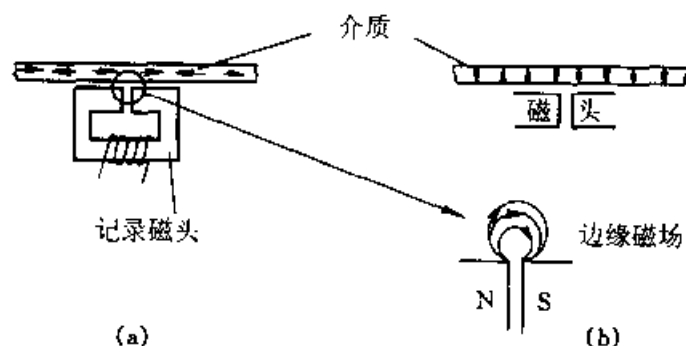


图 15.3 磁头写入过程示意图

(a) 水平记录磁媒体;(b) 垂直记录磁媒体

处产生磁场。从断口处“泄漏”出的一小部分磁场构成一边缘磁场。正是这个边缘磁场将信号写入磁带和磁盘。在读写过程中,磁头与磁带或磁盘之间留有 $25\ \mu\text{m}$ 宽的距离。在技术上,小的断距、边缘磁场和磁头—信号载体之间的距离是保证精确读写的关键。因此,磁头材料应具备下列性质:(1) 高磁化强度;(2) 高初始磁导率;(3) 低矫顽力;(4) 良好耐磨性。

2.2 气体敏感材料

$\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 是一种正尖晶石结构材料。在这种物质中,其阳离子要比正常尖晶石少三分之一。一种观点认为,缺位主要出现在结构中的四面体位置中,它的晶体化学式为 $[\square_{0.33}\text{Fe}_{0.67}^{3+}]^{\text{IV}}[\text{Fe}^{3+}]_2^{\text{VI}}\text{O}_4$, 式中“ \square ”表示空位;另一种观点认为,缺位出现在八面体位,即 $\text{Fe}^{3+}[\text{Fe}_{2/3}^{3+}\text{Fe}^{3+}]_2\text{O}_4$, 遗憾的是,目前尚没有实验证据证明哪一种模型正确,但这并不影响该材料的应用。

该材料的体电阻率大于 $10^8\ \Omega\cdot\text{cm}$, $a_0 = 0.8393\ \text{nm}$, 为 n 型半导体。 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 的气敏性质主要用来检测液化石油气的主要成分——丙烷(C_3H_8)。 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 对丙烷有较高的灵敏度和较好的选择性。作为气敏材料,它受温度影响不大,对环境温度几乎没有响应,价格低廉。

半导体材料的气敏性质是通过材料表面与气体反应来实现的。不同气体与材料表面发生电子交换,改变了材料的电导率,通过测量该电导率或电动势来达到监测气体的目的。半导体材料气敏性质的原理目前尚未完全搞清楚,但表面电导模型已较普遍为人们所接受。下面介绍该模型的基本要点。

设有一 n 型半导体颗粒,其能带结构示于图 15.4 中。图中 E_c 、 E_{fs} 和 E_v 分别为导带的下限、费米能级和价带的上限,它们为相对于晶粒边界的几个互相平行的平面。当两个具有不同功函数的物质通过表面相接触时,具有较低功函数一方中的电子倾向流入功函数较高的物质中。对气体分子与 n 型半导体系统而言,可有两种情况发生:一是气体的功函数(W_g) > 半导体的功函数(W_s);另一为 $W_g < W_s$ 。当 $W_g > W_s$ 时,半导体中的电子将流出固体,材料一侧的表面积累了正电荷,形成一表面空间电荷层。表面静电荷的增加将使材料的能带上扬(见图 15.4 (a)和(b))。当系统达热力学平衡时,材料的费米能级下降到一新能级水平。表面空间层的形成将阻止材料中的电子继续外流,则材料此处的电阻增加。

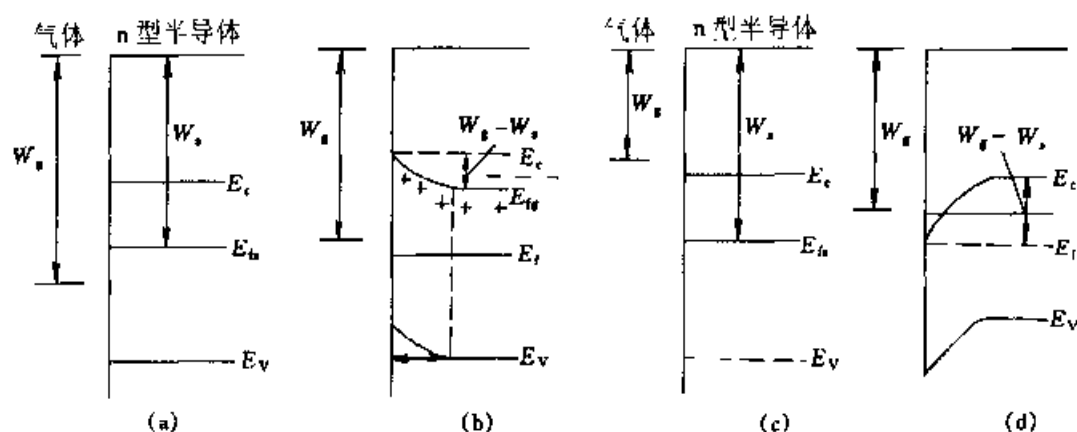
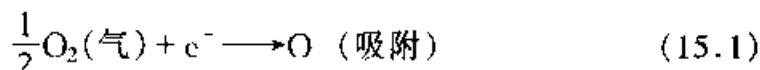


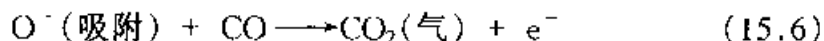
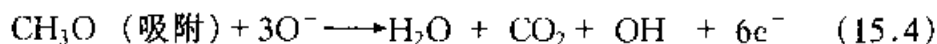
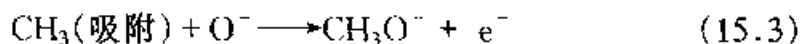
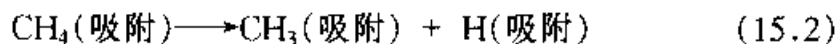
图 15.4 n 型半导体与气体的能带结构示意图

(a)、(b)为 $W_g > W_s$ 状态；(c)、(d)为 $W_s > W_g$ 状态。(a)、(c)为气体分子与半导体未接触状态；(b)和(d)为接触状态。 ϕ 为表面势垒高度

当 $W_g < W_s$, 气体中的电子流向 n 型半导体, 其接触前后的能级图示于图 15.4(c)和(d)中。该过程中, E_{fs} 将上抬, 晶界电阻下降, 电子可无阻碍地流入半导体, 使其电导率迅速上升。具体到 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 半导体材料, 前一种过程被认为是主导过程 ($W_g > W_s$)。该材料在安装之前, 其表面已不可避免地 与空气中的氧发生表面反应, 氧气被吸附在材料的表面, 并从中获得电子变成氧离子:



达平衡时, 材料表面形成空间电荷层, 势垒升高, 电阻率上升。当可燃气体接触材料表面时, 与吸附在表面的 O 作用而被氧化, 即所谓接触燃烧。这时, n 型半导体材料起着表面催化作用, 如反应:



以上几个反应是失去电子的反应。失去的电子将进入半导性材料中, 并使其表面空间电荷层削弱, 势垒降低, 材料的电阻率也大幅下降。这时,

材料的电压降是气体浓度的函数,故测量该电压降即可测定气体的浓度。

当可燃气体消失时,氧气重新成为材料表面的主要吸附物质。材料表面的空间电荷层逐渐恢复,势垒升高。材料的电阻率上升,电导率下降。如果在材料中添加一些元素,使之在材料中形成浅能级缺陷(施主能级)。在氧吸附阶段它们中的一部分将成为待俘获状态,当后期有电子流入时,它们对电子的捕获亦增加了材料的电导率,有利于提高气敏器件的灵敏度。

上述讨论是一种定性的描述。从中可以看出,用于气敏器件的材料应尽可能有大的比表面积,即它们以多孔的为好。

2.3 锂离子电池阴极材料

LiMn_2O_4 是一种具有正尖晶石结构的材料。它的高能量密度、高电压性质和低廉的价格使它极有希望替代 $\text{LiCoO}_2/\text{LiNiO}_2$ 成为锂离子二次电池的阴极材料。

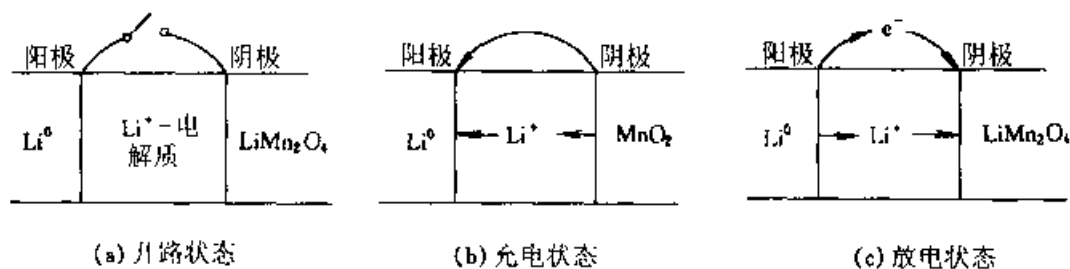
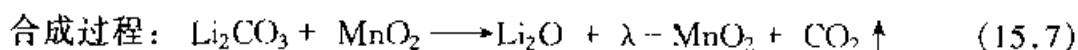


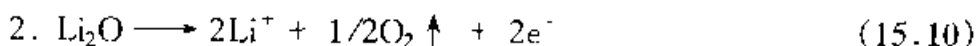
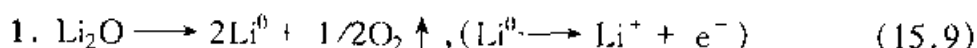
图 15.5 锂离子二次电池充、放电过程示意图

LiMn_2O_4 材料作为锂离子电池阴极材料的电池过程示于图 15.5 中。在开路状态下,电极与电解质之间形成一双电荷层,故没有离子的运动(图 15.5(a))。当闭路时(图 15.5(b)),在外加电压的作用下, LiMn_2O_4 中的 Li^+ 脱离材料,为平衡电价,材料同时失去一个电子。 Li^+ 经电解质奔向阳极,电子亦通过外电路奔向阳极; Li^+ 在阳极上接受一个电子还原成 Li^0 。该过程可持续到 LiMn_2O_4 中的锂离子全部排空时为止,这时电池保持充电状态,此刻阴极的材料叫做 $\lambda\text{-MnO}_2$ 。充电后的电池在使用过程中处于放电状态(图 15.5(c)),这时阳极上的金属锂失去一个电子,并进入电解质,电子通过外回路做功后回到阴极, Li^+ 也回到 $\lambda\text{-MnO}_2$ 中,阴极材料重新变化成 LiMn_2O_4 。该过程在理论上看似可以无限循

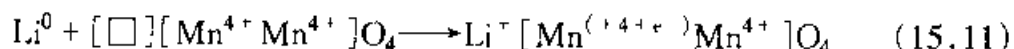
环,但实际上不是这样。主要原因是充电时产生热,而且 $\lambda\text{-MnO}_2$ 在 60°C 以上易溶于电解质,从而造成电池的电性能下降,严重影响电池的可充性。另外, Li^+ 对 $\lambda\text{-MnO}_2$ 的脱出与嵌入使结构反复收缩和膨胀,这也应是促进 $\lambda\text{-MnO}_2$ 溶入电解质的因素之一。上述就是 LiMn_2O_4 材料至今不能商品化的主要障碍。业内人士正致力克服这一困难。下面讨论 LiMn_2O_4 在充、放电过程中有关离子的价态和状态问题,以研究该材料作为电极的机理,并企图寻找解决材料结构稳定性的办法。 LiMn_2O_4 为正尖晶石结构。根据价态平衡原理,其分子式可写为 $\text{Li}[\text{Mn}^{3+}\text{Mn}^{4+}]\text{O}_4$ 。 Li^+ 占据结构中的四面体位置(8a), Mn^{3+} 和 Mn^{4+} 占据八面体位置(16c)。前人的观点认为, Li^+ 在结构中的迁移途径为 $8a \rightarrow 16d \rightarrow 8a \rightarrow \dots$, 16d 指尖晶石晶胞中未被占据的 16 个八面体位置。根据 Li^+ 在电池中的表现,可以认为 LiMn_2O_4 是 Li^+ 的快离子导体,但它又同时具有电子导电性。我们的研究表明,合成的 LiMn_2O_4 及几乎排空 Li^+ 的 $\text{Li}_{0.1}\text{Mn}_{1.975}\text{P}_4$ 亦为 n 型半导体。因此, Li^+ 在材料中的脱嵌过程可用下式表示:



合成时,先是 Li_2CO_3 的分解,然后是 Li_2O 的分解,但 Li_2O 有两种分解方式:



需要指出的是,上述两反应都是在 $\lambda\text{-MnO}_2$ 表面发生的,似乎可以认为 $\lambda\text{-MnO}_2$ 是上述反应的催化剂。两方程(15.9)和(15.10)都表明,随 Li^+ 进入, $\lambda\text{-MnO}_2$ 都伴随着等量电子的加入。 $\lambda\text{-MnO}_2$ 为一具有正尖晶石结构的物质,其分子式可写成: $[\square][\text{Mn}^{4+}\text{Mn}^{4+}]\text{O}_4$ 。考虑到含 $\text{Li}\lambda\text{-MnO}_2$ 的 n 型半导性,可有下列反应:



式中 $\text{Mn}^{(4+e^-)}$ 在电价上等于 Mn^{3+} , 但实际意义是这个电子并不属于某一个 Mn 离子,而是属于整个结构,这就使得 Li 在 LiMn_2O_4 中容易进出,因此式(15.11)是该材料电活性的关键。

上述讨论表明, LiMn_2O_4 是离子和电子的混合导体。从图 15.5(c)

和上述讨论可知, LiMn_2O_4 材料的高温稳定性直接取决于 $\lambda - \text{MnO}_2$ 的稳定性。既要保持 $\lambda - \text{MnO}_2$ 的稳定性, 又要保持材料的电活性, 这是矛盾的两个方面, 满意的解决办法是折衷, 从式(15.11)可知, 只要能保持与 Li^+ 等量的 Mn^{4+} 存在于结构中, 且 Mn^{4+} 可变成 $\text{Mn}^{(4+e)}$, 则材料的电活性不应受到影响。这表明通过有选择地掺杂可以达到既保持材料的电活性, 又能稳定材料结构的目的。

2.4 氮氧化铝尖晶石(AION)

该物质可以被制成一种新型的陶瓷材料。在一定的工艺条件下, 它可被制成一种透明材料, 以替代 Al_2O_3 半透明材料在红外和可见光范围用作透光材料。该物质被认为是 $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{AlN}$ 的固溶体, 其固溶范围及其尖晶石模型列于表 15.3 中。

表 15.3 氮氧化铝尖晶石的固溶体范围及其模型

AlN 的摩尔分数/%	模 型
33 ~ 50	$\text{Al}_{(2+x)/3} \square_{(3-4x)/12} \text{O}_{(3-x)} \text{N}_x, \quad 0 \leq x \leq 3/4$
27 ~ 40	$\text{Al}_{(8+x)/3} \square_{(1-x)/3} \text{O}_{(4-x)} \text{N}_x,$
27 ~ 40	$\text{Al}_{(64+x)/3} \square_{(8-x)/3} \text{O}_{(32-x)} \text{N}_x, \quad 0 \leq x \leq 8$

AION 陶瓷的性质列于表 15.4 中。它的光学和介电性质使它有可能为电磁波的窗口材料。它的导热率比 AlN 要低很多, 故不适应在微电子工业中应用。它的热膨胀系数与 Al_2O_3 相当, 但热震性较差。AION 的抗氧化性优于 AlN, 在 1200°C 以下略为衰减。该材料在工艺上的进一步改进有望将其性能大大改善, 它有可能代替 $\alpha - \text{Al}_2\text{O}_3$ 应用在那些同时需要透光性、高强度和高温稳定性的领域。

表 15.4 AION 陶瓷的一些性能

性 能	数 值
折射率($\lambda = 0.55 \mu\text{m}$)	1.77 ~ 1.88
透红外界线	$5.12 \mu\text{m}$
透紫外界线	$0.27 \mu\text{m}$

续表

性 能		数 值
介电常数	20℃, 100 Hz	8.5
	500℃, 100 Hz	14.0
损耗角	20℃, 100 Hz	0.002
	500℃, 100 Hz	1.0
热导率 (20℃)		$10.89 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$
热膨胀系数, 25 ~ 1000℃		$7.6 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$
弯曲强度	20℃	306 MPa
	1000℃	267 MPa
断裂韧性		$2.0 \sim 2.9 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$

3. 萤石型结构材料及其应用

具有萤石结构及其衍生结构的材料有很多,如稳定立方氧化锆、 CeO_2 、 ThO_2 和烧绿石等。它们都具有氧离子导电性,其中稳定立方氧化锆的应用最为广泛。这一节主要介绍稳定氧化锆材料及其应用,这些知识对理解其他同结构和类似结构材料的行为和应用是十分有帮助的。

3.1 氧化锆基材料

纯 ZrO_2 有三种同质多象变体。单斜相叫斜锆石,在常温下稳定,主要表现为电子导体,但导电率很低。当加热到 1170℃ 时,转变成四方相;在 2370℃ 再转变成立方相。立方相的熔点为 2680℃。上述相转变在冷却过程中是可逆的。在四方相向斜方相转变的过程中,伴随着 3% ~ 5% 的体积变化。添加某些金属氧化物,如 CaO 、 Y_2O_3 、 Sc_2O_3 和稀土元素等,可以避免相转变的发生,使高温相稳定于较低温度。这些金属氧化物与 ZrO_2 形成固溶体,并在结构中造成缺陷,以便稳定立方相或四方相。 ZrO_2 基材料的相图复杂,而且相边界的确切位置也很不一致。研究发现,完全稳定立方相所需要的掺杂剂的量是有限的,对不同的元素所需要

量亦不同。对常用的两种稳定剂 Y_2O_3 和 CaO 而言,它们稳定立方相的最佳含量分别为 8% (摩尔分数,下同) 左右和 12% ~ 13%。在高温条件下,立方相可溶解大量的掺杂剂,如 1600℃ 时,溶解 8% ~ 50% 的 Y_2O_3 ; 1500℃ 时,溶解 12% ~ 20% 的 CaO 。如果稳定剂含量不足,则材料由两相或多相构成,它们是与热有关的亚稳相,并称之为部分稳定氧化锆 (PSZ)。图 15.6 是假 $CaO-ZrO_2$ 二元系相图。鉴于应用的广泛性,本节只讨论稳定氧化锆材料。

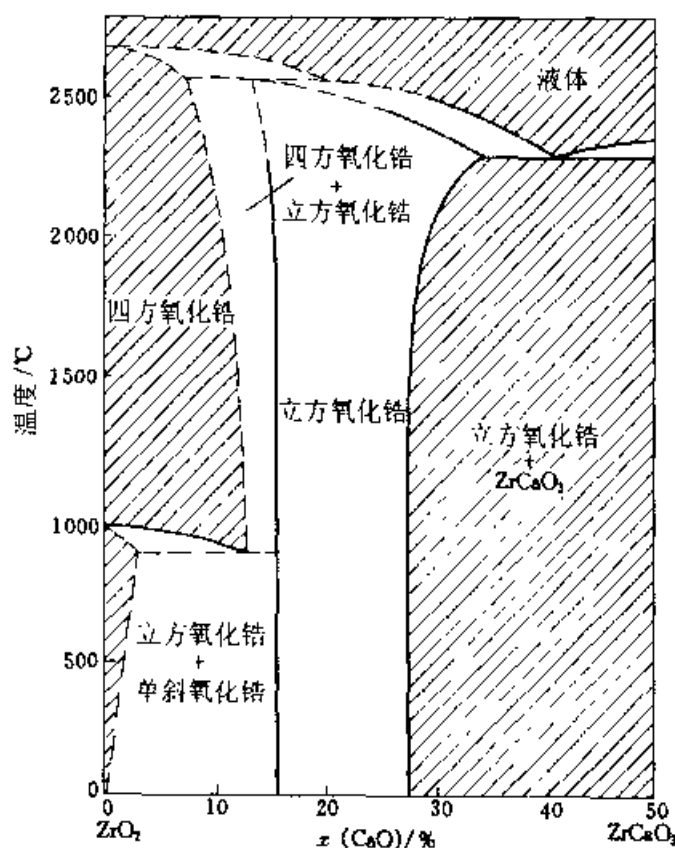


图 15.6 $CaO-ZrO_2$ 假二元系相图

3.2 稳定立方相的缺陷结构模型

当 Ca^{2+} 被用来稳定立方 ZrO_2 相时, Ca^{2+} 类质同像地替代 Zr^{4+} , 占据其晶格位, 并造成一缺陷 Ca_{Zr}'' ; 为平衡电价, 结构中需同时产生一个 V_O^{2-} , 这个模型叫做氧缺位模型。它的晶体化学式为 $Ca_xZr_{1-x}O_{2-x}$ 。也可能存在另一模型, 即 Ca_{Zr}'' , I_C'' , 而氧亚格子保持完好, 这个模型称作间

隙离子模型,其晶体化学式为 $\text{Ca}_x\text{Zr}_{1-x/2}\text{O}_2$ 。如果体积不变,这两种类型的比重将明显不同,有鉴于此,通过测定一系列不同 CaO/ZrO_2 比值样品的 CaO 含量与 D (密度)的函数关系,即可确定合适的模型。具体研究方法如下:制作不同 CaO/ZrO_2 比值的氧化锆样品配料,在 1600°C 和 1800°C 两温度下烧制成钙稳定立方氧化锆。用 X 射线方法测定它们的 a_0 并测定它的密度。第二步是用实测的 a_0 值按 $Z=4$,分别用所用模式的分子式来计算样品的计算密度值,用计算出的密度值与 CaO 含量作图,从而得出关于两模型的两条直线(见图 15.7)。

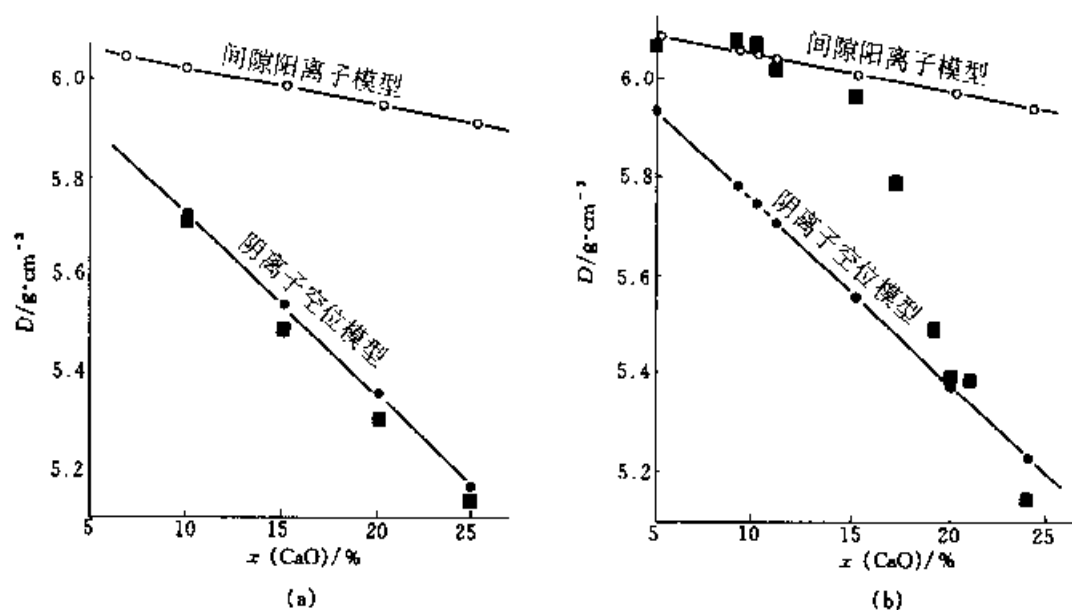


图 15.7 钙稳定氧化锆计算密度与实测密度的比较和缺陷结构模型的确定
(a) 1600°C 淬火样品的投点, (b) 1800°C 淬火样品的投点。计算密度用圆点和圈表示,圈为阳离子间隙模型,点为氧缺位模型,实测密度用黑方块表示

下面举例说明计算过程。在 1600°C 加热 $\text{ZrO}_2/\text{CaO}=85:15$ (摩尔分数之比) 的样品所形成的材料的 $a_0=0.556\text{ nm}$, 有分子式 $\text{Zr}_{0.85}\text{Ca}_{0.15}\text{O}_{1.85}$ (氧缺位模型)。已知 $Z=4$, 则有

$$m = [4 \times (0.58 \times 91.22) + 4 \times (0.15 \times 40.08) + 8 \times (1.85 \times 16)] / N_A$$

$$= 570.996 / N_A$$

式中 91.22、40.08 和 16 分别为 Zr 、 Ca 和 O 的相对原子质量; N_A 为 Avogadro 常数。单位晶胞的体积为:

$$V = (5.56 \times 10^{-8})^3 \text{cm}^3$$

故该材料的计算密度为:

$$m/V = 5.512 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$$

该材料的实测密度为 $5.477 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ 。将实测密度投到计算密度与 CaO 含量构成的图(图 15.7(a)和(b))中,即可确定材料的缺陷结构类型。从图 15.7 可见,在 1600°C 下,钙稳定氧化锆为氧缺位型;在 1800°C 条件下,稳定立方相的缺陷结构类型随着 CaO 含量变化有所不同。

3.3 应用举例

稳定氧化锆类材料广泛地应用于电化学系统。它们有两种通式,一为 $\text{CaO} \cdot x\text{AO}_2$, 其中 A 可以为 Zr 、 Hf 、 Th 、 Ce 等;二为 $\text{M}_2\text{O}_3 \cdot x\text{ZrO}_2$, 其中 M 通常为 La 、 Sm 、 Y 、 Yb 和 Sc 等。稳定氧化锆材料具有近等于 1.0 的氧离子迁移数,这是因为稳定剂进入晶格产生大量的氧空位,极大地增强了氧在晶格中的扩散系数,因此,这些材料都是非常快的快氧离子导体。特别需要强调的是,这一重要性质是因晶格中的缺陷数量决定的,而非构成结构的离子所使然。当三价离子代替 Zr^{4+} 时,其晶体化学通式为 $\text{M}^{3+}\text{Zr}_{1-x}\text{O}_{2-1/2x}$, 这组材料中的缺陷数小于钙稳定氧化锆材料。

3.3.1 电流电池(galvanic cell)的概念

电流电池是一种可以将化学能转变成电能的装置。电池有原电池和二次蓄电池之分。前者只能使用一次,而后者可以反复使用多次。电池通常由三个基本部分构成:阳极、阴极和电解质。电解质用来隔离阴极和阳极,它是不能导电的,即它必须是电子的绝缘体。这三部分由三种不同性质的材料构成。

在电池化学反应中,在电极上离子形成的同时,一个自由的电子也形成了。离子通过电解质从一电极迁移到另一电极,而电子则是通过外回路从一电极到另一电极,可充电电池则是通过一更大的外加电压使上述过程逆向进行。

当外电路断开时,两极间的电位差将阻止反应进行,体系达到化学平衡。实际上,电池中发生的反应处于动态平衡状态,这时电位可以与化学反应的自由能联系起来,并称之为电池反应,如下式

$$\Delta G = -zEF \quad (15.12)$$

式中 ΔG 是电池反应中吉布斯自由能的改变量; z 是电池反应中通过电

路迁移的电子数; E 是测得的开路电动势; F 为法拉第常数。

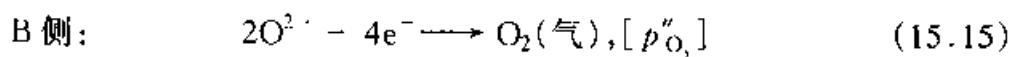
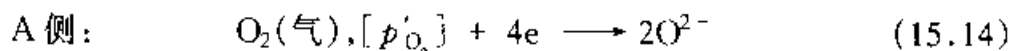
如果电极组成以单位热力学活度出现, 外回路中的电阻很高, 则可以获得电池的标准电动势, 并获得反应的标准 Gibbs 自由能改变量:

$$\Delta G^\ominus \approx -zE^\ominus F \quad (15.13)$$

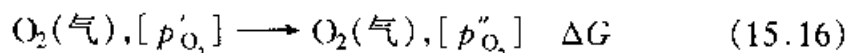
当有少量电子通过电解质时, 电池就不能给出真实的开路电动势, 这时测得的电动势将小于开路电动势, 式(15.12)和式(15.13)需要修正, 但这不是本章的内容。在这节里主要介绍利用式(15.12)和式(15.13)来解决一些应用问题。

3.3.2 氧传感器

稳定氧化锆的重要应用之一是在氧传感器和氧测量计中作固体电解质。这种电解质不是在常温下, 而是在高温下工作。研究发现, 在立方相区, 稳定氧化锆的电导率随掺杂浓度的增加而迅速减小, 一些氧化锆基系统的这种行为示于图 15.8 中。ZrO₂-Y₂O₃ 系统的广泛研究表明, 掺杂剂浓度与电导率的关系在较低和较高温度下有不同表现, 图 15.9 显示在 400℃ 时没有见到 1000℃ 时电导率的尖锐最大值。Y₂O₃ 稳定氧化锆电导率的最大值在掺杂剂浓度为 8% 左右, 而 CaO 的掺杂量为 12%~13% 时, 其稳定氧化锆有最大电导率值。图 15.10 为氧传感器的工作原理示意图。图中用作电解质的稳定氧化锆将一空间分成三部分, 构成一个电池, A 和 B 则分别为电池的两个电极, 固体电解质 ZrO₂·CaO 只允许 O²⁻ 离子通过。反应发生时, A 和 B 两侧的 O₂ 浓度不同, A 侧的 O₂ 在电极(和电解质表面)得到电子变成 O²⁻, 并经 ZrO₂·CaO 移向 B 侧。O²⁻ 在 B 侧的电极上释放电子而形成 O₂, 而电子经外回路流向 A 侧。与过程有关的两个反应如下:



总反应式为:



$$\text{已知} \quad \Delta G = -4EF \quad (15.17)$$

$$\begin{aligned} \text{和} \quad \Delta G &= \mu'_{\text{O}_2} - \mu''_{\text{O}_2} \\ &= RT \ln [p'_{\text{O}_2} / p''_{\text{O}_2}] \end{aligned} \quad (15.18)$$

由式(15.17)和式(15.18)得:

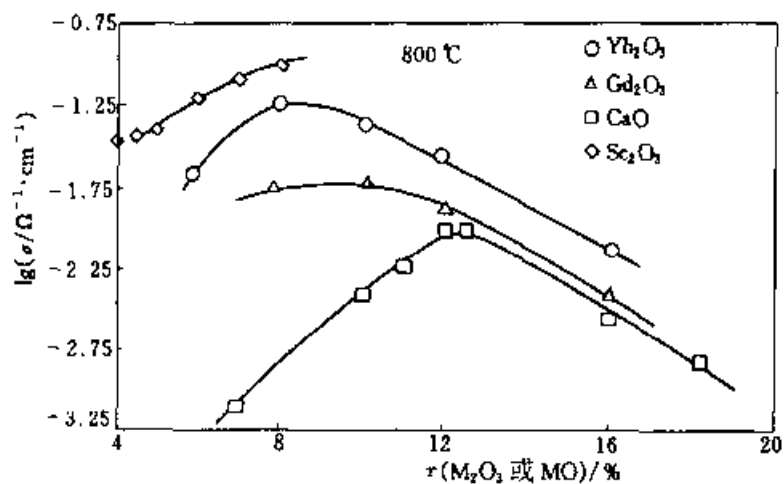
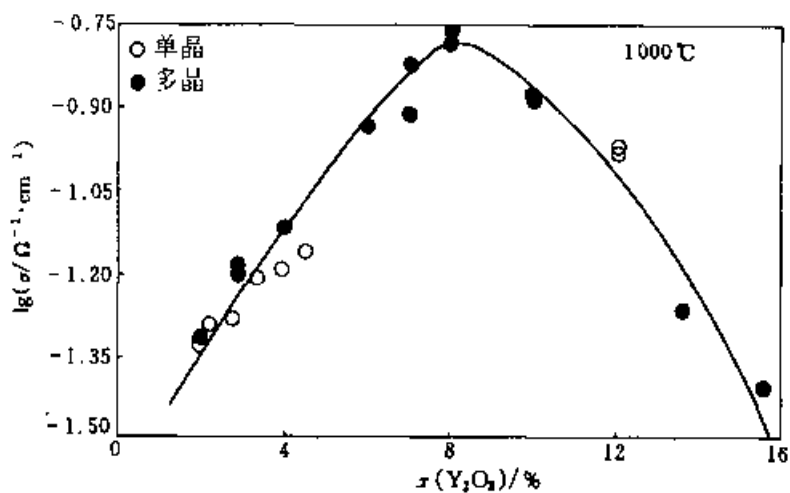
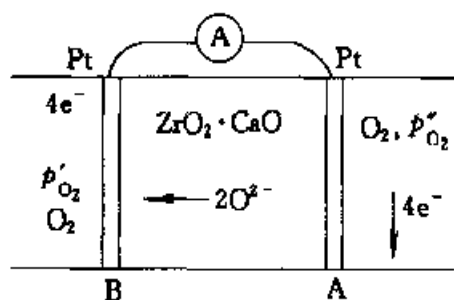
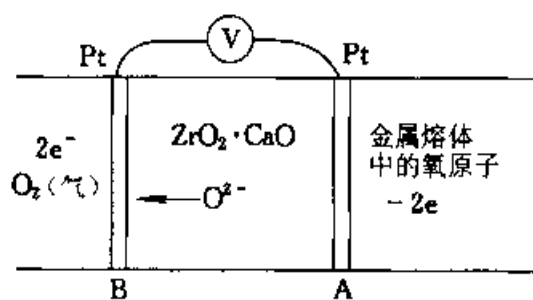
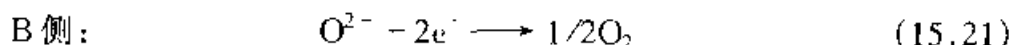
图 15.8 ZrO_2 基各种掺杂剂浓度与电导率的关系图 15.9 $\text{Y}_2\text{O}_3 \cdot \text{ZrO}_2$ 中 Y_2O_3 含量与材料的电导率关系图 15.10 钙稳定 ZrO_2 氧敏感器工作原理图

图 15.11 金属熔体中氧浓度计的工作原理

$$p'_{\text{O}_2} = p''_{\text{O}_2} \exp[-4EF/RT] \quad (15.19)$$

式中 p''_{O_2} 可以取为一个标准大气压或空气中氧的分压(这由设计者决定),即 0.21 个大气压, E 为开路电动势, T 为测量时的绝对温度, F 和 R 是常数,因此, p'_{O_2} 可以通过式(5.19)计算出来。

该氧计量计稍做修改即可用来测定金属熔体中的氧浓度。图 15.11 示出冶金用氧测量计的工作原理。首先在两极发生的反应:



总反应为:



总反应的自由能改变量等于电解质两侧氧化学电位的差值,所以

$$\Delta G = -2EF \quad (15.23)$$

$$\Delta G = \mu_{\text{O}_2} - \mu_{\text{O}} \quad (15.24)$$

故有

$$-2EF = RT \ln(a_0^2/p_{\text{O}_2}) \quad (15.25)$$

上式中 a_0 是金属熔体中的氧活度,在稀溶液条件下,等于熔体中的氧浓度;如取 p_{O_2} 为一个大气压,则式(15.25)可简写成:

$$-2EF = RT \ln(a_0^2) \quad (15.26)$$

用式(15.26)即可计算出熔体中的氧浓度。如果被测的氧呈分子状态存在,则式(15.26)可写成

$$-4EF = RT \ln a_0 \quad (15.27)$$

该氧测量计已商品化,使用寿命仅几分钟,可见成本较高,其基本结构示于图 15.12 中。

电流电池稍作改造,可以用来测量一些二元、三元化合物的生成自由能,而成为自由能测量计。下面举例说明自由能计的测量原理。在图 15.13 所示的结构中,可以认为电池的一个电极是一个大气压的氧气,另一电极则用一个金属/金属氧化物系统构成,如 Ni/NiO 。则电解质 A 侧的反应为:

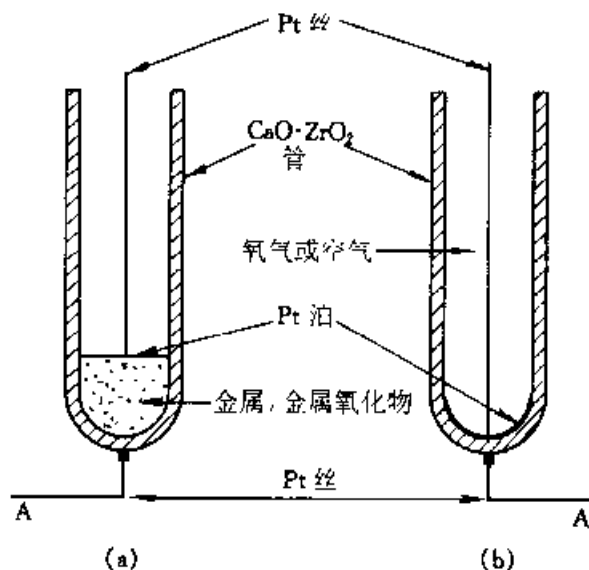


图 15.12 测量液体或蒸气中氧含量的电池示意图

(a) 金属/金属氧化物用作一个电极

(b) 一个大气压的氧气作电极

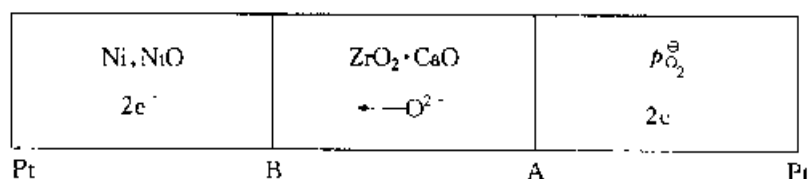
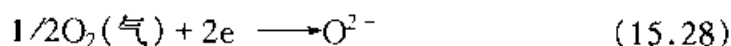
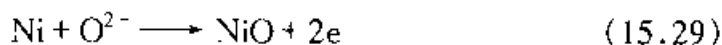
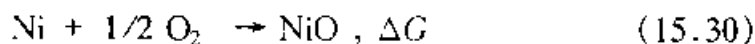


图 15.13 测量 NiO 生成自由能的电池工作原理

B 侧的反应为:



总反应式为:

已知 p_{O_2} 为一个大气压, ΔG 等于 NiO 的标准生成自由能:

$$G_{\text{NiO}}^{\ominus} = -2E^{\ominus}F \quad (15.31)$$

该装置也可用来测定 Ni/NiO 体系中的氧分压:

$$G_{\text{NiO}}^{\ominus} = -RT \ln p_{\text{O}_2} \quad (15.32)$$

如果 NiO 的生成自由能已知, 该电池可用来测定其他金属氧化物的生成

自由能,如图 15.14 示出的测量原理。图 15.14 中过程的总反应式为:

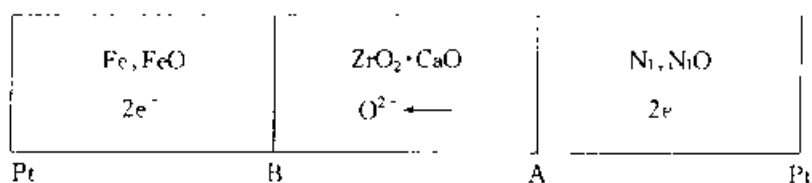


图 15.14 FeO 生成自由能测量过程示意图



则有

$$\Delta G^\ominus = -2EF = G_{\text{FeO}}^\ominus - G_{\text{NiO}}^\ominus \quad (15.34)$$

上过程假设 FeO 为计量化学组成,但实际上,FeO 常呈 FeO_{1+x} 状态,即非化学计量组成。按图 15.14 的设计,可以测定 FeO_{1+x} 在不同 x 条件下的生成自由能。具体做法是将 FeO_{1+x} 按 x 不同分成若干等份,然后在电池的一侧用 FeO_{1+x_1} ,另一侧用 FeO_{1+x_2} 取代 NiO,……,由此可以获得不同非化学计量的 FeO_{1+x} 的生成自由能。

图 15.15 是测量 CoAl_2O_4 尖晶石生成自由能的电池原理图,其总反应式为:

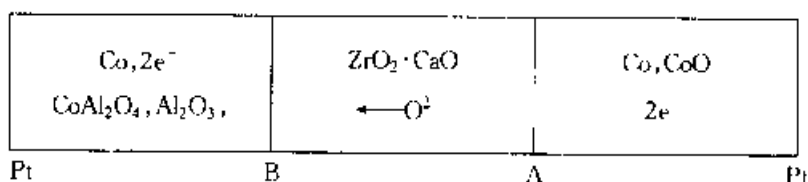
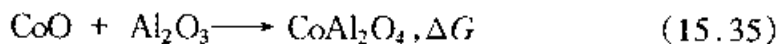


图 15.15 CoAl_2O_4 生成自由能测定示意图



$$\Delta G = G_{\text{CoAl}_2\text{O}_4}^\ominus = -2EF$$

稳定氧化锆作为传感器还可用于监控污染、安全、自动化和节约能源。氧传感器(图 15.12 所示结构)可用在近化学计量空气/燃料比的汽车三元催化转化器中,以减少 NO_x 、CO 和碳氧化合物的排放量。其原理是将氧传感器放在汽车排气歧管中,用作监控富燃或贫燃环境的开关。

由于氧分压变化大,电压测量型传感器的电动势信号在近化学计量空气/燃料比时有几百毫伏的变化(如图 15.16 所示),并被用在可控回路中,以控制空气/燃料比。但这类装置尚有若干不足之处。

氧泵是稳定氧化锆的另一技术应用。在汽车发动机的贫燃运转中,当阳极氧分压十分低时,氧被抽入,直到电压迅速升高为止。氧泵的另一作用是当一方氧分压不高时,通过外加反向电压,可使已经低的氧分压更低。

3.3.3 固体氧化物燃料电池(SOFC)

燃料电池是一种把燃料氧化的化学能转变成电能的电化学电池,其效率不受卡诺(Carnot)循环的限制,如不考虑其废热回收,燃料/电能转换效率为 60%;如考虑废热回收,其效率为 80%。燃料电池还是一种低污染技术。第三代固体氧化物燃料电池采用 $\text{Y}_2\text{O}_3 \cdot \text{ZrO}_2$ 作为氧离子导电固体电解质,其工作原理示于图 15.16 中。电池的阴极是氧气或空气;阳极是各种气体燃料,如 H_2 、 CO 、 CH_4 等。 H_2 和 O_2 燃料电池已用作航天飞机的发电设备,其产物水还可以饮用。

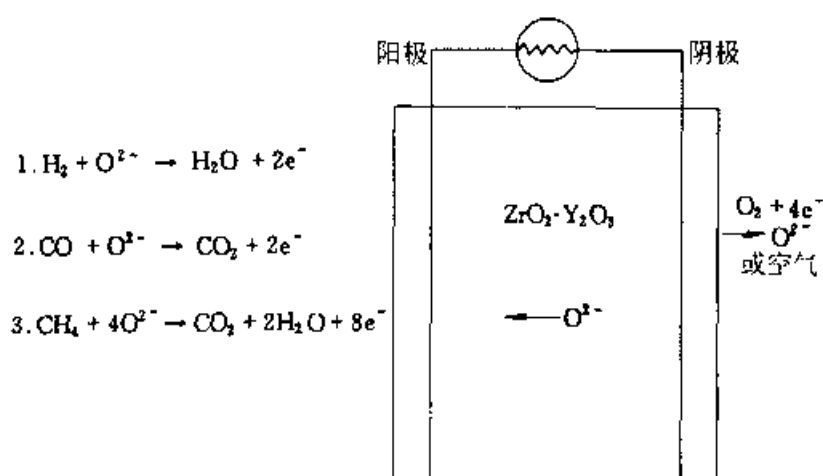


图 15.16 固体氧化物燃料电池工作原理

系统中,燃料一侧为低氧分压环境,而空气(氧化剂)一侧为高氧分压环境。电池通过电解质隔层建立起开路电压(E),故有

$$E = -\Delta G/4F - RT/[4F \ln(p'_{\text{O}_2}/p''_{\text{O}_2})] \quad (15.36)$$

当电池通过外回路负荷时,阴极的氧还原成氧离子,获得四个电子。氧离子通过电解质移向阳极,并在阳极与燃料分子反应,如 H_2 和 O^{2-} 结合生

成水,同时放出电子。释放出的电子经外回路做功后回到阴极,再使 O_2 变成 O^{2-} 。

固体氧化物燃料电池的工作在 1000°C 条件下进行,该温度可用下式计算出来:

$$T = -4E_w F / \Delta H \quad (15.37)$$

和

$$E_w = E - IR - V' \quad (15.38)$$

式中 IR 是电池内电阻电压损耗, V' 是两极/电解质界面的过电压损耗。燃料电池尽管有很好的应用前景,由于高的工作温度对各种材料的要求苛刻,故它至今没有商品化。美国的 Westinghouse 公司在该领域做了许多工作,有较为成功的研究成果。

4. 石榴石结构材料及其应用

本节重点讨论具石榴石结构的两种材料,钇铁榴石(YIG)和钇铝榴石(YAG)系列。

先介绍石榴石结构特点。石榴石的晶体化学通式为 $A_3B_2Z_3O_{12}$, $Z = 8$, 等轴晶系晶体,其 a_0 随 A 和 B 位,尤其是 B 位的离子种类(离子半径)不同而变化。从分子式可知,其单位晶胞中有 24 个 A 离子,16 个 B 离子,24 个 Z 离子和 96 个氧离子。三种阳离子对应三套亚格子,其中 B 离子占据八面体空隙,称作八面体亚格子;Z 离子占据四面体空隙,故有四面体亚格子;A 离子占据结构中的十二面体空隙,其亚格子为十二面体亚格子。从配位多面体的角度考虑,可以认为 $[ZO_4]$ 四面体是结构的基本构成单元,在一

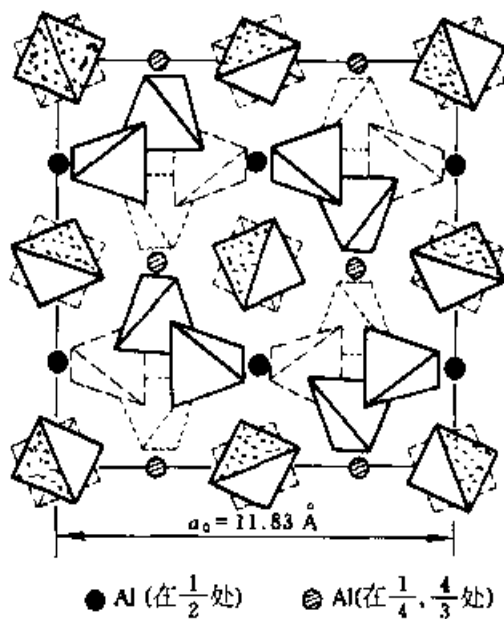


图 15.17 石榴石单位晶胞 $//(001)$ 的投影图

定的堆积形式下,B 充填其中的部分八面体位,A 离子充填其中的十二面体位。Z、B 和 A 三类离子的配位数分别是 4、6 和 8,而每个氧与两个 A、一个 B、一个 Z 离子相连,故配位数为 4。图 15.17 和图 15.18 示出石榴石单位晶胞和配位多面体联结方式的二维图形。在结构中,每个 $[\text{BO}_6]$ 八面体被 6 个 $[\text{ZO}_4]$ 四面体以共角顶的方式连接,而与 $[\text{AO}_8]$ 十二面体共棱相连。

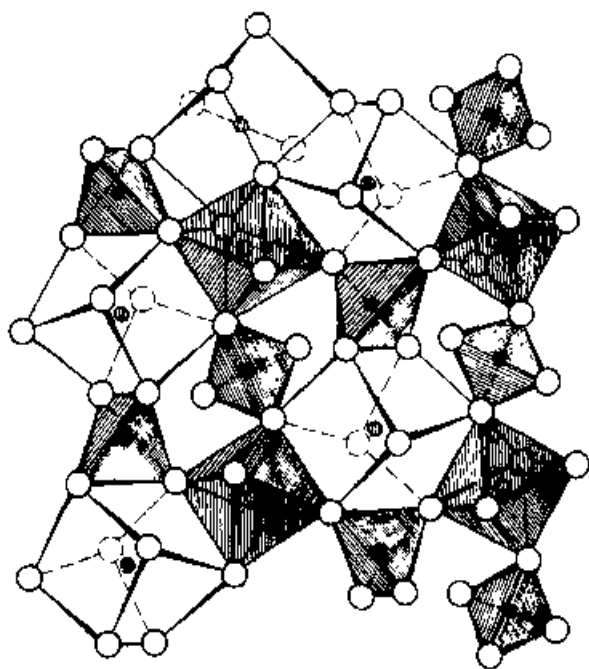


图 15.18 石榴石结构部分配位多面体的联结图

4.1 钇铝石榴石系列

钇铝石榴石(YIG)也是一种铁氧体,与尖晶石铁氧体一样属于软磁性材料。在 YIG 的单位晶胞中,习惯将 A 位计作 24c 位,B 位计作 16a 位和 Z 位计作 24d 位。在 24c、16a 和 24d 三套磁亚格子中,24c 和 16a 的磁矩是平行排列的,24d 的磁矩与前两种反平行排列。因此,我们可以通过类质同象替换的方式在三套亚格子中放置合适的离子,以获得技术上需要的磁性材料。在 YIG 中,可有三个类质同象系列;其一是在 16a—24d 中进行;其二是在 24c 中进行;其三是在 16a、24d、24c 中同时进行。

在 16a—24d 的替代中, Y^{3+} 是非磁性离子,16a 与 24d 的磁亚格子反平行排列,其两者数量不等,材料有净磁矩:

$$M = M_{24d} - M_{16a} \quad (15.39)$$

图 15.19 示出 YIG 中 Al^{3+} 代替 Fe^{3+} 对材料磁性的影响。一般来说, Al 主要占据结构中的四面体位置, 少量见于八面体位。Al 代替 Fe 使材料的饱和磁化强度下降, 居里温度下降, 温度稳定性下降。为了获得技术上有利的性质, Al 的替代量应在 $0 \sim 0.27 \text{ mol}$ 范围内。

	十二面体位(1\AA)	八面体位(0.7\AA)	四面体位(0.5\AA)	磁矩(高斯)
YIG	Y_{24}^{3+}	$\text{Fe}_{16}^{3+} \downarrow$	$\text{Fe}_{24}^{3+} \downarrow$	1750
YAIG	Y_{24}^{3+}	$\text{Fe}_{16}^{3+} \downarrow$	$\text{Al}_3^{3+} \text{Fe}_{21}^{3+} \downarrow$	1200
YAIG	$\text{Y}_{24}^{3+} \text{O}$	$\text{Al}_2^{3+} \text{Fe}_{14}^{3+} \uparrow$	$\text{Al}_8^{3+} \text{Fe}_{16}^{3+} \downarrow$	200
YAG	$\text{Y}_{24}^{3+} \text{O}$	Al_{16}^{3+}	Al_{24}^{3+}	0(电介质)

图 15.19 Al 替代 Fe 对 YIG 磁性变化的影响

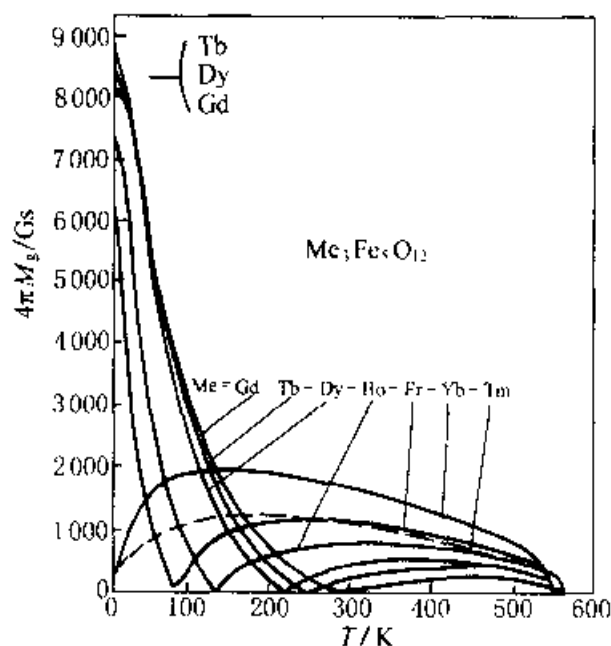


图 15.20 稀土-铁石榴石磁化强度与温度的关系

在 24c 位的替代中, 常有磁性离子如 Gd 替代非磁性离子 Y。这类替代方式中材料净磁矩的计算如下式:

$$M = M_{24c} + M_{16a} - M_{24d} \quad (15.40)$$

稀土离子对 Y 替代引起材料饱和磁矩随温度升高而下降, 降到 0 后又重

新出现磁化,最后磁化现象在 550℃ 左右消失,该温度是它们的居里点温度。对该现象的解释是,稀土离子因热作用逐渐使其磁矩减弱,当磁矩降为零时,在 16a 和 24d 位 Fe^{3+} 离子的相互作用逐渐增强,最后该作用消失在 T_c 处,所以含稀土的石榴石磁性材料具有相近的居里点,图 15.20 反映了该类石榴石磁化强度与温度的变化关系。

当向 16a 和 24d 位引入非磁性离子时,需要考虑这些离子在其中的分布分数。若非磁性离子占据 16a 位,总磁化强度减少;而占据 24d 位时,总磁化强度增加。表 15.5 列出 $\text{R}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ 石榴石的有关参数值。

表 15.5 $\text{R}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ 系列的磁化强度和 a_0 值

R	$\mu_B(0\text{K})$	$4\pi M_s(0\text{K})$	$4\pi M_s(300\text{K})$	$a_0(25^\circ\text{C})/\text{nm}$
Y	5.00	2462	1758	1.2376
Sm	5.43	2574	1762	1.2529
Eu	2.78	1328	1172	1.2498
Gd	16.00	7691	122	1.2471
Tb	18.2	8824	331	1.2436
Dy	16.9	8256	433	1.2405
Ho	15.2	7479	822	1.2375
Er	10.2	5053	1154	1.2347
Tm	1.2	598	1431	1.2323
Yb	0.07	35	1554	1.2302
Lu	5.07	2551	1807	1.2283

除了类质同像替代作用影响石榴石材料的磁性外,材料的孔隙率对其磁性亦有影响。从图 15.21 可以看出,YIG 的孔隙率对材料的有效共振线宽有影响,但对自旋波线宽没有影响。

YIG 是一种主要用于微波的磁性材料(铁氧体),它们具有高的电阻,适用于 100~500 MHz 的频率范围。在技术上,它主要用于非交互性器件中,如隔离器(insulator)。其功能如下:

1. 隔离器只是波导的一个部件。入射的电磁波(从入到出)可以在其中传播而没有显著的衰减,而反向的波却衰减强烈。

2. 多口循环器(n-port circulator)。设在一圆环上有四个口依逆时

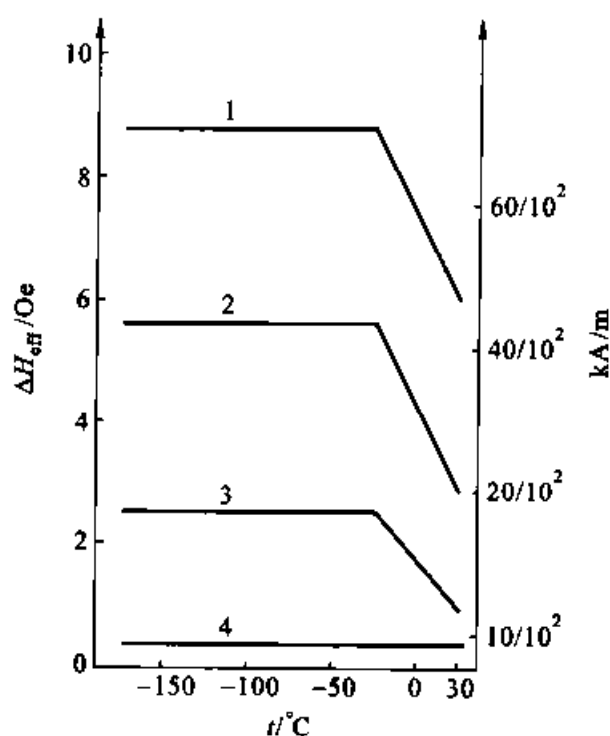


图 15.21 多孔 YIG 有效共振线宽与温度的关系



图 15.22 磁泡

针排列,且分别计作 1、2、3、4 口,它的作用是使从口 1 入射的电磁波从口 2 出来,从口 2 入射的电磁波从口 3 出来,……,从口 4 入射的电磁波从口 1 出来,而其他传播途径是禁止的。该装置可以为微波回路的不同通道提供隔离。循环器的原理是基于法拉第的旋磁效应。该特点对雷达和无线电技术十分有用。石榴石结构是具有旋磁现象并被用来控制磁导率的结构之一。这种磁导率首先取决于磁化强度和施加的静磁场(磁控相位移器的基础),其次取决于电磁波相对于磁化方向的极化(非交互式器件的基础)。因此,对微波磁性材料的要求是:

1. 铁磁共振线宽(ΔH)越窄,器件的磁损耗越低。
2. 饱和磁化强度适当,以适应不同波段的需要。低频场合需要低的饱和磁化强度;高场合需要高的饱和磁化强度,以增加旋磁性和磁能密度。
3. 居里点 T_c 高,以提高材料的温度稳定值。
4. 介电性能好,介电损耗低。

石榴石结构磁性材料的另一重要应用是在磁记录方面,即磁泡材料。磁泡是一种在磁性薄膜中形成的圆柱状磁畴。当磁性石榴石的易磁化方

向与膜面垂直时,在偏光显微镜下可以看到薄膜中的畴形。在无外磁场条件下,可见膜面由阴暗相间的不规则条状磁畴构成,条状磁畴弯弯曲曲象迷宫一样,但两种颜色的面积大致相等。当施加一个外磁场时,磁化方向与外磁场方向相同的磁畴渐渐变宽,而反向磁畴变窄,最后收缩成短柱状,当它们与膜面垂直时,即为一个点——即磁泡。磁泡见图 15.22 所示,其中白色者即为磁泡。磁泡材料主要用作信息存储器。磁泡存储的信息不易丢失,体积小,坚固耐用,还可以在很宽的温度范围内($-50^{\circ}\text{C} \sim 100^{\circ}\text{C}$)工作。

4.2 钕铝榴石(YAG)

该材料的分子式为 $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$, 具有石榴石结构。纯的 YAG 是无色透明的。如果在 A 位加入 1% 左右的 Nd^{3+} 离子,这种单晶 YAG 即成为一种激光材料。A 位可以近似的看成一立方体, Nd^{3+} 的电子能级简并态在立方场中将被解除而分裂成多重能级态。图 15.23 示出 Nd^{3+} 在 YAG 中的电子能级状态。当电子受到激发时,可以跃迁到各激发态能级上,然后通过各种途径(如热运动)下降到亚稳态能级。亚稳态上的电子在向亚基态回跃时,多余的能量以 $\lambda = 1.06 \text{ nm}$ 的光辐射释放出来。亚稳态上的电子需经过冷却才能回落到基态。Nd-YAG 晶棒安装在--椭圆的空腔内,并用去离子水冷却。该激光器的效率为 40%,其低的工作效率是因为需要一宽的发光谱去激发 YAG 中的 Nd^{3+} 离子,而仅有一小部分能有效激发 Nd^{3+} ,这需要抽运大量的能量进入晶棒,自然引起严重的冷却问题。

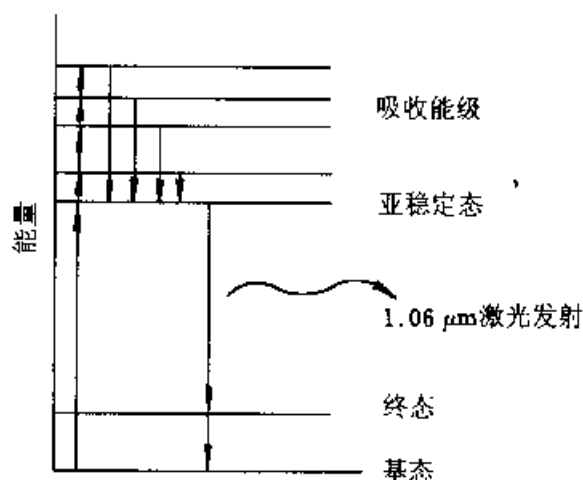


图 15.23 Nd^{3+} 在晶场中的电子能级图

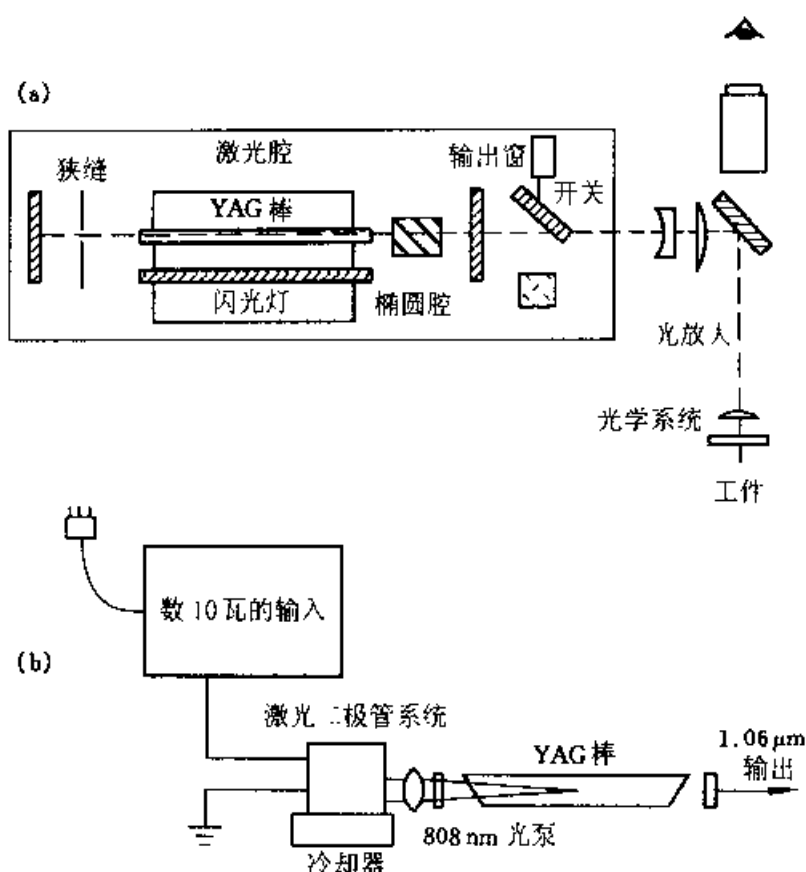


图 15.24 Nd-YAG 激光器的两种构造图

(a) Nd-YAG 激光器的一般构造

(b) 二极管抽运 Nd-YAG 激光器的结构

图 15.24(a) 是 Nd-YAG 激光器的结构图。Nd-YAG 晶棒安装在一椭圆形空腔的一个焦点上, 空腔的另一焦点装有一氙灯管, 它发出的光谱适于激发 Nd^{3+} 。该空腔用金属或陶瓷构成, 一般认为陶瓷腔体可以给 YAG 晶棒更均匀的辐照。光学腔内装有一狭缝用作模式控制, 同时可装一 Q 开关使空腔快速关闭以产生快速的能量脉冲, 这种装置主要用来控制破坏激光振荡。例如, 声光开关使压电换能器产生的声波通过晶格, 并在晶体中产生纵波。不同的波密度改变着晶体各处的折射率。这时, 晶体像一光栅使光束衍射, 偏离它的正常路线, 从而使激光停下来。一束 60 W 的光需要 60~100 W 的能量去反射它, 所以 Q 开关需要冷却。当前几乎没有可以承受如此大能量的装置, 其承受能力在 10~20 W。调节那些开关可以获得宽的脉冲频率范围, 即 0~50 kHz。开关的速度可以使能量在激光激活以前在腔内积聚。迅速打开开关可以获得非常高的能量峰。例如, 20 W 的 Nd-YAG 激光在 Q 开关的作用下可以产生能量为

100 kW 的脉冲。低能和高能激发光每一脉冲的能量在较低的脉冲频率 (0~2 kHz) 下可以通过改变氦灯的电流而得以控制, 图 15.24(b) 是用激光二极管作为光泵激发 Nd-YAG 的激光器装置, 它的脉冲能量则可用通过激光二极管的电流加以控制。单个脉冲的形状是 Nd-YAG 激光工程的一个重要方面, 它在材料加工方面有应用前景。

对于 Nd-YAG 激光器发出的较低能量输出, 可以使它们通过 LiNbO_3 (LNO) 晶体从而得到高能量的激光。LNO 是一种非线性晶体材料(铁电体), 它吸收光子并使它们上升到更高的能量状态, 这些光子在向基态回跃时, 放出两倍于原光子能量的光辐射, 即原光波长的一半。这就是说, 1.06 nm 波长 Nd-YAG 激光光束通过 LNO 后, 出来的激光的波长为 0.53 nm(绿光), 此即所谓的“倍频效应”。设想反复这一过程就可得到紫外激光, 这种情况尤其可能在激光二极管抽运的 YAG 激光器中发生(图 15.24(b))。

Nd-YAG 的晶棒也可以作成板状, 并有可能从中获得 1 kW 的能量。

综上所述, 当前 YAG 激光器还限制在 400 W/100 mm 棒的范围内, 这样可以避免热效应产生严重的光束畸变。为了增大 YAG 激光器的功率, 有人设计将三根激光棒发出的光束用偶合光纤引导并聚焦起来, 从而达到提高 YAG 激光器功率的目的。

Nd-YAG 激光器在医学上用作手术刀。它的切割实际上为一种烧灼。激光作手术刀的优点是可以接近肿瘤而不必担心坏细胞的扩散。Nd-YAG 短而强的脉冲辐射可以消除纹身的印记, 只在皮肤下留下一水疱, 而水疱可以自然吸收。Nd-YAG 激光还可以通过内窥镜来完成手术, 如在病人体外进行出血溃疡的处理; 它也可以被用来破碎胆结石和肾结石。

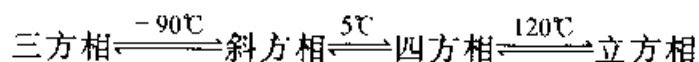
Nd-YAG 激光可被用来监测大气污染。一束特定频率的光不仅可以测量物体的距离, 如果对象是一具有不同组分的物质, 激光还可以用来激发其中的分子, 如 SO_2 分子。当该激光衰减时, 可以形成一拉曼光谱, 它可以反映污染物质的浓度, 只要入射光足够强, 并能激活一拉曼频率, 这种拉曼光谱可以在一小部分的背散射光中找到, 它们来自呈高振动状态的分子。虽然能量低, 但可以被谱仪检测出来。光的强度与被测物的浓度成正比, 从而达到监控大气之目的。

5. 钙钛矿结构材料及其应用

钙钛矿结构材料是一类在技术上十分有用的材料,具有很多优良且重要的性质,因而用途广泛。在钙钛矿结构的基础上,通过组分上的类质同像代换,已衍生出众多性质上得到改进的“新材料”。钙钛矿结构的最重要特点是铁电性。一般说来,具有压电性的材料不一定具有热电性和铁电性;具有热电性的材料不一定具有铁电性,却有压电性;而具有铁电性的材料则同时还兼有压电性和热电性。从矿物学知道,具有铁电性的晶体都是那些不具有对称中心的晶体。

5.1 钙钛矿(CaTiO_3)的结构特征

CaTiO_3 有四种同质多像变体,其对称性和相转变温度如下:



其基本结构单元为 $[\text{TiO}_6]$ 八面体,他们在三维空间共角顶相连, Ca^{2+} 离子充填在其中呈12次配位的大孔隙中。钙钛矿结构的立方单位晶胞列于图15.25中。当温度下降到 120°C 以下时($>5^\circ\text{C}$),结构可沿原立方晶胞的任一晶轴方向如 $[001]$ 方向拉伸,从而形成四方结构。当温度低于 5°C 时,结构变成斜方对称,其晶胞可以看作沿原立方晶胞的 $[011]$ 方向拉

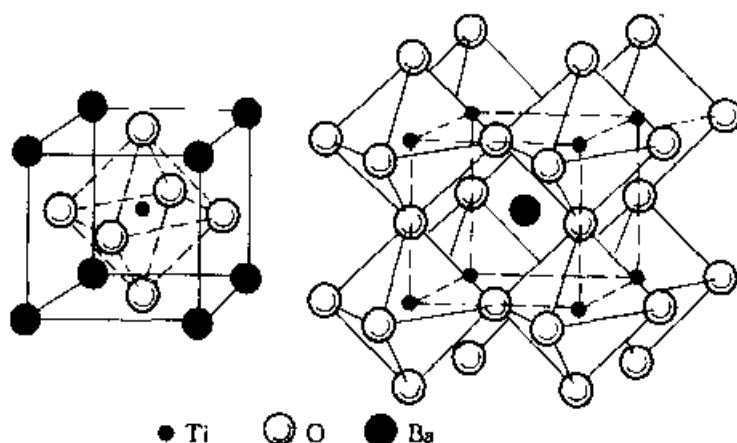


图 15.25 钙钛矿的立方晶胞

伸而成。而三方相的晶胞则可以接原立方相的 $[111]$ 方向拉伸而成。这四种同质多像变体的晶胞参数随温度变化而规律变化,在相变温度处,有突变现象(见图 15.26)。从图 15.26 可以看出,该相变是可逆的,且相变属一级相变(后有述)。

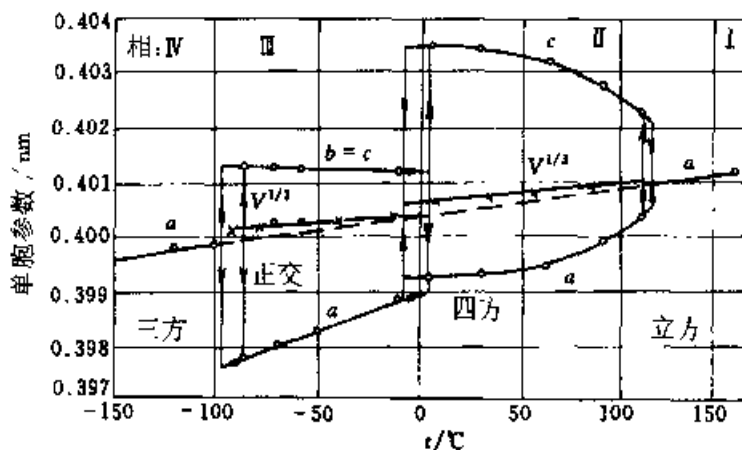


图 15.26 BaTiO_3 各变体晶胞参数与温度的关系

钙钛矿结构的通式可写为 $\text{A}^{2+}\text{B}^{3+}\text{O}_3$ 。由于结构宽松,在 A 和 B 位都可以形成较广泛的类质同像。一般来说, A 位主要容纳二价离子; B 位主要容纳四价离子。这为调整材料的组分,修改材料的性质提供了基础。

5.2 钙钛矿结构的铁电性

铁电性是指电介质晶体在外电场(E)作用下产生极化(P_s),其 $E-P$ 电滞回线与铁磁性材料的磁滞回线相似,所以铁电材料也有--居里温度。在此温度以上,晶体的铁电性消失。材料的铁电性可有两种类型:

1. 有序-无序型。在这类材料中,极化过程涉及氢离子在晶格中的运动,如 KH_2PO_4 的极化过程即属此类。

2. 位移型。该过程涉及结构中某些(某一)构成离子在外电场作用下偏离其多面体中心位置,从而造成极化。钙钛矿结构即属此类。

下面以 BaTiO_3 为例介绍钙钛矿结构的自发极化过程。在 120°C 以上, $[\text{TiO}_6]$ 呈正八面体,位于八面体中心的 Ti^{4+} 离子到与之最邻近配位的六个氧离子的距离相等,八面体呈电中性。由于 Ti^{4+} 的尺寸较其所位于的八面体空隙为小,所以 Ti^{4+} 有机会离开其中心位置,它偏向六个 O^{2-} 中的任何一个的概率是均等的。在 120°C 以上时,热振动使 Ti^{4+} 保

持在中心位置上,故晶体呈顺电性。当温度低于 120°C 时, Ti^{4+} 的热振动减弱,为降低系统的内能, Ti^{4+} 偏离其八面体中心位置而向某一方向如 c 轴方向的 O^{2-} 离子靠拢。由于 Ti^{4+} 上移,电荷中心发生偏移,八面体不再呈电中性而发生极化并形成一偶极矩 P_s 。这一过程叫“极化”。 Ti^{4+} 的这种位移极化是在没有外电场条件下发生的,故称之为“自发极化”。这种自发极化将波及周围的所有 Ti^{4+} 沿同一方向极化,从而形成一自发极化方向相同的小区域,该区域称之为铁电畴。随着铁电畴的形成(自发极化的产生),晶胞也沿极化方向伸长,沿垂直极化方向收缩。

考查四方 BaTiO_3 的单位晶胞(图 15.27)。图 15.27 中, Δd_{Ti} 表示 Ti^{4+} 沿 c 轴的位移, d_{O_1} 和 d_{O_2} 表示 O_1^{2-} 和 O_2^{2-} 沿 c 轴方向的位移,从图 15.27(b) 可见, Ti^{4+} 沿 c 轴正端位移,而 O_1^{2-} 向 c 轴负端位移。这时, Ti^{4+} 与 c 轴上的这两个 O^{2-} 的距离是不相等的。

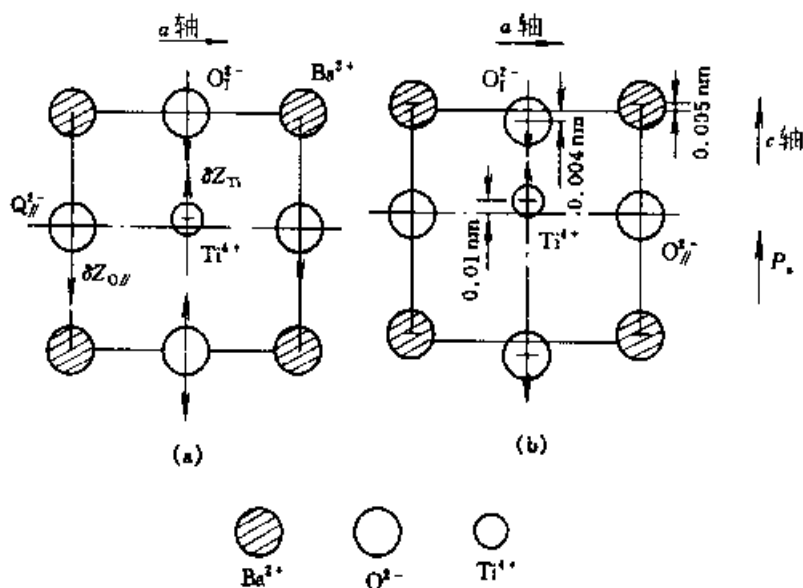


图 15.27 BaTiO_3 四方晶胞中的离子位移图

室温时测得 $d_{\text{Ti}} = 0.010 \text{ nm}$, $d_{\text{O}_1} = -0.004 \text{ nm}$, $d_{\text{Ba}} = 0.005 \text{ nm}$ 。数据表明 Ti^{4+} 、 O^{2-} 和 Ba^{2+} 都发生了位移, $[\text{TiO}_6]$ 八面体变成了 $[\text{TiO}_6]$ 四方双锥。相对而言, $\text{Ba}^{2+}-\text{O}^{2-}$ 的距离变化较小。 BaTiO_3 在该温度下的 $a_0 = 0.3992 \text{ nm}$, $c_0 = 0.4036 \text{ nm}$ 。

材料的极化通常由四种极化类型构成:(1) 电子极化;(2) 离子位移极化;(3) 空间电荷极化;(4) 排列极化。在 BaTiO_3 中,空间电荷极化和排列极化可以忽略。下面估算 BaTiO_3 中电子极化和离子位移极化的相

对百分数,即它们对自发极化的贡献。实验测得 BaTiO_3 单晶自发极化强度 $P_s = 0.26 \text{ C/m}^2 = 78000 \text{ 静电单位}$; 晶胞体积 $V = 64.318 \times 10^{-24} \text{ cm}^3$, 则单位晶胞中的偶极矩为:

$$P = P_s V = 5 \times 10^{-18} \text{ 静电单位} \quad (15.41)$$

设 P_s 由 Ti^{4+} 位移所致,则 Ti^{4+} 的位移满足下列方程:

$$4ed_{\text{Ti}} = 5 \times 10^{-18} \text{ 静电单位} \quad (15.42)$$

式中 $e = 4.8 \times 10^{-10} \text{ 静电单位}$,故由式(15.42)得:

$$d_{\text{Ti}} = 5 \times 10^{-18} / (4 \times 4.8 \times 10^{-10}) \text{ cm} \approx 0.26 \times 10^{-8} \text{ cm} \quad (15.43)$$

式(15.43)的结果比实测的 0.010 nm 位移大太多,说明自发极化不全是离子位移极化的结果,还需考虑电子极化的贡献。

已知介电系数 ϵ 与电子极化率 α_e 和离子位移极化率 α_i 由 Klausius-Mosott 方程

$$(\epsilon - 1)/(\epsilon + 1) = 4\pi/3 N\alpha = (4\pi/3) \sum_i (N_i \alpha_{ei} + N_i \alpha_{ii}) \quad (15.44)$$

联系起来。实验测得 BaTiO_3 的折射率 $n = 2.4$, 由方程 $\epsilon_\infty = n^2$ 得到电子极化对介电系数的贡献 $\epsilon_\infty = 5.76$, 则:

$$(4\pi/3) \sum_i \alpha_{ei} = (\epsilon - 1)/(\epsilon + 1) = 0.61 \quad (15.45)$$

即电子极化占总极化的 61%。将式(15.45)代入式(15.44),得

$$(\epsilon - 1)/(\epsilon + 1) = 0.61 + (4\pi/3) \sum_i (N_i \alpha_{ii}) \quad (15.46)$$

当 BaTiO_3 中存在自发极化时, ϵ 将变得很大,故 $(\epsilon - 1)/(\epsilon + 1) \approx 1$ 。因此从式(15.46)得到:

$$(4\pi/3) \sum_i N_i \alpha_{ii} = 0.39 \quad (15.47)$$

即离子位移极化对自发极化的贡献为 39%。设该贡献仅由 Ti^{4+} 位移产生,则用下式可计算出 Ti^{4+} 的位移距离:

$$d_{\text{Ti}} = (P \times 39\%) / 4e = 0.1 \times 10^{-8} \text{ cm} \quad (15.48)$$

这一结果与实验观察十分吻合,说明 BaTiO_3 自发极化中的离子位移极化主要是由 Ti^{4+} 产生的。 BaTiO_3 中的电子极化被认为是 Ti^{4+} 靠近上方

O^{2-} 时, Ti^{4+} 吸引 O^{2-} 离子的电子云而使其原子核远离 Ti^{4+} , 造成氧离子正负电荷重心分离形成偶极矩。因此, 认为氧对自发极化的贡献是以电子极化的方式, 而且其极化方向与 Ti^{4+} 离子位移极化方向相同。由于 Ba^{2+} 是惰性气体型外电子壳, 所以认为它对自发极化的贡献小。

不仅四方相钙钛矿结构可以产生铁电性, 斜方和三方相结构都有铁电性, 但这三种铁电相结构的自发极化方向各不相同, 见表 15.6。

表 15.6 $BaTiO_3$ 各变体中自发极化方向

温度/℃	对称	P_s (以立方晶胞为准)
1460 ~ 120	$m3m$	0
120 ~ 5	$4mm$	//[001]
5 ~ -90	$mm2$	//[011]
-90 ~	$3m$	//[111]

对 $BaTiO_3$ 的研究表明, 铁电体的介电系数 ϵ 主要来自极化 P_s 。而且, ϵ 的大小反映 P_s 沿外电场 (E) 方向取向的难易程度。 P_s 越大, 沿 E 方向的取向越容易, ϵ 也越大。 $BaTiO_3$ 的三个相变温度处, E 发生突变, 形成峰值。

$BaTiO_3$ 晶体中存在许多铁电畴。在立方晶格向四方晶格转变时, 自发极化可沿立方晶胞的任一结晶轴方向发生。一部分晶格沿 c 轴极化, 而相邻的一部分晶格沿 a 轴或 b 轴方向极化, 如此等等。当四方晶格形成后, 晶体中出现电畴。在晶体结构的前提下, 电畴的类型和畴壁的取向同时还要满足下列条件:

1. 晶格形变的连续性。亦即以畴壁为界面的两电畴的晶格共用同一面网; 换句话说, 相邻两电畴的畴壁是共用的一面网。

2. 自发极化分量的连续性。两相邻电畴的自发极化强度在垂直于畴壁方向的分量相等。若条件 1 不能满足, 畴结构将在晶体中产生大的弹性应变; 若条件 2 不能满足, 则在畴壁上会形成表面电荷, 产生表面电荷层。

在立方-四方晶相转换时, 自发极化的方向与原立方晶胞的三个晶轴方向对应。所以, 四方 $BaTiO_3$ 单晶中, 相邻电畴的自发极化方向只能相交成 180° 或 90° , 如图 15.28 所示。图中的每一小方块表示一 $BaTiO_3$ 晶胞, 里面的箭头表示其自发极化方向。同时, 自发极化构成的晶域即为

一个电畴。两电畴之间的界面为畴壁,如图中的 AA、BB 和 CC。畴壁两边的自发极化方向相反时,该畴壁称作 180° 畴壁,如图中的 CC,相应这电畴称之为 180° 畴;如果两畴自发极化方向的交角为 90° ,则称这两畴为 90° 畴,相应的畴壁为 90° 畴壁,如图中的 AA 和 BB。 90° 畴壁两边电畴的方向通常首尾相接,这种排列可使体系处于较低的能量状态。在自然状态下,相变后铁电体晶体中不同取向的电畴的自发极化强度会相互抵消,晶体的总极化强度为零。

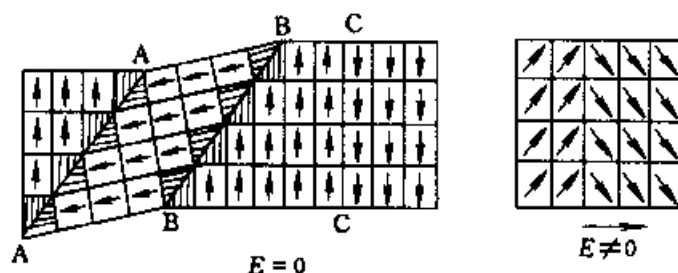


图 15.28 四方 BaTiO_3 中的电畴结构

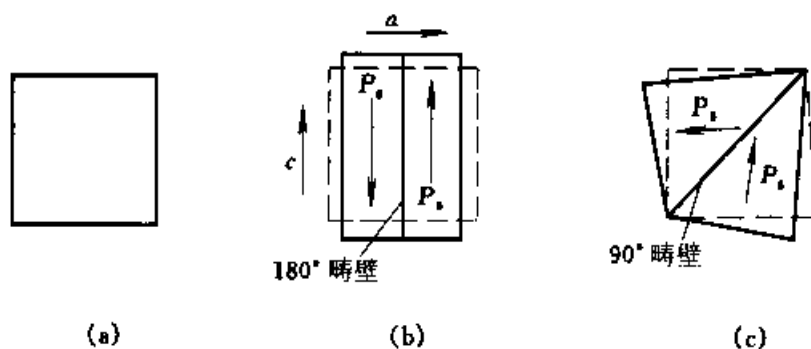


图 15.29 BaTiO_3 的电畴结构

(a) 立方晶体;(b) 四方晶体与 180° ;(c) 四方晶体与 90°

在 BaTiO_3 铁电相晶体中, 90° 畴中自发极化方向的交角在室温约 $88^\circ 26'$,且随 c_0/a_0 比值而变。图 15.29 是关于电畴结构变化对晶格常数影响的解释。设温度小于 T_c 时,晶体中只出现两个电畴。当成 180° 畴时,晶体沿自发极化方向伸长,沿垂直方向缩短。当形成 90° 畴时,这种结构会在晶体内部和畴壁上产生应力,且应力的大小与 c_0/a_0 比值有关,比值越大,产生的应力越大。在正交偏光镜下, P_s 与切片平面垂直的电畴为暗域,电畴的 P_s 与切面平面平行时,它在镜下为明亮区域。

斜方相 BaTiO_3 晶体的自发极化平行原立方晶胞的 $[011]$, 因此, 除了 180° 和 90° 畴外, 还有 60° 和 120° 畴。而三方相 BaTiO_3 中, 除了 180° 畴外, 还有 60° 和 109° 畴。

需要指出的是, BaTiO_3 单晶 ϵ 随温度 t 的变化反映在相变处存在“热滞”, 即在三个相变温度附近, ϵ 在升温 and 降温的可逆过程中并不重合, 这表明 BaTiO_3 中的相变属于一级相变, 相变时有潜热产生 (见图 15.30)。

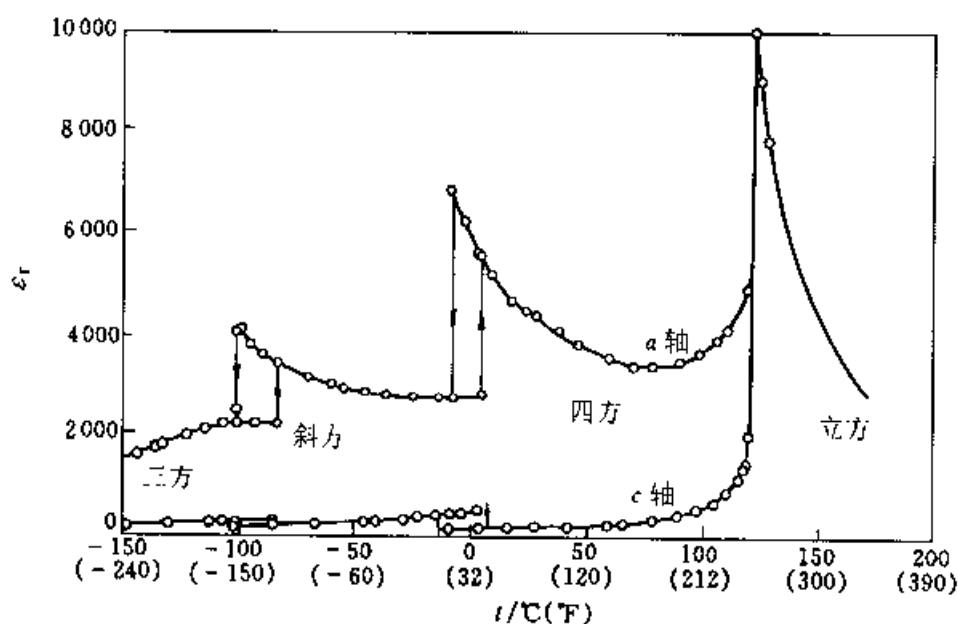


图 15.30 BaTiO_3 各晶相介电常数与温度的关系

实际应用中用得更多的是铁电陶瓷材料, 它不是单晶而是多晶块体。其中除了晶界外, 甚至还存在晶间相, 这一区别将在正温度系数材料中讨论。

5.3 类质同像对材料性质的影响

在材料学中, 通过类质同像方式改变钙钛矿结构材料的性质叫做改性。已通过这一技术获得了许多具有特殊性能的铁电体材料。这里以 BaTiO_3 为起点, 讨论该类材料的改性问题。

研究发现, 单晶 BaTiO_3 的 ϵ 和介电损耗 ($\text{tg}\delta$) 随测试频率 (f) 上升而下降。这是因为 f 增加, P_s 沿 E 方向的定向程度下降, ϵ 也下降; f 增加, 电畴运动加强, 畴壁间的摩擦增强, 故 $\text{tg}\delta$ 增大。钛酸钡陶瓷 ϵ 介于

单晶 a 和 c 两方向的 ϵ 之间。陶瓷中晶粒的大小也影响 ϵ 与温度的关系,晶粒越小,陶瓷的 ϵ 在 t_c 以下增加,而在 t_c 附近, ϵ 下降。

纯 BaTiO_3 的 ϵ 为1200~1500。加10%(质量分数) CaZrO_3 和1% MgZrO_3 使其 ϵ 达5000;10% CaZrO_3 和10% SrZrO_3 使改性 BaTiO_3 的 ϵ 达到9400~9500(25℃)。 SrTiO_3 、 CaSnO_3 、 BaSnO_3 和 BaZrO_3 与 BaTiO_3 呈完全类质同像。随着添加物的种类和数量的不同,可使钛酸钡系列材料的 t_c 下降, ϵ 增加达18000(25℃)。异价类质同像可以在钙钛矿结构材料中造成结构缺陷,使之成为半导体。

用Pb全部替代Ba形成 PbTiO_3 。该类材料的 t_c 为490℃左右,室温下的自发极化强度比 BaTiO_3 大得多。 PbTiO_3 单晶具有优良的压电性能,是一种优良的声表面波器件材料。表15.7是改性 PbTiO_3 陶瓷的压电和声表面波性能。当 PbTiO_3 中加入5%(摩尔分数,下同) $\text{Bi}_{2/3}\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$ 时,陶瓷的室温电阻率可达 $10^{16}\Omega\cdot\text{cm}$,而纯 PbTiO_3 陶瓷的 $\rho=10^7\sim 10^8\Omega\cdot\text{cm}$ 。

表 15.7 $(\text{Pb}_{0.86}\text{Nd}_{0.1})[\text{Ti}_{0.92}\text{Mn}_{0.02}\text{In}_{0.06}]\text{O}_3$ 陶瓷的压电和表面波性能

参 数		性 能
介电系数 ϵ_{33}^T		25
机电耦合系数	K_p	0.075
	K_t	0.481
有效机电耦合系数 K_t^2		0.026
频率常数 $N_p = f_r D$		2747 Hz·m
机械品质因数 Q_m		1800
表面波延迟温度系数 $(1/\tau)d\tau/dT$		0ppm/℃
传播损耗(57 MHz)		4dB/cm
表面波速率 v_s		2554m/s
居里温度 t_c		328℃

含3.96% $\text{La}_{0.67}\text{TiO}_3 + 1\%\text{MnO}_2$ 的 PbTiO_3 陶瓷的 ϵ 小,抗辐射性能好,热释电系数大,是良好的热释电材料,其有关性能见表15.8。掺Ca、Co、Ni、Mn、W的钛酸铅陶瓷亦具有优良的热释电性能。

表 15.8 掺 La 钛酸铅陶瓷的热释电性能

	$P/C \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{K}^{-1}$ 热释电系数	ϵ	C_V 热容/ $\text{J} \cdot \text{cm}^{-3} \cdot ^\circ\text{C}^{-1}$	热导率 $k/W \cdot \text{cm}^{-1} \cdot ^\circ\text{C}^{-1}$	P/C_V	$\frac{P}{C_V \cdot \epsilon}$	$\frac{P}{C_V \cdot \epsilon^{1/2}}$	$t_c/^\circ\text{C}$
PbTiO_3	6×10^{-8}	200	3.2	3.2×10^{-3}	1.9×10^{-6}	9.4×10^{-11}	13×10^{-10}	470

向 PbTiO_3 中掺入 Zr 形成锆钛酸(PZT)陶瓷材料,用途广泛。Ti 与 Zr 在结构中呈完全类质同像,但 Zr/Ti 比值不同使材料的结构也不同,在铁电四方和三方相界附近,PZT 材料具有优良的压电、介电和热电性能。 Sr^{2+} 、 Ca^{2+} 、 Ba^{2+} 和 Mg^{2+} 等同价离子替代 Pb^{2+} 时,材料性质有如下共同变化规律:

1. 居里温度下降;

2. 介电系数显著增大,压电系数、机电偶合系数和陶瓷的密度有所增加;

3. c_0/a_0 比值下降。

特殊性是,Ba 取代 Pb 使陶瓷的 ϵ 明显增大,频率特性改善,但机械品质因子下降。Sr 取代 Pb 可使陶瓷的烧结温度下降。Mg 代替 Pb 后,材料的频率温度稳定性变差。

如果两种或多种离子同时掺入材料,往往可以保持两者的优点,部分地克服单离子取代的缺点。适当调整各种离子的含量,可以得到很高机电偶合系数和频率温度稳定性的 PZT 陶瓷材料。

La^{3+} 、 Bi^{3+} 等替代 Pb^{2+} , Nb^{5+} 、 Ta^{5+} 和 W^{6+} 等替代 Zr^{4+} 等离子的异价类质同像对材料(PZT)性质的影响规律如下:

(1) ϵ 增大;(2) 损耗增加;(3) 电阻率增加;(4) 机械品质因素下降;(5) 机电偶合系数升高;(6) 电滞回线变成矩形,矫顽电场降低;(7) 老化性能改善;(8) 烧结温度降低。这些性质被认为是 V_{Pb}^{\bullet} 引起的。

当低异价离子替代 Pb^{2+} 和 Zr^{4+} 时,材料性能的变化规律基本上与高异价替代相反。这些性质被认为是由 V_{O}^{\bullet} 引起的。

PLZT 是 PZT 中加入少量 La^{3+} 的一种铁电材料,它可以被制成透明陶瓷,具有光电性能,用途很广。

用各种离子对钙钛矿结构材料的改性研究开展得十分广泛,以上只是择其中较成熟的成果加以介绍,详细内容请参阅有关专著。

5.4 钙钛矿材料在技术上的应用

该类材料根据其性能被广泛用于热释电探测器,压电/电致伸缩换能器、电光材料和正温度系数(PTC)热敏电阻等领域。

5.4.1 声学系统的压电换能器

该类器件的工作原理是将机械能转换成电信号。例如,电唱机和唱盘上的刻纹等值线使探头振动,这些振动被一压电陶瓷转换成电信号;电信号经放大后,再被转换成听得见的声波,人们即可听见音乐和说话了。现代立体声唱机使用的是 $\text{Pb}(\text{ZrTi})\text{O}_3$ 陶瓷材料。

麦克风也是一种换能器。麦克风中的振动膜将声波的壓力转换成电信号。而耳机的工作原理正相反,它接收的电信号使压电材料振动,并将振动传给振动膜,再由之变成声音。图 15.31 示出麦克风和耳机的结构示意图。

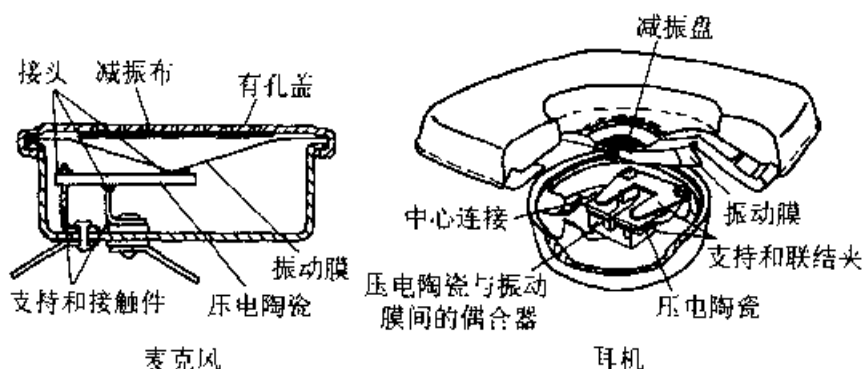


图 15.31 麦克风和耳机的结构示意图

5.4.2 热电防盗预警器

图 15.32 是一种防盗预警器的工作原理图。预警器中有一片预先作了极化处理的热电材料,它被用作电容器。极化控制介电探头中的电荷并产生电压。入侵者的热辐射将使换能器改变它的极化强度,并由之改变电压。用一低噪声、高阻抗的放大器将信号传入系统,警报开始振铃,从而达到预警的目的。

为了测得很小的热信号,热电元件必须制得非常薄,以便被迅速加热。同时,需要防止周围热辐射对热电元件的干扰,如防止空气中温度的变化激活警报系统。由于引起信号的温度变化不高,约 $10 \sim 6^\circ\text{C}$,预警器

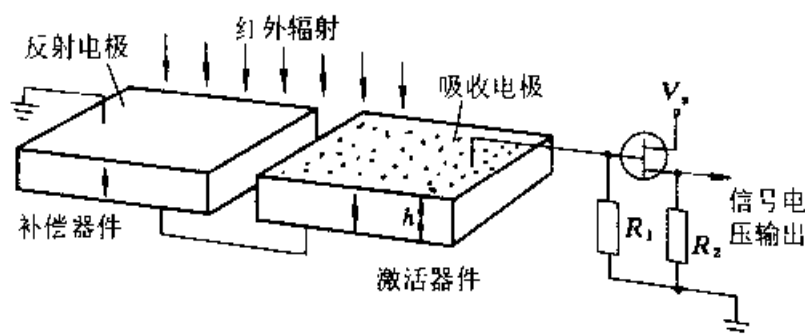


图 15.32 热电预警器的工作原理图

要从周围噪音中提取有用信号不是一件容易的事。

PbZrO_3 具有合适的性能,其 t_c 约 200°C , 足以满足常温工作环境;它的电容率较高,约 250;热电系数高,为 $250 \mu\text{C}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{K}^{-1}$,电阻在 $10^8 \sim 10^{11} \Omega\cdot\text{m}$ 之间。

5.4.3 压电器件

多晶压电陶瓷经极化(强直流电场)处理后,其中的自发极化重新排列,陶瓷即会显示出同单晶一样的压电效应。

图 15.33 是一压电变压器的示意图。将同一压电材料分为两部分 (l_1 和 l_2) 作极化处理,使 l_1 部分的极化强度方向垂直于压电陶瓷片的板面。 l_2 部分中的极化强度方向平行板面排列,使 $P_1 \perp P_2$ 。陶瓷片的厚度为 h 。左边一端叫输入端或驱动端,其上下板面装有板状电极,大小与阴影部分相同。右边为输出端,在该端的端面装有一输出电极。在输入端施加一小电压,引起输入端陶瓷机械变形,而输出端陶瓷将该机械变形放大产生一高的压力。输出电压由输入电压、变压器的几何形状和压电材料的性能等因素控制。例如,10 V 的输入电压可变成 400 V 的输出电

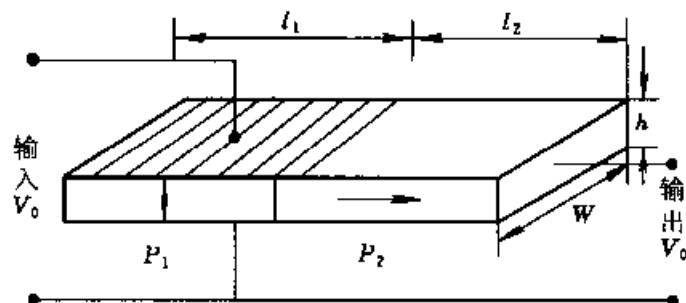


图 15.33 压电变压器的示意图

压或 30 V 的输入电压升高成 1200 V, 压电变压器的尺寸为 $7 \times 1 \times 0.25$ cm。在应用上, 尤其是在磁场存在的工作环境中, 压电变压器优于绕组变压器。压电变压器不受外磁场的影响, 而绕组变压器受外磁场的影响。压电变压器已用于彩色电视机中。

压电驱动器。压电驱动器有 dc 输入和 ac 输入之分。dc 输入驱动器可以产生瞬时可控制的微偏移, 其中的压电元件常由多层压电材料片叠成, 这些压电片的极化方向一致, 并由电极将它们平行的连接起来。这种装置可以获得定位或偏移增量为 $n \times 10 \mu\text{m}$ 到小于 $1 \mu\text{m}$ 的精度, 这种精确控制对于高级激光和机器人技术以及精密加工与制造是十分重要的。例如, 激光和照相机等光学仪器的制造精度和半导体芯片的定位精度要求达到小于等于 $1 \mu\text{m}$ 的数量级, 而这一数量级的定位误差可以因 1°C 的温度波动而引起。

压电驱动器的 ac 输入引起共振或振动输出。振动模式频率和振幅由输入 ac 电压、压电元件的几何尺寸、压电材料的电性能等因素控制。

电致伸缩是铁电体的另一重要性能。一种铌镁酸铅 (PMN) 陶瓷表现出很好的电致伸缩性能, 其应变量可达 0.1%, 而且几乎没有滞后现象, 如材料 $0.9\text{PMN} - 0.1\text{PbTiO}_3$ 。

变形镜是使用压电驱动器的实例之一。变形镜是望远镜中的辅助设备, 通过控制入射波的相位可以非常有效的纠正气流波动引起的图像变形。图 15.34 示出一多层二维双晶片式变形镜的基本结构, 它由两片具有不同热膨胀系数的金属片构成, 当温度变化时, 金属片发生弯曲。当三层 PMN 薄片与镜子一面的弹性片粘和在一起时, 镜子表面不同的变形方式与 PMN 层中产生的应变相对应, 形变的特征由电极图案和外加电场的分布来决定。该装置的设计是, 第一层具有均一的电场结构, 可以产生球形形变 (即重聚焦), 第二层电极由六个被精细分割的部分组成, 它被用来矫正像差。

超声马达也是压电驱动器的一种。目前已有两类超声马达, 一为振动耦合式; 二为表面波式。

振动耦合式超声马达的示意图见于图 15.35。Langevin 型压电振子的终端会产生一偏平椭圆运动轨迹。当它与转子呈一小角度连接时, 振动块就会产生旋转扭矩。

该设计尚有两个缺点。一是连接处的机械摩擦会使转子产生磨损; 其次是转动方向不能控制。设计改进后, 在转速为 600 转/分钟时, 该马

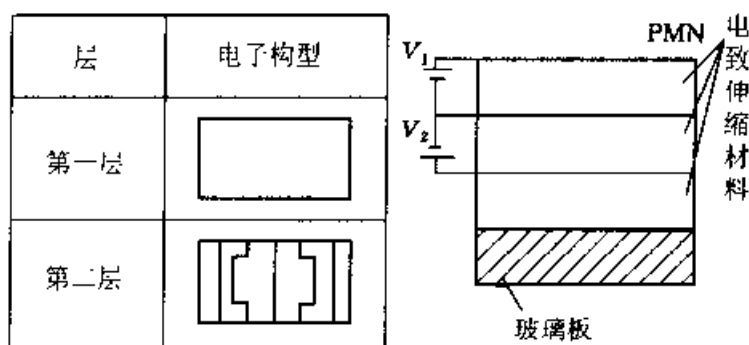


图 15.34 多层双晶片式变形镜的结构

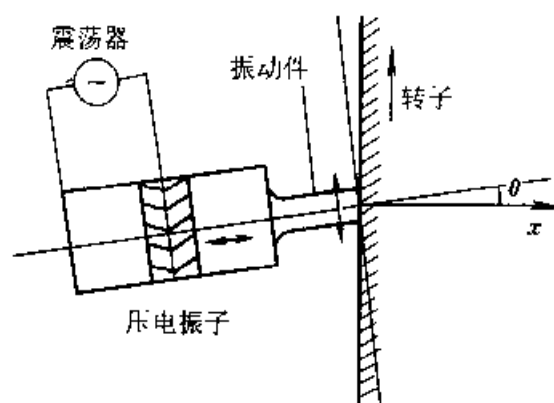


图 15.35 振动偶合式超声马达的工作原理

达的性能超过转矩为 $13 \text{ kgf} \cdot \text{cm}$ ($\approx 1.3 \text{ N} \cdot \text{m}$) 的通用电磁式马达的性能, 其能量转换效率高达 80%。

另一类超声马达利用表面波振动。借助压电材料产生的弹性波, 使与弹性体的波纹表面相连接的滑块按一定方向行进。这种马达可以是线性运动的, 也可以是旋转式运动的。虽然目前它还有许多缺点, 但它的多向运动方式是十分有用的。

PLZT 立体电视镜。该镜用来观看立体电视, 它是利用光开关原理制成的。镜片由两片偏振片和一块光学各向同性的 PLZT(9/65/35) 构成, 两偏振片相互正交, PLZT 片夹在两偏振片中间。电极上不加电压时, 镜片不透光; 随电压增加, 透光率逐渐增大。

物体的立体电视图像由两台相应于人眼的摄像机摄取, 从每台摄像机中取出的信号经混合后交替地为左、右眼构成画面。观看电视时, 左右两侧的 PLZT 开关对每副画进行同步发送, 从而构成立体画面。

PLZT 陶瓷的电光响应速度和对对比度优于液晶, 强光下的老化性能

极佳,被用来作投影电视,但目前其驱动电压和价格过高。一种新型的二维显像仪也是由 PLZT 陶瓷片构成的。

5.4.4 PTC 热敏电阻

在讨论这类器件之前,需要了解 PTC 效应。当异价离子引入 BaTiO_3 和 BaTiO_3 基陶瓷后,材料的常温电阻率可降到 $10^{-2} \sim 10^4 \Omega \cdot \text{cm}$;但当材料的温度在居里温度附近的几十度范围内($\leq t_c$),其电阻率陡增 3~10 个数量级。该现象称之为电阻正温度系数(PTC)效应,见图 15.36。

实验发现,尽管 BaTiO_3 及其固溶体变成了半导体,但晶体本身并不显 PTC 效应;若将晶体打碎并制成陶瓷,陶瓷体便显现 PTC 效应。这就是说,只有 BaTiO_3 半导磁才具有 PTC 效应。对陶瓷体的进一步研究也发现,其中的单个晶粒也不显 PTC 效应,PTC 效应来自于陶瓷中半导体晶粒的晶界。此外,陶瓷的烧成条件也影响 PTC 效应的形成:还原条件下,不显 PTC 效应,淬火材料也不显 PTC

效应。这都说明 PTC 现象不是 BaTiO_3 晶体的本征特性。作为器件材料,陶瓷所受的电压幅值和频率对其 PTC 效应也有影响,电压的幅值越大,频率越高,PTC 效应越小。过渡离子的引入可明显提高 PTC 效应,而 Na、Ca、Al 等却不能。

关于 PTC 效应的理论目前尚未成熟,较广为接受的模型是由 Heywang 等于 1964 年提出的。图 15.37 是这个模型的示意图。当两个半导体粒子相接触时,晶界处会形成一势垒(schottky 势垒)。图中 d 为耗尽层宽度, N_s 为负电荷受主表面密度(V_{Ba}''), N_d 为施主原子浓度, ϕ 为势垒高度。

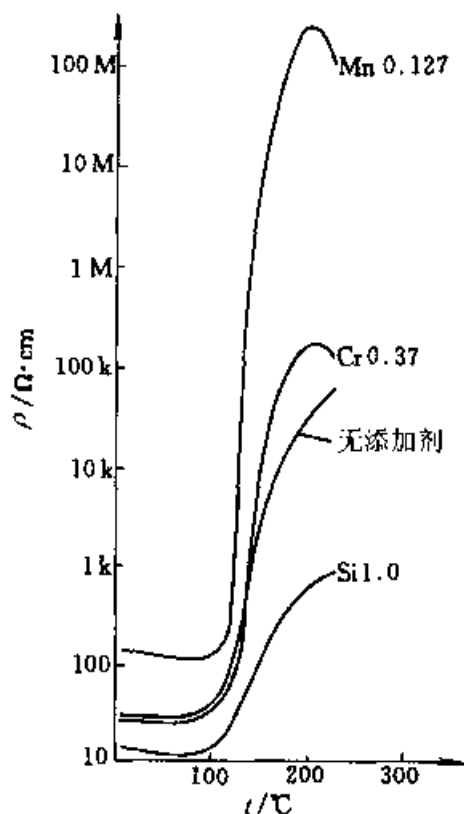
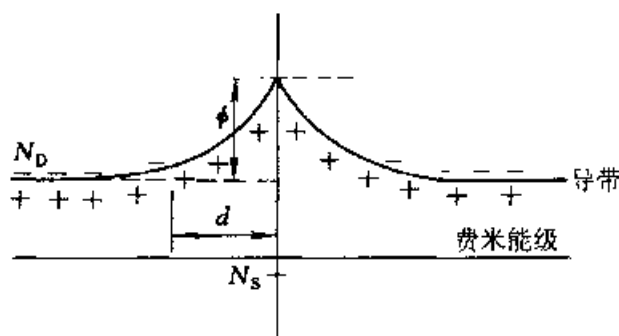


图 15.36 BaTiO_3 半导性陶瓷的 PTC 效应

图 15.37 半导性 BaTiO₃ 瓷晶界的能级示意图

$$\phi = eN_s^2 / (2\epsilon_0\epsilon N_d) \quad (15.49)$$

电导率 ϵ 在 t_c 以上服从 Curie - Weiss 定律:

$$\epsilon = C / (t - t_0) \quad (15.50)$$

式(15.50)中 C 为居里常数, 为 1.2×10^5 K; t_0 可用 t_c 替成。在 t_c 附近, 从上面两式知 ϕ 随温度上升而增加, 因而电阻率上升。当温度低于 t_c 时, 材料的 ϵ 很大, 故材料的电阻率下降。铁电补偿是影响 PTC 的另一重要因素。在 t_c 以下, 自发极化的发生使极化电荷在垂直晶界的方向补偿表面电荷, 从而降低势垒高度, 使材料的电阻率保持在一低值范围。大于 t_c 时, 极化电荷消失, ϕ 增大而使电阻率增大。

在最大工作电压下, 利用 PTC 元件的电阻 - 温度特性可以求得电阻 - 温度系数, 并得到一方程:

$$t_p = t'_b + 25^\circ\text{C} \quad (15.51)$$

式中 t_b 为开关温度(阻值增大到最小电阻值两倍时的温度), t_0 为平衡点温度。在过热保护应用中, 将热敏电阻串入负载中, 并使 PTC 元件与被保护对象紧密接触, 以便产生充分的热交换。

电阻 - 温度特性可以转换成电流 - 时间特性, 它能更准确地描述元件的工作状态。例如在延迟电路的应用中, 自热敏电阻两端施加电压开始, 到电阻发生阶跃, 直至平衡需要一定的时间, 这一特性即为延迟开关的原理。这种开关在一些电子设备中具有很高的应用价值。图 15.38 是几种延迟电路的原理。图中(a)的特点是电源接通后, 继电器需要一定时间后才工作, 动作的延迟时间由 R_0 调节。图中(b)的特点是电源接通后继电器马上工作, 但经一定时间后又停止工作。图中(c)是双片 PTC 热

敏电阻延迟开关, 电路中 R_{T1} 用来加热, R_{T2} 用来延迟时间。

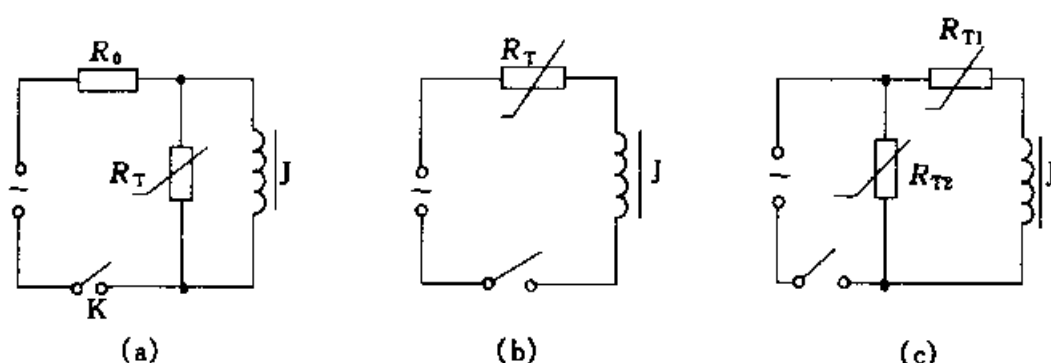


图 15.38 几种延迟电路的原理

PTC 元件的电压 - 电流特性。热敏电阻的典型电压 - 电流特性曲线见图 15.39。图中 AB 段称为等阻线, 在这段线内, 电阻的伏安特性基本服从欧姆定律; BC 段称为等功率段, 处于开关温度附近。当电压升到 C 点时, 因电压效应增大, 电阻值的增加速度减缓, 所以电流值趋于平缓。当电压值超过 D 点后, 电流开始回升。如果把一 PTC 热敏电阻与负载串联, 并据负载电流大小选择电阻, 使电阻在 AB 段内工作, 当电路发生故障时, 电流增大, 电阻因自热生温进入 BC 段, 这时线路中电流大幅减少, 从而达到保护负载的目的。

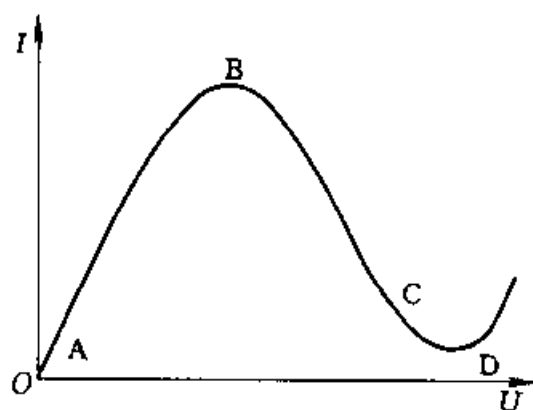


图 15.39 PTC 热敏电阻的 $I-U$ 曲线

虽然本节讨论的是 BaTiO_3 基的铁电材料, 但其中体现的一些基本特性反映了其他铁电材料的共同规律, 虽然每种具体的铁电材料有其个性。本节中介绍的若干应用实例对开发应用其他铁电材料不无参考启发作用。

6. 其他结构材料及其应用

有许多具有矿物结构的材料具有优良的性质和成功的应用,限于篇幅不可能对它们作全面而详细的介绍。在本节中选两种作为例子,表明结晶材料用途的广泛性。

6.1 堇青石晶相陶瓷材料

天然堇青石的晶体化学式为 $(\text{Mg}, \text{Fe})_2\text{Al}_3[\text{AlSi}_5\text{O}_{18}]$,为一环状结构铝硅酸盐矿物,具有与绿柱石相似的结构。由于Al替代Si,堇青石结构从绿柱石的六方对称降为斜方对称。陶瓷材料中的堇青石基本不含铁。堇青石的热学性质十分特别,见表15.9。堇青石以其低热膨胀系数而著名,它最早被用作耐火材料(耐火温度约为 1450°C),如瓷器的匣钵。后来人们制造出堇青石微晶玻璃(glass ceramic)的电炉灶的面板,咖啡壶、高级餐具和炒菜锅。它们可以在高温下工作,不怕急冷急热冲击,也耐油、碱和酸的腐蚀。由于是陶瓷,它们还可以被制成透明和半透明体,并可利用美化陶瓷的各种方法来修饰它们。因制作时需要高纯度的原料,故目前价格较高,但其优越性却是一目了然。

表 15.9 堇青石的热和机械性质

	热膨胀系数 $/ (10^{-6} ^\circ\text{C}^{-1})$	比热容	热导率/ $(\text{W} \cdot \text{cm}^{-1} \cdot \text{K}^{-1})$	热扩散率/ $/ (10^{-6} \text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1})$	泊松比	杨氏模量/ $(\text{GN} \cdot \text{m}^{-2})$	强度/ $(\text{MN} \cdot \text{m}^{-2})$	密度/ $(\text{Mg} \cdot \text{m}^{-3})$
致密烧结体	1.0	$0.94 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$	2.5 (200°C)	1.06 (200°C)	~5	120	100	2.5
蜂窝陶瓷 (堇青石 主晶相)	0.8 (800°C)	$0.2 \text{ cal} \cdot \text{g}^{-1} \cdot ^\circ\text{C}^{-1}$	1.1 (25°C)					

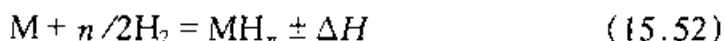
堇青石陶瓷被制成蜂窝状,并根据汽车尾气排气管的形状塑造其外形。它被用来处理汽车尾气。它可以耐受数百度的高温而没有显著的体积变化。

除了堇青石外,还有一些矿物具有低的、甚至负的热膨胀系数。

6.2 储氢材料

这是一类人工合成的材料。由于它们储能的特殊性,故特在此作一介绍。

元素周期表中的多数元素都能与氢反应,生成金属氢化物。在一定的温度和压力下,金属和氢一接触就会发生反应,该反应还具可逆性:



式中 M 为储氢金属或合金, MH_n 为金属氢化物, ΔH 为反应热, n 表示吸氢量。反应向右进行称为氢化反应,属放热过程,这时的 p_{H_2} 称为吸氢平衡压;反应向左进行,称为释氢反应,属吸热过程,这时的 p_{H_2} 称为释氢压。吸氢和释氢过程存在一滞后现象,即吸氢压和释氢压之间有一差值 $[p_{H_2}(\text{吸}) - p_{H_2}(\text{释})]$ 。该过程可逆,但路径却不重合。实验证明,稀土元素引起较大的滞后,Zr 系材料的滞后最小。

在一般条件下能与氢生成氢化物的金属元素称作发热型元素;而不会生成氢化物的金属元素称作吸热型元素。适当调配两类元素的比例,可以制得所需要的吸氢材料。合金中发热型元素的作用是利用它与氢结合的功能,而吸热型元素在里面的作用现在还不清楚。常用的发热金属有 Ti、Zr、La、Mg 等;常用的吸热型金属是 Ni、Fe、Co 等。合金中发热型金属越多,吸氢量也越多。

一个金属原子可与数个氢原子结合。当金属或合金处于吸氢平衡状态时,增加氢压有利于氢进入金属或合金体中;如果降低体系的压力并使之低于氢化物的离解平衡压时,氢就会从金属或合金中逸出。因此,只要控制压力,就可以使氢进入或逸出储氢材料。

合金中,吸热型金属的种类会影响材料的吸氢速度。在 LaM_n 系储氢材料中, M 按下列顺序减缓材料的吸氢速度: Ni, Co, Fe, Mn。

对 H_2 进入合金的过程的认识如下。首先, H_2 分子被吸附在材料表面,随后 H_2 分子键被断开,氢原子在压力下向合金的晶格中扩散,从而形成金属氢化物。合金是金属互化物,尽管其中原子半径不同,但总是尽可能地依紧密堆积原则构建其结构。例如,图 15.40 中的 TiFe 合金为立方原始格子。整个结构若由 Ti、Fe 无序排列而成,则晶体结构为立方体心格子。在该结构的单位晶胞中,有 6 个八面体孔隙和 12 个四面体孔隙。其中八面体孔隙有两种,一种为 $[Fe_2Ti_4]$,另一为 $[Fe_4Ti_2]$ 。氢原子

只占据其中的 $[\text{Fe}_2\text{Ti}_4]$ 八面体。由于氢原子的加入,合金的体积膨胀约17%。

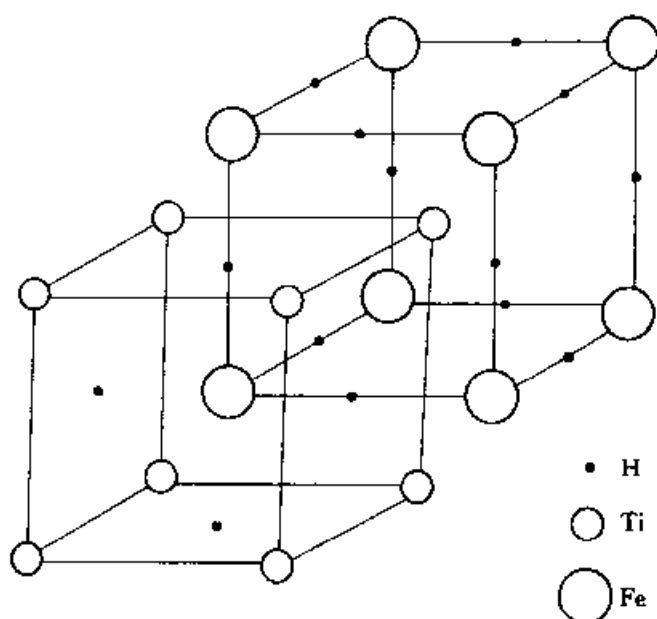


图 15.40 TiFe 合金中的有序格子构造

LaNi_5H_6 氢化物的体积比 LaNi_5 的体积大 23.5%。由于反复地吸氢和放氢引起结构的反复膨胀、收缩, LaNi_5 将微粉化。同时晶体的 a_0 延长, 材料的储氢能力下降。因此, 作为储氢合金, 其结晶程度和有序程度越高, 储氢性能越好。不同储氢材料的储氢能力见表 15.10。

表 15.10 一些物质的氢密度和含氢率

氢载体	氢密度(10^{22} 原子/ cm^3)	含氢率/% (质量分数)
标准态的氢气	5.4×10^{-3}	100.0
液态氢(20 K)	4.2	100.0
固态氢(4 K)	5.3	100.0
MgH_2	6.6	7.6
UH_3	8.3	1.3
TiH_2	9.1	4.0
VH_2	10.5	3.8
ZrH_2	7.3	2.2
LaH_3	6.9	2.1
LaNi_5H_6	6.2	1.4
Mg_2NiH_4	5.6	3.6
$\text{TiFeH}_{1.5}$	5.7	1.8
氢气瓶(47 L, 15.2 MPa)	0.8	1.2

材料“中毒”是设计储氢材料时应考虑的问题之一。吸氢时,氢气中的不纯物,如氧和水等在金属表面积聚并形成氧化物膜,从而降低材料的储氢能力,这一现象称为表面中毒。 TiFe 合金极易中毒,而 LaNi_5 和 $\text{TiFe}_{0.85}\text{Mn}_{0.25}$ 却较难中毒。

材料在反复使用中的膨胀和收缩导致粉末化是一个严重的问题。初始粒度为 20 目的 LaNi_5 在 10 次循环之后,大部分变成 400 目的颗粒; TiFe 合金循环 5478 次之后,50% 的颗粒成为 80 ~ 200 目大小。总之,稀土比钛系合金易于粉末化。

金属氢化物在与氧气或空气接触时,由于其着火点温度较低,有可燃性,而且燃烧能量很高。材料微粉化后,有粉尘爆炸的危险;粉尘粒度越小,爆炸所需的浓度越低。

储氢材料目前的最大应用是 Ni/H 电池。这种电池有很多优点,但价格较贵。另外,目前这种材料的储氢量还很低(见表 15.10)。

第十六章 纳米科技与 纳米物质结构

新兴的纳米科学技术的发展,开辟了纳米微粒矿物学、纳米材料科学研究的新领域。纳米微粒晶体结构、晶体化学研究促使矿物学、材料科学工作者认识改造客观世界进入一个新层次,将使矿物学、材料科学等向更高层次发展。

1. 新兴的纳米科学技术

1.1 纳米科学技术

人类对自然界的认识始于宏观物体,又溯源于微观原子、分子、粒子,然而对纳米微粒却缺乏深入细致的研究。原子是组成自然界的基本单位,原子的不同排列方式使自然界多姿多彩。1959年,诺贝尔奖获得者理查德·费曼设想在原子和分子水平上操纵和控制物质。纳米科学技术则使人们能够直接利用原子、分子进行生产,制备出仅包含几十个到几万个原子的纳米微粒,并把它作为基本构成单元,适当排列成一维的量子线、二维的量子面、三维的纳米固体。纳米固体有一般晶体材料和非晶体材料都不具备的优良特性,它的出现使凝聚态物理理论受到了挑战。纳米科学技术是现代科学和先进技术结合的产物,它不仅为人类提供新颖的装置,而且在物理学、化学、生物学、材料科学、矿物学、地质学等领域中有广阔的前景,对于基础科学、应用科学研究来说都有重要意义。

钱学森(1990)指出:“纳米左右和纳米以下的结构将是下一阶段科学技术发展的重点,会是一次技术革命,从而将引起21世纪又一次产业革命。”

第一届国际纳米科学技术会议于1990年7月在美国巴尔的摩召开,《纳米技术》与《纳米生物学》两种专业性国际刊物已分别于1990年7月

和 1991 年 3 月正式出版。

1990 年 3 月中国科学院有关学部在合肥召开了首届全国纳米固体材料研讨会,制定了我国发展纳米材料的规划,揭开了我国纳米固体研究的新篇章。

1.2 纳米固体材料的发展

1984 年,德国物理学家格莱特(Gleiter H)教授等在实验室里制造出一种新型的固体材料,它是由纳米级的微粒压制烧结而成的。这种材料具有新型的固态结构,基本性质与晶态或非晶态的同种材料大相径庭,并将此材料称为纳米固体。1987 年,美国西格尔(Siegel R W)成功制造出纳米陶瓷材料。1988 年,俄罗斯科学家成功地制造出千克级的纳米固体。1990 年,美国利用离子溅射技术,成功地在多晶 Al 表面上喷涂一层 12 nm 厚的纳米晶体,首次制成性能优良的纳米晶体与传统多晶体复合材料。

格莱特对 6 nm 的纯铁纳米固体的界面结构进行了系统研究,提出了纳米晶体界面是“类气态”(gas like)结构的观点。他认为,纳米固体中的这种界面组元不同于长程有序的晶态固体,也不同于短程有序的非晶态固体,是处于一种无序程度更高的类似于气态的物质结构,它是固体物质的一种新的状态,构成了与所有已知的固态结构完全不同的特点。哥廷根大学的哈森(Haasen P)认为纳米态氮化硅不同于 α - Si_3N_4 和 β - Si_3N_4 ,也与非晶氮化硅有区别,在占 20%~30% 的庞大界面区域,包含很多配位数不全的不饱和键和悬键,键长基本一样,但排列十分混乱,空隙较多,界面的键结构可能存在与氮化硅颗粒内短程有序不同的短程结构,界面中低动量电子数量多。

中国科学院在 1986 年开始研究纳米微粒,1987 年固体物理研究所开始研究纳米固体。1989 年等离子物理研究所制备出纳米微粒,并在研制大块纳米固体和纳米薄膜材料方面取得重要进展。光学机械研究所制成 Si_3N_4 超微粉,产量已达千克级,与硅酸盐研究所合作制成纳米陶瓷,性能大为改善。

1984 年 Shechtman D、1985 年郭可信发现准晶以来,大量研究表明,准晶体在许多方面具有纳米结构特征。1986 年,彭志忠提出了准晶微粒分数维结构模型。我们在大量研究中证实,5、8、10、12 次对称轴的准晶结构模型具有纳米微粒多重分数维特征,主体结构具有有规自相似性,填

充结构则是有规或无规自相似性。理想准晶结构可以看成是纳米微粒多重分数维排列的结果。

运用具有原子分辨率的高分辨透射电子显微镜(HRTEM)、扫描隧道显微镜(STM)和原子力显微镜(AFM)等手段可以直观地给出纳米微粒矿物、纳米矿物固体、纳米微粒矿物结构的图像,而且可以进行地质学科中纳米特征研究。对它的研究是人类认识、改造自然一个新层次,一些与传统结晶矿物学、岩石学、矿床学等地质学科不同的新概念、新理论将从这里诞生,新的科学与技术领域也在这里孕育。在面向 21 世纪的地质科学中,纳米微粒矿物学将充当重要角色。

1.3 纳米固体的结构特点

通常的固体可分为晶态和非晶态。晶态固体的原子在很大范围内保持有序排列,具有长程有序结构。非晶态固体的原子排列方式仅在几个原子距离的近程范围内才具有规则排列,具有短程有序或近程有序结构。纳米微粒是自然界物质结构的一个层次,它的尺度大于原子簇,一般在 1~100 nm 之间。纳米微粒属于原子簇与宏观物体交界的过渡区域。总观这种系统,既非典型的微观亦非典型的宏观系统,它具有一系列新异的物理、化学特性。

纳米固体物质包括两部分:① 具有几个纳米直径的微粒,称为“颗粒组元”,它由颗粒中的所有原子构成;② 这些颗粒之间的分界面,称为“界面组元”。

晶体物质的原子保持长程有序结构排列,而非晶态物质原子仅具有短程有序结构排列。纳米微粒纳米固体中,颗粒组元是长程有序的晶体结构或短程有序的非晶体结构,界面组元是既没有长程有序也没有短程有序的无序结构。纳米微粒具有许多既不同于微观粒子,又不同于宏观物体的新异的物理化学特性。

纳米固体颗粒极小,界面组元所占的比重显著增大。例如,纳米微粒直径为 5 nm 时,界面组元的体积将占全部体积的 50% 左右。纳米固体中一半左右的原子是分布在界面内,这样大量的纳米微粒又使得纳米固体每立方厘米体积内就存在有 10^{19} 个不同的界面结构,纳米固体中的界面组元就是所有这些界面结构的组合,且所有界面原子间距又各不一样。所以,这些界面的平均结果将导致各种可能的原子间距取值在界面组元均匀分布。界面组元内的原子排列无序度、混乱度高于传统晶态和非晶

态。由于纳米微粒的物相不同,纳米固体可分为纳米晶体和纳米非晶体。纳米微粒具有长程有序的晶态结构或短程有序的非晶态结构,而微粒间的分界面是既没有长程有序也没有短程有序的无序结构。这种结构特点是有序部分尺寸极小,一般为 5~15 nm,含有的分子很少(约几百个分子),界面部分占总体积的百分比很大(约 50%),缺陷结构极多(大于 70%)。

1.4 纳米固体的物理化学特性

纳米固体具有重要的物理化学特性,它决定了纳米科学技术具有划时代意义。这些特性受如下四个方面影响。

1.4.1 小尺寸效应

当纳米微粒的尺寸与光波的波长、传导电子德布罗意波长及超导态的相干长度或透射深度等物理特征尺寸相当或更小时,周期性的边界条件将被破坏,声、光、电、磁、热力学等特性均会出现新的小尺寸效应。

1.4.2 表面与界面效应

纳米微粒尺寸小、表面大,位于表面的原子占相当大的比例,如表 16.1 所列。

表 16.1 纳米微粒尺寸与表面原子数的关系

纳米微粒尺寸/nm	包含总原子数	表面原子所占比例/%
10	3×10^4	20
4	4×10^3	40
2	2.5×10^2	80
1	30	99

如粒径为 4 nm 的微粒,包含 4 000 个原子,表面原子占 40%;粒径为 1 nm 的微粒,包含 30 个原子,表面原子占 99%。随着粒径的减小,表面原子所占比例数迅速增大。例如,粒径为 10 nm 时,比表面积为 $90 \text{ m}^2/\text{g}$;粒径为 5 nm 时,比表面积为 $180 \text{ m}^2/\text{g}$,粒径下降到 2 nm,比表面积增至 $450 \text{ m}^2/\text{g}$ 。这样高比例的比表面积使处于表面的原子数越来越多,增大了纳米粒子的活性。如金属的纳米粒子在大气中会燃烧,无机材料的纳米粒子在大气中会吸附气体并与之进行反应。这种表面原子的活性不但引起纳米粒子表面原子输送和构型的变化,同时也引起表面电子自旋构象和电子能谱的变化。上述情况被称之为“表面与界面效应”。

1.4.3 量子尺寸效应

所谓量子尺寸效应是指当粒子尺寸下降到最低值时,费米能级附近的电子能级由准连续变为离散能级的现象。纳米微粒中所含原子数有限,这就导致能级间距发生分裂。而当颗粒中所含原子数随着尺寸减小而降低时,费米能级附近的电子能级将由准连续态分裂为分立能级。当能级间距大于热能、磁能、静磁能、静电能、光子能量或超导态的凝聚能时,就导致纳米微粒磁、光、声、热、电及超导电性与宏观特性有显著不同,称为“量子尺寸效应”。

1.4.4 宏观量子隧道效应

微观粒子具有贯穿势垒的能力称为隧道效应。近年来,发现一些宏观量,如微粒的磁化强度、量子尺寸效应通量等具有隧道效应,称为“宏观量子隧道效应”。宏观量子隧道效应的研究对基础研究及应用都有重要意义。小尺寸效应、表面与界面效应、量子尺寸效应和宏观量子隧道效应是纳米微粒与纳米固体的基本特性,它使纳米微粒和纳米固体呈现许多奇异的物理、化学性质。

1.5 纳米科学技术的应用前景

纳米科学技术的应用前景广阔,如在以下领域得到应用,效益是可观的。

1.5.1 高强度与高韧性

颗粒为6 nm的纳米固体铁的断裂应力,比常规铁材料高近12倍,硬度高2~3个数量级。室温下合成的纳米TiO₂陶瓷晶体能被弯曲,其塑性形变高达100%,而且具有与烧结陶瓷相同的韧性。

1.5.2 高比热容和热膨胀

纳米微粒晶体铜Cu(8 nm)在110~293 K之间的平均热膨胀系数比单晶铜增加了一倍。纳米微粒晶体钯Pd(6 nm)的比热容比其多晶态增大29%(15 K)~53%(300 K),而非晶态与晶态Pd相差仅4%。

1.5.3 高导电率和扩散率

纳米固体中存在的浓度极大且具有高度无序结构界面,使得内部原子输送出现异常现象,导致自扩散系数的剧烈增大。纳米固体铜在353 K温度下的自扩散系数比大晶粒铜块的自扩散系数大14~16个数量级。高的扩散速度使纳米固体反应能在室温和低温下进行。纳米固体中的量子隧道效应使电子输运表现出异常现象,一些合金的电导率可下

降 100 倍以上。纳米导体的电导与温度关系也出现反常现象,一般电阻随温度变化很小,但在一定温度下电阻出现突然下降现象。纳米半导体对杂质和环境影响比传统半导体敏感得多,出现许多奇特现象。纳米固体的电导热系数随颗粒尺寸的减小而下降,甚至出现负值。

1.5.4 高磁化率和高矫顽力

纳米磁性金属的磁化率是普通金属的 20 倍,而饱和磁矩是普通金属的 $1/2$, 纳米铁磁金属 Fe 具有很低的饱和磁矩,为传统多晶 Fe 的 $1/2$, 比具有良好软磁特性的非晶 Fe 的饱和磁矩低 80%, 而矫顽力大大高于相应的非晶和多晶材料。纳米尺度的强磁性颗粒(Fe-Co 合金、氧化铁等)具有甚高的矫顽力,广泛地用于电声器件、阻尼器件、旋转密封、润滑、选矿等领域。纳米顺磁金属具有较高的磁化率,如纳米 Sb 的磁化率是普通多晶 Sb 的 20 倍。纳米固体的量子尺寸效应使磁化率遵从不同的温度规律,电子数为奇数的粒子集合其磁性遵从居里-外斯定律,量子尺寸效应使磁化率遵从 d^3 规律,电子数为偶数的系统磁化率遵从 d^2 规律。

1.5.5 电磁波的吸收

纳米固体在较宽的频谱范围内显示出对电磁均匀的强吸收性能。纳米半导体或绝缘体的红外吸收和拉曼光谱与传统晶态和非晶态不同,表现为均匀吸收的特性,没有像晶态那样的尖锐特征吸收峰,更没有像非晶态所具有的既宽又矮的特征吸收峰。纳米固体在较宽的电磁波谱范围内表现极强的吸波性。纳米复合多层膜吸收率比多晶材料提高十几个数量级。这种高效率频率带的吸收是现有吸收材料无法比拟的,厚度为几十纳米的纳米固体薄膜的吸波效果与厚 1 000 倍的现有吸波材料相同。若能采用纳米薄膜制成吸波材料,必将使战略武器的实战性能大为提高。

1.5.6 集成电路、储存器

目前,微电子技术中最细的刻线为几分之一微米,而通过 STM 所进行的光刻、微区淀积和蚀刻操作能将大规模集成电路线条宽度从微米量级降到纳米量级。由于在晶体表面一特定位置上存在一个原子或缺少一个原子可以表示数据的 0 或 1,因而可用于高密度的微型数字储存器件,其储存密度比目前的磁盘高 1 亿倍。

1.5.7 分子马达

基于压电陶瓷管的蠕动爬行装置,以步进方式很容易达到 1 nm 的定位及 STM、AFM 上用于精确定位(达 0.01 nm)的压电陶瓷材料。

2. 纳米科技研究方法

具有原子分辨率的高分辨透射电子显微镜(HRTEM)、扫描隧道显微镜(STM)和原子力显微镜(AFM)等手段,能直观地给出纳米微粒、纳米固体和纳米结构特征。

2.1 高分辨透射电子显微镜(HRTEM)

HRTEM 空间分辨率可达 0.1~0.2 nm,可以观察纳米微粒的结构图像,甚至直接看到原子像,还可分析几十个纳米区域的成分。20 多年来,它一直是精细结构研究的重要手段。1984 年,日本名古屋大学上田良二教授给纳米微粒下了一个定义:用电子显微镜(TEM)能看到的微粒称为纳米微粒。TEM 主要用于各种矿物纳米级的形貌、成分、结构的综合研究,也适用金属、非金属矿物各种尺寸级别的研究,如硅酸盐矿物、金属硫化物和胶体矿物研究。

2.2 扫描隧道显微镜(STM)

STM 具有原子级的空间分辨率,基本原理是量子隧道效应和扫描,主要用来描绘表面三维的原子结构图及对表面的纳米加工包括对原子、分子的操纵和对表面的刻蚀。

根据量子力学原理,当两块导体(或半导体)间距小到几纳米量级时,相邻原子的电子云将发生重叠。如在其间施以电场,就会产生隧道电流。STM 的工作原理是:将原子线度的极细探针和样品表面作为两个电极,当其间距小到 1 nm 时,根据隧道效应原理,外加电场下的探针和样品间的隧道电流 I 可表示为:

$$I \propto V_b \exp(-A\phi^{1/2}S)$$

式中 V_b 为外加电压, A 为常数, ϕ 为平均功函数, S 为探针与样品之间的距离。在恒定 V_b 的情况下, I 的变化反映了 S 的变化。由上式计算表明, S 变化 0.1 nm, I 将变化一个数量级。

STM 的关键是利用压电动作机构以小于 1 nm 的精度在三维方向上操纵物体的运动,以及装配在压电动作机构上的导电原子探针其尖端可能只有 1 个原子。当探针在样品表面扫描时,通过反馈回路,可以在恒定

偏压下维持探针与样品间的隧道电流恒定,从而保持探针与样品表面的间距恒定。此时记录下加在垂直方向动作的压电材料两端的电压的波形,就反映了样品表面的形貌。通过计算机处理,查以得到原子尺寸的表面拓扑图像。STM 主要用于导电纳米微粒矿物原子级的空间分辨率研究,如金属硫化物研究。

2.3 原子力显微镜(AFM)

以 STM 为基础发展起来的 AFM 能探测针尖和样品之间的相互作用力,达到纳米级的空间分辨率。AFM 也可以作为纳米制造的手段。

由于 STM 依靠隧道电流工作,因此只适用于导电样品。为了获得绝缘材料原子图像,在 STM 的基础上,又出现了原子力显微镜。它的基本原理是:当探针接近样品表面时,由于原子间相互作用力,使得装配探针的悬臂发生微弯曲,检测到微弯曲的情况,就能知道表面和探针间的原子力大小。探针沿表面扫描时,保持尖端与表面原子力恒定所需施加于压电材料两端的电压波形,就反映了表面形貌。

AFM 成像的关键是悬臂弯曲状态测量。由于原子间作用力极小(约为 10^{-11}N 量级),臂的弯曲度极微小。主要有三种方法测量臂的变化:①隧道电流法,即测量悬臂和另一探针间的隧道电流;②电容法,测量臂和另一电极间的电容;③光反射法,即让一束激光射到悬臂上,检测其反射光。由于光反射法可靠灵敏,是目前用得最多的办法。

AFM 主要用于非导电纳米微粒矿物原子级的空间分辨率研究,如硅酸盐矿物和胶体矿物研究。

3. 纳米微粒晶体结构

人类对客观世界的认识往往注重宏观物质单体、聚合体的形态及有关特性,注重微观物质成分及原子排列的情况,而对于纳米微粒、纳米固体、纳米微粒物质结构缺乏深入细致的研究。在传统固体物理学、矿物学、材料科学研究中,把晶态物质看成理想的晶体点阵,但在纳米微粒中则着重研究纳米微粒、纳米固体和纳米微粒物质结构特征及与此有关的学科领域。

运用现代测试分析技术,如 HRTEM、STM、AFM,开展固体物理、晶

体化学、矿物学、材料科学中的纳米科学技术研究,新概念、新理论、新方法将孕育而生,21世纪物质科学研究将开拓一个新领域,登上一个新台阶,这将促进自然科学飞速发展。

3.1 表面、界面

实际物质的 HRTEM、STM、AFM 研究表明,物质中的纳米微粒、纳米结构是客观存在的,晶体表面、界面这种纳米现象更为普遍。

3.1.1 物质的表面

(1) 物质的表面结构与内部结构是不同的

由于表面是一层原子排列的中止面,另一侧又无固体中原子的键相结合,故能量相对较高。表面几纳米深度内原子可沿垂直晶面方向位移,发生收缩膨胀和原子排列上的高低不平,比较容易出现空位和杂质元素。晶体表面几纳米深度内结构与晶体内部点阵结构是很不一致的。

(2) 晶体表面几个到数十纳米深度内的成分与晶体内部是不相同的

这些差异表现在晶体表面成分偏析、表面对外来原子或分子的吸附及这两者之间的相互作用。

晶体表面的纳米结构和成分的特殊性决定了表面特性。研究晶体表面特性对讨论物相形成物理化学环境有重要意义。

3.1.2 物质的界面

(1) 两种物相之间的界面结构(几纳米宽)与它们晶体内部的结构有着较大的差异

由于物相界面是两种不同结构的物相的交界面,其结构也受到两种物相结构的限制,是两种物相结构在局部层(几个到几十纳米宽)妥协调整的结果。这种界面结构及附近结构是极其复杂的,它是两种物相结构和它们调整后的结构交错出现的区域,是一种纳米结构。如果两相之间关系充分调整,往往在界面一定区域形成新的物相。在界面附近,比较容易形成各种缺陷。

(2) 两种矿物相之间纳米级区域的成分与它们晶体内部的成分是不相同的

两种物相成分之间相互渗透、交代,形成界面纳米区域的成分,它与两种物相成分有关,但又不完全相同,界面区域常常包括有其他一些纳米级杂质成分。

矿物中的双晶面、接合面、断口面、连生、固溶体、交代蚀变、多型、堆

垛、晶畴、脉面等的界面都具有纳米微粒、纳米结构特征。

3.2 晶体中的缺陷

实际矿物晶体中存在着使晶体许多性质特点发生强烈改变的各种缺陷,如:

① 由于晶体的大小而造成的表面缺陷。

② 当晶体含有杂质原子时就会形成点缺陷。在晶体构造的点阵某个位置上,缺少应有的质点,就会形成空位、零维缺陷。如晶格位置缺陷、组成缺陷、电荷缺陷、色心、类质同像和固溶体等。

③ 晶体结构中,沿着某一方向存在位置错动,就会造成线缺陷、一维缺陷。如刃型位错、螺型位错、混合位错等。

④ 晶体结构中,沿着二维方向存在位置的错动,就会造成面缺陷、二维缺陷,如小晶粒界面、双晶(孪晶)、堆垛层错、多型性等。

⑤ 由于热运动会造成体缺陷,即三维缺陷,包括第二相应粒子、空位团等。

如果从纳米微粒、纳米结构方面研究缺陷将使我们的认识进入一个更新的领域。

3.3 纳米微粒聚合体

在一些特定的物理化学条件下会出现纳米微粒聚合体,如硅酸盐矿物的一些链状、层状矿物中都常常存在着纳米固体物质。

3.3.1 粘土矿物中纳米微粒矿物

粘土矿物不仅颗粒细小且结构复杂,常常在纳米级尺度大小内出现规则混层、不规则混层。粘土矿物多数为细粒、超细粒的聚合体,也常为多种粘土矿物的混合物。粘土矿物的纳米微粒、纳米固体与纳米结构研究与纳米级深加工、应用等,也是纳米微粒矿物学研究的重要内容。

3.3.2 准晶纳米结构特征

准晶体具有纳米结构特征:具有 5、8、10、12 次对称轴的准晶结构模型,具有微粒多重分数维特征,主体结构具有有规自相似性,填充结构则是有规或无规自相似性。早在 1986 年,彭志忠提出了准晶微粒分数维结构模型,大量研究表明,理想准晶结构可以看成是纳米微粒多重分数维排列的结果。

3.3.3 胶体中纳米结构

胶体矿物是指矿物中的纳米微粒(1~100 nm)聚合物,应该属于纳米固体范畴。纳米微粒中的颗粒与颗粒之间是呈无规则的杂乱排列的,比表面积大,表面积与粒子的线性大小成反比,一切物性都与其巨大的表面积有关。若将边长1 cm的立方体分割为边长 1×10^{-7} cm的立方体(胶体的下限),可得到 10^{21} 个小立方体(胶粒),总表面积由 6 cm^2 剧增到 6000 m^2 ,即增加1000万倍,此时比表面积则为 $6 \times 10^7 \text{ cm}^{-1}$ 。所以,胶体矿物具有很大的相界面。表面积越大和单位表面积的自由能越大,吸附能力就越大。胶体矿物指蛋白石、玉髓、燧石、玛瑙、碧玉、硅孔雀石、粘土物质、磷质结核、褐铁矿、赤铁矿、硬锰矿、锰土等。

3.4 纳米微粒矿物的开发利用

纳米微粒级矿物、材料的开发利用有广阔前景。积极探讨纳米微粒级矿物、材料开发利用的技术和方法,在理论和实践上将会有突破。

纳米科学技术的诞生和发展使人类认识改造客观世界进入一个新的层次,开创了纳米微粒矿物学、材料科学研究的新领域。运用TEM、STM及AFM等手段研究物质表面界面中的晶体缺陷、准晶结构,粘土矿物及胶体物质中的纳米微粒、纳米固体及纳米结构,促使科技工作者认识、改造客观世界进入一个新领域。运用这些新概念、新理论、新方法对岩石学、矿床学、构造地质学、地球化学等进行深入研究,将促使地质学科向更高层次发展。纳米级矿物学开发利用也有广阔前景。

4. 粘土矿物中的纳米微粒

研究粘土矿物中纳米微粒、纳米固体结构,运用纳米微粒新理论积极开发利用纳米粘土矿物,是非常有意义的。

4.1 粘土矿物中纳米微粒、纳米固体特征

地质体中会出现纳米微粒、纳米固体的粘土矿物纳米微粒,粘土矿物是非常重要的矿产资源,广泛应用于工业、农业、科学技术及日常生活的各个领域。粘土矿物的结构是十分复杂的,粒度在微米至纳米范围内变化,堆垛和聚合方式也多种多样。

4.1.1 纳米微粒的表面结构和成分

由于物相表面是一层原子排列的中止面,故能量相对较高。粘上矿物纳米微粒的表面几个原子层可沿垂直晶面方向位移,发生收缩膨胀和原子排列上的高低不平,比较容易出现空位和杂质元素,表面几个原子层结构与晶体内部点阵结构是很不一致的。粘土矿物纳米微粒表面几个到十多个原子层深度内的成分与晶体内部是不相同的,表现在晶体表面成分偏析及对外来原子或分子的吸附。

4.1.2 纳米微粒界面结构和成分

纳米微粒相之间界面结构与它们晶体内部的结构有着较大的差异,界面结构及附近结构是极其复杂的,存在大量悬键、余键及氢键等复杂化学键。粘土矿物纳米微粒界面的成分与它们晶体内部的成分是不相同的,各种矿物相成分之间相互渗透、交代,形成界面成分,界面区域常常包括有一些纳米级杂质物相。

4.2 粘土矿物中纳米微粒电子显微镜观察

4.2.1 粘土中纳米微粒矿物学

粘土矿物中存在着纳米固体物质。利用扫描电子显微镜、透射电子显微镜等方法,可以直接观察研究粘土矿物中纳米级一维(纤维状、管状)粘土矿物、二维(片状)粘土矿物和少量三维(粒状)粘土矿物微粒,见图16.1。粘土矿物多数为细粒、超细粒(数纳米至数百纳米)的聚合物,也常为多种细粒、超细粒粘土矿物的混合物。粘土矿物常呈纳米片状、纳米纤维状、纳米管状的微粒聚合物,或多种粘土矿物的混合物。纳米微粒矿物学研究微米级颗粒中纳米尺度的规则混层、不规则混层,还研究粘土矿物中纳米微粒和纳米固体结构特性。

研究粘土矿物中纳米微粒纳米固体结构特征,以及这些特征与物理、化学特性之间的关系,探讨粘土矿物中纳米微粒、纳米固体的天然形成和人工合成的机理,不仅具有矿物学、地质学等方面的意义,而且对开发粘土矿物中纳米材料及其衍生、复合材料的新领域具有指导价值,是有创新意义的。

4.2.2 纳米粘土矿物开发利用的前景

纳米微粒固体的小尺寸效应、表面与界面效应、量子尺寸效应、宏观量子隧道效应的基本特性表明,纳米微粒矿物学理论在粘土矿物纳米级加工和综合利用中有重要指导意义。积极探讨矿物纳米开发利用的技术和方法,在理论和实践上将有所突破。这些纳米粘土矿物的开发利用已不断为事实所证明。

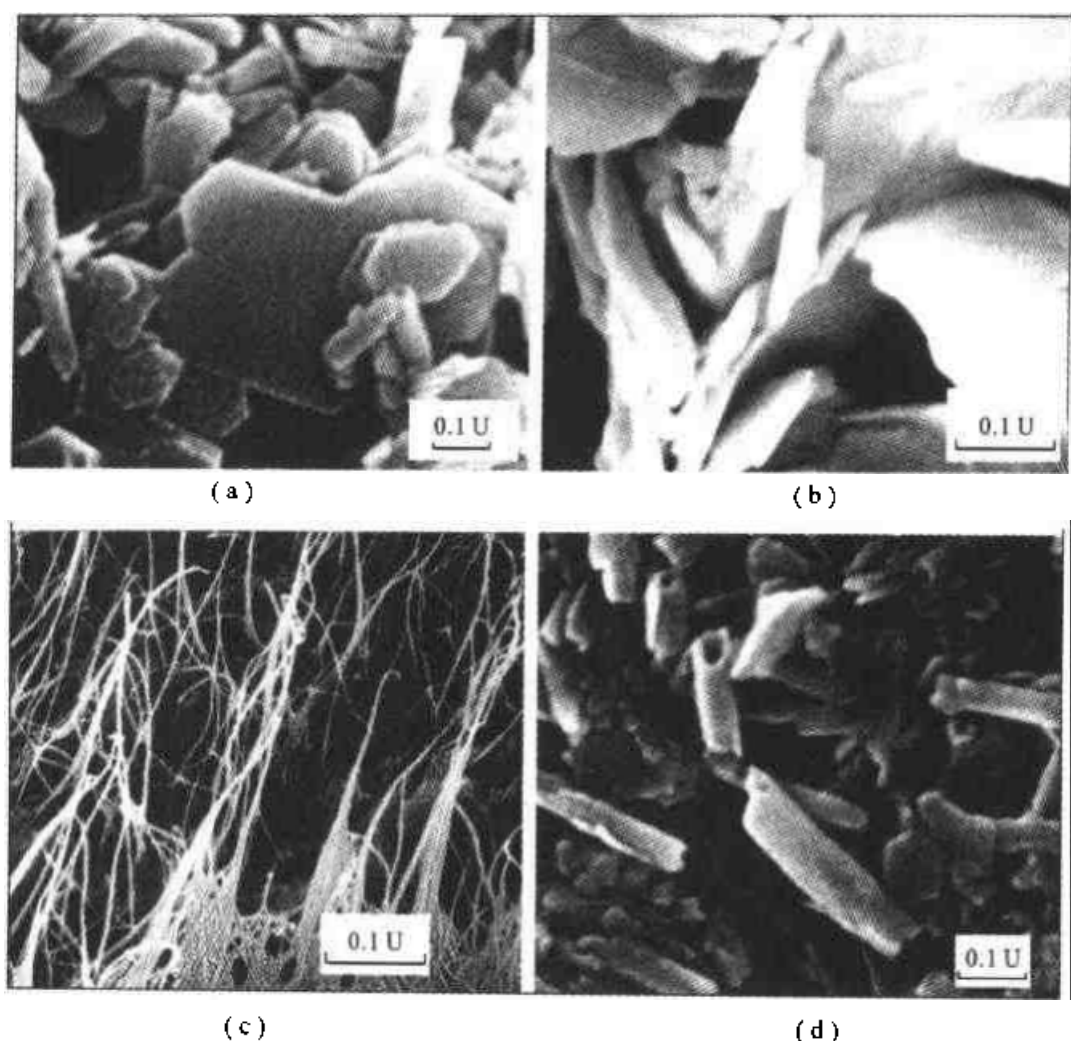


图 16.1 纳米级纤维状、管状、片状、粒状粘土矿物微粒

(a) 纳米级二维片状高岭石 (SEM) $\times 100\,000$, 小片厚度约 10 nm 至数百纳米, 长、宽约 300 ~ 500 nm; (b) 纳米级二维片状滑石 (SEM) $\times 40\,000$, 厚度数十至数百纳米; (c) 纳米级一维纤维状海泡石 (TEM) $\times 20\,000$, 直径 30 ~ 100 nm; (d) 纳米级一维管状多水高岭石 (SEM) $\times 72\,000$, 内径 80 nm 左右、外管径 150 nm 左右

4.3 纳米微粒矿物学研究及意义

几百年来, 由于受科学技术发展水平及测试分析方法限制, 人们往往注重宏观矿物单体和聚合体的形态及有关特性, 注重与矿物晶体结构和晶体化学有关的元素成分及原子排列的情况。由于超显微分析技术的发展, 纳米级结构及与此有关的矿物学、岩石学、地球化学等地质学科研究开始得到重视。

矿物学者研究的宏观矿物颗粒和聚合体通常是指毫米级、微米级矿

物颗粒;研究的矿物微观晶体结构、晶体化学是指小于纳米或接近纳米级的原子、离子、原子(离子)团、分子、晶胞等排列的情况。而对介于两者之间的纳米微粒矿物(数纳米至数百纳米),包括数十个、数百个原子、离子,数个、数十个原子(离子)团、分子、晶胞,以及其聚合体(纳米矿物固体)缺乏深入细致的研究。

矿物学是地球科学的基础,矿物学的发展必将促进地质科学、环境科学、矿物材料科学等发展。超显微分析技术和方法 X-RAY、TEM、HRTEM、STM、AFM 等的迅速发展,对矿物学发展起到了巨大促进作用,纳米微粒矿物学萌芽、诞生、发展也成为必然!

纳米微粒矿物学是一门新生的矿物学的前沿学科,运用现代物理、化学、晶体化学等理论,采用 SEM、TEM、HRTEM、STM、AFM 等高新分析测试技术,对以下领域进行研究:

(1)开展对纳米微粒、纳米固体及其结构与纳米微区成分及相互关系研究。

(2)开展对纳米微粒的晶体结构、晶体化学及与此有关的矿物学、岩石学、地球化学等地质学科研究。

(3)开展对纳米矿物微粒特征及与此有关的精细加工和综合开发利用研究。

毫无疑问,纳米微粒矿物学研究和发展的促使地球科学及有关学科在 21 世纪进入一个全新的发展时期。

5. 纳米材料科学

此节讨论纳米微粒晶体结构、晶体化学特征及其在建筑材料中积极作用和消极作用两个方面的影响。

5.1 纳米微粒晶体结构、晶体化学

人们对物质材料的认识往往从宏观矿物颗粒(毫米级,微米级)及有关特性进行研究,随着高新测试分析技术的发展,对物质材料中原子、离子、晶胞等规则排列情况的研究也越来越深入。纳米科学技术的发展,对介于两者之间的纳米微粒及其纳米聚合体开始了深入细致的研究。对这种尺度物质的研究使人类认识、改造客观自然上了一个新的层次。

晶体表面与界面的晶体结构、晶体化学效应与材料研制中的物理化学过程密切相关。

纳米微粒尺寸小、表面的原子比例大导致了纳米粒子活性的增大。表面的几个原子层可沿垂直晶面方向位移,容易出现空位和杂质元素。表面几个原子层结构与晶体点阵结构是很不一致的。表面几个到几十个原子层深度内的成分与晶体内部是不相同的,表面成分偏析、对外来原子或分子具有吸附作用。

纳米微粒界面结构及附近结构是极其复杂的,存在大量悬键、余键及氢键等复杂化学键。矿物纳米微粒相之间的成分与它们的晶体内部的成分是不相同的。各种物相之间相互渗透、交代,形成特殊界面的结构和成分,界面区域常常包括一些纳米杂质物相。

5.2 夕线石转化莫来石机理

莫来石具有强度高、耐高温、耐腐蚀、耐磨蚀等性质,是优质的高铝耐火材料,广泛用于陶瓷、冶金、钢铁等工业。有经济价值的莫来石矿尚未发现,常用夕线石等来合成莫来石。

用纳米矿物微粒的晶体结构、晶体化学基本理论指导夕线石转化莫来石的物理化学机理研究,在降低夕线石转化为莫来石的温度、缩短转化时间及提高了转化效率和陶瓷材料质量等方面均取得了较为满意的效果。应用高分辨透射电子显微镜研究纳米微粒夕线石转化莫来石及纳米粘土微粒等在陶瓷烧结过程中的晶体结构和晶体化学变化的机理,用纳米科学技术指导新型陶瓷材料开发,这些在陶瓷工业中是具有重要应用性的基础研究。

夕线石晶体结构是由 $[\text{SiO}_4]$ 和 $[\text{AlO}_4]$ 四面体沿 c 轴有序交替排列,组成 $[\text{AlSiO}_5]$ 双链,双链间由 $[\text{AlO}_6]$ 八面体连结。莫来石的晶体结构与夕线石相似,其结构中 $[\text{SiO}_4]$ 和 $[\text{AlO}_4]$ 的排列是无序的,其 c_0 值是夕线石的 c_0 值的一半。矿物中 Al_2O_3 含量高,以及结构中 $[\text{AlO}_6]$ 八面体链稳定的骨架支撑作用,使它们具有良好的性能。

(1) 精选不同尺度的纳米微粒夕线石与氧化铝粉样品,按比例配制样品,控制并记录烧结物理化学条件。对烧结前后的样品作好基础测试分析和物理、化学性质测定。

(2) 对比研究纳米夕线石、莫来石微粒的晶体结构、晶体化学,指导夕线石转化莫来石的物理化学机理研究,降低转化温度、缩短转化时间及

提高转化效率和陶瓷材料质量等。

(3) 总结纳米夕线石、莫来石微粒的晶体结构、晶体化学及其在陶瓷新材料中的意义。

5.3 水泥骨料中石英的碱化引起膨胀变化机理

石英不均匀消光、波状消光与石英纳米微粒、硅质微粒、纳米晶畴、晶格位错等密切相关,在研究水泥骨料中石英的碱化引起膨胀变化机理时,发现纳米石英、硅质微粒、纳米晶畴、晶格位错等是碱化引起膨胀的重要原因之一。为了利用湖北宜昌地区产出的花岗岩等作为混凝土、水泥的骨料,又充分保证建筑工程质量,运用光学显微镜、透射电子显微镜,深入研究水泥骨料中纳米微粒、纳米晶畴、晶格位错等的碱化生成胶凝物引起膨胀的晶体结构和晶体化学变化机理,防止这种“消极”作用,合理选取建筑工程使用的水泥骨料,对三峡水利枢纽工程建筑质量和其他大型工程建设都有重要的意义。

(1) 对建筑工程使用的水泥骨料中不同产状的石英作好基础测试分析。

(2) 对比研究不同产状、不同粒度、不同配比、不同实验条件下,水泥骨料中纳米石英、硅质微粒等碱化引起膨胀系数及其晶体结构、晶体化学特征变化机理。

(3) 研究纳米石英、硅质微粒等碱化引起膨胀的晶体结构、晶体化学,以及对建筑构件质量的影响,合理选取建筑工程使用的水泥骨料。

5.4 纳米微粒晶体结构、晶体化学研究方法

5.4.1 基础研究

在对物理、化学实验处理前后的矿物进行光学显微镜、X 射线分析、电子显微分析的基础上,深入进行透射电子显微镜研究。

5.4.2 纳米微粒结构研究

高分辨分析透射电子显微镜应用于对矿物中纳米微粒物理、化学实验前后的形貌、成分、结构的综合研究,讨论矿物中纳米微粒晶体结构、晶体化学变化对物理、化学性能的影响。

① 利用衍射衬度像研究矿物纳米尺度微粒的形貌;②利用电子衍射确定矿物中纳米微粒的种类、结构参数、空间对称群及晶体取向等;③利用 X 射线能谱定性、半定量地确定纳米微粒的成分;④利用高分辨相位

衬度像研究矿物纳米微粒晶体结构、晶体化学。

5.4.3 物理化学性能研究

测定实验前后的矿物纳米微粒物理、化学性能,对比纳米微粒晶体结构、晶体化学变化对物理、化学性能的影响。

5.5 纳米建筑材料研究的意义

运用纳米科学技术新理论和新方法,研究纳米矿物微粒晶体结构和晶体化学的规律和特征。对比研究纳米微粒的“积极”、“消极”作用两个方面:①研究纳米微粒夕线石转化莫来石的物理、化学机理,利用“积极”作用指导新型陶瓷材料开发利用;②研究水泥骨料中纳米石英、硅质微粒、纳米晶畴、晶格位错等的碱化生成胶凝物引起膨胀的晶体结构和晶体化学特征变化机理,控制这些“消极”作用对三峡水利枢纽建筑工程质量和其他大型工程建设都有重要的意义。

第十七章 二十面体准晶结构模型

1. 正多面体的结晶学分类

1.1 正多面体的定义

研究二十面体准晶结构模型,首先要讨论正多面体之间的关系。根据数学原理,正多面体的定义是:

如果一个多面体的各个面的图形都是全等的正多边形,而各个多面角都是全等的正多面角,这种多面体称为正多面体。

公元前 3 世纪,古希腊大数学家 Euclid 在著名的《几何原本》一书中讨论正多面体时,他论证了两点:(1)正多面体只有五种,即正四面体、正六面体、正八面体、正十二面体和正二十面体;(2)每个正多面体都有一个外接球。美国数学家 Kline M 认为,早在 Euclid 的《几何原本》之前,Theaetetus 已有专著对上述问题进行了论证。

图 17.1 表示出了正四面体、正六面体、正八面体、正十二面体和正二十面体从不同方位投影的图。

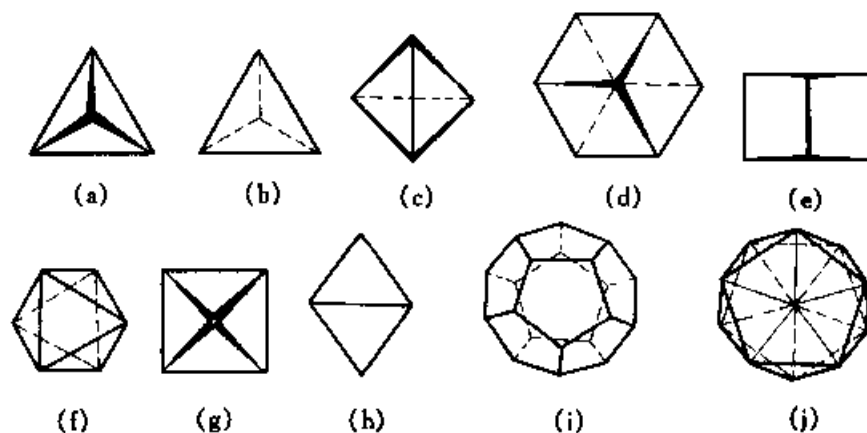


图 17.1 五种正多面体的不同方位的投影图

图 17.1(a)~(c)为正四面体的平面图,图 17.1(d)~(e)为正六面体的平面图,图 17.1(f)~(h)为正八面体的平面图,正十二面体(图 17.1(i))和正二十面体(图 17.1(j))的平面图显示 5 次对称。图 17.1(a)~(e)及(g)中指向上方的线是呈锥形的。图 17.1(b)和(d)中的虚线是指向下方的,而图 17.1(c)和(f)中的虚线是水平方向的。图 17.1(e)和(g)中的粗线隐藏着一组由水平镜平面重复的线。图 17.1(h)中的粗线表示一个垂直的正方形,而细线表示分别向上或向下倾斜的两条叠加在一起的线。图 17.1(i)中位于中心的两个五边形是水平的,而所有其他的线是倾斜的,并形成其他 10 个五边形。在图 17.1(j)中所有放射状的线都是倾斜的,而那些构成周边的线则更倾斜。

1.2 数学及结晶学参数

近 5000 年来,数学家们从立体几何、欧拉定律、拓扑学等方面证明了最多只有五种正多面体。人们还计算了许多正多面体的数学参数。为了便于讨论和论证,我们在后面提出了准晶结构模型,并计算、整理了数学及结晶学参数,见表 17.1。对比这些参数可以明显地看出一些变化规律,这些规律明显与结晶学原理相关。

表 17.1 正多面体的数学及结晶学参数

正多面体	正四面体	正八面体	正六面体	正二十面体	正十二面体
图形符号	T	O	O	I	I
面形	正三角形	正三角形	正方形	正三角形	正五边形
多面角	正三面角	正四面角	正四面角	正五面角	正三面角
面数 f	4	8	6	20	12
棱数 k	6	12	12	30	30
顶点数 e (配位数)	4	6	8	12	20
体积 $V_{\text{多面体}}$	$0.1179a^3$	$0.4714a^3$	a^3	$2.1817a^3$	$7.6631a^3$
表面积 $S_{\text{多面体}}$	$1.7321a^2$	$3.4641a^2$	$6a^2$	$8.6603a^2$	$20.6458a^2$
顶点到中心距离 d (外接球半径)	$0.5443a$	$0.7071a$	$0.8660a$	$0.95105a$	$1.4103a$
棱长 a					
顶点到中心距离 d	1.8472	1.4142	1.1547	1.0515	0.7091
外接球体积 $V_{\text{外球}}$	$1.2410a^3$	$1.4809a^3$	$2.7205a^3$	$3.6033a^3$	$11.7496a^3$
外接球表面积 $S_{\text{球}}$	$3.7229a^2$	$6.2831a^2$	$9.4242a^2$	$11.3662a^2$	$24.9938a^2$
配位原子半径 R	$0.5a$	$0.5a$	$0.5a$	$0.5a$	$0.5a$

续表

正多面体	正四面体	正八面体	正六面体	正二十面体	正十二面体
中心原子半径 r	$0.0443a^*$	$0.2071a$	$0.3660a$	$0.45105a$	$0.9103a$
配位原子半径 R 中心原子半径 r	11.2867	2.4142	1.3661	1.1085	0.5493
r/R	0.0886	0.4142	0.7320	0.9021	1.8206
点群符号	$\bar{4}3m$	$m\bar{3}m$	$m\bar{3}m$	$m\bar{3}5$	$m\bar{3}5$
对称要素	$3L_4^2 4L_3^2 6C_2$	$3L_4^2 4L_6^2 6C_2 9C_6$	$3L_4^2 4L_6^2 6C_2 9C_6$	$6L_{10}^5 10L_6^3 15L^2 15C_5$	$6L_{10}^5 10L_6^3 15L^2 15C_5$
相邻对称轴 之间的夹角	$L_4^2 \wedge L_4^2 = 90^\circ$ $L_3^2 \wedge L_3^2 = 70.53^\circ$ $L_4^2 \wedge L_3^2 = 19.47^\circ$	$L_4^2 \wedge L_4^2 = 90^\circ$ $L_6^3 \wedge L_6^3 = 70.53^\circ$ $L_4^2 \wedge L_6^3 = 19.47^\circ$	$L_4^2 \wedge L_4^2 = 90^\circ$ $L_6^3 \wedge L_6^3 = 70.53^\circ$ $L_4^2 \wedge L_6^3 = 19.47^\circ$	$L_{10}^5 \wedge L_{10}^5 = 63.43^\circ$ $L_6^3 \wedge L_6^3 = 41.81^\circ$ $L_{10}^5 \wedge L_6^3 = 37.38^\circ$	$L_{10}^5 \wedge L_{10}^5 = 63.43^\circ$ $L_6^3 \wedge L_6^3 = 41.81^\circ$ $L_{10}^5 \wedge L_6^3 = 37.38^\circ$
		$L^2 \wedge L^2 = 28.97^\circ$ $L^2 \wedge L^2 = 28.97^\circ$ $L^2 \wedge L^2 = 36^\circ$	$L^2 \wedge L^2 = 28.97^\circ$ $L^2 \wedge L^2 = 28.97^\circ$ $L^2 \wedge L^2 = 36^\circ$	$L_{10}^5 \wedge L^2 = 31.72^\circ$ $L_6^3 \wedge L^2 = 20.90^\circ$	$L_{10}^5 \wedge L^2 = 31.72^\circ$ $L_6^3 \wedge L^2 = 20.90^\circ$

* $0.0443a$ 为立体几何计算值,四面体中充填阳离子时需要把周围阴离子撑开一些,从而使阴离子近似于作最紧密堆积

1.3 正多面体之间的关系

从欧拉公式知道,如果一个多面体的面数为 f ,棱数为 k ,顶点数为 e ,它们之间就会满足: $e - k + f = 2$,五种正多面体的 e, k, f 之间也满足欧拉公式,在数学上它们有密切的内在联系。

从立体几何上可以证明正八面体与正六面体之间的共轭关系,它们同属 $m\bar{3}m$ 对称型。将正六面体各个面上的中心连接起来,就可以得到正八面体,反过来也可以从正八面体求得正六面体,见图 17.2(a)。还可以证明,将正六面体各个面内的对角线连接起来即为正四面体,反过来也可以从正四面体求得正六面体,见图 17.2(b)。同样可以证明,将正四面体各条棱的中心点连接起来,即为正八面体,反过来也可从正八面体求得正四面体,见图 17.2(c)。

正四面体、正六面体、正八面体之间,不仅在数学上而且在结晶学上都有密切关系,如三种正多面体均具有平移周期,即分别将这三种正多面体在空间平移可以无间隙地堆砌满整个空间。在矿物晶体结构中,普遍存在四面体、六面体、八面体配位,即 4、6、8 次配位。

连接正十二面体各面的中心,就可以得到正二十面体,而正二十面体

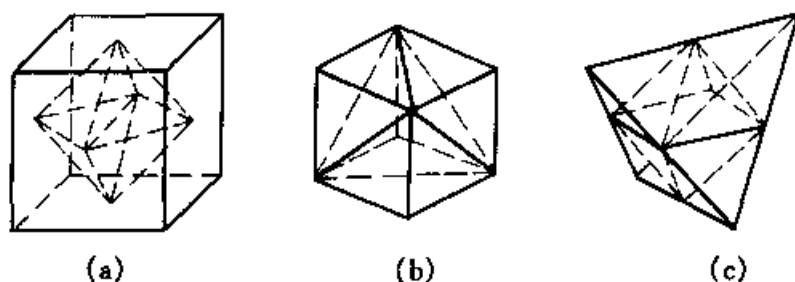


图 17.2 正四面体、正六面体、正八面体之间的关系

各个面的中心连接起来又可以得到正十二面体。图 17.3 表示出正十二面体与正二十面体之间的共轭关系。

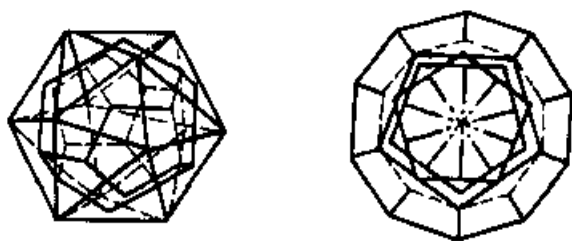


图 17.3 正十二面体与正二十面体之间的共轭关系

正二十面体与正十二面体之间,不仅在数学上而且在结晶学上都有密切关系。

1.4 正多面体的结晶学分类

对比正四面体、正六面体、正八面体与正十二面体、正二十面体,会发现这两类正多面体之间,在数学和结晶学上均有较大差异,因此可将正多面体分为结晶类和准晶类。结晶类包括正四面体、正六面体和正八面体;准晶包括正十二面体和正二十面体。

① 结晶类的正六面体与正八面体共轭,正四面体与正六面体和正八面体的关系也很密切(见图 17.2)。准晶类的正十二面体与正二十面体之间有共轭关系(见图 17.3),而结晶类正多面体与准晶类正多面体之间没有密切关系,更无共轭关系。

② 结晶类正多面体可按平移周期在三维空间中无限排列,堆垛之间无空洞。而准晶类正多面体生成的图形则没有平移周期,堆垛之间均有空洞。

③ 结晶类正多面体点群相同($m\bar{3}m$)或相似(子群 $\bar{4}3m$),都没有 5 次对称轴。准晶类正多面体属同一点群($m\bar{3}5$),具 5 次对称轴。

④ 从表 17.1 看出,结晶类的正多面体数学参数值明显小于准晶类正多面体,所以前一类多面体堆垛密度明显大于后一类,晶格能量明显小于后一类。

⑤ 正十二面体、正二十面体目前仅在准晶结构中发现,但正四面体、正六面体和正八面体配位形式在晶体结构中占有重要的地位。

1.5 正二十面体与正十二面体

正二十面体与正十二面体之间互为共轭,它们具有相同的点群($m\bar{3}5$)和对称要素 $6L_{10}^5 10L_6^3 15L^2 15PC$,对称轴之间夹角彼此对应相等。但是,两者之间在数学、结晶学参数上仍然有很大区别。

① 正二十面体中每个面为正三角形,多面角为正五面角,配位数为 12(角顶数)。面正十二面体中每个面为正五边形,可以分成三个等腰三角形拼图,多面角为正三面角,配位数为 20(角顶数)。从结晶学上看,相同原子连结成正三角形,比相同原子连结成正五边形容易得多,前者符合最紧密堆积,晶格能量也小得多。从数学上可以证明空间 3 点只能确定一个平面,而空间 5 点可确定若干个平面($C_3^3 = 10$),特殊情况下 5 点才在同一平面内。所以正三角形比正五边形连接方式容易得多,也稳定得多。

② 在正多面体配位中,配位原子半径以 R 表示,中心原子半径以 r 表示。那么在正二十面体中, $R/r = 1.1085$, $r/R = 0.9021$;而在正十二面体中, $R/r = 0.5493$, $r/R = 1.8206$ 。因此,当配位原子半径 R 与中心原子半径 r 相近或相等时,形成正二十面体的 12 次配位比形成正十二面体的 20 次配位要合理、稳定得多。

③ 当配位原子之间的距离即键长相等时,或正二十面体与正十二面体棱长相等时,正二十面体的体积和表面积、外接球体积及表面积、中心原子半径以及配位数等都明显小于正十二面体的有关数值(表 17.1)。从结晶学角度看,正二十面体配位的堆垛密度比正十二面体的密度大得多,正二十面体结构形式是一种较为合理稳定的结构形式。

④ 在构成准晶结构的图形中,正十二面体与正二十面体以共轭生长方式出现,生长分数维图形,分数维值为 2.6652,双八面体空洞分布符合

分数维图形规律,分数维值为 2.8891,这一图形与准晶结构密切相关。

1.6 $m\bar{3}5$ 点群的 7 种单形

关于 $m\bar{3}5$ 点群(也称二十面体点群)及单形,在 1983 年出版的《结晶学国际表》已有详细描述,该表将 $m\bar{3}5$ 点群归于非晶态点群类。1984 年底准晶体的发现,使得我们认为应进一步将 $m\bar{3}5$ 点群归于准晶态点群类。彭志忠教授对 $m\bar{3}5$ 点群的单形也做了推导。我们将有关 $m\bar{3}5$ 点群,即二十面体点群编译整理如表 17.2。

表 17.2 准晶态中二十面体点群 $m\bar{3}5$

重复 点数	Wyckoff 符号	点的 对称	多 面 体	坐 标
120	e	1	一百二十面体或六重二十面体 (Hecatonicosahedron or hex- aicosahedron)	$(h \ k \ l)$ x, y, z
60	d	$m \dots$	三重二十面体(极点在对称 轴 2 和 $\bar{3}$ 之间) (tricosahedron)	$(0 \ k \ l)$, 其中 $0.382 k < l $ $0, y, z$, 其中 $0.382 y $ $< z $
60	d	$m \dots$	三角六十面体(极点在对称 轴 $\bar{3}$ 和 $\bar{5}$ 之间) (deltoid-hexacontahedron)	$(0 \ k \ l)$, 其中 0.382 $ k > l > 1.618 k $ $0, y, z$, 其中 $0.382 y $ $> z > 1.618 y $
60	d	$m \dots$	五重十一面体(极点在对称 轴 $\bar{5}$ 和 2 之间) (pentakisidodecahedron)	$(0 \ k \ l)$, 其中 $ l >$ $1.618 k $ $0, y, z$, 其中 $ z >$ $1.618 y $
30	c	$2mm \dots$	菱形三十面体 (rhomb-triacontahedron)	$(1 \ 0 \ 0)$ $x, 0, 0$
20	b	$3m(m.3)$	正二十面体 (regular icosahedron)	$(1 \ 1 \ 1)$ x, x, x
12	a	$5m(m.5)$	正五角十二面体 (regular pentagon-dodecahe- dron)	$(0 \ 1 \ \tau)$, 其中 $\tau = 1/$ $2(\sqrt{5} + 1)$ $0, y, \tau y$

注:空间投影对称,沿 $[001]$ 为 $2mm$;沿 $[111]$ 为 $6mm$;沿 $[1\tau0]$ 为 $10mm$ 。

2. 正多面体的分数维堆垛及其准晶意义

正四面体、正六面体、正八面体可以作共角顶分数维堆垛,自相似比例因子为 2、2、1.7712。正二十面体(a_0)作共角顶分数维堆垛时,二十面体(a_0)会为了适应大一级正二十面体(a_1)而作相应变形,按此规律可以生成 a_2 、 a_3 、 \cdots 、 a_n 正二十面体。正十二面体与正二十面体共轭出现,自相似性比例因子为 $1 + 2\cos 36^\circ$ (即 $1 + (\sqrt{5} + 1)/2 = 2.6180$),分数维值是 2.6652。模型中双八面体空洞分布符合分数维图形规律,分数维是 2.8891。

2.1 准晶中的分形和分数维

彭志忠认为,准晶在原子、分子结构这一层次上具有分数维结构。在研究物质部分有序结构时,如果把有格子构造的晶体称为三维平移有序固体,层状无序堆垛的结构称为二维固体,链状无序排列的结构称为一维固体,则物质的微小颗粒可能是分数维的固体。准晶体具分数维结构,证实了这种推测。

准晶结构模型具有分数维结构的一切特征,即具有自相似性,没有周期平移对称,以及结点作非均匀分布。准晶作为一个整体与其局部是自相似的,而每一局部又包含了整体的全部特点。在准晶生长过程中结点是不均匀的分布,越是到后期越复杂。因此,这种分数维具有变异性,但这种变异性又是属于自相似性之中的。

准晶具三度空间的有规分数维或无规分数维,可用多重分数维表征,自相似比例因子为 $1 + 2\cos(360^\circ/n)$,其中 n 为对称轴的次数。准晶体是具分数维特征的物质,这一发现无论对“分数维”或者对准晶体的研究都是十分重要的。

具有 5 次对称轴的准晶体是在原子、分子分布方面具有“分数维”结构的物质,这在科学上是首次发现。通过这一研究,把作为现代晶体学起点的有关晶体的科学与作为数学新分支的“分数维”学联系起来了,产生了一些新思想和新概念,这些在研究物质结构上将具有开拓价值。

2.2 结晶类正多面体共角顶分数维堆垛

2.2.1 正四面体、正六面体、正八面体共角顶分数维堆垛

只有正四面体、正六面体、正八面体才能按共角顶方式进行分数维堆垛。

图 17.4 为正四面体的欧氏空间分数维堆垛图形。作图方法是先将正四面体的每个棱平分为二,组成 4 个小一级别的共角顶点的正四面体,然后再分别将每个小正四面体各条棱平分为二,……,按这一规律扩大或缩小就可以形成正四面体共角顶连结的分数维图形,而且每一级图形中有对应的八面体空洞。这种堆垛形式符合 $\bar{4}3m$ 型对称,对称要素为 $3L_4^2 4L_3^3 6P$,分数维值 $D=2$ 。图 17.5 为正六面体的欧氏空间分数维堆垛图。作图方法是先将正六面体各条棱三等份,有规律地舍去中间一份,构成 9 个小一级别的正六面体,然后再把这 9 个正六面体各条棱分为三等份,同样有规律地舍去一份,构成 9 个更小级别的六面体,……,按这一规律扩大或缩小,就可形成正六面体共角顶连接的分数维图形。这种堆垛形式符合 $m\bar{3}m$ 对称,对称要素为 $3L^4 4L_6^3 6L^2 9PC$,分数维值 $D=2$ 。图

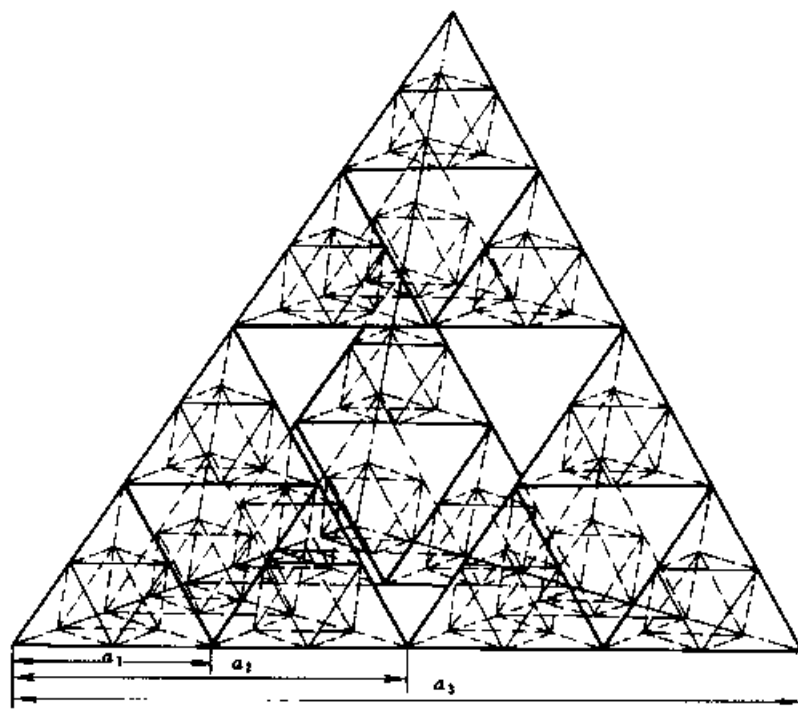


图 17.4 正四面体共角顶连接的分数维堆垛

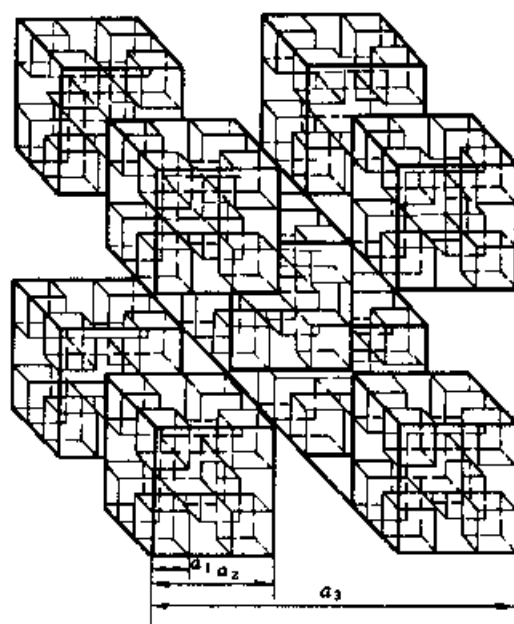


图 17.5 正六面体共角顶连接的分数维堆垛

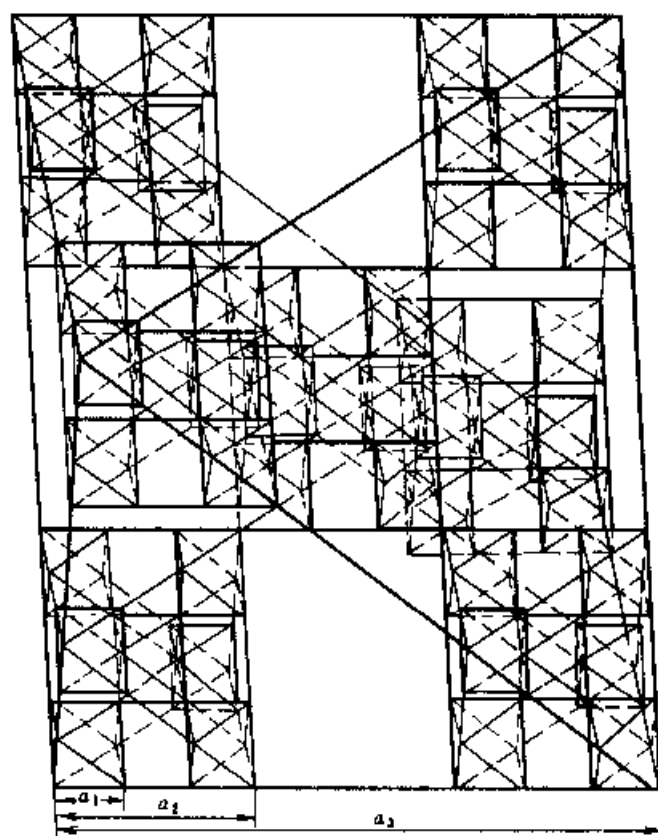


图 17.6 正八面体共角顶连接的分数维堆垛

17.6 为正八面体的欧氏空间分数维堆垛图。作图方法是将正八面体各条棱三等份,有规律地舍去中间一份,构成 7 个小一级别的正八面体,然后再将这 7 个正八面体各条棱分为三等份,同样规律地舍去一份,构成 7 个更小级别的正八面体,……,按此规律扩大或缩小就可形成正八面体共角顶连接的分数维图形。这种堆垛形式符合 $m3m$ 对称,对称要素为 $3L^4 4L_6^3 6L^2 9PC$,分数维值 $D = 1.7712$ 。

2.2.2 分数维图形的维数值

在确定某一形态的确切分数维维数时,先数一下以该形态某一点为中心、以 r 为半径的球形范围内的基本重复单元的个数 N ;再根据欧几里得几何,将基本单元数等于一个常数 C 乘以该半径 r 的 D 次幂 ($N = C \cdot r^D$, $D = \lg N / \lg r$),这里 D 即是维数。由此可计算出上述正多面体的共角顶连结的分数维图形的维数。

对于正四面体,在 r 为 2 的球形体范围内,其中基本重复单元的个数为 4,则

$$D = \lg 4 / \lg 2 = 2$$

对于正六面体,在 r 为 3 的球形体范围内,其中基本重复单元的个数为 9,则

$$D = \lg 9 / \lg 3 = 2$$

对于正八面体,在 r 为 3 的球形体范围内,其中基本重复单元的个数为 7,则

$$D = \lg 7 / \lg 3 = 1.7712$$

2.2.3 结晶类正多面体数学、结晶学关系

表 17.3 列出了上述结晶类正多面体及共角顶分数维图形的数学、结晶学参数。

2.3 准晶类正多面体共轭分数维堆垛

共轭分数维模型是一种理想的准晶共轭结构模型的主体部分,其基本设计原理是:

① 大小相近的原子,1 个 A 原子和 12 个 B 原子的最理想聚合方式是二十面体配位(a_0)。

② 以 a_0 二十面体“球”作结构单元,最理想的聚合方式是 13 个 a_0

表 17.3 正多面体共角顶分数维图形数学、结晶学参数

正多面体	正四面体	正六面体	正八面体
图形符号	T	O	O
面 形	正三角形	正方形	正三角形
多 面 角	正三面角	直二面角	正四面角
面数 f	4	6	8
棱数 k	6	12	12
顶点数 e	4	8	6
球体内基本单位个数 N	4	9	7
自相似性比例因子 r	2	3	3
维数 D ($D = \lg N / \lg r$)	2	2	1.7712
点群符号	$\bar{4}3m$	$m\bar{3}m$	$m\bar{3}m$
对称要素	$3L_4^2 4L_3^3 6P$	$3L^4 4L_6^3 6L^2 9PC$	$3L^4 4L_6^3 6L^2 9PC$

二十面体(变形)共角顶形成大一级 a_1 二十面单元。

③ 以 a_{n-1} 二十面体“球”作结构单元, 13 个 a_{n-1} 二十面体(变形)将形成 a_n 二十面体单元, 即共轭分数维模型, 如图 17.7 所示。

共轭分数维图形与任何一种分数维图形一样, 在生长发展过程中出现相应级别的空洞。只有在共轭分数维模型中的八面体空洞充填相应 a_1, a_2, a_3, \dots , 或微小“团块”后, 才能生成稳定的准晶共轭结构模型, 这种模型具有多重分数维特征。

这种多重分数维模型可以很好地解释准晶结构 Al-Mn 合金的高分辨结构图, 而且还成功地解释了三维 Penrose 数学拼图与准晶的电子显微镜高分辨结构图的密切关系, 模型符合“扩散有限聚合”(diffusion-limited aggregation)的机制。

根据分数维的概念和图案特征, 可以确认模型主体具有分数维几何形态, 其分数维值为 2.6652。它是一类结构精细的图案, 图形的每一个单元均由一定数目的亚单元所构成, 而一定数目的单元又可拼成更大一级单元。这一图形具有自相似性的特点, 适当放大或缩小几何尺寸后整个结构不变。每一级单元的结构中都有一些与其尺度成比例的“空洞”, 当图形尺度增加时, 图形密度减小。每一级单元中其直径在整体直径的 $1/2.6180$ 的球体范围内, 任何一部分图形都完全类似于整个图形。

上述模型双八面体空洞充填原子、原子团等后, 生成准晶多重分数维模型。根据简化公式 $N = Cr^D$, 可以计算出共轭结构模型的多标度分形

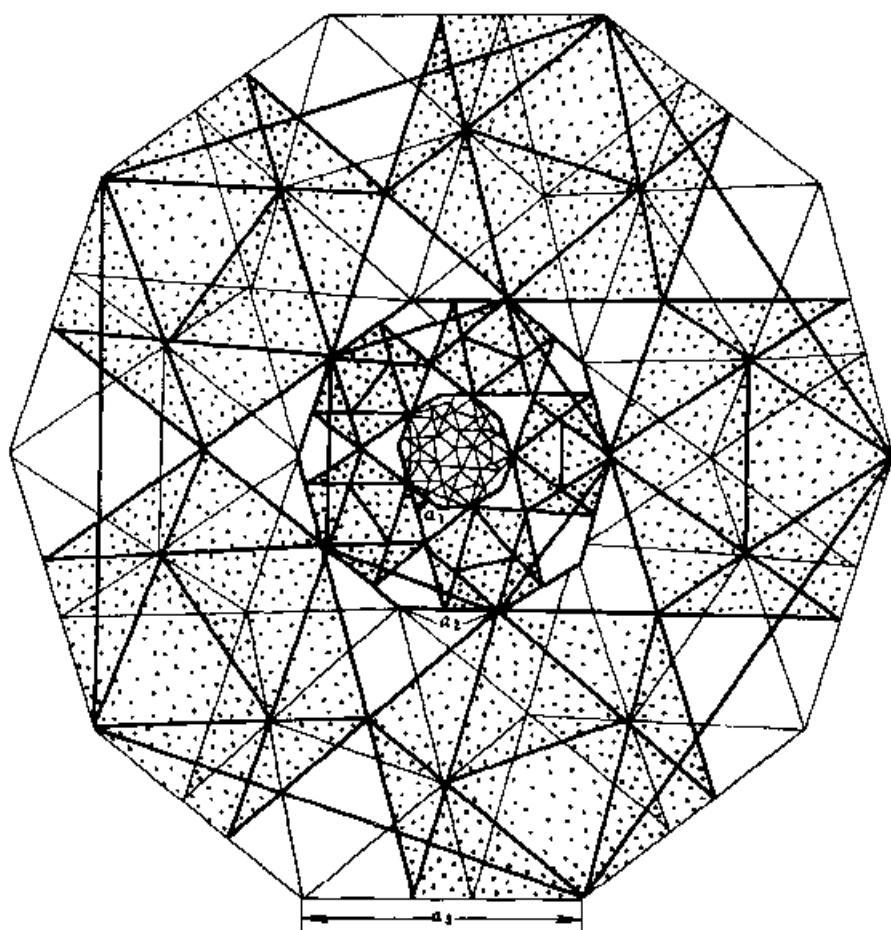


图 17.7 正二十面体与正十二面体共轭分数维模型
(相应双八面体充填则形成共轭准晶结构模型)

分数维值。具体计算方法是:首先确定出以该形态上某一点为中心、以 $r(2.6180^2)$ 为半径的球形范围内的基本重复单元 a_0 二十面体的个数 $N(13^2)$ 和双八面体的个数 $N(20 \times 13)$, 分别将 r 、 N 代入 $N = Cr^D$ 中, 即可求出分数维值 D (其中 C 为常数)。

$$\begin{aligned} D_{(\text{共轭})} &= \lg N / \lg r = \lg N / \lg [1 + 2\cos(360^\circ/n)]^2 \\ &= \lg(13 \times 13) / \lg(1 + 2\cos 36^\circ)^2 = \lg 169 / \lg 6.8539 = 2.6652 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} D_{(\text{双八面体})} &= \lg N'' / \lg r'' = \lg(20 \times 13) / \lg [1 + 2\cos(360^\circ/n)]^2 \\ &= \lg(20 \times 13) / \lg(1 + 2\cos 36^\circ)^2 = \lg 260 / \lg 6.8539 = 2.8891 \end{aligned}$$

Al-Mn 的准晶共轭结构模型的共轭分数维图形的维数值为 2.6652, Al-Mn 的准晶共轭结构模型中双八面体分布的分数维图形的维数值为 2.8891。正二十面体与正十二面体共轭生成的分数维图形的

有关参数见表 17.4。

表 17.4 正多面体共轭分数维图形的有关参数

正多面体	正二十面体	正十二面体
图形符号	I	I
面 形	正三角形	正五边形
多面角	正五面角	正三面角
面数 f	20	12
棱数 k	30	30
顶点数 e	12	20
球体内基本单位个数 N	13	
自相似比例因子	2.6180	
双重维数 $D(D = \lg N / \lg r)$	2.6652 2.8891	
点群符号	$m \bar{3} \bar{5}$	$m \bar{3} \bar{5}$
对称要素	$6L_{10}^5 10L_6^3 15L^2 15PC$	$6L_{10}^5 10L_6^3 15L^2 15PC$

2.4 正二十面体、正十二面体的准晶意义

结晶类正多面体,包括正四面体、正六面体、正八面体,它们均可以按共角顶连接成分数维图形。这种分数维图形中自相似性比例因子为整数,所以图形可以通过周期平移使空洞填满。因此这种图形只有分形几何学意义,而没有结晶学意义。

准晶类正多面体,包括正二十面体、正十二面体,它们不能按共角顶连接成分数维图形,只能以共轭生长方式生成分数维图形,自相似比例因子为一无理数: $1 + 2\cos 36^\circ = 2.6180$,没有平移周期。这种共轭分数维图形在准晶学中有重要意义。

3. 二十面体准晶的结构模型

3.1 准晶物质生成条件

准晶物质是一些元素组合在一种特殊物理化学条件下形成的,以含

5 次对称轴的准晶物质为例,主要有下面几点应该满足:

① 参加凝聚结合的元素简单,而且主要元素的原子半径大小相近,中心原子半径 r 与配位原子半径 R 之间的最理想比值为 $0.9021 \sim 1.1085$,如: $R_{\text{Al}}/r_{\text{Mn}} = 0.1432/0.1300 = 1.1015$, $r_{\text{Mn}}/R_{\text{Al}} = 0.1300/0.1432 = 0.9078$ 。准晶体是由数目不多的原子构成的独立体系。

② 凝聚时的物理化学条件应介于结晶物质与玻璃物质形成条件之间,冷却速度既不像结晶物质那样慢也不像玻璃物质那样快,而应在结晶态与玻璃态转变条件的狭小范围内,靠近结晶条件一侧。

③ 具有正二十面体点群对称 $m\bar{3}5$ 的准晶物质,由于原子排列不具备平移周期对称特点,当按 $m\bar{3}5$ 排列的空间尺寸增大时,常常出现准晶中空洞也不断增大现象,从而逐步破坏了准晶的稳定性,使结构失去 $m\bar{3}5$ 对称,所以准晶粒度一般应为微米级。

④ 准晶体生长过程中容易出现空洞。为了使晶格能量尽可能小,结构尽可能稳定,凝聚过程中留下的空洞尺寸应尽量小并随时充填相应的原子、原子团,空洞形状应尽量以简单、稳定的正多面体为好,如正八面体,其分布规律应符合 $m\bar{3}5$ 点群对称。

⑤ 在准晶结构不同级别的空洞中,允许充填相应的原子、原子团等,使结构相对稳定一些。

⑥ 在一定条件下,即使是缓冷过程,也能生成大块准晶(1cm 左右),如 Al-Cu-Li 生成的大块准晶。

根据 Al-Mn 准晶体的透射电子显微镜研究结果表明,对称轴之间的夹角为: $L_{10}^5 \wedge L_{10}^5 = 63.43^\circ$, $L_6^3 \wedge L_6^3 = 41.81^\circ$, $L^2 \wedge L^2 = 36^\circ$, $L_{10}^5 \wedge L_6^3 = 37.38^\circ$, $L_{10}^5 \wedge L^2 = 31.72^\circ$, $L_6^3 \wedge L^2 = 20.90^\circ$, 对称要素为: $6L_{10}^5 10L_6^3 15L^2 15PC$ 。

准晶物质具有 $m\bar{3}5$ 点群,与正二十面体对称完全一致。图 17.8 表明准晶体对称轴的夹角与二十面体对称轴的夹角完全一致, $m\bar{3}5$ 点群的赤平投影如图 17.9 所示。

准晶体可以看成是以两种原子半径近似相等的元素为主,形成 12 次配位的正二十面体。这些正二十面体配位结构单位按 $m\bar{3}5$ 点群对称,在微米级、甚至毫米级范围内自相似性排列成更大级别正二十面体。下面我们讨论正二十面体之间几种连接方式。

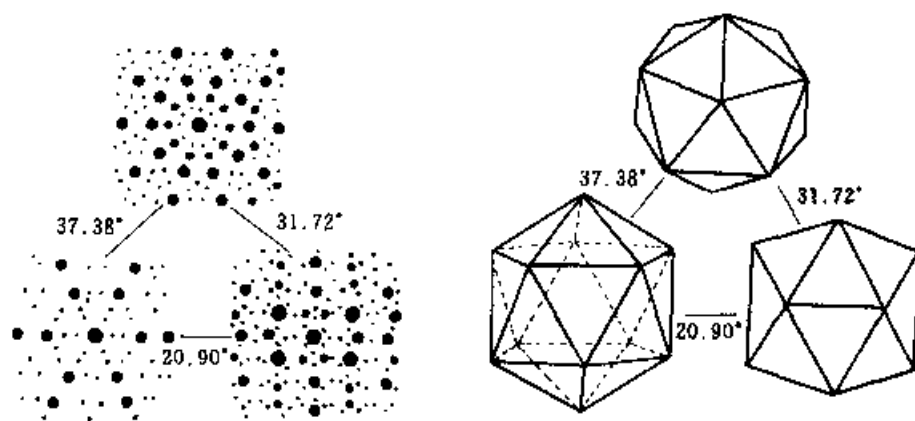
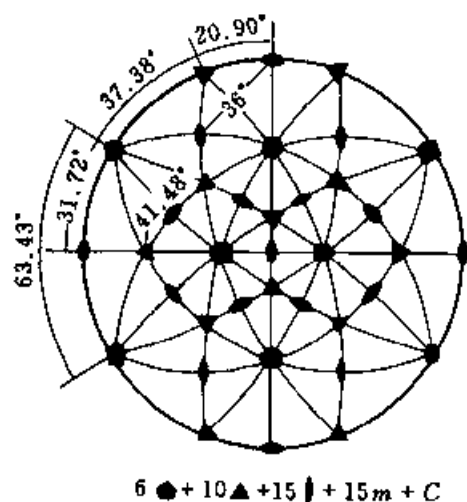
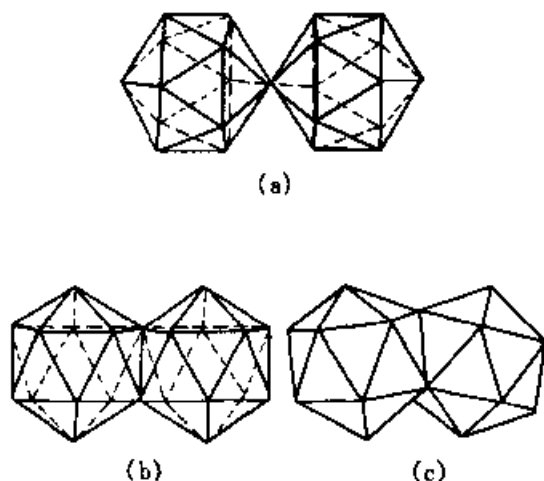


图 17.8 准晶体对称轴夹角与正二十面体相应的对称轴夹角一致

图 17.9 $m\bar{3}5$ 点群的赤平投影图 17.10 两个等大正二十面体的
三种基本连接方式

(a) 共角顶; (b) 共棱; (c) 共面

等大的正二十面体之间有共角顶、共棱、共面三种基本连结方式,如图 17.10 所示。从结晶学原理我们知道,配位多面体相连接时,中心原子之间的距离应尽可能远一些为好。就两个多面体连接而言,共角顶连接方式是较为合理的,其次为共棱连接方式,共面连接的结构单元是最不稳定的。这一原理在准晶体结构研究时也是可以借鉴的。

从理论上可计算出共角顶、共棱、共面的两个正二十面体的中心原子间最大的距离分别为 $1.9021a$, $1.6180a$, $1.3210a$ (a 为配位原子之间的距离,即正二十面体的棱长)。准晶物质的结构是一种准稳定结构。正二

十面体共面连接是极不稳定的,而且堆垛结果不能满足对称。彭志忠在评价 Hiraga 模型时认为,共棱连接方式从结晶学上分析仍存在缺点,计算证明,如每一个配位原子都有另一个配位原子与之距离仅为 $0.6180a$,在 Al-Mn 准晶中就会出现 $0.2864 \times 0.6180 \text{ nm} = 0.1770 \text{ nm}$ 的距离,很不合理。因此,可以认为正二十面体共角顶连接是一种比较理想和比较实际的结合方式。

3.2 共轭准晶结构生成的原理

正二十面体与正十二面体共轭生成的准晶结构构筑原理是:

① 大小相近的原子倾向于形成正二十面体(a_0)配位。

② 将二十面体(a_0)看成球体,那么符合 $m\bar{3}5$ 对称的理想堆垛方式是以变形的二十面体(a_0)共角顶连接,形成大一级的正二十面体(a_1)。

③ 继续按照这一规律连接,将不断形成更大一级的正二十面体 a_2 、 a_3 、 \cdots 、 a_n 。

④ 这一模型可以看成是正二十面体与正十二面体共轭生成的结果,图形具有分形几何学特征,从而获得理想共轭分数维模型,自相似性比例因子为 $1 + 2\cos 36^\circ$ (即 $1 + (\sqrt{5} + 1)/2 = 2.6180$)。这种分数维图形的双八面体空洞部分的分布规律也符合分数维。

⑤ 只有在共轭分数维模型的各级八面体空洞中对应充填 a_0 、 a_1 、 a_2 、 a_3 、 \cdots 或微小“团块”之后,才形成共轭准晶结构模型。

这种模型可以很好地解释 Al-Mn 准晶体的电子显微镜高分辨结构图以及 Penrose 拼图与准晶体的电子显微镜高分辨结构图的密切关系。

Shechtman D 等提出了准晶体是二十面体配位之间以共棱方式相连接无序排列的设想。Levine D 等用三维 Penrose 拼图解释准晶结构获得一些满意结果。Hiraga K 等提出了一个 12^n 二十面体三维聚合模型。彭志忠提出了微粒分数维结构模型。

上述几种结构模型中,三维 Penrose 拼图更为理想一些,但其数学拼图缺少结晶学意义。我们总结上述模型的优缺点,提出了正二十面体与正十二面体共轭生成的准晶结构模型。

3.3 共轭分数维模型

根据扎制的模型绘制出 Al-Mn 合金中 a_0 二十面体共角顶连结成

a_1 二十面体的结构单位,如图 17.11 所示。在数学上,这种二十面体共角顶连结处不是一个数学点,存在一微小误差,经计算误差仅为 0.0013 nm,相对误差仅为 0.0006 nm。从结晶学的角度看,原子半径最大调整量为 0.001 nm,最初是完全允许的,也是不困难的,这种误差值随准晶生长而不断增大。

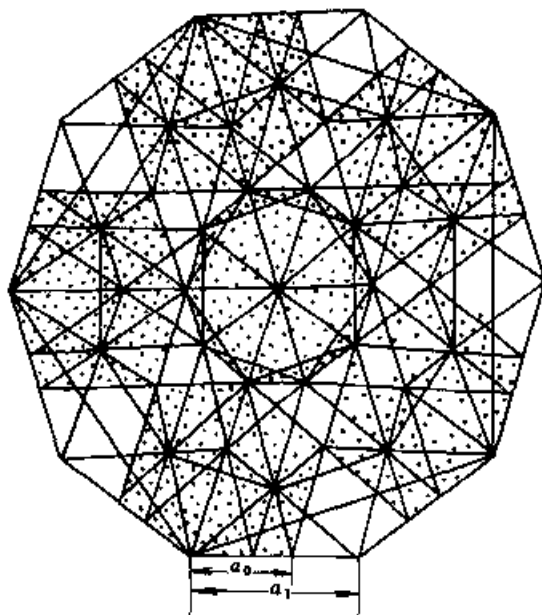


图 17.11 Al-Mn 合金中 a_0 二十面体(变形)共角顶连接成 a_1 二十面体(共轭分数维模型 a_1)

实际上, a_0 二十面体共角顶连结成 a_1 二十面体结构单位时,只需 a_0 作相应变形; a_1 以共角顶连结成 a_2 时,只需 a_1 作相应变形……,共角顶连结处就可成为一个没有误差的结晶学点。按此规律生成分数维模型,结构符合 $m\bar{3}5$ 对称,Al—Al、Al—Mn 键长保持不变。这种结构模型也可以看成 a_0 (正二十面体)与 b_0 (正十二面体); a_1 与 b_1 ; a_2 与 b_2 ……共轭生成的结构模型,简称共轭分数维模型。

3.3.1 a_1 二十面体的特点

① a_1 二十面体中, a_0 二十面体共角顶连结时需作适当变形调整,以符合 a_0 二十面体球按二十面体“配位”的理想聚合形式生成 a_1 二十面体,晶格能量较低,结构较稳定。

② a_1 二十面体中只存在以 a_0 为棱长的八面体空隙,它们分布在中心 a_0 二十面体周围,分为两层,将第一层 20 个八面体中心连接起来得到

与中心 a_0 二十面体共轭的正十二面体,将外层 20 个八面体中心连接起来也得到一个正十二面体,这些规律分布的空隙中比较容易充填一些半径与之相适应的原子,有利于准晶结构的稳定。

③ 各原子之间的距离十分合理,这也是准晶结构稳定的有利因素。

④ a_0 二十面体棱长 (Al—Al) 为 0.2864 nm, a_1 二十面体棱长为 $2.6180a_0$, 即 $0.9511a_0 \times 2.6180 \times 0.10515 = 2.6180 \times 0.2864 \text{ nm} = 0.7498 \text{ nm}$ 。

⑤ 内层八面体空隙中心连成的正十二面体的棱长为 $1.6180a_0/2 = 0.2317 \text{ nm}$, 外层八面体空隙中心连成的正十二面体的棱长为 $1.6180a_0$ (0.4634 nm)。

⑥ a_1 二十面体中包含 13 个 a_0 二十面体。

$Va_1 = 2.1817 \cdot a_1^3 = 2.1817 \times 0.7498^3 \text{ nm}^3 = 0.9196 \text{ nm}^3$, $13 Va_0 = 2.1817a_0^3 \times 13 = 2.1817 \times 0.2864^3 \times 13 \text{ nm}^3 = 0.6663 \text{ nm}^3$ (13 Va_0 不全等), 空洞体积为 $Va_1 - 13 Va_0 = (0.9196 - 0.6663) \text{ nm}^3 = 0.2534 \text{ nm}^3$ 。此种堆积密度 (a_1) 约为 $13 Va_0 / Va_1 = 0.6663 / 0.9196 = 0.7245$, 大于体心立方堆积 0.6802, 小于最紧密堆积 0.7405, 此时, a_1 二十面体结构是稳定的。

3.3.2 a_2 二十面体的特点

13 个 a_1 二十面体变形共角顶连接成 a_2 二十面体的特点 (见图 17.12) 为:

① a_2 二十面体由 13 个 a_1 二十面体变形共角顶连接而成, 符合 a_1 二十面体球按二十面体“配位”的原理聚合形式。

② a_2 二十面体的棱长为 $2.6180a_1 = 2.6180 \times 0.7498 \text{ nm} = 1.9630 \text{ nm}$ 。

③ a_2 二十面体中存在以 a_1 为棱长的八面体空隙, 内层空隙中心连接起来, 得到与 a_1 二十面体共轭的正十二面体, 外层空隙中心连接起来也成为正十二面体。

④ 内层八面体空隙中心连接成的正十二面体棱长为 $1.6180a_1/2 = 0.6066 \text{ nm}$, 外层八面体空隙中心连接成的正十二面体棱长为 $1.6180a_1 = 1.2132 \text{ nm}$ 。也可以将其分别写成 $1.6180 \times 2.6180a_0/2 = 0.6066 \text{ nm}$, $1.6180 \times 2.6180a_0 = 1.2132 \text{ nm}$ 。

⑤ 八面体空洞中可以充填半径等于、小于 0.1550 nm 的原子、离子或原子团等。

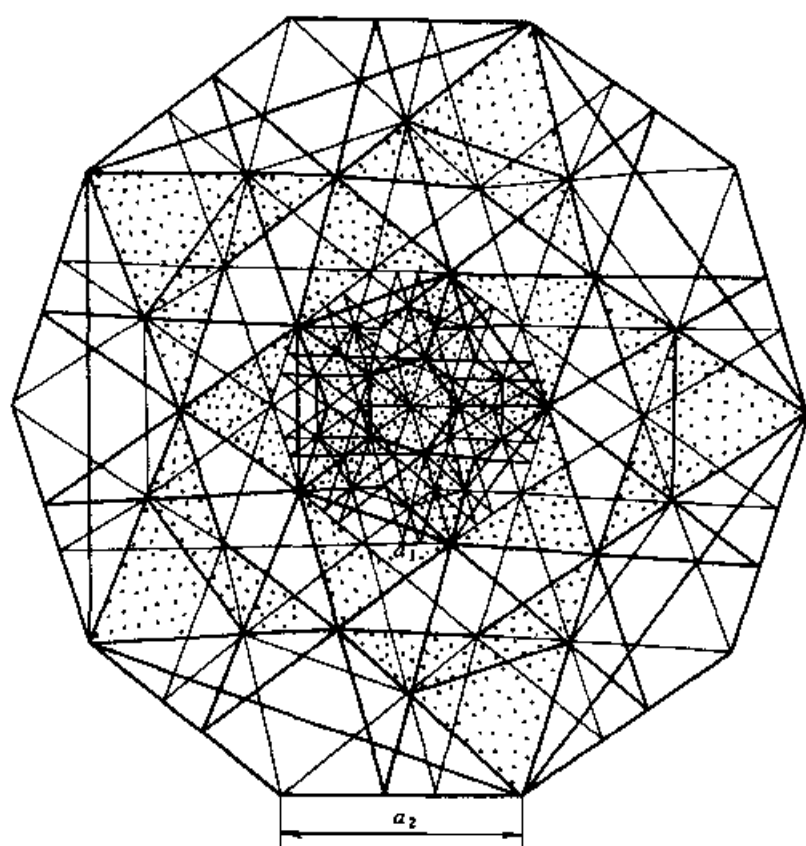


图 17.12 由 13 个 a_1 二十面体(变形)共角顶连接成的
 a_2 二十面体(共轭结构模型 a_1)

⑥ a_2 二十面体体积为 $Va_2 = 2.1817 \cdot a_2^3 = 2.1817 \times 1.9630^3 \text{ nm}^3 = 16.501 \text{ nm}^3$, $13Va_1 = 13 \times 2.1817 \times a_1^3 = 13 \times 2.1817 \times 0.7498^3 \text{ nm}^3 = 11.9552 \text{ nm}^3$ 。若 Va_1 中空洞充填原子或原子团,此种堆积密度(a_2)约为 $13Va_1/Va_2 = 11.9552/16.5015 = 0.7245$,变化不大, a_2 二十面体结构是稳定的;若 Va_1 中空洞未充填,累计递减密度为 0.5249。

3.3.3 a_n 二十面体的特点

根据图 17.12 模型,Al-Mn 合金的共轭分数维模型的主要数学参数如下。

① 不同级别的二十面体中棱长(a_n)

a_0 二十面体中,棱长(Al—Al)为 0.2864 nm。

a_1 二十面体中,棱长为 $2.6180 \times 0.2864 \text{ nm} = 0.7498 \text{ nm}$ 。

.....

a_n 二十面体中,棱长为 $2.6180a_{n-1}$ 。

② 不同级别的二十面体中外接球半径(r_n)

a_0 二十面体外接球半径, r_0 (Al—Mn)为 0.2732 nm。

a_1 二十面体外接球半径, r_1 为 $2.6180 \times 0.2732 \text{ nm} = 0.7152 \text{ nm}$ 。

.....

a_n 二十面体外接半径, r_n 为 $2.6180 r_{n-1}$ 。

③ 不同级别的二十面体中, 与其尺度相适应的 20 个八面体空洞边长(O_n)

a_1 二十面体中, O_0 为 0.2864 nm。

a_2 二十面体中, O_1 为 $2.6180 \times 0.2864 \text{ nm} = 0.7498 \text{ nm}$ 。

.....

a_n 二十面体中, O_n 为 $2.6180 O_{n-1}$ 。

④ 不同级别的二十面体中, 铝、锰原子数(n_n)

a_0 二十面体中, 铝、锰原子总数 $n_0 = 13$ 个, 其中锰原子为 1 个。

a_1 二十面体中, 铝、锰原子总数 $n_1 = 13 \times 13 - 33 = 136$ 个, 其中锰原子数 13 个。

a_2 二十面体中, 铝、锰原子总数 $n_2 = 136 \times 13 - 33 = 1735$ 个, 其中锰原子数 $13^2 - 169$ 个。

.....

a_n 二十面体中, 铝、锰原子总数 $n_n = (n_{n-1} \times 13 - 33)$ 个, 其中锰原子 13^n 个。

3.4 共轭分数维模型与准晶共轭结构模型

从近似等大原子堆积得到 a_0 二十面体, 从 a_0 二十面体(变形)共角顶连接得到 a_1 二十面体, ..., 从 a_{n-1} 二十面体(变形)共角顶连接得到 a_n 二十面体, 即共轭分数维模型。

在 a_n 二十面体中, 棱长 $a_n = 2.6180 a_{n-1}$, 内层八面体空隙中心连成的正十二面体的棱长为 $b_n(\text{内}) = 1.6180 a_{n-1} / 2$, 外层八面体空隙中心连成的正十二面体的棱长为 $b_n(\text{外}) = 1.6180 a_{n-1}$; a_n 二十面体的体积 $V a_n = 2.1817 a_n^3$, 13 个二十面体的体积 $13 V a_{n-1} = 13 \times 2.1817 a_{n-1}^3$ 。空洞八面体体积为 $V_{\text{八面体}} = 0.4714 a_n^3$, 可充填原子、原子团等的半径为 $r_{\text{八面体}} = 0.2071 a_{n-1}$ 。

准晶共轭结构模型的生成可以用两种方式描述:

第一,按共轭分数维模型的堆积密度会较快地减小来描述。此时,对应的八面体空洞随分数维堆垛加大,生成准晶共轭结构模型则需对应充填 $a_0, a_1, a_2, a_3, \dots, a_{n-1}$ 正二十面体或微小的“团块”,并用棱长(Al—Al 键长为 0.2864 nm)与主体结构分数维堆垛连接。准晶共轭结构模型即是以 a_n 正二十面体分数维结构加上对应 $a_0, a_1, a_2, a_3 \dots$ 或微小的“晶块”充填的结构方式形成的。

第二,按 a_0 (正二十面体)与 b_0 (正十二面体), a_1 与 b_1 , a_2 与 b_2, \dots, a_n 与 b_n 共轭生成的分数维模型,加上 $a_0, a_1, a_2, a_3 \dots$ 或微小的“晶块”相应充填八面体空隙并用棱长(Al—Al 键长为 0.2864 nm)与分数维结构连接,也可以获得准晶共轭结构模型。

用这两种分析方法设计的准晶共轭结构模型是相同的。准晶共轭结构模型有以下特点:

① 准晶共轭结构模型包括两个基本部分:正二十面体与正十二面体共轭生长的分数维图形加上该图形八面体空洞对应充填 a_0, a_1, a_2, \dots 等基本结构单位。

② 共轭结构模型具有 $m\bar{3}5$ 点群对称。具有长程定向有序、无平移周期。自相似放大或缩小结构不变,自相似比例因子为 2.6180。

③ 准晶共轭结构模型中键长、键角合理,这与两种黄金菱面体有关。

④ 准晶共轭结构模型中交点与结晶学点位置相吻合。

⑤ 准晶共轭结构模型(a_n)堆积密度约为 $13 V_{a_{n-1}} / V_{a_n} = 0.7245$, 合理稳定。

⑥ 准晶共轭结构模型具有六维平移周期,平面上准周期符合 Fibonacci 系列排列。

⑦ 准晶共轭结构模型为多重分数维图形,可用多标度分型描述,共轭分数维模型主体部分的分数维值为 2.6652,另一部分双八面体分布分数维值为 2.8891。

3.5 准晶共轭结构模型与 Penrose 拼图及高分辨电子显微图像

准晶体的高分辨电子显微图像的解释工作是准晶研究者所关注的问题,国内外部分学者从三维 Penrose 拼图解释高分辨电子显微图像,还有一部分学者从二十面体堆垛模型解释准晶高分辨结构图像。三维 Penrose 拼图是符合 $m\bar{3}5$ 对称的数学拼图,它的一部分交点与准晶结构

中原子坐标吻合,但也有一部分交点不具备结晶学意义。尽管三维 Penrose 拼图能够比较好地解释准晶高分辨电子显微图像,但由于缺乏结晶学原理上的论述,所以三维 Penrose 拼图可看成准晶点阵结构,而直接看成是准晶结构模型是不行的。

用作者提出的正二十面体与正十二面体共轭生成的准晶结构模型不仅能很好地解释准晶高分辨结构图,而且可成功地解释三维 Penrose 拼图与准晶高分辨结构图的密切关系。

3.5.1 从二十面体看 Penrose 拼图

正二十面体从几何上可以看成是风筝和飞镖的拼图,也可以看成是两种黄金菱形块拼图。图 17.13 是正二十面体沿 5 次对称轴投影平面图, $OAHB$ 为飞镖, $OBIC$ 为风筝, $OFEG$ 、 $GEJD$ 为两种黄金菱形块。飞镖中, $\angle AOB = 72^\circ$, $\angle HAO = \angle HBO = 36^\circ$, $\angle BHA = 144^\circ$; 风筝中, $\angle BOC = 72^\circ$, $\angle IBO = \angle ICO = 72^\circ$, $\angle BIC = 144^\circ$; 菱形 $OFEG$ 中, $\angle FEG = \angle FOG = 72^\circ$, $\angle OFE = \angle OGF = 108^\circ$; 菱形 $GEJD$ 中, $\angle GEJ = \angle GDJ = 36^\circ$, $\angle DGE = \angle EJD = 144^\circ$ 。以图 17.13 的 O 为对称中心, 飞镖和风筝的 Penrose 拼图见图 17.14, 两种黄金菱形块的 Penrose 拼图见图 17.15。

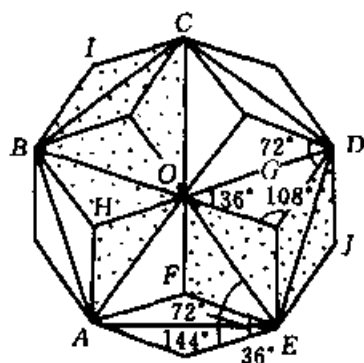


图 17.13 沿正二十面体 5 次轴投影看飞镖、风筝和两种黄金菱形块的 Penrose 拼图

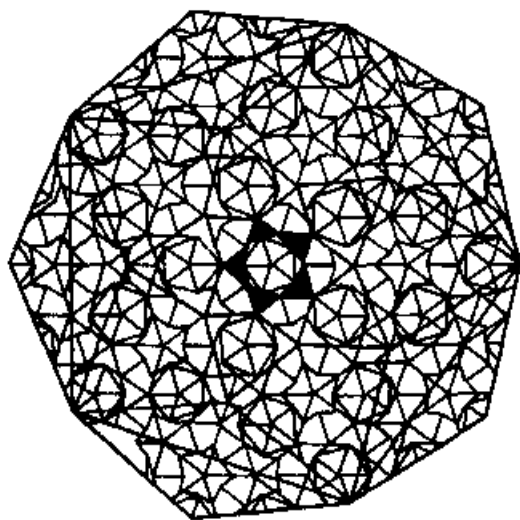


图 17.14 飞镖、风筝的 Penrose 拼图

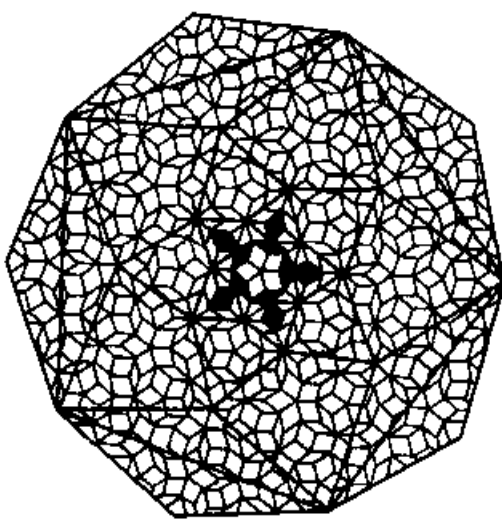


图 17.15 两种黄金菱形块 Penrose 拼图

3.5.2 3 维 Penrose 拼图与共轭结构模型

对比图 17.12、图 17.14、图 17.15,很容易找到正二十面体与正十二面体共轭生长的准晶结构模型与飞镖、风筝 Penrose 拼图和两种黄金菱形块 Penrose 拼图之间的密切关系。它们都同属于 $m\bar{3}5$ 点群,平面投影对称性也相同。它们的中心都是 $\sim a_0$ 正二十面体,并以同样的自相似性比例因子放大。不同的是,共轭结构模型中的交点均表示原子位置或结晶学点,而 Penrose 拼图中的交点均表示为数学点,其中大部分交点与原子或结晶点位置重合,少部分与原子或结晶学点位置不符合。

3.5.3 Penrose 拼图与准晶高分辨结构图

由于准晶结构中无平移周期,所以,虽然垂直于 5 次对称轴有自相似性,但位置不同的超薄片的高分辨电子显微结构图像是不同的;即使是同一超薄切片,不同微区的高分辨电子显微结构图像也是不同的,但有自相似性。有些学者利用 Penrose 拼图解释准晶体的高分辨电子显微图像获得过满意的结果,如 1987 年 Hiraga K 用两种黄金菱形块 Penrose 拼图解释了 Al-Mn 准晶体的高分辨电子显微结构像。

3.5.4 准晶共轭结构模型与 Penrose 拼图及高分辨结构图像

我们设计的正二十面体与正十二面体共轭生成的准晶结构模型(见图 17.12),不仅从结晶学理论上得到了理想的阐述,而且可以很好地解释准晶体高分辨结构图像。结构模型使二十面体堆垛模型与 Penrose 拼图(见图 17.14、图 17.15)联系起来了,使 Penrose 拼图获得了结晶学解释,也从数学上证实了正二十面体与正十二面体共轭生成的准晶结构模型的合理性。

4. 大块准晶的共轭结构模型

一些科学家由 Al、Cu、Li 生长合成了尺度在厘米级的准晶体,这种大块准晶体不仅内部微观结构具有 5 次对称性,而且生长出具有 5 次对称性的形态。为了从理论上解释这一大块准晶体的生长,作者提出了“大块准晶共轭结构模型”,其结构单元 Λ_1 与共轭结构单元 a_1 之比为 321.9840:1。

4.1 Al-Mn 准晶共轭结构模型的基本特点

准晶共轭结构模型是一理想的 Al-Mn 准晶结构模型,其基本设计思想是:

① 大小相近的原子,1 个锰原子,12 个铝原子,最理想的聚合方式是二十面体配位(a_0)。

② 以 a_0 二十面体“球”作结构单元,最理想的聚合方式是 13 个 a_0 二十面体共角顶形成大一级 a_1 二十面体单元,以适应 a_1 二十面体单元, a_0 二十面体作相应变形。

③ 以 a_{n-1} 二十面体“球”作结构单元,13 个 a_{n-1} 二十面体将形成 a_n 二十面体单元,以适应 a_n 二十面体单元, a_{n-1} 二十面体作相应变形,即生成准晶共轭分数维模型。在共轭分数维模型中,各级空洞中对应充填 $a_0, a_1, a_2, a_3, \dots$ 二十面体结构单位或微小的“团块”,即生成准晶共轭结构模型,如图 17.16。

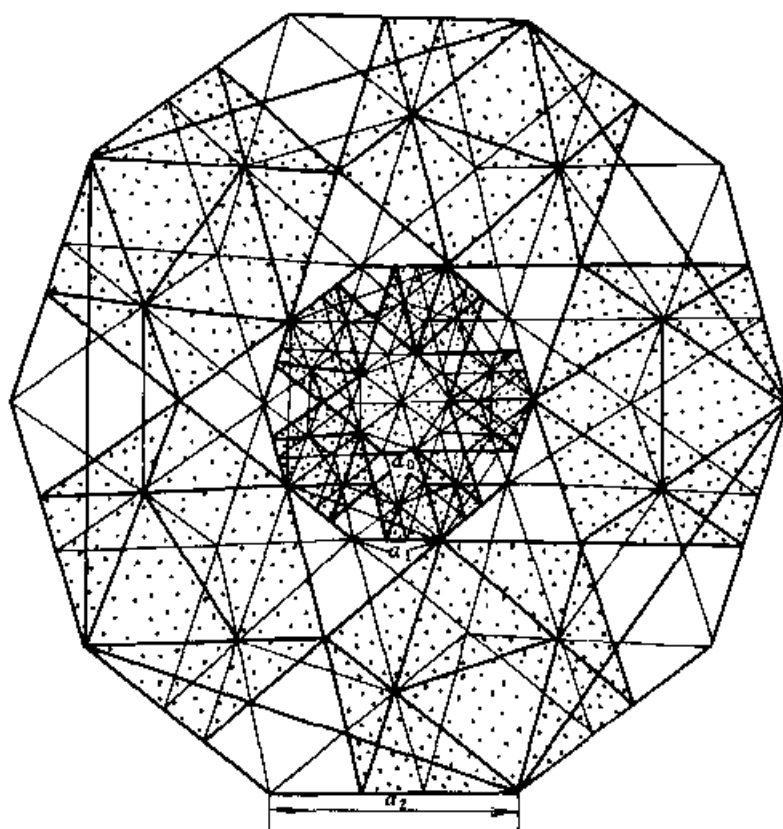


图 17.16 准晶共轭结构模型(a_2 二十面体)

共轭结构分数维模型具有自相似性的特点,适当放大或缩小几何尺寸,整个结构特征不改变。每一级单元都有 20 个与其尺度成比例的双八面体空洞。因此,当尺度增加时,分数维图形密度减小。每一级结构单元中,其直径为整体直径 $1/2.6180$ 的球体范围内,任何一部分图形都完全类似于整体图形。当在不同级别的双八面体空洞中适当充填原子或原子团时,结构更趋稳定。

在分数维模型中,不同级别的二十面体棱长(a_n)、外接球半径(r_n)、八面体空洞边长(O_n)、铝、锰原子数(N_n)、空洞中充填球直径(R_n)等数据分别为:

$$a_0 = 0.2864 \text{ nm}, a_1 = 0.7498 \text{ nm}, \dots, a_n = 2.6180 \times a_{n-1}$$

$$r_0 = 0.2732 \text{ nm}, r_1 = 0.7152 \text{ nm}, \dots, r_n = 2.6180 \times r_{n-1}$$

$$O_0 = 0.2864 \text{ nm}, O_1 = 0.7498 \text{ nm}, \dots, O_n = 2.6180 \times O_{n-1}$$

$$R_1 = 0.0593 \text{ nm}, R_2 = 0.1553 \text{ nm}, \dots, R_n = 0.2071 \times O_{n-1}$$

在 a_0 二十面体中,铝、锰原子数 $N_0 = 13$ 个,其中锰原子数为 1 个; a_1 二十面体中, $N_1 = 136$ 个,其中锰原子 13 个; a_2 二十面体中, $N_2 = 1735$ 个,其中锰原子 $13^2 = 169$ 个; a_n 二十面体中, $N_n = (N_{n-1} \times 13 - 33)$ 个,其中锰原子数为 13^n 个。

不考虑准晶共轭结构模型中双八面体空洞充填,则共轭结构模型为共轭分数维模型。这一模型具有分数维几何图形的一切特点,按照公式 $N = Cr^D$,可以计算出共轭分数维模型的分数维值为 2.6652。更进一步考虑共轭分数维模型的双八面体空洞充填后将生成准晶共轭结构模型,这种双八面体的分布符合分数维规律,分数维值为 2.8891。这种准晶共轭结构模型不仅成功地解释了准晶结构 Al-Mn 合金的高分辨结构图像,而且还很好地解释了三维 Penrose 数学拼图与准晶高分辨结构图像的密切关系。

4.2 Al-Cu-Li 生成的大块准晶结构模型

Al-Cu-Li 大块准晶共轭结构模型构成过程为:首先,将 Al-Mn 的共轭分数维模型中的 Mn 全部置换成 Cu,得到的模型可简称为 Al-Cu 的共轭分数维模型。然后,在 Al-Cu 的共轭分数维模型的 a_2 级二十面体中与尺寸相适的双八面体空洞中充填半径较大的 Li 原子,而与其他更大级别二十面体的尺寸相适的双八面体空洞则由对应的 a_0 、 a_1 、 a_2 、 a_3 、…或微小的“团块”充填。如此,即完成了整个大块共轭结构模型的构筑。

4.2.1 Al-Cu-Li 准晶中元素特征

① 在元素周期表中,锂(Li)属第二周期第一主族元素,原子半径为 0.1570 nm。锂是一种非常活泼的金属元素,在准晶结构中,锂原子的理想位置是充填二十面体结构单元堆垛的尺度相应的八面体空洞。

② 在元素周期表中,铝(Al)属于第三周期第一副族元素,单晶体结构为面心立方,原子半径为 0.1432 nm,化学性质比较活泼。

③ 在元素周期表中,铜(Cu)属于第四周期第一副族元素,单晶体结构为面心立方,原子半径为 0.1280 nm,化学性质不太活泼。

4.2.2 Al-Mn、Al-Cu 二十面体配位与理想正二十面体

Al-Mn、Al-Cu 二十面体配位与理想正二十面体之间有着密切关系。表 17.5 列出了 Al-Mn、Al-Cu 二十面体配位与理想正二十面体的有关参数。显然,无论是配位原子半径(R)、中心原子半径(r)、配位原子

表 17.5 Al-Mn、Al-Cu 二十面体配位与正二十面体的参数关系

	配位原子半径(R)	中心原子半径(r)	配位原子间距($2R$)
Al-Mn 二十面体	$R_{Al}=0.1432\text{ nm}$	$r_{Mn}=0.1300\text{ nm}$	$2R_{Al}=0.2864\text{ nm}$
Al-Cu 二十面体	$R_{Al}=0.1432\text{ nm}$	$r_{Cu}=0.1280\text{ nm}$	$2R_{Al}=0.2864\text{ nm}$
正二十面体理论值	$R=0.1432\text{ nm}$	$r=0.1292\text{ nm}$	$2R=0.2864\text{ nm}$
配位原子与中心 原子间距($R+r$)	$2R/(R+r)$		r/R
			R/r
$R_{Al}+r_{Mn}=0.2732\text{ nm}$	$2R_{Al}/(R_{Al}+r_{Mn})=1.0483$	$r_{Mn}/R_{Al}=0.9078$	$R_{Al}/r_{Mn}=1.1015$
$R_{Al}+r_{Cu}=0.2712\text{ nm}$	$2R_{Al}/(R_{Al}+r_{Cu})=1.0560$	$r_{Cu}/R_{Al}=0.8939$	$R_{Al}/r_{Cu}=1.1187$
$R+r=0.2723\text{ nm}$	$2R/(R+r)=1.0515$	$r/R=0.9021$	$R/r=1.1085$

间距($2R$)、配位原子与中心原子间距($R+r$),还是配位原子间距与配位原子到中心原子间距之比($2R/(R+r)$)及配位原子与中心原子半径之比(R/r)或(r/R)等诸参数,都是相等或非常接近的,这也说明它们之间有着密切的关系。

4.2.3 Al-Cu 的准晶共轭结构模型

只要将 Al-Mn 共轭分数维模型中 Mn 原子的位置用 Cu 原子置换,就可得到 Al-Cu 的准晶共轭分数维模型。从上面的讨论可知,新的准晶结构中原子坐标位置仅作微小调整,而整个共轭分数维模型的特点并未改变。Al-Cu 的准晶共轭分数维模型的有关参数如下。

① 不同级别的二十面体结构单元的主要参数

棱长(a_n): $a_0 = 0.2864 \text{ nm}$, $a_1 = 0.7498 \text{ nm}$, \dots , $a_n = 2.6180 \times a_{n-1}$ 。

外接球半径(r_n): $r_0 = 0.2712 \text{ nm}$, $r_1 = 0.7100 \text{ nm}$, \dots , $r_n = 2.6180 \times r_{n-1}$ 。

八面体空洞中充填球半径(R_n): $R_1 = 0.0593 \text{ nm}$, $R_2 = 0.1470 \text{ nm}$, \dots , $R_n = 0.2071 \times a_{n-1}$ 。

② 不同级别的二十面体结构单元中原子种类及个数

a_0 二十面体中, 铝、铜原子数为 13 个, 其中铜原子 1 个; a_1 二十面体中, 铝、铜原子数为 136 个, 其中铜原子 13 个; a_n 二十面体中, 铝、铜原子数为 $N_n = 13 \times N_{n-1} - 33$ 个, 其中铜原子数为 13^n 个。

上述共轭分数维模型的八面体空洞中对应充填二十面体 a_1 、 a_2 、 a_3 、 \dots 之后, 即生成 Al-Cu 准晶的共轭结构模型。

4.2.4 Li 原子的位置和共轭结构模型的基本结构单元

在 Al-Cu 的准晶共轭结构模型的 a_1 二十面体中, 与其尺度相适应的八面体空洞的充填球半径为 $R_1 = 0.0593 \text{ nm}$, Li 原子的直径为 0.1570 nm , 两者相差太远。而在 a_2 二十面体中, 与其尺度相适应的八面体空洞的充填球半径 $R_2 = 0.1470 \text{ nm}$, 这些空洞中可以充填与其大小相适应的 Li 原子共有 40 个, 分为内外两层, 内层或外层的 Li 原子中心连接起来, 均形成正十二面体。这种在 Al-Cu 的共轭分数维模型 a_2 级二十面体的八面体空洞中充填 Li 原子形成的结构单元, 称之为大块共轭分数维模型中的 A_0 二十面体基本单元。不难看出, 大块准晶共轭分数维模型中 A_0 二十面体基本结构单元与准晶共轭分数维模型中 a_0 二十面体基本结构单元比较起来, 前者要大得多。表 17.6 将两者的参数作了简单比较。

表 17.6 两种共轭分数维模型中 a_0 、 A_0 二十面体参数的比较

	a_0 二十面体	A_0 二十面体(a_2)	A_0 与 a_0 的参数比
棱长	0.2864 nm	1.9630 nm	19.630/6.854
中心到角顶距离	0.2712 nm	1.8588 nm	1.8588/0.2712 = 6.8540
二十面体体积	0.0512 nm ³	16.5027 nm ³	16.5027/0.05125 = 321.9940
外接球体积	0.8465 nm ³	27.2559 nm ³	27.2559/0.08465 = 321.9840
八面体空洞中 充填球半径	0.0215 nm	0.1470 nm	0.1470/0.02145 = 6.8540
原子种类及个数	Al:12	Al:1566	1775/13 = 136.538
	Cu:1	Cu:169	
	共计 13 个	Li:40	
		共计 1775 个	

从这些数值的变化可以发现, A_0 二十面体将比 a_0 二十面体生成更大的准晶体。

4.2.5 大块准晶共轭分数维模型

以上已推导出了大块准晶共轭分数维模型的 A_0 二十面体基本结构单元。那么, 将 A_0 二十面体看成“球”, 则 A_0 二十面体的理想聚合方式是 13 个 A_0 二十面体(变形)共角顶形成大一级的 A_1 二十面体(图 17.17); 同样, A_1 二十面体的理想聚合方式是 13 个 A_1 二十面体(变形)以共角顶的形式形成更大一级的二十面体 A_2 。以此类推, 以 A_{n-1} 二十面体“球”作结构单元, 13 个 A_{n-1} 二十面体(变形)共角顶形成 A_n 二十面体。如此, 生成了共轭分数维模型。

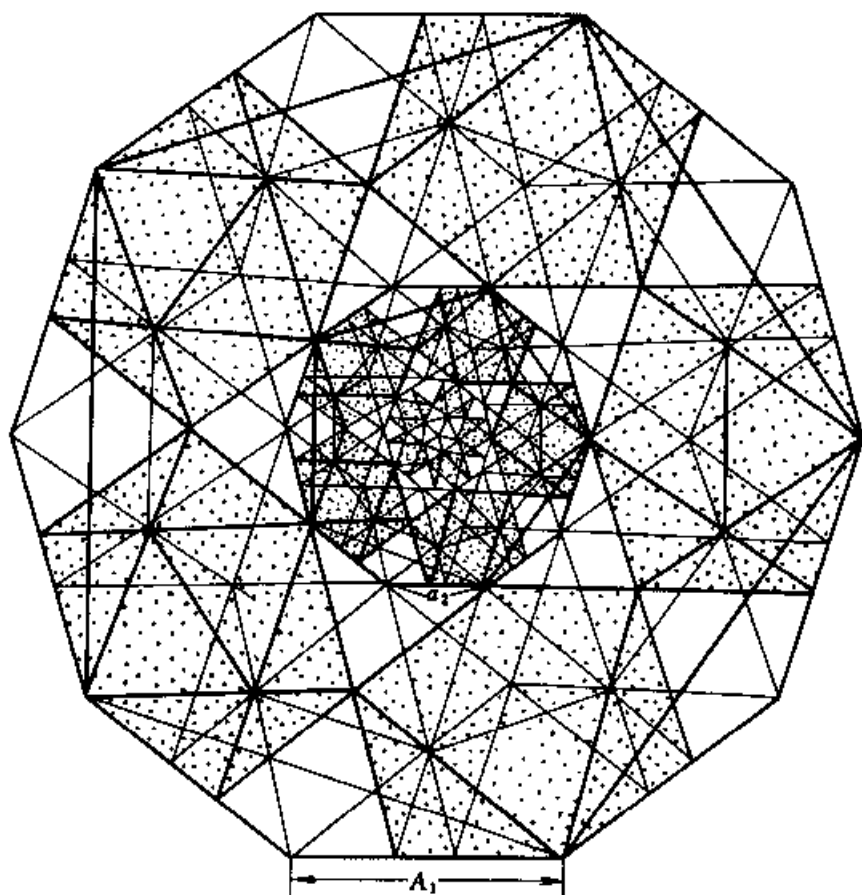


图 17.17 Al-Cu-Li 大块准晶共轭结构模型(A_1)

a_2 二十面体中的相应的八面体空洞中充填 Li 原子形成 A_0 二十面体基本结构单元

4.2.6 大块准晶共轭分数维模型的维数

大块准晶共轭分数维模型的每一级二十面体结构单元, 都是由 13 个

更小一级的二十面体(变形)结构单元组成的,相互之间共角顶连结。例如, A_1 二十面体中有13个 A_0 二十面体, A_n 二十面体中有13个 A_{n-1} 二十面体(变形)。根据分数维基本表达式 $N = Cr^D$,可以求出大块准晶共轭分数维模型的分数维维数。具体计算是:求出以该模型上某一点为中心,以 $r(2.6180)$ 为半径的球体范围内的基本重复单元 A_0 二十面体个数 $N(13^n)$,将 r 、 N 代入 $N = Cr^D$ 中,即可求出分数维维数(D),其中 C 为一常数。

$$D_{(\text{共轭})} = \lg N / \lg r = \lg 13^2 / \lg 2.6180^2 = 2.6652$$

4.2.7 Al-Cu-Li生成的大块准晶共轭结构模型

在大块准晶共轭分数维结构模型的各级单元中,都有20个分布符合 m 35对称的双八面体空洞。结构单元的级别越高,相应的双八面体空洞的尺寸越大。双八面体空洞的尺寸会随着准晶生长而增大。这对形成大块准晶物质显然是不利的。在合适的生长条件下,这些双八面体空洞可由 A_0 、 A_1 、 A_2 、 A_3 、 \cdots 、 A_{n-1} 二十面体或微小的“晶块”充填,形成稳定结构,即大块准晶共轭结构模型,见图17.17。这样可生长成大块的准晶体,并在合适的方向长出纯净小平面。

Al-Cu-Li生成的大块准晶结构模型也是具有多重分数维特征的图形,除了用共轭分数维模型的分数维值2.6652表征以外,还需要用双八面体分数维分布图形的维值共同表征。双八面体分布符合分数维图形规律,其分数维值为:

$$D_{(\text{双八面体})} = \lg N / \lg r = \lg(20 \times 13) / \lg 2.6180^2 = 2.8891。$$

第十八章 二维准晶结构模型

1. 二维准晶结构的多重分数维模型

1.1 二维准晶的基本特征

二维准晶的特点是具有 8、10、12 次对称轴,轴方向有周期性,而与轴正交的平面则显示二维准周期性,二维准晶具有层状结构。8 次对称性准晶沿 8 次轴方向的周期是 0.63 nm,10 次对称性准晶在 10 次轴方向的基本层厚为 0.4 nm,周期是 0.4 nm、0.8 nm、1.2 nm 或 1.6 nm,12 次对称性准晶沿 12 次轴方向的周期是 0.45 nm。二维准晶与有关结晶相的连续相变有助于理解准晶的生成。在凝固过程中,原子首先聚集在一起成为紧凑排列的原子簇。如果凝固过程缓慢,这些原子簇便会在三维空间中呈周期性排列,生长成晶体。如果凝固过程进展很快,原子簇中的长程周期序来不及建立,就会根据原子簇本身的旋转对称(5,8,10,12 次等)按一定几何规律连接。在急冷凝固的情况下,原子簇的连接不可能完全按其旋转对称要求的那样完美无缺地形成点阵(数学上严格有规自相似性),相反,准晶中有大量的缺陷,结构单元颠倒、错排的现象比比皆是,甚至会有相当程度的局部周期排列,但在统计意义上仍具有无规自相似性。

1.2 二维准晶胞选取和准晶结构模型

准晶对称理论突破了晶体学对称规律,因此在选取准晶胞时应有一些新的原则:①两种或三种菱形单胞(晶胞)拼成基本结构单元,即组合准晶胞;②准晶体的准晶胞拼图应符合二维准晶的对称性;③准晶胞拼图在三维空间中应该无间隙;④准晶结构拼图应具有自相似性,准周期为无理数,如 8、10、12 次对称轴二维准晶体的准周期分别为 $1 + \sqrt{2}$ 、 $1 + (\sqrt{5} + 1)/2$ 、 $1 + \sqrt{3}$;⑤准晶结构具有多重分数维特征;⑥准晶结构拼图与 Penrose 拼图极为相似;⑦ 8、10、12 次对称轴的准晶结构拼图与三角十六面

体、三角二十面体、三角二十四面体自相似性放大结构相似;⑧二维准晶结构模型设计既要考虑 Penrose 准周期拼图的合理性,又要考虑多面体自相似性分数维生长特点,特别是组合准晶胞多重分数维生长的优点。

2. 具有 8 次对称性的准晶结构模型

2.1 具有 8 次对称性准晶的研究

1987 年,王宁等在急冷凝固的 Cr-Ni-Si 合金中首先发现 8 次对称轴的电子衍射图,提出 8 次对称性准晶的存在。他们认为,这种二维准晶结构模型由正方形和 45° 、 135° 菱形两种单胞的非周期分布构成,是一种具有 8 次对称轴的准点阵,它清楚地显示 8 次对称特征。正方形和菱形的边都坐落在互成 45° 的 8 个方向上,在每个方向上点阵间的距离比是非周期的,更确切地说是呈准周期关系,这种结构图型中出现的无理数 $\sqrt{2}$ 显然与 45° 、 135° 有关。对这种 8 次准点阵作傅里叶变换得出的衍射图与实验结果基本相符。

具有 8 次对称轴准晶是一种二维准晶,沿 8 次对称轴方向它有 0.63 nm 左右的周期平移对称,而在与 8 次旋转轴正交的平面上则有准周期平移序。

王宁等提出 Penrose 拼图准晶结构模型,施倪承等又提出了准晶分数维结构模型,我们提出了准晶多重分数维结构模型。

2.2 具有 8 次对称性准晶的基本特征

2.2.1 8 次对称性准晶胞

(1) 单一晶胞、组合准晶胞

晶体结构的基本特点是在二维平面中由单一晶胞(平行四边形)周期平移构成,而准晶体结构的基本特点是两种或三种基本菱形按准周期平移构成。所以,准晶体不同于晶体晶胞的选取原则,必须首先考虑选取两种或三种基本菱形单胞,再考虑如何由这类菱形生成组合准晶胞,既考虑组合准晶胞的对称性,又考虑它们铺满二维平面空间。

(2) 二维 8 次对称轴的准晶胞

具有 8 次对称性准晶体的准晶胞是由两种菱形组合而成,其中一种

为正方形,另一种为 45° 、 135° 菱形,两种菱形单胞拼成准晶组合准晶胞(图 18.1)。这两种基本菱形组合准晶胞的选取具有唯一性。

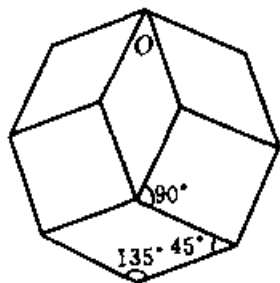


图 18.1 8 次对称性准晶胞

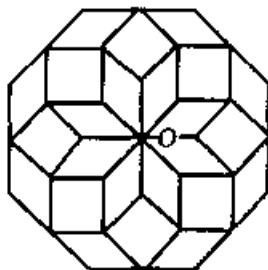


图 18.2 8 次对称性准晶胞中心拼图

(3) 具有 8 次准晶的对称性

与传统晶体学对称理论不同,具有 8 次准晶对称性准晶出现了新的对称要素,二维 8 次对称性准晶属中级晶族 8 方晶系,对称特征是具有一个 8 次对称轴;二维 8 次对称性准晶的另一个对称特征是具有自相似性准周期,自相似性准周期(自相似性比例因子)为 $\sqrt{2}$ 、 $1 + \sqrt{2}$,即 1.4142、2.4142。

(4) 中心拼图及 8 次对称轴

以准晶胞图 18.1 为基本结构单元,以 O 为中心旋转 360° ,得到中心拼图(见图 18.2)。这种拼图结构具有 8 次对称性,并可按 $\sqrt{2}$ 、 $1 + \sqrt{2}$ 准周期生长成准晶 Penrose 结构模型。

(5) 拼图具有无间隙特性

拼图不仅具有 8 次对称性,而且可以用两种基本菱形,即正方形与 45° 、 135° 菱形及组合准晶胞拼满整个二维平面。

2.2.2 三角十六面体及其二维投影

施倪承等提出了与 8 次对称轴准晶体有关的两种具有 10 次配位的多面体,其中一种为三角十六面体,见图 18.3 (a), $a_1 = 0.31\text{nm}$, $a_2 = 0.37\text{ nm}$, $R_1 = 0.29\text{ nm}$, $R_2 = 0.31\text{ nm}$,图 18.3(b)为图 18.3(a)的投影, R_1 的投影长为 0.27 nm 。实际准晶研究中也反映出这种配位多面体在二维投影的八边形准周期,

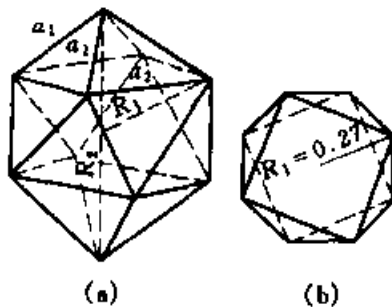


图 18.3 三角十六面体及投影

生长中按 8 次对称性及自相似放大性的对称规律反复出现。

具有 8 次对称性的准晶结构模型中,三角十六面体(10 次配位多面体)按规律反复出现,可见其在 8 次对称准晶结构中的地位。总结其在准晶结构中的意义有如下几点(见图 18.4 及图 18.5):

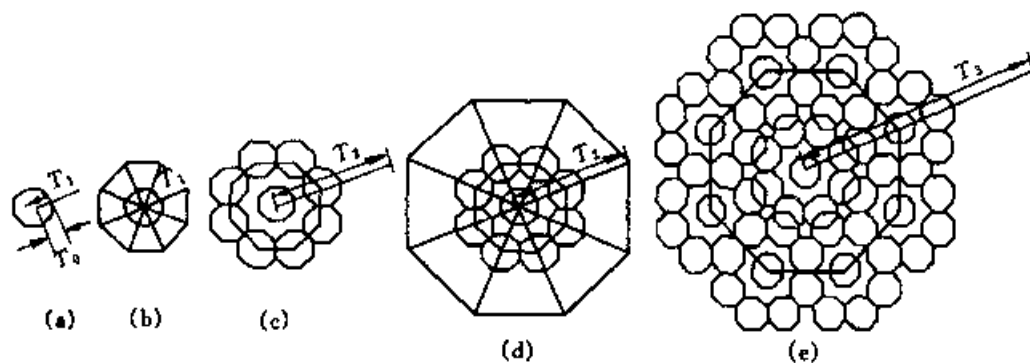


图 18.4 用八边形晶胞的放大对称操作推导 8 次准晶结构的二维图像

(a) 正八边形;(b) 以 2.4142 准周期放大操作;(c),(d),(e)八边形晶胞的放大对称操作推导 8 次准晶结构二维图形作 Penrose 拼图覆盖二维图形

①三角十六面体由 16 个相等的等腰三角形拼接而成;②三角十六面体是一种 10 次配位多面体;③三角十六面体具有一个 8 次对称轴;④沿 8 次对称轴投影得到正八边形;⑤三角十六面体按自相似放大缩小准周期和一定的几何作图方式可以生成分数维图形;⑥这类分数维图中三角十六面体按 8 次对称性及准周期规律出现;⑦这类分数维图与 Penrose 拼图密切相关;⑧这类分数维图与 8 次对称性准晶结构密切相关。

2.2.3 与 8 次对称性准晶相关的成分

已发现的 8 次对称性准晶成分有以下几种元素组合。

(1) V-Ni-Si, Cr-Ni-Si 组合

元素	原子半径	基态电子的构型	晶体结构
V	$R = 0.1321 \text{ nm}$	$[\text{Ar}]3d^34s^2$	体心立方
Cr	$R = 0.1305 \text{ nm}$	$[\text{Ar}]3d^54s^1$	体心立方、六方密集
Ni	$R = 0.1246 \text{ nm}$	$[\text{Ar}]3d^84s^2$	六方密集
Si	$R = 0.1172 \text{ nm}$	$[\text{Ne}]3s^23p^2$	金刚石立方

(2) Mn-Al-Si, Mn-Fe-Si, Mn-Si 组合

元素	原子半径	基态电子的构型	晶体结构
Mn	$R = 0.1366 \text{ nm}$	$[\text{Ar}]3d^5 4s^2$	立方、四方
Fe	$R = 0.1289 \text{ nm}$	$[\text{Ar}]3d^6 4s^2$	体心立方、面心立方
Al	$R = 0.1431 \text{ nm}$	$[\text{Ne}]3s^2 3p^1$	面心立方

上述元素的原子半径在 $0.1250 \sim 0.1431 \text{ nm}$ 之间,键长均在 $0.250 \sim 0.290 \text{ nm}$ 之间,个别元素的原子半径较小,如 Si 等,它们与准晶结构有关参数均吻合。

2.2.4 一维周期、二维准周期

8 次对称性准晶结构具有一维周期、二维准周期。沿 8 次对称轴方向准晶结构模型为周期结构,周期为 0.63 nm ;垂直 8 次对称轴的二维平面为准周期结构,自相似放大比例因子为 $\sqrt{2}$ 、 $1 + \sqrt{2}$ 。

2.3 具有 8 次对称性的准晶结构模型

2.3.1 三角十六面体二维投影周期拼接方式

沿三角十六面体的 8 次对称轴投影获得二维图形,即正八边形。用正八边形按共角顶方式可拼成周期拼图,见图 18.5(a)。这种拼图并不具备 8 次对称轴,而且拼图具有明显的空隙,不可能是准晶结构模型。用正八边形还可按共棱方式拼成另一种结构模型,见图 18.5(b)。这种拼图也不具备 8 次对称轴,拼图结构有较大的空洞,也不可能是准晶结构模型。

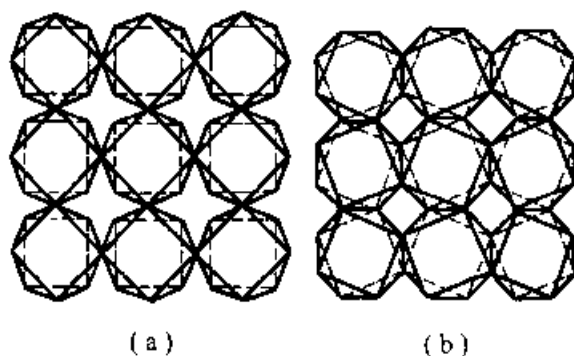


图 18.5 沿三角十六面体 8 次对称轴二维投影图
(a) 共角顶拼成的结构图;(b) 共棱拼成的结构图

2.3.2 三角十六面体二维投影准周期拼接方式

三角十六面体二维投影自相似放大操作可以生成具有准周期的准晶

分数维结构模型。施倪承、沈步明等推导的这种准晶结构的生成过程如图 18.4 所示。

沿三角十六面体的 8 次对称轴投影,就得到一正八边形的二维图形,见图 18.3(b)。施倪承等以正八边形为晶胞,见图 18.4(a),以 $R_n = R_{n-1} \times (1 + \sqrt{2})$ 为大一级的放大平移矢量得到图 18.4(b)~(e)。

2.3.3 Penrose 拼图

以 45° 、 135° 菱形与正方形可以生成准周期 Penrose 准晶结构拼图,也可以生成周期 Penrose 晶体结构拼图。

图 18.6(a)为 45° 、 135° 菱形与正方形生成的 Penrose 周期结构拼图,图 18.6(b)为 45° 、 135° 菱形与正方形生成的 Penrose 准周期结构拼图。由此可见,8 次对称性准晶结构与 4 次对称性晶体结构之间有着密切联系。

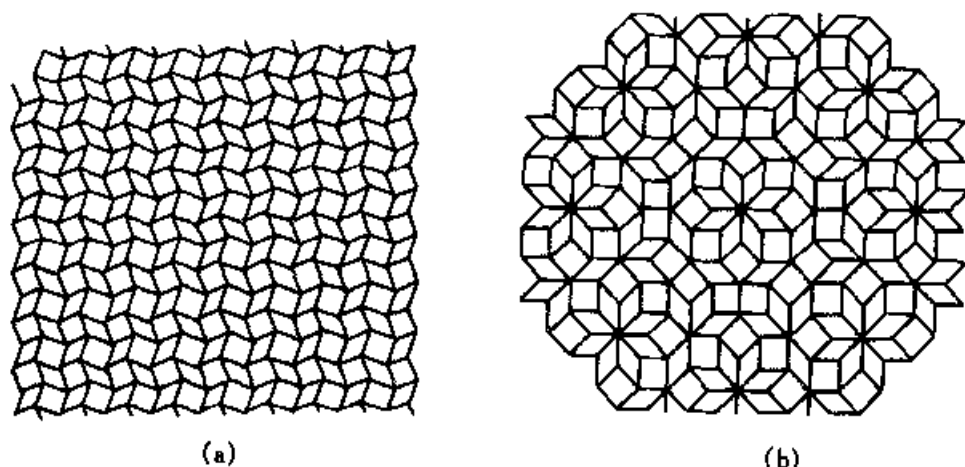


图 18.6 正方形与 45° 、 135° 菱形生成的 Penrose 周期结构拼图(a)与 Penrose 准周期结构拼图(b)

具有 8 次对称性的 Penrose 准周期拼图有两种类型:一种是数学上严格有规自相似性 Penrose 拼图,另一种是统计意义上的无规自相似性 Penrose 拼图。这两种 Penrose 拼图与准晶结构有密切的关系,第一种拼图可以反映理想准晶结构模型,第二种拼图更接近于实际准晶体的结构模型。Penrose 拼图中心具有三角十六面体,这种配位多面体结构单元与三角十六面体分数维生长的准晶结构模型中心图形相似,但在尺度上有差异。上述拼图具有自相似性放大、缩小准周期。

2.3.4 新的具有 8 次对称性的准晶多重分数维结构模型

准晶多重分数维结构模型既考虑到了三角十六面体分数维生长的优点,又考虑到了正方形与 45° 、 135° 菱形生成的 Penrose 拼图优点,更重要的是考虑了组合准晶胞多重分数维生长的优点:

① 以 45° 、 135° 菱形与正方形为基本单元生成组合准晶胞;②以组合准晶胞为单位操作;③作 $1/8$ 独立区内的 Penrose 拼图;④以 2.4142 作准周期进行放大、缩小操作,即 $R_n = R_{n-1} \times 2.4142$;⑤以高次对称轴(8 次轴)作旋转操作,生成 8 次对称性准晶多重分数维结构模型(见下页图 18.7)。

这种新的具有 8 次对称的准晶结构模型也是一种 Penrose 拼图,同时也具有三角十六面体分数维生长特点,模型更符合 8 次对称性准晶结构特点。

2.3.5 多重分数维表征值

具有 8 次对称性的准晶多重分数维结构模型必须用二重分数维值表征,现将二重分数维值计算如下:

$$D_{8次}^1 = \lg 11 / \lg 2.4142 = 2.7206$$

$$D_{8次}^2 = \lg(11 \times 16) / \lg 2.4142^2 = \lg 176 / \lg 5.8284 = 2.9333$$

2.4 准晶结构与晶体结构的过渡关系

β -Mn 晶体结构(图 18.8)可以看成是正方形与 45° 、 135° 菱形周期 Penrose 拼图结构,见图 18.6(a),具有 8 次对称性的准晶结构则是正方形与 45° 、 135° 菱形按准周期生成的 Penrose 拼图结构。

在急冷凝固的 Cr-Ni-Si 合金中,除了发现具有 8 次对称性的准晶外,还发现一种与 8 次对称性准晶密切相关的晶体结构, β -Mn 合金相与它共存。比较 8 次对称性准晶结构与 β -Mn 晶体结构,两者有相似或相同的结构单元,并且有相同的方位关系(45°),所不同的是正方形与 45° 、 135° 菱形两种结构单元在 β -Mn 结构中呈周期性排列,显示出 4 次旋转对称;而在 8 次对称性准晶中则呈准周期排列,显示出 8 次对称性。这两种不同的排列方式已经为高分辨电子显微像所证实。8 次对称性准晶与 β -Mn 结构具有类似的结构单元,只是排列方式不同而已,所以,它们常常伴生在一起。在后来发现的一些 8 次对称性的准晶合金中,如 Mn-Al-Si,这种伴生现象也是经常出现的。

加热过程中用电子显微镜可观察到 8 次对称性准晶准周期结构转变为 β -Mn 周期结构的过程。开始的 8 次对称性准晶的电子衍射图的所

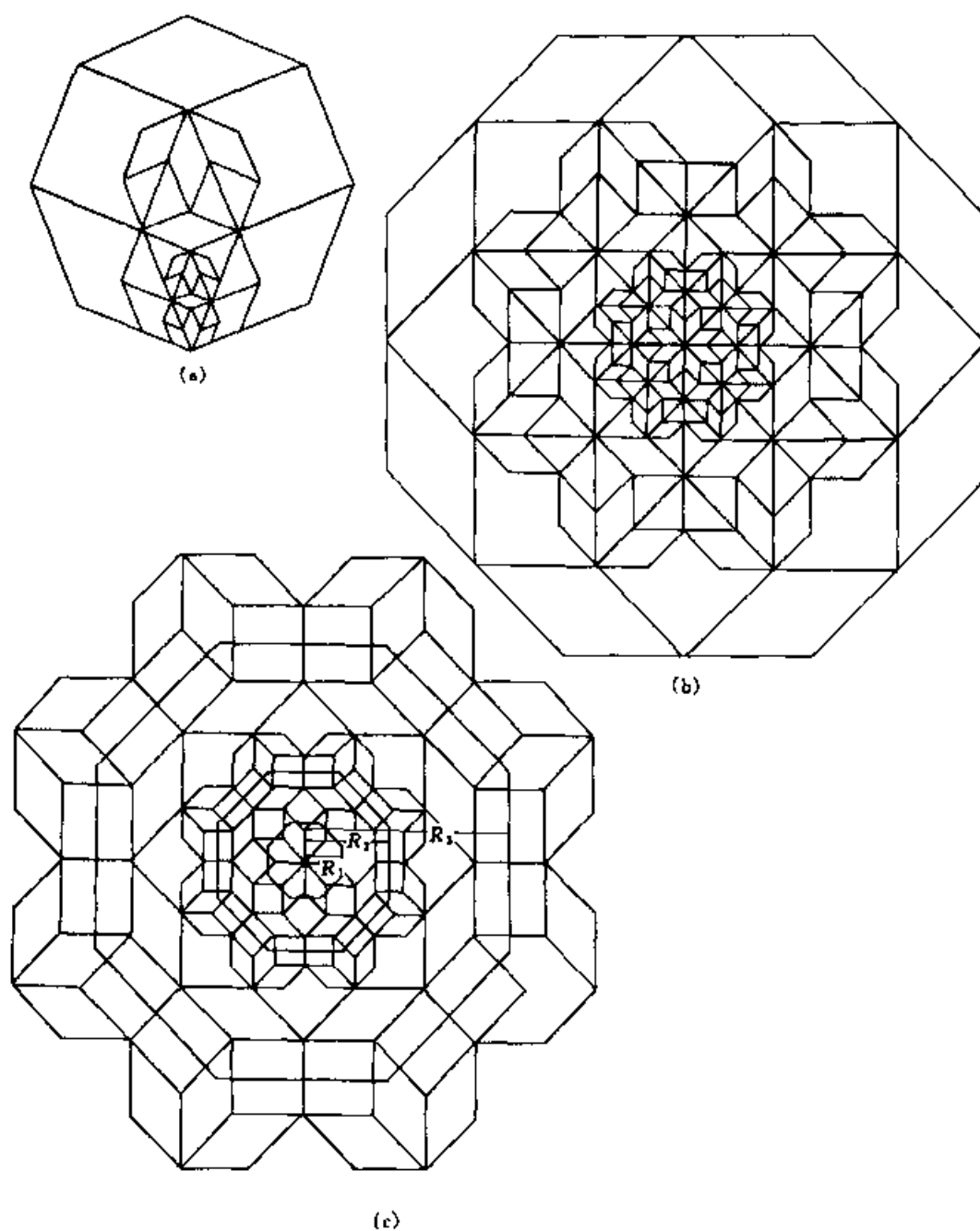


图 18.7 一种新的具有 8 次对称性的准晶多重分数维结构模型

(a) 作 8 次对称性的准晶胞, 以 2.4142 准周期放大(缩小)操作, 再作 $1/8$ 独立区内的 Penrose 拼图; (b) 以 8 次对称轴旋转操作, 生成 8 次对称性准晶多重分数维结构模型; (c) 以八边形晶胞的放大对称操作推导 8 次准晶结构的二维图像与准晶多重分数维结构模型对比

有衍射斑点都是 8 个一组, 并围绕中心呈 8 次对称分布; 随着相变的进程, 这 8 个一组的斑点逐渐失去 8 次对称, 两两互相靠近, 形成 4 对斑点,

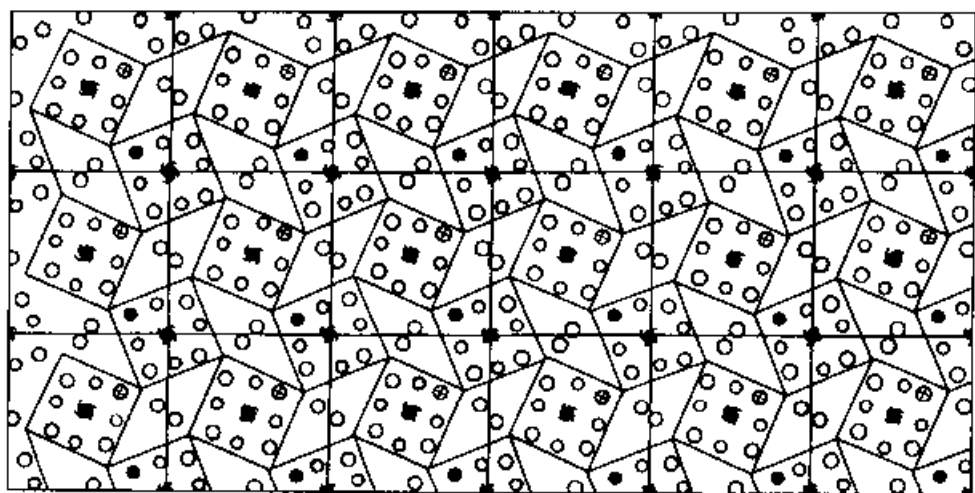


图 18.8 β -Mn 晶体结构的投影图
(正方形与 45° 、 135° 菱形结构单元呈周期排列)

显示 4 次旋转对称;最后每对斑点间的距离逐渐缩小,直到最后完全重合,变成 β -Mn 结构的正方格子电子衍射图。

8 次对称性准晶之所以能向 β -Mn 结构连续转变,是因为它们有相似甚至相同的结构单元,只要改变它们的排列方式,就可以从 8 次对称性准晶的准周期排列逐渐过渡到 β -Mn 结构的周期排列。随着准周期排列逐渐消失,相对应的周期排列就会不断增多,这种周期平移序的不断增多,必然导致 8 次对称性准晶连续转变成 β -Mn 结构。结果表明,具有 8 次对称性准晶与取向有序的微畴在结构上可能没有严格的界限。

因此可以认为,① β -Mn 晶体结构本质上是 Penrose 周期拼图;②8 次对称性准晶结构本质上是 Penrose 准周期拼图;③两者之间有过渡关系。

3. 具有 10 次对称性的准晶结构模型

3.1 具有 10 次对称轴准晶的研究

十边形二维准晶由于具有一个 10 次旋转对称轴,所以它应呈柱状外形。1985 年, Bendersky 在这类合金中用透射电子显微镜(TEM)观察到十边形二维准晶的十边形截面。由于受快冷合金限制,十边形二维准晶

的理想外形并未显露出来。冯国光等也发现了 10 次对称性准晶。按 $\text{Al}_{65}\text{Cu}_{20}\text{Co}_{15}$ 的成分配比在带磁搅拌的非自耗炉中多次熔化以使样品均匀化,炉冷铸锭敲开后可以获得具 10 次对称性的准晶样品。何伦雄等利用电子显微镜观察到 $\text{Al}_{65}\text{Cu}_{20}\text{Co}_{15}$ 合金在正常凝固条件下存在 c 为 0.4 nm、0.8 nm、1.2 nm 和 1.6 nm 的 4 种周期的稳定十边形二维准晶,在与它正交的平面内呈准周期排列,准周期值与无理数 $\sqrt{5}$ 有关,无理数 $\sqrt{5}$ 与结构图形中的 36° 、 72° 有关,排列序则与 Fibonacci 系列相关。

3.2 具有 10 次对称性准晶的基本特征

3.2.1 10 次对称性准晶胞

(1) 单一晶胞和组合准晶胞

前面已经讨论了晶体中单一晶胞与准晶中的组合准晶胞不同的选取原则,这里从略。

(2) 二维 10 次准晶胞

具有 10 次对称性准晶体的准晶胞是由两种菱形组合而成的,其中一种菱形为 36° 、 144° ,另一种菱形为 72° 、 108° ,两种菱形单胞拼成的准晶组合准晶胞见图 18.9。两种基本菱形选取具有唯一性。

(3) 10 次准晶的对称性

突破传统晶体学的对称理论,具有 10 次对称性的准晶出现了一些新的对称要素:二维 10 次对称性准晶属中级晶族 10 方晶系,对称特征是具有一个 10 次对称轴;另一个对称特征是具有自相似性准周期。自相似性准周期(自相似性比例因子)为 $(\sqrt{5} + 1)/2$ 、 $1 + (\sqrt{5} + 1)/2$ 、 τ 、 $1 + \tau$,即 1.6180、2.6180。

(4) 中心拼图及 10 次对称轴

以准晶胞图 18.9 为基本结构单元,以 O 为中心旋转 360° ,得到中心拼图(图 18.10)。这种拼图结构具有 10 次对称性,并可按 $(\sqrt{5} + 1)/2$ 、 $1 + (\sqrt{5} + 1)/2$ 准周期生长成准晶 Penrose 结构模型。

(5) 拼图具有无间隙特性

拼图不仅具有 10 次对称性,而且可以用两种即 36° 、 144° 与 72° 、 108° 菱形及组合准晶胞拼满整个二维平面。

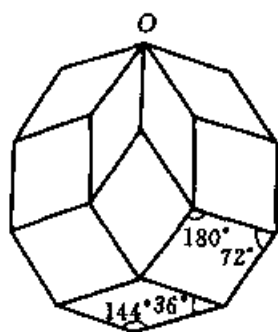


图 18.9 10 次对称性准晶胞

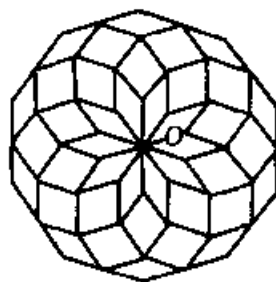


图 18.10 10 次对称性准晶胞中心拼图

3.2.2 三角二十面体及二维投影

与 10 次对称准晶体有关的配位多面体是 12 次配位多面体。这是一种三角二十面体,可以看成正二十面体沿 $\bar{5}$ 轴拉伸或压缩形成。实际准晶研究中也反映出这种配位多面体在二维投影的十边形准周期生长中按 10 次对称性及自相似放大对称规律反复出现。

具有 10 次对称性的准晶结构模型中,三角二十面体(12 次配位多面体)按规律反复出现,可见其在 10 次准晶结构中的重要地位,总结其在准晶结构中的意义有如下几点,见图 18.11, $a_1 = 0.3 \text{ nm}$, $a_2 = 0.36 \text{ nm}$, $R_0 = 0.28 \text{ nm}$, R_0 的投影长度 $R'_0 = 0.26 \text{ nm}$ 。

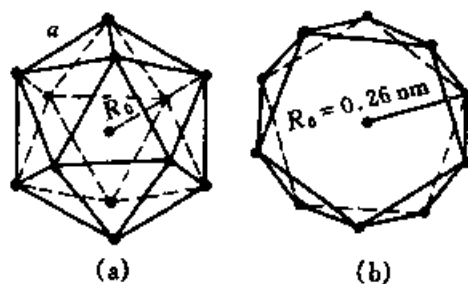


图 18.11 三角二十面体及投影

①三角二十面体由 20 个相等的等腰三角形拼接而成;②三角二十面体是一种 12 次配位多面体;③三角二十面体具有 10 次旋转对称轴;④三角二十面体可以看成正二十面体沿 $\bar{5}$ 对称轴拉伸而成;⑤沿 10 次对称轴投影得到正十边形;⑥三角二十面体按自相似放大或缩小准周期和按一定的几何作图方式可以生成分数维图形;⑦这类分数维图中三角二十面体按 10 次对称性及准周期规律出现;⑧这类分数维图与 Penrose 拼图密切相关;⑨这类分数维图与 10 次对称性准晶结构密切相关。

3.2.3 与 10 次对称性准晶相关的成分

已发现的 10 次对称性准晶很多,成分有以下几种元素的组合:

(1) 二元素系列 Al_5Ru , Al_5Rh , Al_5Pd , Al_5Os , Al_5Ir , Al_5Pt 组合

元素	原子半径	基态电子的构型	晶体结构
Al	$R = 0.1431\text{nm}$	$[\text{Ne}]3s^23p^1$	面心立方
Ru	$R = 0.1325\text{nm}$	$[\text{Kr}]4d^75s^1$	六方密积
Ph	$R = 0.1345\text{nm}$	$[\text{Kr}]4d^85s^1$	面心立方
Pd	$R = 0.1376\text{nm}$	$[\text{Kr}]4d^{10}$	面心立方
Os	$R = 0.1340\text{nm}$	$[\text{Xe}]4f^{14}5d^66s^2$	六方密积
Ir	$R = 0.1357\text{nm}$	$[\text{Xe}]4f^{14}5d^76s^2$	面心立方
Pt	$R = 0.1388\text{nm}$	$[\text{Xe}]4f^{14}5d^96s^1$	面心立方

(2) 二元素系列 $\text{Al}-\text{Cr}$, Al_4Mn , Al_4Fe , $\text{Al}-\text{Co}$, Al_4Ni , Al_{79} , $\text{Mn}_{19.4}\text{Fe}_{2.6}$ 组合

元素	原子半径	基态电子的构型	晶体结构
Al	$R = 0.1431\text{nm}$	$[\text{Ne}]3s^23p^1$	面心立方
Cr	$R = 0.1431\text{nm}$	$[\text{Ar}]3d^54s^1$	体心立方、六方密积
Mn	$R = 0.1366\text{nm}$	$[\text{Ar}]3d^64s^2$	立方、四方
Fe	$R = 0.1289\text{nm}$	$[\text{Ar}]3d^64s^2$	体心立方、面心立方
Co	$R = 0.1253\text{nm}$	$[\text{Ar}]3d^74s^2$	面心立方、六方密积
Ni	$R = 0.1246\text{nm}$	$[\text{Ar}]3d^84s^2$	面心立方、六方密积

(3) 三元素系列 $\text{Al}_{65}\text{Cu}_{20}\text{Mn}_{15}$, $\text{Al}_{65}\text{Cu}_{20}\text{Fe}_{15}$, $\text{Al}_{65}\text{Cu}_{20}\text{Co}_{15}$, $\text{Al}_{75}\text{Cu}_{10}\text{Ni}_{15}$ 组合

元素	原子半径	基态电子的构型	晶体结构
Al	$R = 0.1431\text{nm}$	$[\text{Ne}]3s^23p^1$	面心立方
Cr	$R = 0.1431\text{nm}$	$[\text{Ar}]3d^54s^1$	体心立方、六方密积
Mn	$R = 0.1366\text{nm}$	$[\text{Ar}]3d^64s^2$	立方、四方
Fe	$R = 0.1289\text{nm}$	$[\text{Ar}]3d^64s^2$	体心立方、面心立方
Co	$R = 0.1253\text{nm}$	$[\text{Ar}]3d^74s^2$	面心立方、六方密积
Ni	$R = 0.1246\text{nm}$	$[\text{Ar}]3d^84s^2$	面心立方、六方密积
Cu	$R = 0.1278\text{nm}$	$[\text{Ar}]3d^{10}4s^1$	面心立方

(4) 三元素系列 $\text{V}-\text{Ni}-\text{Si}$ 组合

元素	原子半径	基态电子的构型	晶体结构
V	$R = 0.1321\text{nm}$	$[\text{Ar}]3d^34s^2$	体心立方
Ni	$R = 0.1246\text{nm}$	$[\text{Ar}]3d^84s^2$	六方密积

Si $R = 0.1172\text{nm}$ $[\text{Ne}]3s^23p^2$ 金刚石立方

原子半径在 $0.1250 \sim 0.1431\text{ nm}$ 之间,键长在 $0.250 \sim 0.290\text{ nm}$ 之间,与下述准晶结构参数吻合。

3.2.4 一维周期、二维准周期

10 次对称性准晶结构具有一维周期、二维准周期,沿 10 次对称轴方向为周期结构,周期为 0.4 nm 、 0.8 nm 、 1.2 nm 和 1.6 nm ;垂直 8 次对称轴方向为准周期结构,自相似放大比例因子为 $(\sqrt{5} + 1)/2$ 、 $1 + (\sqrt{5} + 1)/2$ 。

3.3 具有 10 次对称性的准晶结构模型

3.3.1 三角二十面体二维投影周期拼接方式

沿拉伸或压缩二十面体或三角二十面体的 $\bar{5}$ 次对称轴二维投影获得二维图形,即正十边形,用正十边形共角顶和共棱拼成周期结构拼图(图 18.12,图 18.13),这种拼图结构不具备 $\bar{5}$ 或 10 次对称轴,拼图空隙大,因此不可能是准晶结构模型。沿拉伸或压缩二十面体或三角二十面体的 $\bar{5}$ 或 10 次对称轴二维投影图(正十边形)共棱连接的结构拼图(见图 18.14),也不具备 $\bar{5}$ 或 10 次对称性,拼图空隙大,因此也不可能是准晶结构模型。

3.3.2 三角二十面体二维投影准周期拼接方式

沿三角二十面体的 10 次对称轴投影,得到正十边形的二维图形,见图 18.11(b)。按施倪承等推导 8 次对称性的准晶结构模型的方法,以正十边形为晶胞,以 $R_n = R_{n-1} \times (1 + (\sqrt{5} + 1)/2)$ 为大一级的放大平移向量,得到图 18.12(b)~(d)等。

3.3.3 Penrose 拼图(准周期)

具有 10 次对称性的 Penrose 准周期拼图有两种类型,一种是数学上严格有规自相似性 Penrose 拼图(见图 18.15),另一种是统计意义上的无规自相似性 Penrose 拼图。这两种 Penrose 拼图与准晶结构有密切的关系。第一种拼图可以反映理想准晶结构模型,第二种拼图更接近于实际准晶体的结构模型。Penrose 拼图中心具有三角二十面体,这种配位多面体结构单元与三角二十面体分数维生长的准晶结构模型中心图形相似,但在尺度上有差异。上述拼图具有自相似性放大或缩小的准周期性。

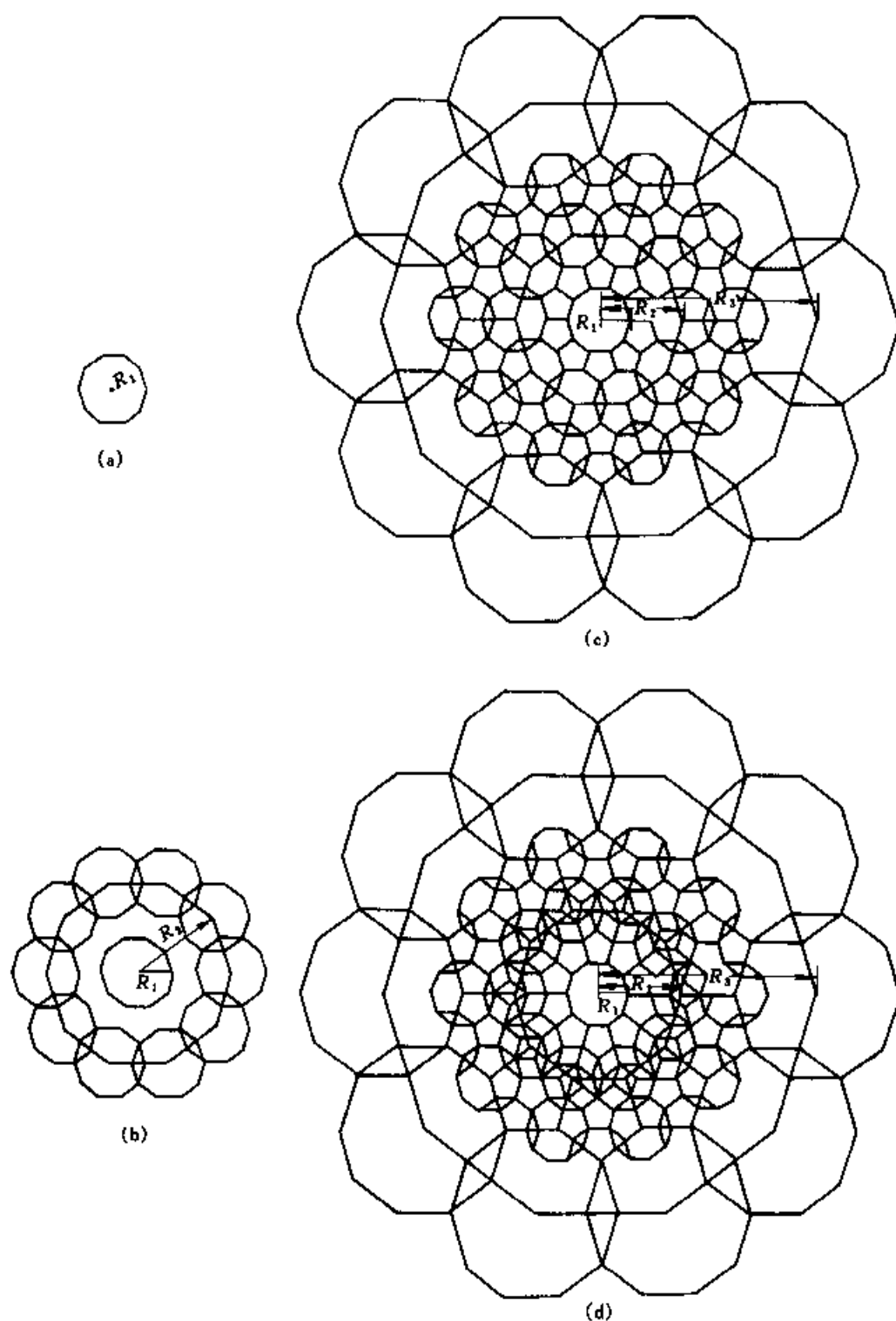


图 18.12 用十边形晶胞的放大对称操作推导 10 次准晶结构二维图形
 (a) 正十边形; (b) 以 2.6180 准周期放大操作; (c) 用十边形晶胞的放大对称
 操作推导 10 次准晶结构二维图形; (d) 作 Penrose 拼图覆盖二维图形

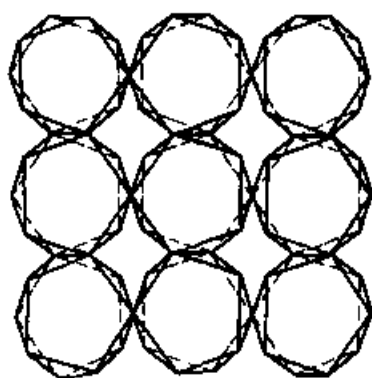


图 18.13 正十边形共角共棱连接的拼图

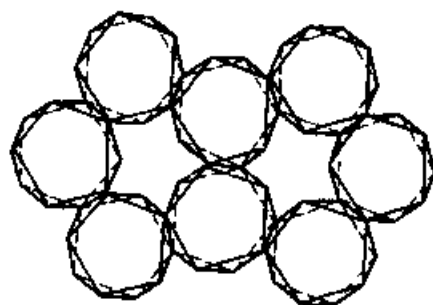


图 18.14 正十边形共棱连接的拼图

3.3.4 新的具有 10 次对称性的准晶多重分数维结构模型

准晶多重分数维结构模型考虑了三角二十面体分数维生长的优点,又考虑了 36° 、 144° 菱形与 72° 、 108° 菱形生成 Penrose 拼图的优点,更重要的是考虑了组合准晶胞多重分数维生长的优点。

在此基础上我们提出一种新的 10 次对称性的准晶结构模型:

①以 36° 、 144° 菱形与 72° 、 108° 菱形为基本单元生成组合准晶胞;②以组合准晶胞为单位操作;③作 $1/10$ 独立区内的 Penrose 拼图;④以 2.6180 作准周期进行放大、缩小操作,即 $R_n = R_{n-1} \times 2.6180$;⑤以高次对称轴(10 次轴)作旋转操作,生成 10 次对称性准晶多重分数维结构模型,见图 18.16。这种新的具有 10 次对称的准晶结构模型也是一种 Penrose 拼图,同时也具有三角二十面体分数维生长特点,模型更符合 10 次对称性准晶结构特点。

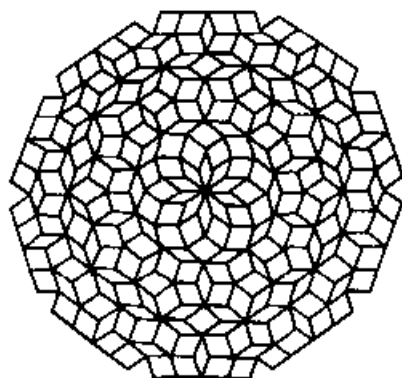


图 18.15 36° 、 144° 与 72° 、 108° 菱形准周期拼图

3.3.5 多重分数维表征值

具有 10 次对称性准晶多重分数维结构模型,必须用二重分数维值表征,现将二重分数维值计算如下:

$$D_{10次}^1 = \lg 13 / \lg 2.6180 = 2.6652$$

$$D_{10次}^2 = \lg(13 \times 20) / \lg 2.6180^2 = \lg 260 / \lg 6.8539 = 2.8891$$

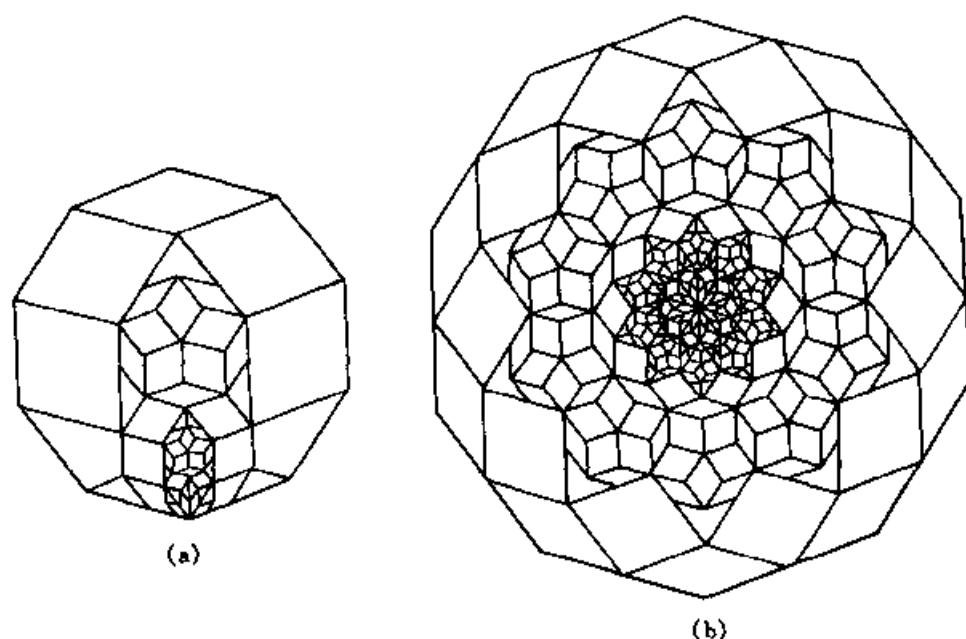


图 18.16 一种新的具有 10 次对称性的准晶多重分数维结构模型

(a) 作 10 次对称性的准晶胞, 以 2.6180 准周期放大(缩小)操作, 再作 1/10 独立区内的 Penrose 拼图;

(b) 以 10 次对称轴旋转操作, 生成 10 次对称性准晶多重分数维结构模型

4. 具有 12 次对称性的准晶结构模型

4.1 具有 12 次对称性准晶的研究

1985 年, Ishimasa 等就从蒸气态凝聚的 Cr-Ni 微粒中发现了 12 次对称的电子衍射图, 微粒也有十二三角形外貌。高分辨电子显微像中的亮点分别构成 30° 、 150° 菱形、正三角形(或 60° 、 120° 菱形)及正方形。1988 年, 陈焕在急冷凝固的 V-Ni 及 V-Ni-Si 合金中也观察到 12 次对称二维准晶。在 12 次轴方向有 0.45 nm 周期性平移对称, 而在与它正交的平面内呈准周期性, 准周期值与无理数 $\sqrt{3}$ 相关, 无理数与结构图形中的 30° 、 60° 有关。尽管 12 次点阵是由 30° 、 150° 菱形、正三角形(或 60° 、 120° 菱形)及正方形准周期排列构成, 但在 12 次准晶的高分辨像中很少见到呈 30° 、 120° 菱形分布的像点, 主要是呈准周期排列的正三角形分布的像点。次准晶与 β -U 结构有相似甚至相同的结构单元, 只是在 12 次准晶

中的排列是准周期的,而在 β -U 结构中是周期的。12 次准晶常与 β -U 结构共生。

4.2 具有 12 次对称性准晶的基本特征

4.2.1 12 次对称性准晶胞

(1) 单一晶胞、组合准晶胞

前面已经讨论了晶体中单一晶胞与准晶中的组合准晶胞不同的选取原则,这里从略。

(2) 二维 12 次准晶胞

具有 12 次对称性准晶体的准晶胞是由三种菱形组合而成,其中一种为正方形,另一种为 30° 、 150° 菱形,还有一种为 60° 、 120° 菱形,三种菱形单胞拼成准晶组合准晶胞,见图 18.17。这三种基本菱形选取具有唯一性。

(3) 12 次准晶的对称性

突破传统晶体学对称理论,具有 12 次对称性的准晶出现了新的对称要素:二维 12 次对称性准晶属中级晶族 12 方晶系,对称特征是具有一个 12 次对称轴;另一个对称特征是具有自相似性准周期,自相似性准周期(自相似性比例因子)为 $\sqrt{3}$ 、 $1 + \sqrt{3}$,即 1.7321、2.7321。

(4) 中心拼图及 12 次对称轴

以准晶胞图 18.17 为基本结构单元,以 O 为中心旋转 360° ,得到中心拼图(见图 18.18),这种拼图结构具有 12 次对称性,并可按 $\sqrt{3}$ 、 $1 + \sqrt{3}$ 准周期生长成准晶 Penrose 结构模型。

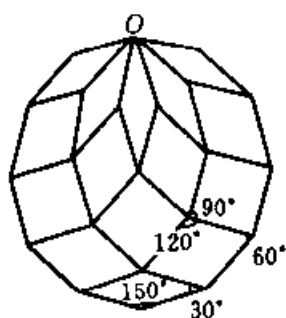


图 18.17 12 次对称性准晶胞

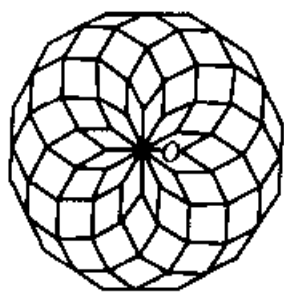


图 18.18 12 次对称性准晶胞中心拼图

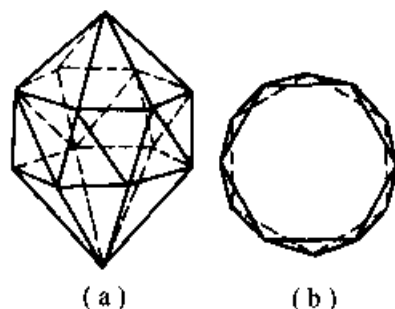


图 18.19 三角二十四面体及投影

(5) 拼图具有无间隙特性

拼图不仅具有 12 次对称性,而且可以用 3 种基本菱形, 30° 、 150° 及 60° 、 120° 两种菱形与正方形及组合准晶胞拼满整个二维平面。

4.2.2 三角二十四面体及二维投影

与 12 次对称准晶体有关的多面体是 14 次配位多面体,这种配位多面体为三角二十四面体。具有 12 次对称性的准晶结构模型中,三角二十四面体按 12 次对称性及自相似放大对称规律反复出现,总结其在准晶结构中的意义有如下几点(见图 18.19):

①三角二十四面体由 24 个相等的等腰三角形拼接而成;②三角二十四面体是一种 14 次配位多面体;③三角二十四面体具有 12 次旋转对称轴;④沿 12 次对称轴投影得到正十二边形;⑤三角二十四面体按自相似放大缩小准周期和一定的几何作图方式可以生成分数维图形;⑥这类分数维图中三角二十四面体按 12 次对称性及准周期规律出现;⑦这类分数维图与 Penrose 拼图密切相关;⑧这类分数维图与 12 次对称性准晶结构密切相关。

4.2.3 与 12 次对称性准晶相关的成分

已发现的 12 次对称性准晶的成分有多种元素组合方式,如 $\text{Cr}_{70.6}\text{Ni}_{29.4}$ 、 V_3Ni_2 、 $\text{V}_{15}\text{Ni}_{10}\text{Si}$ 组合方式为:

元素	原子半径	基态电子的构型	晶体结构
V	$R = 0.1321 \text{ nm}$	$[\text{Ar}]3d^34s^2$	体心立方
Cr	$R = 0.1305 \text{ nm}$	$[\text{Ar}]3d^54s^1$	体心立方、六方密积
Ni	$R = 0.1246 \text{ nm}$	$[\text{Ar}]3d^84s^2$	面心立方、六方密积
Si	$R = 0.1172 \text{ nm}$	$[\text{Ne}]3s^23p^2$	金刚石立方

原子半径在 $0.1250 \sim 0.1431 \text{ nm}$ 之间,键长在 $0.250 \sim 0.290 \text{ nm}$ 之间,它们与下述准晶结构有关参数均吻合。个别元素的原子半径较小,如 Si 等。

4.2.4 一维周期、二维准周期

12 次对称性准晶结构具有一维周期、二维准周期,沿 12 次对称轴方向为周期结构,周期为 0.45 nm ;垂直 12 次对称轴方向为准周期结构,自相似放大比例因子为 $\sqrt{3}$ 、 $1 + \sqrt{3}$ 。

4.3 具有 12 次对称性的准晶结构模型

4.3.1 三角二十四面体二维投影周期拼接方式

沿三角二十四面体的 12 次对称轴投影获得二维图形,即正十二边形。用正十二边形按共角顶方式可拼成周期拼图,见图 18.20(a)。这种拼图不具备 12 次对称轴,而且拼图具有明显的空隙,因此不可能是准晶结构模型。用正十二边形还可按共棱方式拼成另一种结构模型,见图 18.20(b)。这种拼图也不具备 12 次对称轴,拼图结构仍有较大的空洞,因此,也不可能是准晶结构模型。

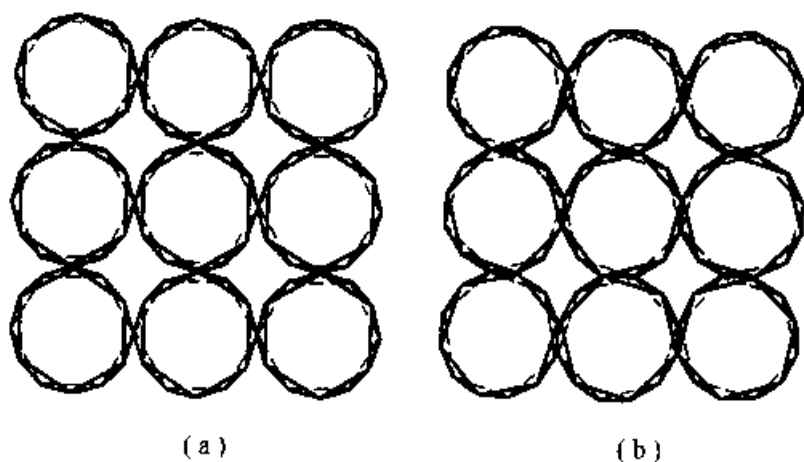


图 18.20 沿三角二十四面体的 12 次对称轴二维投影图
(a) 共角顶拼成的结构图;(b) 共棱拼成的结构图

4.3.2 三角二十四面体二维投影准周期拼接方式

三角二十四面体二维投影自相似放大操作可以生成具有准周期的准晶分数维结构模型。沿三角二十四面体的 12 次旋转对称轴投影,就得到一正十二边形的二维图形,见图 18.19(b)。以正十二边形为晶胞,以 $R_n = R_{n-1} \times (1 + \sqrt{3})$ 为大一级的放大平移向量,得到图 18.21 等。这种准晶结构生成的推导过程:①作正十二边形,以 2.7321 准周期放大操作;②用十二边形晶胞的放大对称操作推导 12 次准晶结构二维图形;③作 Penrose 拼图覆盖二维图形。

4.3.3 Penrose 拼图

以 30° 、 150° 及 60° 、 120° 菱形与正方形为基本菱形可以生成准周期 Penrose 准晶结构拼图,见图 18.22。

具有 12 次对称性的 Penrose 准周期拼图有两种类型,一种是数学上严格有规自相似性 Penrose 拼图,另一种是统计意义上的无规自相似性 Penrose 拼图。这两种拼图与准晶结构有密切的关系,第一种拼图可以反

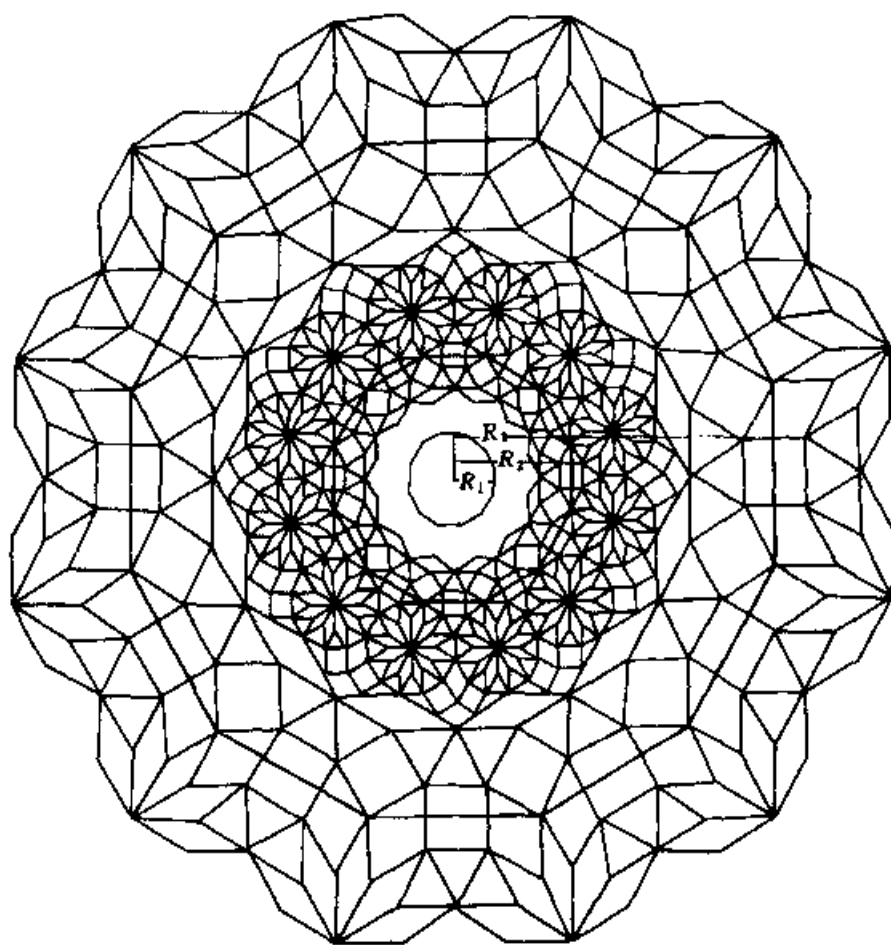


图 18.21 用十二边形晶胞的放大对称操作推导 12 次准晶结构二维图形

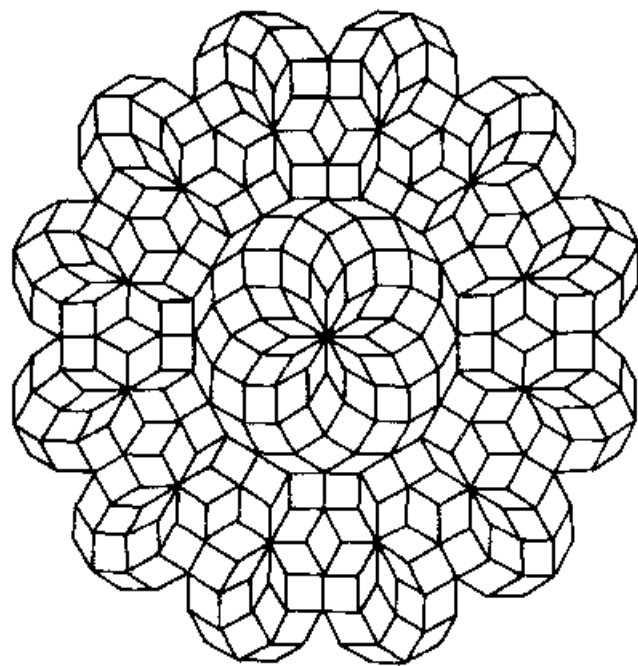


图 18.22 30°、150°及 60°、120°菱形与正方形生成的 Penrose 准周期结构拼图

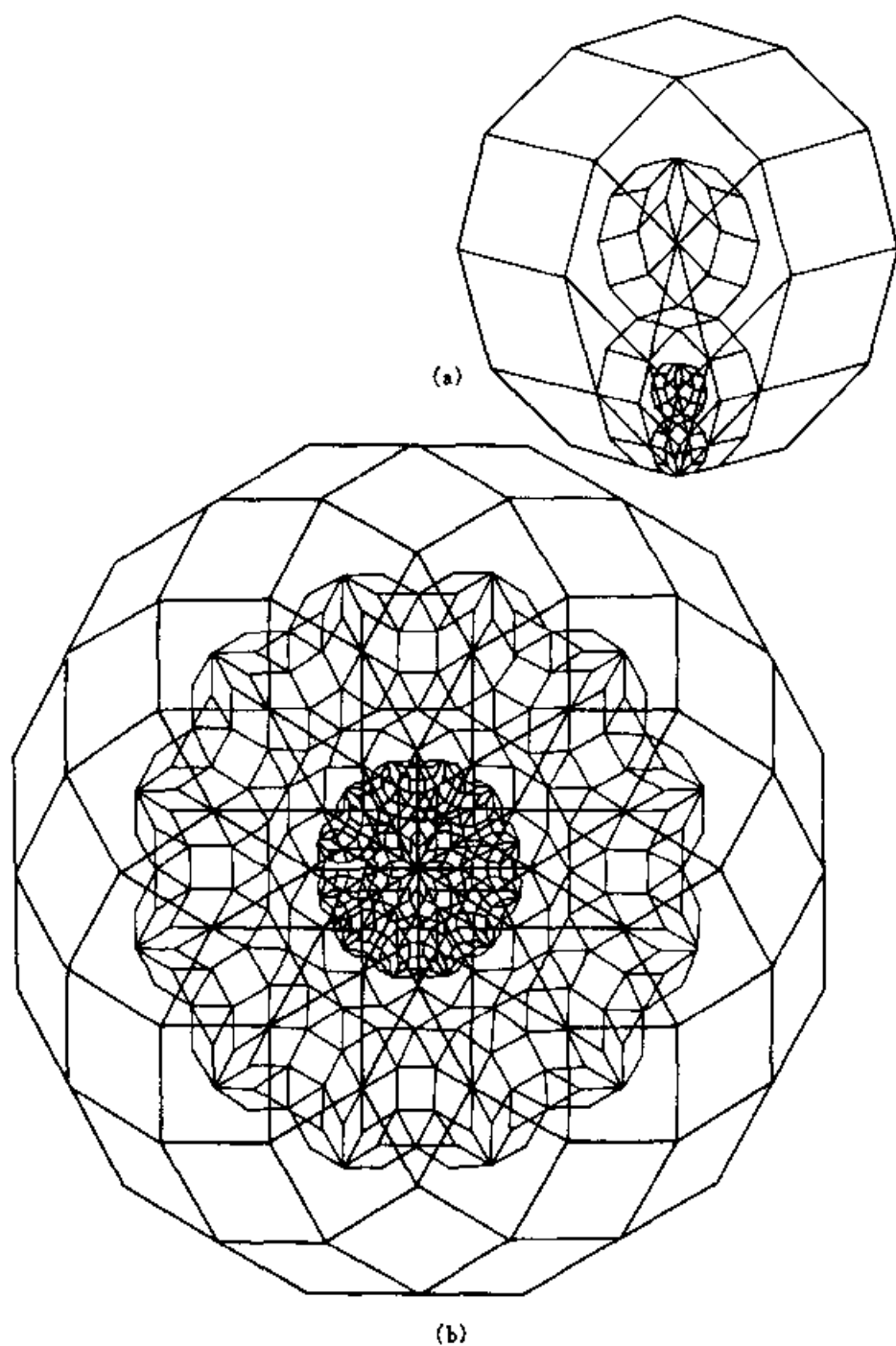


图 18.23 一种新的具有 12 次对称性的准晶多重分数维结构模型

(a) 作 12 次对称性的准晶胞, 以 2.7321 准周期放大(缩小)操作, 再作 $1/12$ 独立区内的 Penrose 拼图;

(b) 以 12 次对称轴旋转操作, 生成 12 次对称性准晶多重分数维结构模型

映理想准晶结构模型, 第二种拼图更接近于实际准晶体的结构模型。Penrose 拼图中心具有三角二十四面体, 这种配位多面体结构单元与三角

二十四面体分数维生长的准晶结构模型中心图型相似,但在尺度上有差异。上述拼图具有自相似性放大或缩小准周期性。

4.3.4 新的具有 12 次对称性的准晶多重分数维结构模型

准晶多重分数维结构模型既考虑了三角二十四面体分数维生长的优点,又考虑了正方形与 30° 、 150° 及 60° 、 120° 菱形生成的 Penrose 拼图的优点,更重要的是考虑了组合准晶胞多重分数维生长的优点,在此基础上我们提出一种新的准晶结构模型:

①以 30° 、 150° 及 60° 、 120° 菱形与正方形为基本单元生成组合准晶胞;②以组合准晶胞为单位操作,作 $1/12$ 独立区内的 Penrose 拼图;③以 2.7321 作准周期进行放大、缩小操作,即 $R_n = R_{n-1} \times 2.7321$;④以高次对称轴(12 次轴)作旋转操作,生成 12 次对称性准晶多重分数维结构模型(见图 18.23)。

这种新的具有 12 次对称的准晶结构模型也是一种 Penrose 拼图,同时也具有三角二十四面体分数维生长特点,模型更符合 12 次对称性准晶结构特点。

4.3.5 多重分数维表征值

12 次对称性准晶多重分数维结构模型,可用二重分数维值表征,计算如下:

$$D_{12\pi}^1 = \lg 15 / \lg 2.7321 = 2.6944$$

$$D_{12\pi}^2 = \lg(15 \times 24) / \lg 2.7321^2 = \lg 360 / \lg 7.4638 = 2.9283$$

下 篇

晶体化学研究方法

第十九章 电子光学基础

1. 电子光学基础

电子显微镜的放大倍数很高,分辨率极好,克服了人眼和光学显微镜的局限性。人眼分辨极限只有 0.1 mm,光学显微镜分辨极限是 0.1 μm ,电子显微镜的分辨率普遍达到 0.3 nm,最好的电子显微镜的分辨率已达到 0.07 nm。一般原子、离子半径大约在 0.1 nm 左右。在电子显微镜下可以直接观察到分子、甚至原子的世界。这个分辨能力比人眼提高了近 100 万倍,比最好的光学显微镜也高 1000 倍。

1.1 电子束流的特点

电子显微镜是利用电子束流作光源使物体成像的。电子束流实际上是一种阴极射线流,是一种带负电的粒子流,它具有波动性和粒子性。1924 年,德布罗意(Broglie De)证明粒子在高速运动的时候会发射出一定波长的电磁辐射。这种波的波长(λ)与粒子运动速率(v)、粒子质量(m)之间存在以下关系:

$$\lambda = \frac{h}{mv}$$

式中 h 为普朗克(Planck)常量。

电子显微镜中,电子在真空镜柱里运动的速率与加速电压密切相关,根据能量守恒定律:

$$eV = \frac{1}{2}mv^2$$

式中, e 为电子电荷绝对值, V 为加速电压(kV), v 为电子运动速率, m 为电子的质量。从上式可以得到电子运动的速率为:

$$v = \sqrt{\frac{2eV}{m}}$$

加速电压比较低时,电子运动速率比光速小得多,它的质量近似等于电子静止质量,即 $m = m_0$,将 $v = \sqrt{\frac{2eV}{m}}$ 式代入 $\lambda = \frac{h}{mv}$ 式整理得到:

$$\lambda = \frac{h}{\sqrt{2em_0V}}$$

把 $h = 6.62 \times 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}$ 、 $e = 1.60 \times 10^{-19} \text{ C}$ 、 $m_0 = 9.11 \times 10^{-31} \text{ kg}$ 数值代入上式则可得到:

$$\lambda = \frac{12.25}{\sqrt{V}}$$

加速电压比较高时,电子波长计算必须引入相对论校正,其表达式为:

$$\lambda = \frac{h}{\sqrt{2em_0V\left(1 + \frac{eV}{2m_0c^2}\right)}}$$

把 h 、 m_0 值代入得: $\lambda = \frac{12.25}{\sqrt{V(1 + 0.9788 \times 10^{-6} V)}}$

按上式计算出不同加速电压下电子的波长值,列出表 19.1。

电子波长比可见光波长短得多,当加速电压为 50~100 kV 时,电子波长仅为 0.005 36~0.003 70 nm,为可见光波长的十万分之一。利用电子作为光源,可以大大提高显微镜的分辨本领和有效放大倍数。只要能制造出使电子波聚焦和透镜,就能获得高分辨率、高放大倍数的图像。

表 19.1 电子波长(经相对论校正)

加速电压/kV	电子波长/nm	加速电压/kV	电子波长/nm
1	0.038 8	40	0.006 01
2	0.027 4	50	0.005 36
3	0.022 4	60	0.004 87
4	0.019 4	80	0.004 18
5	0.017 3	100	0.003 70
10	0.012 2	200	0.002 51
20	0.008 59	500	0.001 42
30	0.006 98	1000	0.000 687

1.2 电子在电磁场中的运动和电磁透镜

布什(Busch)指出,对运动的电子束来说具有轴对称性的磁场,具有类似于光学透镜的作用。这一原理是电子显微镜中关键部件电磁透镜设计制造的指导思想。运动的电子束流在受到电场或磁场作用时会改变前进的轨迹和运动方向,并且不同的磁场对电子运动轨迹的影响也不相同。电子束流在电磁场中发生弯曲,即可折射性,类似于自然光线通过玻璃透镜时的情况一样。

电场和磁场能改变电子束流运动的轨迹。当电场或磁场是轴对称的时候,它能使许多从同一点出发的电子在经过各自不同的轨迹之后相交于另一点。电子具有能被聚焦的特点。这样的电场、磁场称为电子透镜,把这样的电场称为静电透镜,把这样的磁场称为电磁透镜。因为电磁透镜像差小并且易操作,所以电子显微镜常选用电磁透镜。

当一个电子在磁场中运动时,如果它平行于磁场的磁力线方向,就不受外力影响;如果它垂直于磁力线,它就会受到外力的作用。外力使电子在一个包含电子运动方向和垂直于磁力线方向的平面上运动。如图 19.1 所示。如果磁场强度是常数,电子运动轨迹在垂直于磁力线的平面上描绘出一个圆。这个圆的半径(r)由向心力和电磁场力所决定,可由下面方程式表达:

$$r = \frac{mv}{eB}$$

式中 v 为电子速率, e 为电子电荷, B 为磁感应强度。

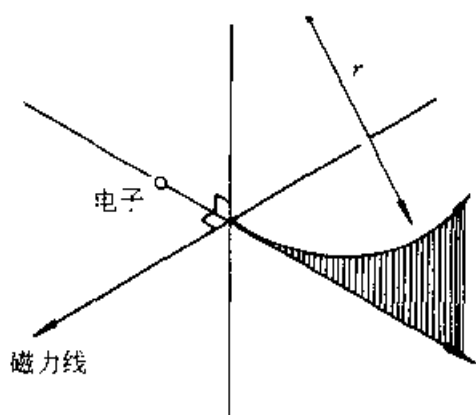


图 19.1 电子垂直于磁场方向运动,将在与磁场垂直的平面内作匀速圆周运动

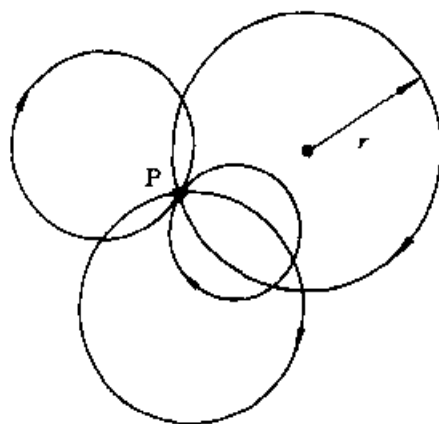


图 19.2 不同速率和方向的电子从垂直于均匀磁场平面上的 P 点同时发射运动的圆轨迹

设一些电子以不同的速率和方向从垂直于均匀磁场平面上的 P 点同时发射。由于这些电子速率不同,圆形轨迹的半径也不同,但这些电子的角速度是相同的,所以不同方向发射的电子经一定的时间,将同时回到 P 点。如图 19.2 所示。

电子以一定角度朝着均匀磁场发射时,将描绘出由沿磁场强度方向的直线运动和垂直于磁场强度方向的圆周运动合成的一个螺旋形的轨迹。如图 19.3 所示,一个电子以速率 v ,从 P 点朝着均匀磁场 H 成角度 α 发射,电子将描绘出一螺旋轨道“a”。它是由速率分量 v_x (平行于磁场强度方向)和旋转速率分量 v_y (垂直于磁场强度方向)所决定。并且将在 P' 点与磁场相交。如果两个电子同时从源点 P 发射,它将分别画出各自的轨道“a”和“b”,并在 P' 点再相遇。

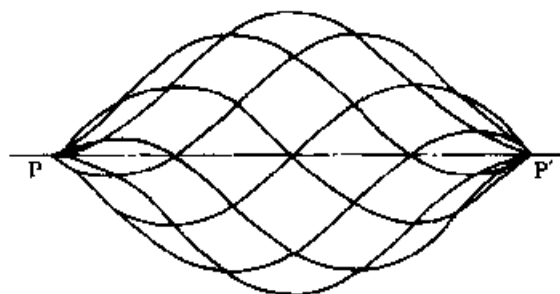


图 19.3 电子斜射到均匀磁场时描绘的轨迹

所有从一点发射出来的电子,经过具有轴对称的磁场,在它们各自描

绘出不同螺旋轨迹后,将在另一点相会合,与光学凸透镜原理相似。如图 19.4 所示。

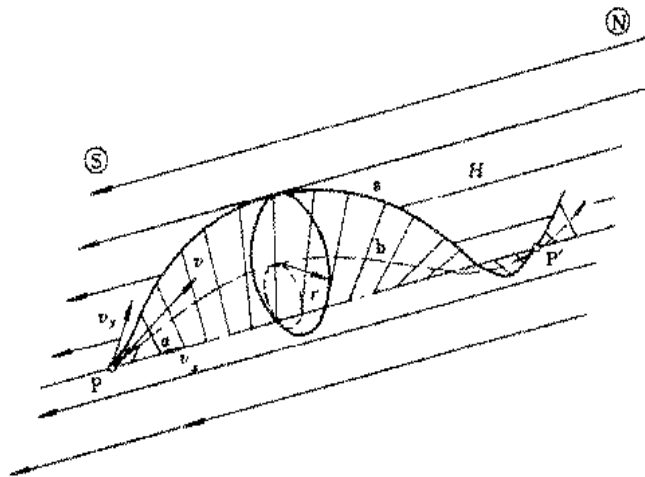


图 19.4 电子在轴对称的磁场作用下的运动轨迹

但是,这种相似性是有差异的,因为在无像差光学凸透镜中,所有平行于透镜光轴的光线会聚于后聚焦面上的一点,而电子在均匀磁场中就不显示这样的会聚。

在电子光学系统中使用的是一种具有旋转对称非均匀的磁场,这种磁级装置叫做磁透镜。如果一束电子沿着透镜主轴方向射入透镜,其中精确地沿轴线运动的电子不受磁场力作用,不改变运动方向,而其他与主轴平行的人射电子则作圆锥螺旋运动。一束平行于主轴的人射电子通过电磁透镜后,将被聚焦在轴线上一点,即焦点。这与光学玻璃凸透镜对平行轴线入射的光线的聚焦作用十分相似。这表明,电磁透镜与光学凸透镜有相似的光学性质,如图 19.5 所示。

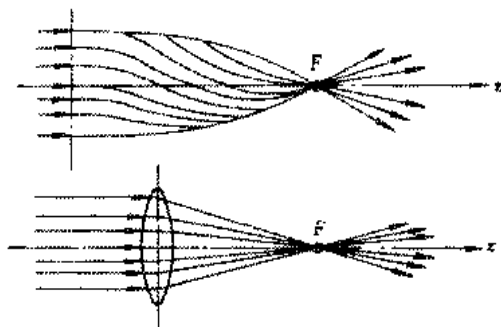


图 19.5 电磁透镜与光学透镜工作原理对比

电磁透镜的物距 L_1 、像距 L_2 和焦距 f 之间的关系也可用薄透镜成像原理公式表达:

$$\frac{1}{L_1} + \frac{1}{L_2} = \frac{1}{f}$$

电磁透镜的像放大倍数(M)也可以用下式表明:

$$M = \frac{L_2}{L_1}$$

磁透镜分为几种:一种是无芯的多层线圈型的螺旋管;另一种用软铁包住线圈减少漏磁,将磁场集中在铁芯的内孔隙里;还有一种用软铁包住线圈,使磁场集中在被插入的极靴小孔隙中。如图 19.6 (a)、(b)、(c) 所示,(c)是一种强磁透镜。由于透镜焦距与所采用的磁场相关,磁场越强,焦距越短,放大倍数也就越大。电子显微镜的成像物镜大多采用短焦距的强磁透镜。

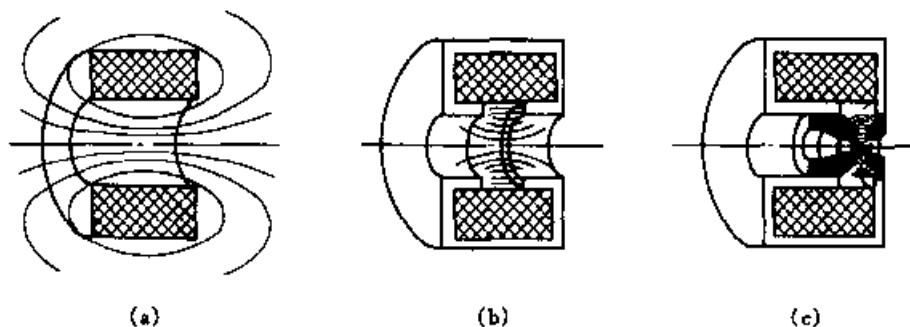


图 19.6 磁场型电子透镜

1.3 电磁透镜的像差、分辨本领、景深和焦长

1.3.1 电磁透镜的像差

电磁透镜存在有各种像差:一类是透镜磁场几何上的缺陷产生的几何像差,包括球面像差(球差)、像散和像畸变;另一类是电子波长或能量非单一性引起的色差;还有一种是由衍射效应引起的衍射像差。

(1) 球面像差(球差)

球面像差是指在电磁透镜的磁场中,近轴区域磁场对电子束的折射能力与远轴区域磁场对电子束的折射能力不同而产生的。一个理想的物

点所散射的电子经过具有球差的电磁透镜后,不能会聚于同一个像点上,而被分别会聚在一定的轴向距离上。在轴向距离范围内,存在着一个最小的焦斑。必须尽可能减小球差引起的最小散焦斑的尺寸,以利提高透镜的分辨本领。

球面像差除了影响透镜分辨本领外,还会引起图像畸变,包括正球差、负球差、旋转畸变等,如图 19.7 所示。

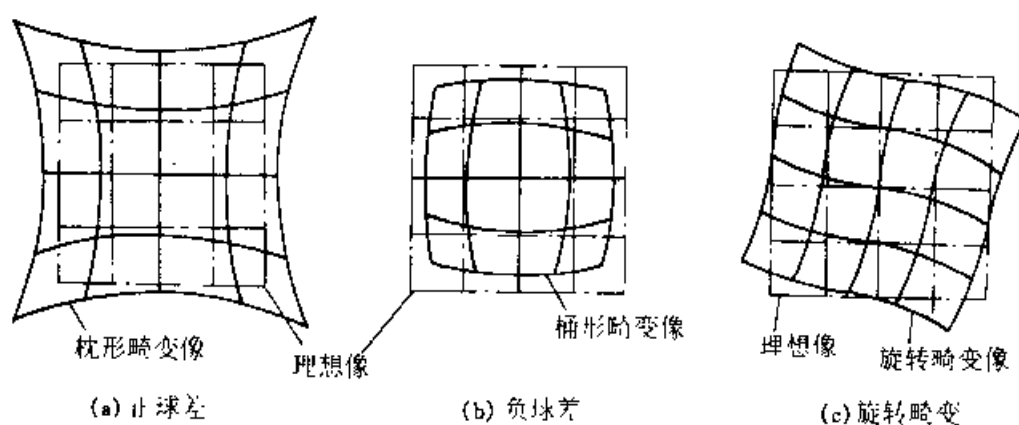


图 19.7 像畸变

球差最小散焦斑半径(r_s)可表示为:

$$r_s = \frac{1}{4} C_s \alpha^3$$

式中 C_s 表示电磁透镜球差系数, α 表示电磁透镜半孔径角。

从上式看,球差最小散焦斑半径与球差系数成正比,与孔径角 α^3 成正比。

增加极靴孔隙中的磁场强度,就会降低球面像差系数。在电子束的路径上放置一个适当大小的光栏,就能减小电子束发射角,因而就减小了球面像差。但光栏孔太小就会使衍射像差变得明显,需要适当选择光栏。图 19.8(a)表示了球面像差产生的基本原理。

(2) 色差

色差是由于成像电子波长(或能量)变化引起电磁透镜焦距变化而产生的一种像差。一个物点散射的、具有不同波长(或能量)的电子进入透镜磁场后,如果不能聚焦到一个像点上,而分别交在一定的轴向距离范围内,在轴向距离范围内存在着一个最小散焦斑,即色差散焦斑,如图 19.8

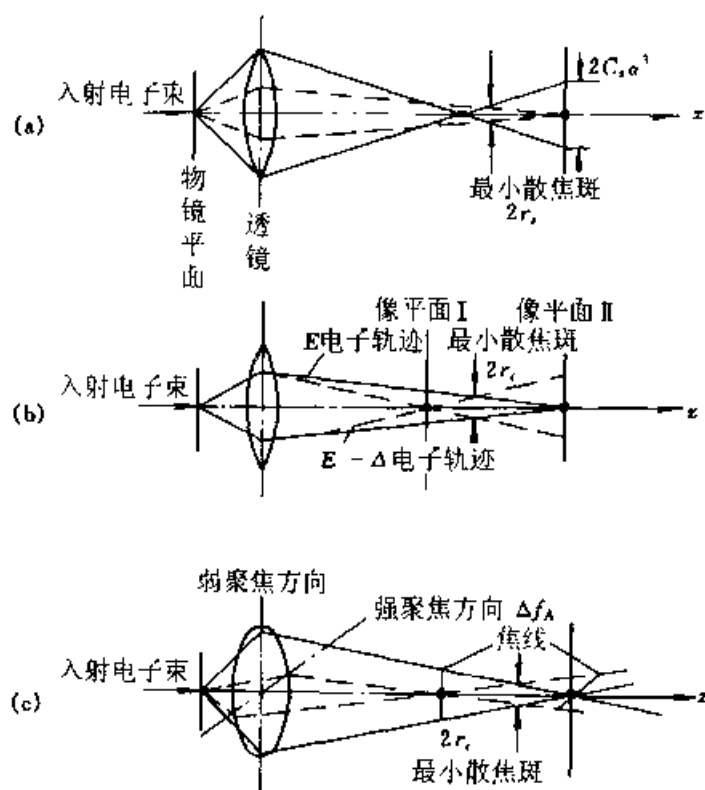


图 19.8 电磁透镜的像差
(a) 球差, (b) 色差, (c) 像散

(b)所示。其半径 r_c 由下式确定：

$$r_c = C_c \cdot \alpha \left| \frac{\Delta E}{E} \right|$$

式中 C_c 表示电子透镜色差系数,随激磁电流增大(使聚光镜刻度减小)而减小; α 表示电磁透镜孔半径角; $\Delta E/E$ 表示电子束能量变化率。

减少色差像散的办法是改善加速电压的稳定性;增加极靴中的磁场强度,降低色差系数 C_c ;样品不要太厚,减少电子能量损失的差异。

(3) 像散

像散是电磁透镜磁场非旋转对称引起的像差,是由下列几种原因引起的:极靴材料不均匀;机械加工的精度差;电子束路径污染。一般采用消像散器来消除像散,像散严重时,则需要清洗电镜,甚至更换极靴。像散散焦斑半径可以表示为:

$$r_A = \frac{\Delta f_A \alpha}{2}$$

式中 Δf_s 为由透镜磁场非旋转对称性产生的焦差, α 为透镜的半孔径角, 见图 19.8(c)。

(4) 衍射像差

衍射像差是一种波动光学像差, 增大电磁透镜的半孔径角就可以减小这种像差, 但却会引起球差增大, 只有兼顾两个方面选择最佳孔径角。

1.3.2 电磁透镜的分辨本领

分辨本领取决于透镜的像差和衍射效应所产生的散焦斑(或称埃利斑)尺寸的大小。光学显微镜在最佳情况下, 分辨本领可以达到照明光波波长的二分之一。电子束波长比可见光波长小五个数量级, 如果电磁透镜像差(特别是球差)能得到较好的矫正, 那么它的分辨本领理应达到照明波的半波长 0.002 nm 极限值(按加速电压为 80 ~ 100 kV 计算)。由于至今还没有找到一种矫正球差的有效办法, 故采用尽可能小的孔径角成像。随透镜孔角的减小, 虽然球差散焦斑半径显著地减小了, 但衍射效应引起的埃利斑半径却增大了, 制造具有大孔径角、低球差、高分辨率的电磁透镜有一定难度。采用小孔径角的电磁透镜成像, 只能达到 0.14 nm 左右晶格分辨率, 比极限值 0.002 nm 还差 100 倍左右。

1.3.3 电磁透镜的景深和焦长

由于电子显微镜采用小孔径角成像, 所以电磁透镜具有一些重要的特点, 即景深很大、焦长很长。

(1) 景深

样品都具有一定的厚度, 当电磁透镜焦距、像距一定时, 只有样品表面与透镜的理想物平面相重合时, 透镜像平面上才获得理想图像。而偏离理想平面的物点都在一定程度上失焦, 它们在像平面上将产生一个具有一定尺寸的失焦圆斑。如果失焦圆斑尺寸小于由像差和衍射效应造成的散焦斑, 那么对透镜像的分辨本领并不产生什么影响。如图 19.9 所示。因此, 透镜的景深(D_f)可以定义为透镜的物平面允许的轴向偏差值。它与电磁透镜分辨本领 $\Delta\gamma_0$ 、孔径半角 α 之间的关系为:

$$D_f = \frac{2\Delta\gamma_0}{\lg\alpha} \approx \frac{2\Delta\gamma_0}{\alpha}$$

从上式可以看出, 电磁透镜孔径半角越小, 景深越大。一般的电磁透镜 $\alpha = 10^{-2} \sim 10^{-3}$ 弧度, $D_f = (200 \sim 2000)\Delta\gamma_0$ 。若 $\Delta\gamma_0 = 1$ nm, $D_f = 200 \sim 2000$ nm。这样可以得到清晰样品图像。

(2) 焦长

当透镜焦距和物距一定时,像平面在一定的轴向距离内移动也会引起失焦。如果失焦斑尺寸小于透镜像差和衍射引起的散焦斑大小,那么这种轴向移动对分辨率不会产生影响。这种像平面允许的轴向偏差定义为透镜的焦长(DL)。从图 19.10 可以看到, DL 与分辨本领 $\Delta\gamma_0$ 及像点所张的孔径半角 β 之间关系为:

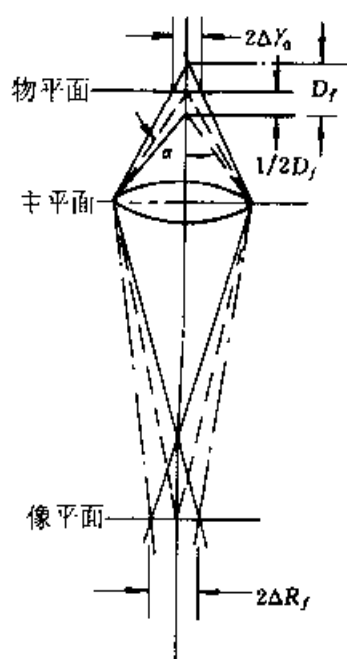


图 19.9 电磁透镜景深

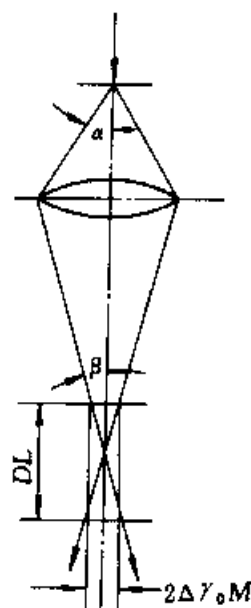


图 19.10 电磁透镜焦长

$$DL = \frac{2\Delta\gamma_0 M}{\tan\beta} \approx \frac{2\Delta\gamma_0 M}{\beta}$$

因 $\beta = \frac{\alpha}{M}$, 所以

$$DL = \frac{2\Delta\gamma_0}{\alpha} \cdot M^2 \quad (M \text{ 为透镜放大倍数})$$

当电磁透镜放大倍数和分辨本领一定时,焦长随孔径半角 α 减小而增大。若 $\Delta\gamma_0 = 1 \text{ nm}$, $\alpha = 10^{-2}$ 弧度, $M = 200$ 倍时, $D_f = 8 \times 10^6 \text{ nm} = 8 \text{ mm}$ 。

多级电磁透镜组成的电子显微镜的放大倍数等于各级透镜放大倍数之积,因此最终图像的焦长更长了,约为 $10 \sim 20 \text{ cm}$,这样就可以容易地拍摄清晰的电子图像。

1.4 电子显微镜与光学显微镜的对比

电子显微镜与光学显微镜虽然有着许多相似的地方,但也更有许多不同之处,电子显微镜在分辨本领率、放大倍数、景深、焦长等许多方面有着明显的优点,它能把微区(几个微米)、甚至超微区(10 nm 以下)的形貌、成分、结构三个主要测试方面的内容密切结合起来,它可以把微区、超微区的形貌、成分、结构的特点综合起来进行研究。

电子显微镜的发明及发展开拓了许多新的研究领域。但电子显微镜也有一些局限性,需要光学显微镜和其他一些测试分析方法来补充许多不足之处。

从表 19.2 的电子显微镜与光学显微镜的基本特点对比,我们就能大

表 19.2 电子显微镜与光学显微镜的基本特点

特点内容	电子显微镜	光学显微镜
照射束	电子束($\lambda = 0.0037 \text{ nm} \sim \infty$)	光束($\lambda = 400 \sim 750 \text{ nm}$)
媒质	真空($1.33 \times 10^{-2} \sim 1.33 \times 10^{-6}$ Pa 左右)	大气
透镜	电子透镜(电磁透镜)	光学玻璃透镜
分辨率	透射电镜为 0.14 nm,扫描电镜为 6 nm	可见光区为 200 nm,紫外光区为 100 nm
放大倍数	$10 \sim 10^5$ 倍,连续可调	10 - 2000 倍,更换透镜调节放大倍数
景深	在 1000 倍时,景深约为 30 μm	在 1000 倍时,景深约为 0.1 μm
聚焦原理	电子聚焦	机械聚焦
主要图像	透射电子像,二次电子像,背散射电子像,吸收电子像,X 射线面扫描像,X 射线扫描像	光学透射像,反射像及其他干涉像
图像特点	黑白反差的电子图像,高分辨原子像,格子像及各种衍射图像	光的吸收、反射、透过形成光学图像,产生七色光的颜色及干涉颜色
主要附件	(1)电子衍射装置,(2)特征 X 射线波谱仪,(3)特征 X 射线能谱仪,(4)电子能量损失谱仪,(5)俄歇电子谱仪,(6)阴极发光装置,(7)电子通道花样附件,(8)微粒分析仪,(9)热台、冷台,(10)拉伸、旋钮、压缩,(11)电动势放大器,等等	(1)带偏光、反光附件,(2)锥光附件,(3)费氏台及旋转针,(4)热台及冷台,(5)油浸法应用,等等

致了解电子显微镜的基本优缺点,以及制造、操作的困难性和复杂性。但是,电子显微镜又有许多明显的优势,具有一些其他测试方法没有的功能。

2. 电子束和物质之间的相互作用

高速运动的电子束轰击样品,就会产生许多物理信息,主要有二次电子、背散射电子、俄歇电子、吸收电子、连续 X 射线、特征 X 射线、X 荧光、阴极发光、透射电子、衍射电子、电动势场等,如图 19.11 所示。

高速运动的入射电子受样品物质中原子核的散射,一般只改变运动方向,并不损失能量或者能量损失甚微,这种散射叫做弹性散射。如果入射电子受样品物质作用不仅改变了电子运动的方向,而且电子有不同程度的能量损失,这种散射叫做非弹性散射。

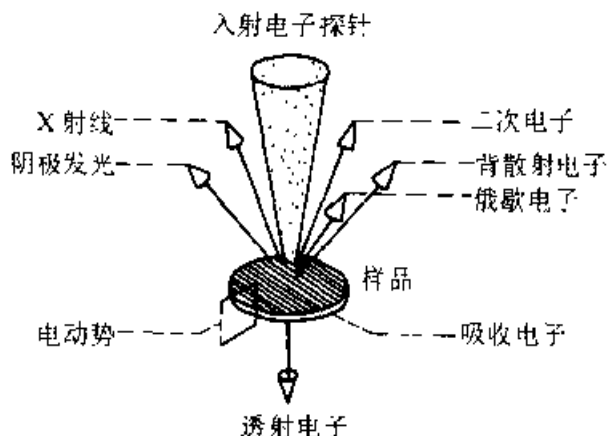


图 19.11 从样品中得到的信号

2.1 几种物理信息

高速运动的电子与原子核和核外电子发生弹性和非弹性散射过程,同时激发固体样品产生不同性质的物理信息,了解这些物理信息的特点,才能设法检测和利用它们。

2.1.1 几种电子信息

电子物理信息主要有:二次电子,背散射电子,吸收电子,透射电子,

衍射电子等。

(1) 背散射电子

背散射电子是被固体样品原子反射回来的一部分入射电子,其中包括弹性背散射电子和非弹性背散射电子。入射电子只受到原子核单次或很少几次大角度弹性背散射后被反射回来,能量没有或几乎没有发生变化,这种电子叫做弹性背散射电子。还有一些电子与核外电子,特别是价电子作用,除电子运动方向改变,入射电子能量也不同程度地损失,这种电子叫做非弹性背散射电子。

背散射电子除了与样品形貌有关外,还与样品成分有密切关系,平均原子序数高的物相的背散射能力强。例如在石英(SiO_2)和锡石(SnO_2)样品中,氧的个数均为2,Si原子、Sn原子各1个,而Si的原子序数为14,Sn的原子序数为50,因而 SnO_2 平均原子序数为 $(16 \times 2 + 50) / 3 = 27.3$, SiO_2 平均原子系数为 $(17 \times 2 + 14) = 15.3$,锡石对入射电子的背散射能力比石英大得多。所以说,样品中不同物相对入射电子的背散射能力与不同物相各自的平均原子序数大小有关,平均原子序数大的物相背散射能力大背散射系数就高。图 19.12 表示背散射系数与原子序数的关系。

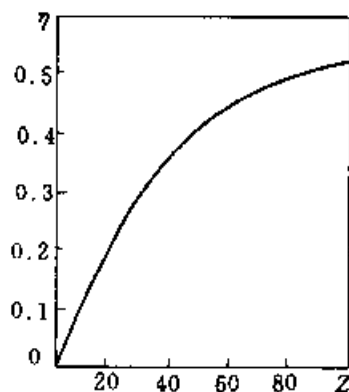


图 19.12 背散射系数与原子序数关系

(2) 二次电子

当以价电子为主的原子核外电子从入射电子那里获得了大于相应的临界电离激发结合能的能量后,可离开原子变成自由电子,其中一些从样品表面逸出,变为真空中的自由电子,即二次电子。由于价电子结合能很小,高能量的入射电子被样品吸收时可使样品产生许多自由电子,其中价电子电离约占电离总数的 90%。所以,检测到的二次电子,绝大部分是来自价电子的电离。

二次电子能量比较低,一般小于 50 eV,大部分在 2~3 eV 之间。二次电子的产生与样品高低凹凸有密切的关系,所以可以用来观察样品形貌特点。二次电子是扫描电镜探测的主要信息。

(3) 吸收电子

随着入射电子与样品中原子核或核外电子发生非弹性散射次数的增多,电子的能量和活动能力不断降低,以致最后被样品吸收。吸收电子像

是背散射电子像、二次电子像的负像。常常利用电流表探测这种信号,可以监视电子探针的电流稳定度。

(4) 透射电子

如果样品厚度比入射电子的有效穿透深度小得多,那么将会有相当数量的入射电子能穿透样品,这些电子称为透射电子。电子的穿透能力与加速电压有关,加速电压高,入射电子能量也高,穿透能力就强。透射电子是透射电子显微镜主要接收检测的信息。透射电子应用于高倍形貌像观察,高分辨的原子、分子和点阵格子像的观察分析,以及电子衍射晶体结构分析。

(5) 背散射电子、二次电子、吸收电子和透射电子的相互关系

如果样品接地保持中性,那么入射电子激发固体样品产生的四种电子信号强度与入射电子强度之间必然满足以下关系:

$$i_b + i_s + i_a + i_t = i_p$$

式中 i_b 为背散射电子信号强度, i_s 为二次电子信号强度, i_a 为吸收电子(或样品电流)信号强度, i_t 为透射电子强度。将上式可以改写为:

$$\frac{i_b}{i_p} + \frac{i_s}{i_p} + \frac{i_a}{i_p} + \frac{i_t}{i_p} = 1$$

式中 $\frac{i_b}{i_p} = \eta$, 即背散射系数; $\frac{i_s}{i_p} = \delta$, 即二次电子产额或称发射系数; $\frac{i_a}{i_p} =$

α , 即吸收系数; $\frac{i_t}{i_p} = \tau$, 即透射系数。所以

$$\eta + \delta + \alpha + \tau = 1$$

当样品足够厚时,透射系数 τ 为 0, 因此

$$\eta + \delta + \alpha = 1$$

所以说,吸收系数、背散射系数和电子发射系数三者之间存在互补关系。

2.1.2 几种 X 射线信息

高速运动的电子束流轰击样品时,还会产生一些重要的 X 射线信号。

(1) 特征 X 射线

电子束流轰击固体样品时,除了引起大量的价电子电离外,还会引起一定数量的内层电子激发或电离,使原子处于一种能量较高的激发状态。这是一种不稳定的状态,较外层的电子会迅速地填补内层电子空位,使原

子的能量降低而重新恢复到稳定的状态。这种能级跃迁过程直接释放一种具有特征能量和特征波长的电磁波,即特征 X 射线。

在高能量的电子作用下,使原子一个 K 层电子电离,原子体系就处于 K 激发态,此时较外层的电子都可能落到那个空位上,并释放特征 X 射线。若 L 层的电子落到 K 层空位上,释放的特征 X 射线称作 K_{α} ;若 M 层的电子落到 K 层空位上,释放的特征 X 射线称作 K_{β} 。 K_{β} 线比 K_{α} 线能量高一些,波长短一些。

当 L 层的电子被高能量的入射电子激发后,则会产生 L 系特征 X 射线,如 L_{α} 、 L_{β} 等。

电子探针分析中,主要利用 K 系的 K_{α} 、M 系的 M_{α} 等,如图 19.13 所示。

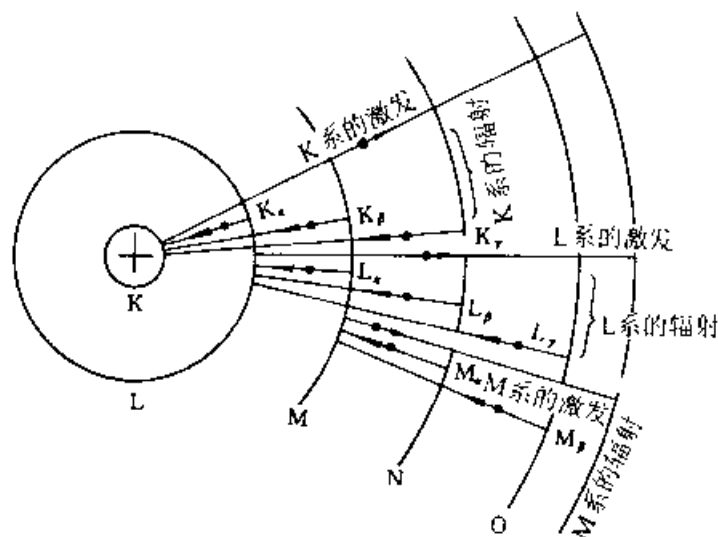


图 19.13 特征 X 射线产生

(2) 连续 X 射线

连续 X 射线或称为白色 X 射线是由电子枪发射的高速电子束轰击样品时突然改变速率而产生的。电子束轰击样品,其中有些电子在一次碰撞中即被制止,从而立刻释放出其所有的能量。而大多数电子则会和样品的原子碰撞多次,逐次丧失部分动能,直到完全耗尽为止。所以,当大量具有高速运动的电子束撞击到样品上时产生电磁脉冲,可以设想为是具有一系列连续波长的电磁波总和。将这种电磁脉冲分解为 X 射线波长,这些波长就具有连续分布的形式。连续 X 射线有时也称为韧致辐

射。另外,能量高的背散射电子也会碰撞样品室内壁产生一些连续 X 射线。

连续 X 射线与特征 X 射线产生的原理是不同的,在电子探针定量分析中,连续 X 射线造成的背景是应该扣除的。

(3) X 荧光射线

如果以 X 射线作为激发源来照射样品,样品会发射次级 X 射线,这种射线叫做荧光 X 射线。荧光 X 射线的产生机理与特征 X 射线相同,只是前者采用了 X 射线作为激发源,而后者采用了高能量的电子为激发源,因此从本质上看都是特征 X 射线。如图 19.14 所示。

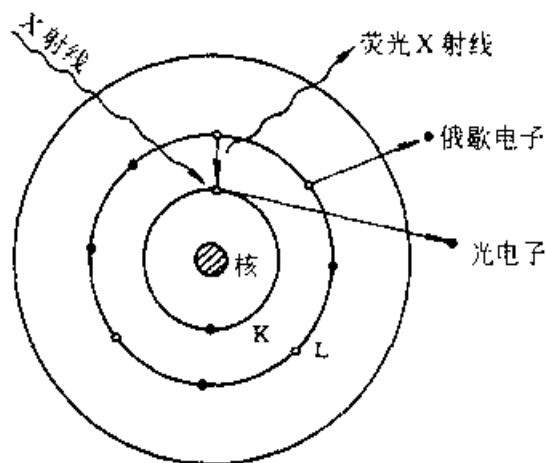


图 19.14 荧光 X 射线及俄歇电子产生过程示意图

高能量的电子束轰击样品会产生特征 X 射线和连续 X 射线。在特征 X 射线从样品中发射出来的过程中,有一部分特征 X 射线会激发另一些元素的内层电子而产生次级特征 X 射线。这种由特征 X 射线激发出来的二次特征 X 射线,叫做特征 X 荧光射线。从样品中发射出来的连续 X 射线也会激发一些二级 X 射线,叫做连续 X 荧光射线。电子探针定量分析的过程中,必须考虑 X 荧光射线效应的影响,进行 X 荧光校正。

2.1.3 俄歇电子

俄歇电子产生的机理是一种复杂的物理过程。当原子的内层电子在高能量的人射电子作用下电离后,处于激发态的原子恢复到稳定态,可以经由两种相竞争的过程:

① 较高能级上的电子充填内层空穴,多余的能量以特征 X 射线辐射释放;

② 内层空穴被释放外层的电子充填,多余的能量以无辐射过程传给第二个电子,并使之发射出来,这种电子称为俄歇电子,这一过程即俄歇跃迁。图 19.15 表示高能量的电子使原子的 K 电离激发其后的俄歇跃迁过程。

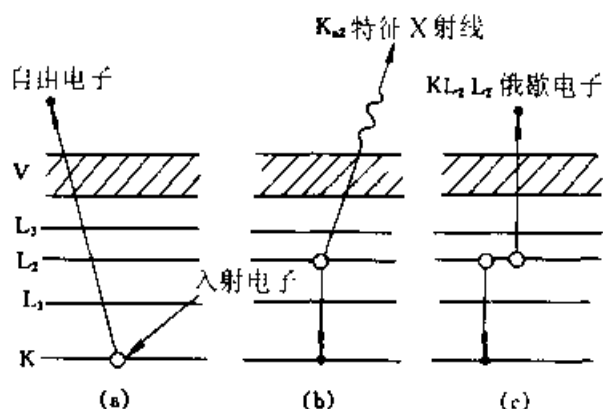


图 19.15 原子的 K 电离激发及其后的跃迁过程
(a) K 激发态, (b) 发射 K 光子, (c) 发射俄歇电子

如果激发源不是高能量的电子而是 X 射线时,也会产生俄歇电子,这一过程也是俄歇跃迁,见图 19.14。

由于俄歇跃迁通常有三个能级参与,至少涉及两个能级,所以第一周期的元素氢和氦不能产生俄歇电子。表示符号为 KL_1L_2 的俄歇电子,就是表示最初 K 能级被电离, L_1 能级上的一个电子填入 K 能级空穴,多余的能量传给 L_2 能级上的一个电子,并使其发射出来。

俄歇电子谱仪就是研究样品表面成分特点,以及进行表面形貌观察的重要的新型仪器。

2.1.4 阴极荧光

一些不导电的样品在高能电子作用下发射的可见光信号,叫做阴极荧光。它是由这些物质的价电子在受激态与基态之间进行能级跃迁直接释放波长比较长、能量比较低的波,其能量在几个至几十个电子伏,波长在可见光波长范围内。

阴极荧光光谱取决于发光物质,包括主体物质和杂质的价电子能级分布。因此,它可用来测定一些物相的阴极荧光特点,是一种重要的鉴定方法。

2.1.5 电子束感生电效应

一个高能量的电子被固体样品吸收时,将在样品中激发产生许多自由电子和相同数量的正离子,即所谓的电子-空穴对。其中一部分自由电子离开样品表面变成二次电子,但绝大部分自由电子将与离子化的原子复合。

对于金属来说,复合的时间仅需 10^{-12}s 左右;对于半导体来说,复合时间有的长达几秒钟。这段时间内,样品中形成多余的电荷载流子(自由电子和空穴),将对半导体有限的导电性产生很大的影响。

如样品两端加上由外接直流电源建立的电位差,这些多余的电荷载流子将向异性电极运动。在外接的电回路中,即可检测到电流信号,即电子束感生电导信号,反映了在电子束作用下半导体样品导电性发生了变化。

如果电荷载流子遇到某种障碍,例如位错附近杂质原子聚集的区域,将形成不同的电位。在不同部位之间出现的电位差,叫做电子束感生电压信号。

对半导体材料和固体电路的研究,电子束感生电效应是非常有用的物理信号。

2.2 不同物理信息产生的空间位置

在高能量的电子束作用下,固体样品将在一定的空间区域产生各种物理信息。虽然各种物理信息的分布空间区域没有严格界线,但大体可以分出空间区域的不同。认识了解这些空间分布的特点,对利用各种物理信息有着重要的实际意义。在研究样品表面特征、样品形貌特征、样品元素成分特点以及晶体结构特点时,都应充分考虑这种空间位置造成的影响。

2.2.1 几种物理信息产生的空间位置

图 19.16 表示了各种物理信息空间分布特征,清楚了解不同物理信息产生的不同空间位置对电子显微分析学习是非常重要的。

(1) 俄歇电子的空间位置

俄歇电子能量一般是在 $50 \sim 2000\text{ eV}$ 范围,逸出深度约在 $0.4 \sim 2\text{ nm}$,约为 $2 \sim 3$ 个原子层。俄歇电子反映出试样表面的特征,检测这些电子可以对试样表面成分和形貌进行分析。

(2) 二次电子的空间位置

二次电子能量一般小于 10 eV ,大部分在 $2 \sim 3\text{ eV}$ 范围,逸出深度一

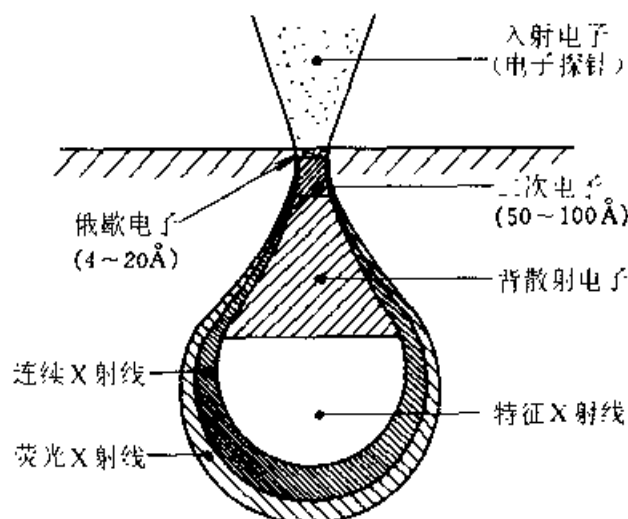


图 19.16 各种物理信息产生的空间位置

般约为 $5 \sim 10 \text{ nm}$ 。二次电子产率与形貌有关,分辨率约为 6 nm ,主要用于扫描电镜的图像观察分析。

(3) 背散射电子的空间位置

背散射电子比二次电子、俄歇电子的能量都大一些,逸出深度也深得多,所以背散射电子图像分辨率较差。由于背散电子产额与试样的平均原子序数有着密切关系,平均原子序数高,背散射电子产额就高,所以背散射电子像不仅可以表示形貌特点,还有是一种成分表征像。

(4) 特征 X 射线的空间位置

特征 X 射线能量比较高,一般在 $1 \sim 15 \text{ keV}$,逸出深度一般为几个微米。特征 X 射线从较深处逸出,会在样品中经过一段路程,这样就会被吸收一部分,同时还会激发 X 荧光射线。

(5) 连续 X 射线

连续 X 射线能量比较高,是高速电子束轰击样品时突然改变速率而产生的,是具有一系列连续波长的电磁波总和,一般在 $1 \sim 15 \text{ keV}$,逸出深度一般为几个微米。在电子探针定量分析中,连续 X 射线造成的背景是应该扣除的。

(6) X 荧光射线

高能量的电子束轰击样品,会产生特征 X 射线和连续 X 射线。在特征 X 射线从样品中发射出来的过程中,有一部分特征 X 射线会激发另一些元素的内层电子而产生特征 X 荧光射线。从样品中发射出来的连续 X 射线也会激发一些连续 X 荧光射线。X 荧光射线一般在 $1 \sim 15 \text{ keV}$,

逸出深度一般为几个微米。电子探针定量分析的过程中,必须进行 X 荧光校正。

(7) 透射电子的穿透

电子束带有负电,穿透能力很差,只有当样品很薄时,电子才能穿过样品,一般情况下要求样品薄膜厚度小于 200 nm,有时甚至要求薄膜在 10 nm 左右。透射电镜就是观察透射电子成像规律的。

2.2.2 各种物理信息的空间变化

(1) 与加速电压的关系

上述各种物理信息产生的深度与加速电压变化有密切关系。加速电压增大,物理信息逸出的深度也会相应加深,空间也会相应扩大。电子的穿透能力也随加速电压增加而变强。

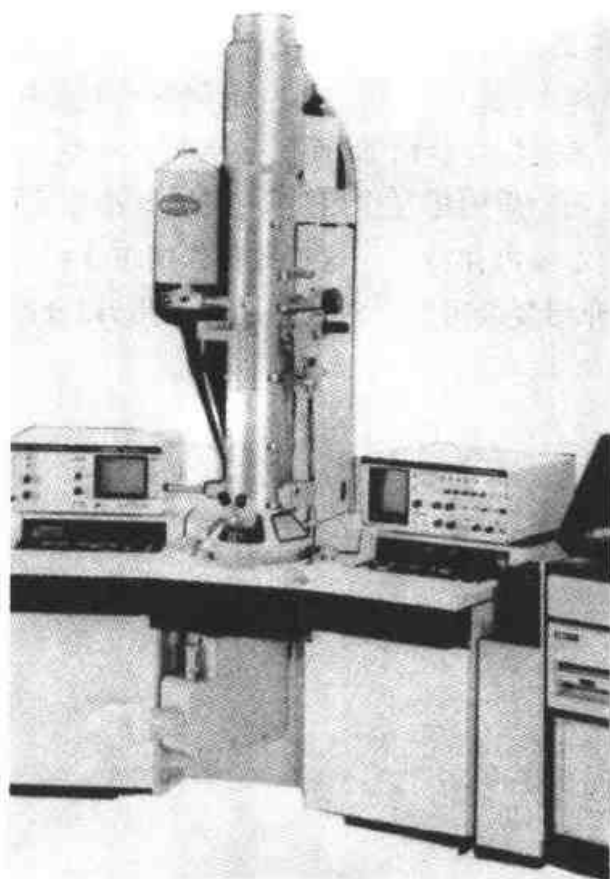
(2) 与电子束直径的关系

物理信息产生的空间变化与电子束直径有密切关系。当加速电压不变时,电子束直径越大,激发深度会减小,而侧向空间却相应扩大。相反,电子束直径减小,激发深度会增加,而侧向空间会缩小。

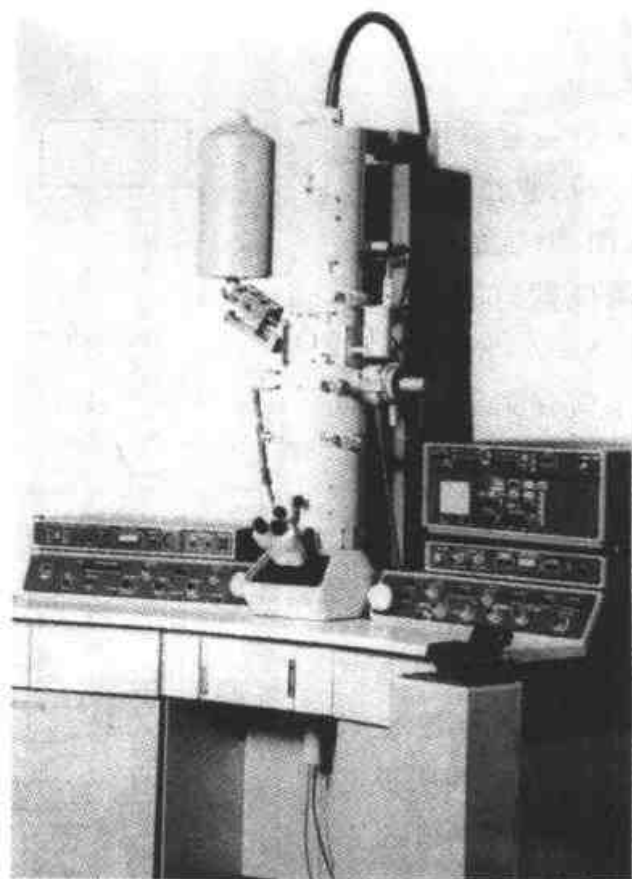
总之,电子束和物质的相互作用是复杂的,既决定于电子束的作用特点,又决定于物质本身内在特征。这里只仅作简单介绍,实际上电子与物质的作用比上述介绍复杂得多。对这些基本作用,以及产生的物理特点,应该清楚理解。

第二十章 透射电子显微分析

1933 年,德国的物理学家卢什卡(Ruska)等研制成第一台透射电子显微镜,1939 年德国西门子公司生产了分辨本领优于 10 nm 的电子显微镜。现代高性能的透射电子显微镜点分辨本领可达到 0.1 nm,放大倍数可达 80~100 万倍以上,并具备多方面的综合分析功能。利用透射电子显微镜观察研究微观世界,使人们进入了原子、分子、物质微结构的世界。图 20.1 是两种型号的透射电子显微镜。



(a)



(b)

图 20.1 透射电子显微镜

(a) 日本 JEM-100cx 透射电子显微镜(100 kV),

(b) 荷兰 CM-12 透射电子显微镜(120 kV)

1. 透射电子显微镜构造

透射电子显微镜是以短波长电子束作为照明源,用电磁透镜聚焦成像的一种高分辨本领、高放大倍数的电子光学仪器,主要由电子光学系统(镜体)、真空系统和电子器件系统组成。

1.1 电子光学系统(镜体)

电子光学系统包括电子照明系统、成像系统、图像观察记录系统及样品室等。图 20.2 是电子显微镜镜体剖面图。

1.1.1 电子照明系统

电子照明系统包括电子枪、聚光镜以及电子束平移、倾斜、对中调节

装置等组成。

(1) 电子枪

透射电子显微镜常采用的是热阴极三极电子枪,它由阴极、栅极和阳极组成,图 20.3 表示电子枪基本原理。阴极发射的电子束波长可以用 $12.26/\sqrt{V}$ 求出。栅极对阴极电子束流发射有稳定作用、会聚作用等。阳极接地,阴极接负高压,保证了工作安全。加速电压一般为 50~200 kV,电子枪采用在阳极后排列若干个加速极,最后一加速电极和阴极之间的电位差为总的加速电压。近年来也采用场发射电子枪、六硼化镧阴极电子枪,可提高电镜的分辨本领。

(2) 聚光镜

聚光镜是用来会聚电子枪发射出的电子束照射样品,调节照射强度、孔径角和束斑直径大小。采用双聚光照明系统,如图 20.4 所示。第一聚光镜采用强激磁透镜,可将电子枪第一交叉点直径缩小到 $\frac{1}{10} \sim \frac{1}{50}$,电子束斑直径约为 $5 \sim 1 \mu\text{m}$;第二聚光镜将束斑按 1:1 投射到试样平面上。第二聚光镜与物镜之间有较大空间,可以安放样品台和其他附件。由于第二聚光镜为弱激磁透镜,像差较大,必须采用光栏(孔径一般为 100、200、500 μm)和消散像器来降低球差、消除像散。

(3) 对中装置

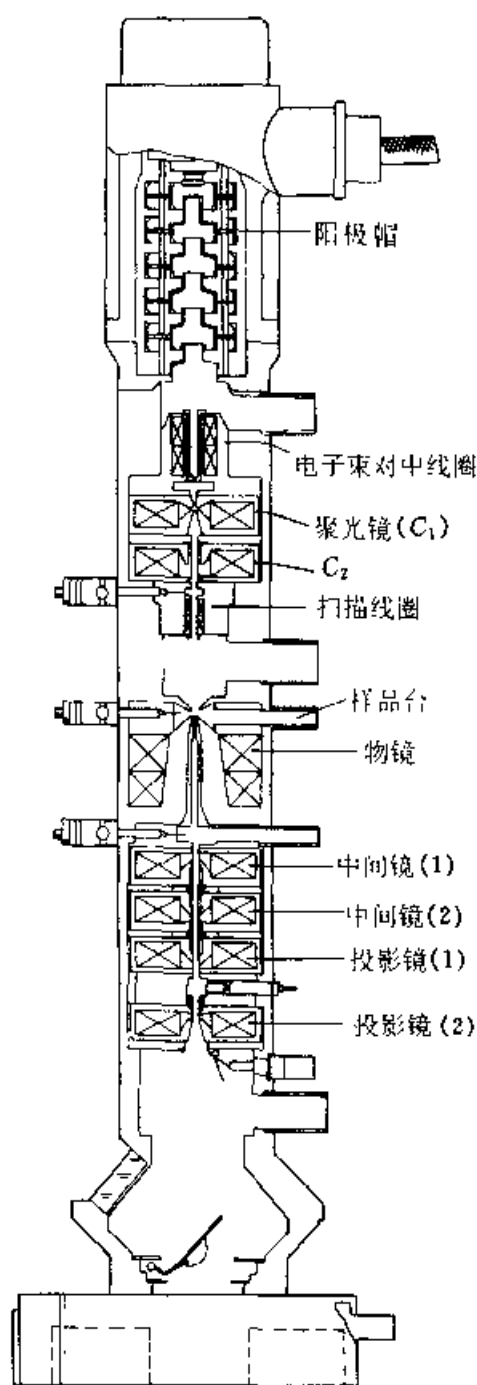


图 20.2 透射电子显微镜镜体剖面

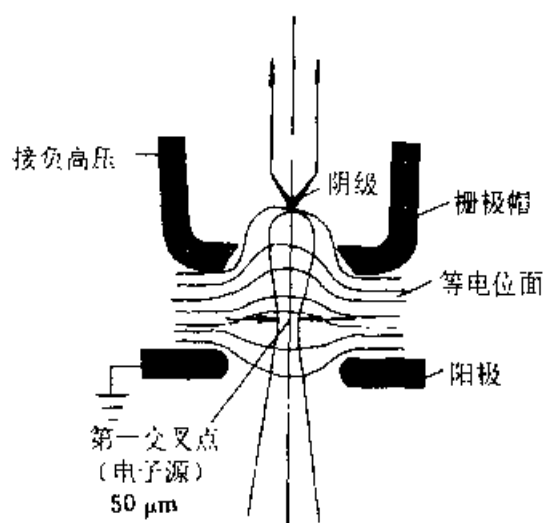


图 20.3 热阴极三级电子枪

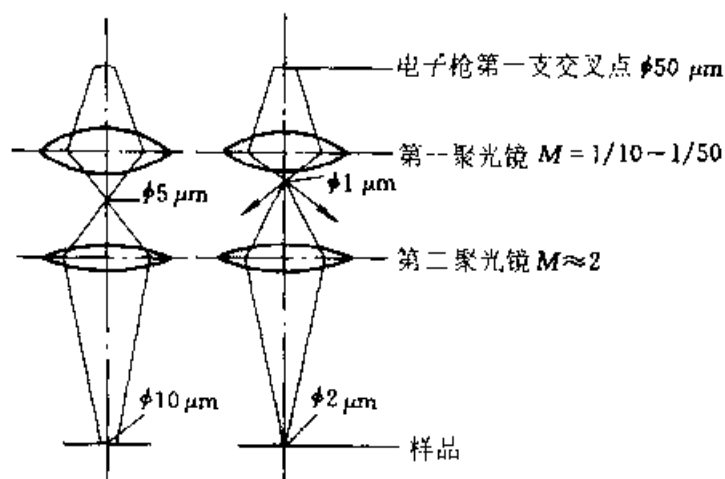


图 20.4 双聚光镜工作原理

对中装置的作用是改变电子束的方向和位置,以便使电子束和成透镜系统合轴或夹一小角度(一般为 $2^\circ \sim 3^\circ$),达到垂直照明、倾斜照明,得到明场像和暗场像。对中装置采用电磁偏转器调节,如图 20.5 所示。如果上下偏转线圈对电子束偏转角大小相等,方向相反,将电子束平移,平移距离 $S = h_1 \sin \theta$ 。如果下偏转线圈对电子束的偏转角比上偏转角大,如 $\theta + \beta$,方向相反,那么相对成像系统电子束倾斜了 β 角。当 $h_2 \sin \beta = h_1 \sin \theta$ 时,照明电子束中心不变。

1.1.2 电子成像系统

透射电子显微镜成像系统一般由物镜、中间镜和投影镜组成。磁透

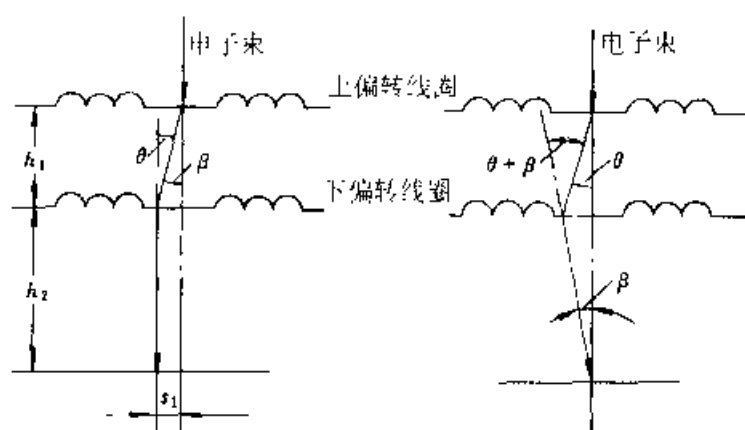


图 20.5 电磁偏转器原理

镜数目与最大放大倍数有关,它们也决定透射电子显微镜的分辨本领。

(1) 物镜

透射电子显微镜的分辨本领主要取决于物镜。物镜是用来形成第一幅高分辨电子像和电子衍射花样的磁透镜。物镜的焦距应尽量短,球差、色差、像散等应尽量小,这样才能获得高放大倍和高分辨率本领。常用物镜为强激磁、短焦距(2 mm 左右)的磁透镜,放大率为 100 ~ 200 倍。同时采用物镜光栏(一般孔径 25 ~ 100 μm)和消像散器,可进一步降低球差、消除像散,进一步提高分辨本领。试样放在物镜的前焦面附近,可以得到放大倍率高的图像。

(2) 中间镜

中间镜是一个弱激磁的长焦距变透镜,其电流的可调范围比较大,调节中间镜电流可以使放大倍数从 0 变化到 20 倍,从而使整个成像系统的放大倍率改变。当中间镜放大倍数大于 1 时,用来进一步放大物镜像;当放大倍数小于 1 时,则用来缩小物镜像。一台透射电镜可以有一个或几个中间透镜。电子衍射时,有一个中间镜起衍射透镜作用。

(3) 投影镜

投影镜是一个强激磁、短焦距透镜,具有较高的放大倍数。它的作用是将物镜和中间镜形成的电子图像或电子衍射谱进一步放大投射到荧光屏上。

(4) 三级成像系统

简单的透射电子显微镜是由物镜、一个中间镜和一个投影镜组成的三级成像系统。

① 三级高倍成像

物镜成像于中间镜之上；中间镜以物镜像为物，成像于投影镜之上；投影镜以中间镜像为物，成像于荧光屏或照相底片上。三级成像的电子光路图，如图 20.6(a)所示。

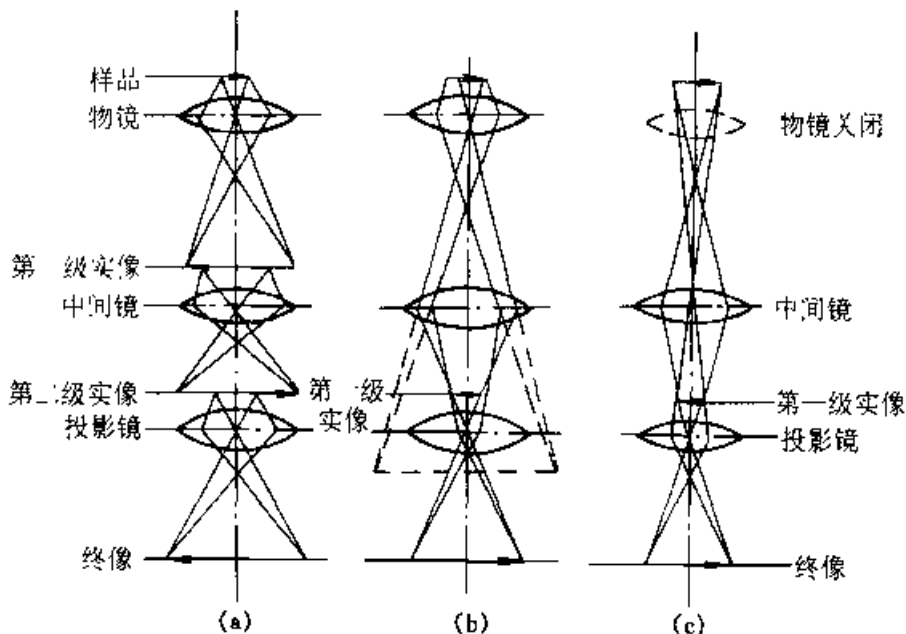


图 20.6 成像系统光路

(a) 三级高倍成像, (b) 三级中倍成像, (c) 二级低倍成像

电镜的放大倍率可以很大,只要改变一个透镜的放大率,总放大率就改变。当调节透镜电流时,放大率可连续改变。

对于电镜中的磁透镜,物距(p)、像距(q)和焦距(f)应满足下列关系式:

$$\frac{1}{p} + \frac{1}{q} = \frac{1}{f} \quad M(\text{放大率}) = \frac{q}{p}$$

设物镜的放大率为 M_O , 中间镜放大率为 M_I , 投影镜的放大率为 M_P , 成像系统的总放大率 M 则为: $M = M_O \cdot M_I \cdot M_P = \frac{q_O}{p_O} \cdot \frac{q_I}{p_I} \cdot \frac{q_P}{p_P}$

② 三级中倍成像

如适当改变物镜激磁强度,使物镜成像于中间镜之下,中间镜以物镜像为“虚物”,将其形成为缩小的实像于投影镜之上,投影镜以中间镜像为物,成像于荧光屏或照相底片上。结果获得中等放大倍数的像,约几千至

几万倍。光路图如图 20.6(b)所示。

③ 二级低倍成像

当关闭物镜,减弱中间镜激磁强度,使中间镜起长焦距物镜的作用,成像于投影镜之上,投影镜以中间镜像为物,成像于荧光屏或照相底片上,获得 100~300 倍、视域较大的图像,以便为高倍观察选定区域。如图 20.6(c)所示。

(5) 多级成像系统

高性能的透射电子显微镜具有多级成像系统,如四级成像系统,除物镜和投影镜外,还有两个中间镜;如五级成像系统,除物镜外,还有两个中间镜、两个投影镜。从成像原理看,多级与三级成像原理系统相似。

1.1.3 图像观察和记录系统

透射电子显微镜采用荧光屏观察图像和照相方式记录。电子投影射到荧光屏上时,将会出现与电子分布强度成比例的可见光图像,将照相装置的快门打开,也就是把荧光屏翻起,即可使照相底片曝光,记录下电子强度分布图像。

电子感光片是一种对电子束曝光敏感、颗粒很小的溴化物乳胶底片,是一种黑色盲片。照相曝光时间仅需几秒钟。采用电磁快门,曝光均匀;采用计算机控制,可拍系列照片等。由于荧光屏分辨率比人眼好,照相乳胶的分辨能力比荧光屏更好,因此只要仪器调整得好,拍摄的照片上能够得到更好的细节。

1.1.4 样品室和样品台

透射电子显微镜的样品室有一定的空间,除了可以装配各种不同功能的样品台外,还可安装一些探测器,如二次电子探测器、X 射线能谱仪探测器、电子能量损失谱仪探测器等。此外,还可以装入倾斜台、旋转台、冷台、热台及拉伸台等。这样利用一台透射电镜,可以进行广泛的研究,达到多功能的效果。

1.2 真空系统

保持透射电子显微镜镜体的高真空是正常工作所必须的条件。

在空气中,运动的电子与气体碰撞而散射时,电子能量很快减小,使得电子的平均自由路程很小。在电子显微镜中,从电子枪灯丝到荧光屏的距离约为 1 m,为了使电子的平均自由路程大于这个距离,需要优于 1.33×10^{-2} Pa 的真空度。

电子枪处于高真空状态中,可以保证绝缘性能良好,可以避免高压放电,保持高压状态稳定,进而使电子照明效果良好。

高真空可以延长电子枪中灯丝寿命,保证了透射电子显微镜较长时间内工作条件稳定。

试样处于高真空中可以减小污染等,使电子图像质量提高。

高分辨的透射电子显微镜,加速电压很高,为 200 kV 左右,这就必须使真空度更高,真空度要优于 $1.33 \times 10^{-4} \sim 1.33 \times 10^{-5} \text{ Pa}$ 。

为了达到透射电子显微镜镜体内的高真空,通常采用旋转机械泵抽前级真空,使真空度达到 1.33 Pa;再用油扩散泵抽高真空,使真空度达到 $1.33 \times 10^{-3} \text{ Pa}$ 。若要更高的真空,可以采用离子吸附泵等。

1.3 电器系统

电器系统包括:①电子枪高压电源。②磁透镜激磁电流电源。③电对中系统、消像散器、真空阀门、照相及自动控制系统的电器电源。④真空系统电源。⑤安全保护电器。如断水时,切断电源,自动关闭真空阀门;如真空不良,高压电压不稳时,自动关机。⑥透射电镜的计算机控制系统。

2. 透射电子显微镜的性能

透射电子显微镜的性能主要有以下几点:分辨本领、放大倍率、加速电压、衍射相机长度、自动化程度,以及仪器所具备的各种功能等。

2.1 分辨本领(分辨率)

透射电子显微镜的分辨本领是表征电子显微镜观察物质微观细节的能力,是指示仪器水平的首要指标,也是电子显微镜性能的综合性指标。高分辨电子显微镜的点分辨率可达到 $0.1 \sim 0.2 \text{ nm}$ 。

点分辨本领是指在电子图像上能分辨开的试样上,相邻两点间的距离。透射电子显微镜的分辨本领称为点分辨率。点分辨率的测量方法一般是采用重金属蒸发粒子制成的样品进行观察和拍照。从电子图像上观察测量两个斑点之间的距离,除以图像放大倍数,就得到分辨率的数值。

线分辨率或晶格分辨率是指电子图像上能分辨的最小晶体面网间的

距离。若拍摄出金(200)、(220)晶格条纹像,线分辨率或晶格分辨率就是0.204 nm、0.144 nm。如图 20.7 所示。

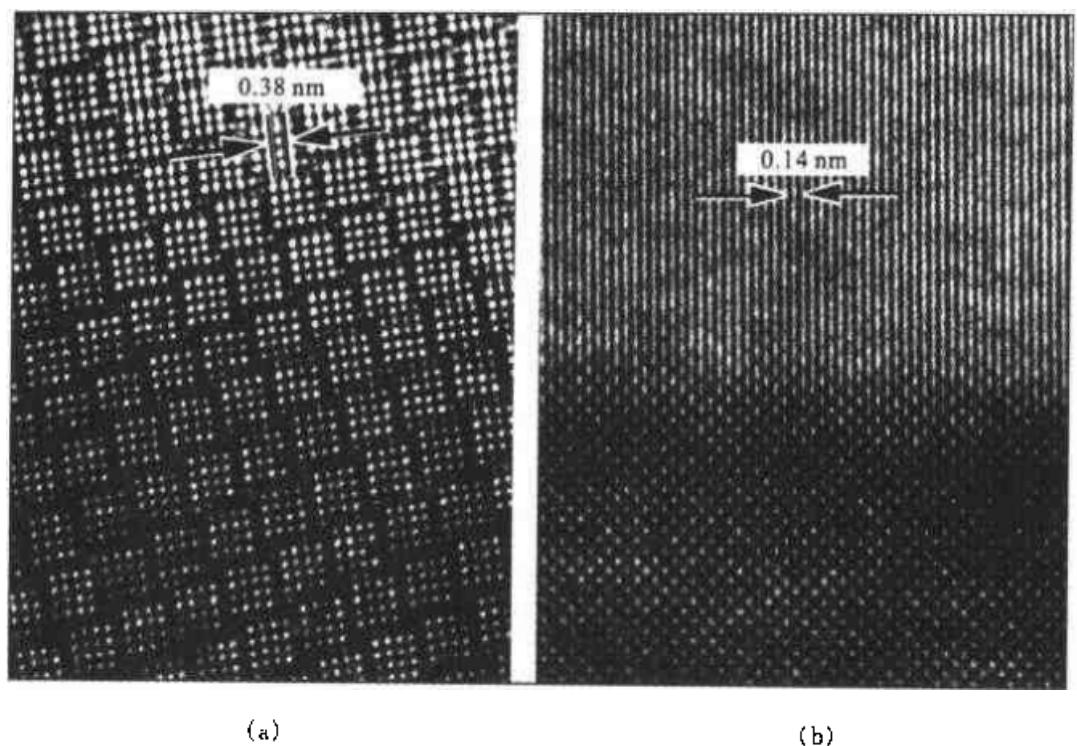


图 20.7 透射电子显微镜的分辨本领

(a) $\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot 8\text{WO}_3$ 高分辨电子显微像, (b) 金的单晶体高分辨晶格像
(220)晶格条纹 0.14 nm

2.2 放大倍率

透射电子显微镜的放大倍率是指电子图像相对试样的线性放大倍数。所谓有效放大倍数,是将最小可分辨距离放大到人眼可以分辨的尺寸所需要的放大倍数,有效放大率是与仪器分辨率相对应的。当人眼的分辨距离为 D ,电镜点分辨率是 r 时,有效放大率 $M \approx \frac{D}{r}$ 。仪器的最高放大率大于有效放大率,但放大率太高是没有意义的,不可能提高仪器的分辨率,也不可能看清更小的细节。

例如, $D = 0.1 \text{ mm}$ (人眼分辨本领), $r = 0.3 \text{ nm}$ (透射电子显微镜分辨本领),

$$M_{\text{有效}} = \frac{D}{r} = \frac{0.1 \text{ mm}}{3 \times 10^{-7} \text{ mm}} = 330\,000$$

一般点分辨率是 0.3 nm 的透射电子显微镜分辨本领应具有 330 000 倍以上的放大率,所以最高放大倍率在 600 000 ~ 800 000 倍是合适的。为了普查试样选择视场,需要有 50 ~ 100 倍的低倍率。一台透射电子显微镜倍率一般为 50 ~ 800 000 倍,放大率是连续可调的。

2.3 加速电压

加速电压是指电子枪阴极灯丝相对于阳极的电压,它决定电子束的波长和能量。加速电压高时,电子束的波长短和能量大,电子束对试样的穿透能力就强。加速电压高有利于获得高分辨图像,对试样造成的电子辐射损伤也比较小,一般透射电子显微镜的加速电压可调范围在 50 ~ 200 kV,超高压透射电子显微镜加速电压在 1000 kV 以上。

2.4 相机长度

相机长度是指电子衍射分析时的一个仪器常数,是试样到照相底片的距离。从图 20.8 所示电子衍射的基本几何关系, L 为相机长度, R 是底片上衍射斑点到透射斑点的距离。

可以得到:

$$\tan 2\theta = \frac{R}{L}$$

又因为布拉格方程中

$$2\sin\theta = \frac{\lambda}{d}$$

由于电子衍射中的衍射角非常小,一般只有 $1^\circ \sim 2^\circ$,

$$\tan 2\theta \approx 2\sin\theta$$

所以 $\frac{\lambda}{d} = \frac{R}{L}$

可以写成

$$L\lambda = Rd$$

式中 λ 为电子束的波长,可以根据加速电压计算出 λ 值; d 是指衍射斑点对应的那一组面网间距离值。仪器可显示出相机的长度数值,或者用已知 d 值的晶体样品测量相机长度。

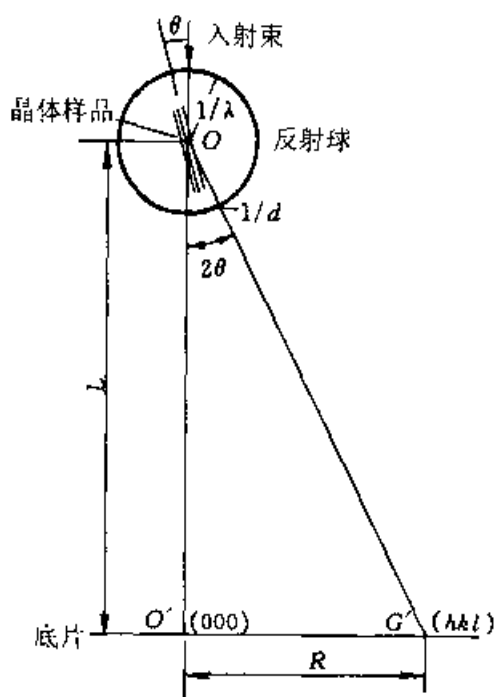


图 20.8 电子衍射的基本几何关系

3. 透射电子显微图像原理

电子束与物质作用的过程是很复杂的。透射电子显微镜的图像衬度主要有散射(质量-厚度)衬度、衍射衬度和相位差衬度,这些衬度原理是透射电子显微图像分析的基础。

3.1 电子的散射

入射电子与原子核的作用主要发生弹性散射,而核外电子的作用主要发生非弹性散射。

入射电子被试样中原子散射后,偏离入射方向的角度称为散射角(α)。一个电子被原子散射,散射角大于或等于某一定角 α 的概率称为该试样物质对电子的“散射截面”,用 σ_a 表示;其中包含了弹性散射截面(σ_e)和非弹性散射截面(σ_i),即 $\sigma_a = \sigma_e + \sigma_i$,式中 $\sigma_e \propto \frac{Z^4}{V}$, $\sigma_i \propto \frac{Z^3}{V}$ 。由此可见,随着原子序数(Z)的增加,散射截面(σ_a)增加,重元素比轻元素对电子的散射能力强;随着加速电压(V)的增加,散射截面下降,试样对电子的散射能力减小。

由于非弹性散射电子方向改变导致能量损失、造成色差,使图像的清晰度下降。将弹性散射截面与非弹性散射截面对比,可以得到:

$$\frac{\sigma_e}{\sigma_i} = \frac{\frac{Z^4}{V}}{\frac{Z^3}{V}} = \frac{1}{Z}$$

从式中看出,原子序数(Z)越小,非弹性散射所占的比例越大,利用散射电子成像时,由于轻元素试样成像的色差较大,因此图像清晰度下降。

3.2 散射(质量-厚度)衬度的形成

试样上各部位由于质量、厚度不同,散射能力不同所形成的衬度,称为散射衬度(质量-厚度衬度)。如图 20.9 所示。透过试样的电子带有散射信息,由于物镜光栏挡住了大散射角的电子,只有一部分电子可以通

过光栏孔。当电子束强度为 I_0 , 照射在试样的 A、B 点, 电子束穿过试样上不同点后的散射情况不同。当散色角度大的电子被挡去后, 穿过 A 点、B 点的电子强度就变为 I_A 、 I_B , 成像于荧光屏上, 形成 A' 与 B' 电子像亮度不同, 则 $I_A < I_B$, 荧光屏上 A 点比 B 点暗。同理, 试样上其他所有点对电子束散射能力不同, 就会形成明暗反差的电子图像, 也称为明场像。

暗场像则是用物镜光栏挡住直接透过的电子, 使散射电子从光栏孔穿过成像。实现暗场像常用两种方法, 如图 20.10(a) 是使光栏孔偏离透镜轴; 图 20.10(b) 是使入射电子束倾斜。两种方法都是使散射电子从光栏孔中穿过, 让散射电子在荧光屏上成像, 但后一种保持了近轴电子成像特点, 所以分辨率较高。

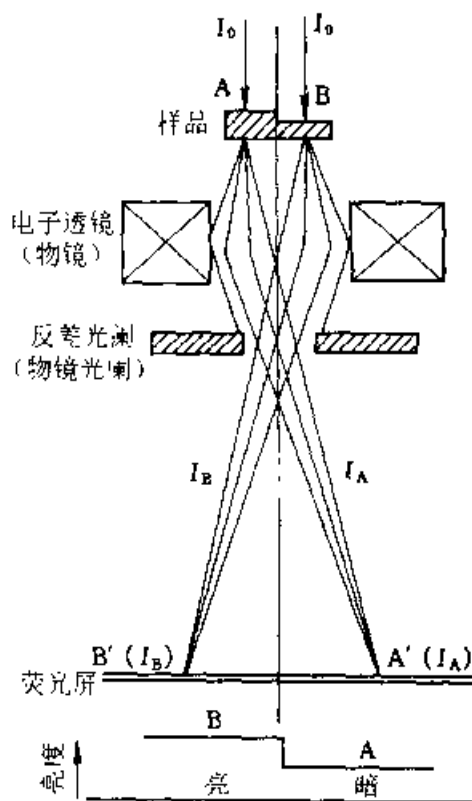


图 20.9 质量-厚度衬度的形成

3.3 散射(质量-厚度)衬度图像分析基础

散射衬度图像是试样上各部位对电子束散射能力差异所形成的结果。散射能力与试样的厚度(t)、原子量 A (原子序数 Z)、密度(ρ), 以及试样对电子的散射截面 σ_a (α 为物镜光栏所限制的孔径角) 有关。参入成像的电子束强度 I 可表示为:

$$I = I_0 e^{-\frac{k\sigma_a}{A} \cdot \rho t}$$

式中 k 为阿佛加德罗常数。

图像上相邻点的反差决定了成像电子束强度差(G), 可表示为:

$$G = \frac{I_1 - I_2}{I_1} = 1 - e^{-K \left(\frac{\sigma_{a1}}{A_1} \cdot \rho_1 t_1 - \frac{\sigma_{a2}}{A_2} \cdot \rho_2 t_2 \right)}$$

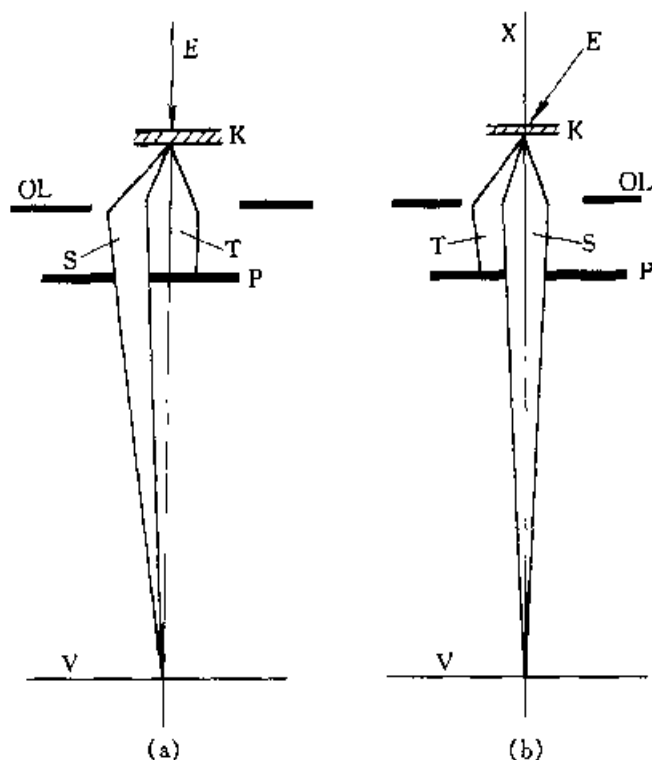


图 20.10 暗场成像的两种方法

(a) 物镜光阑孔偏离透镜轴, (b) 倾斜入射电子束

在薄膜试样中,可简化为:

$$G = k \left(\frac{\sigma_{a1}}{A_1} \cdot \rho_1 t_1 - \frac{\sigma_{a2}}{A_2} \cdot \rho_2 t_2 \right)$$

从成像电子束的强度差(G)表达式可以分析图像上的衬度与试样微观结构的关系。

3.3.1 图像衬度与试样物质原子序数的关系

物质对电子的透明系数 $1/\mu$ 可表示为:

$$1/\mu = 1/\frac{\lambda}{K\sigma_a\rho}$$

当试样相邻部位的厚度相同时,将 $1/\frac{\lambda}{K\sigma_a\rho}$ 代入 G 表达式,则可得到:

$$G = t \left(\frac{1}{\mu_1} - \frac{1}{\mu_2} \right)$$

由该式分析,图像衬度是由试样各处对电子的透明系数不同而确定

的。而透明系数由原子序数所决定,原子序数越大,散射电子的能力越强,在明场像中参与成像的电子越少,荧光屏上相应的位置越暗。相反,原子序数越小,荧光屏上相应的位置就越亮。试样上相邻部位的原子序数相差越大,电子图像上的反差越大。

3.3.2 图像衬度与试样厚度的关系

当试样上相邻两部分物质种类和结构完全相同,只是电子穿越的试样厚度不同, G 表达式则可简化为:

$$G = k \frac{\sigma_0}{\lambda} \rho (t_1 - t_2)$$

这时图像的衬度反映了试样上各部位的厚度差异,荧光屏上暗与亮对应于试样的厚与薄。

3.3.3 图像衬度与物质密度的关系

从 G 表达式分析,图像衬度还与密度有关。试样中不同的物质处于不同的结构状态,其密度一般也不相同,也会形成图像的反差,但这种反差比较弱。

原子序数(Z)、试样厚度(t)及物质密度(ρ)等因素实际上是同时存在的,应该根据试样的性质综合考虑影响因素。散射衬度主要是试样质量和厚度的差异表征的结果,所以一般称为质量-厚度衬度。

3.4 相位衬度

用透射电子显微镜拍摄高分辨的晶体结构像和原子像,试样厚度必须小于 10 nm。这种条件下,由散射(质量-厚度)衬度所产生的图像反差就很小了,单个原子成像的散射衬度数值约为 1%,而人的眼睛只能分辨反差大于 10% 的图像,这类图像的形成原理只能用相位衬度的原理加以解释。

当入射电子穿过极薄的试样后,形成的散射波和直接透射波之间产生相位差,加上透镜失焦和球差对相位差的影响,经物镜的会聚作用,在像平面上会发生干涉。由于穿过试样各点后电子波的相位差各异,它们在像平面上电子波发生干涉形成的合成波也各不相同,从而形成了相位衬度的图像。图 20.11 为电气石电子衍射图,图 20.12 为电气石的高分辨结构像。

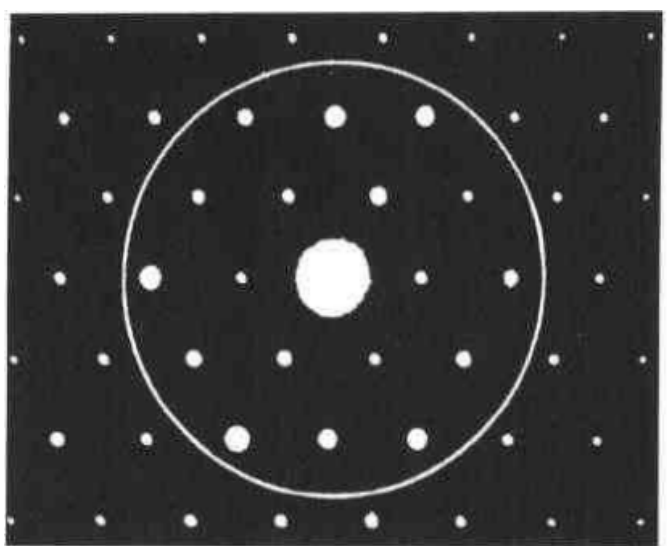
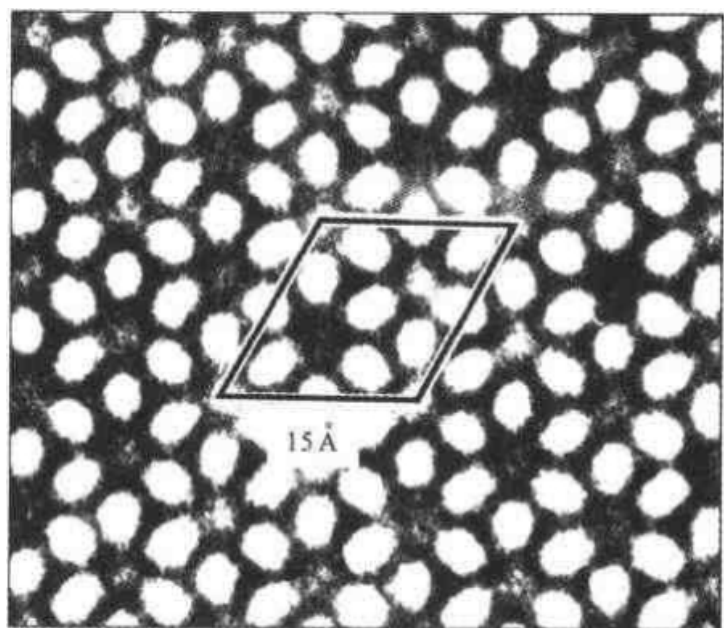


图 20.11 电气石的电子衍射图

图 20.13 说明了相位衬度与质量-厚度衬度的区别。在图 20.13 (b)中,电子束照射在较厚试样的 P 点,由于物镜光栏挡住了散射角的大部分电子波,穿过光栏孔的电子波的强度决定了像点 P' 的亮度,形成质量-厚度衬度图像。在图 20.13(a)中,电子束穿过极薄试样的原子层后,散射角大的电子波很弱,大量散射角小的散射电子波也能穿过物镜光栏孔。穿过光栏孔的电子波中,散射波与直接穿透的电子波之间有一个相位差,在像平面处形成相位衬度的图像 P', P' 具有与试样特征相关的亮度。



(a)

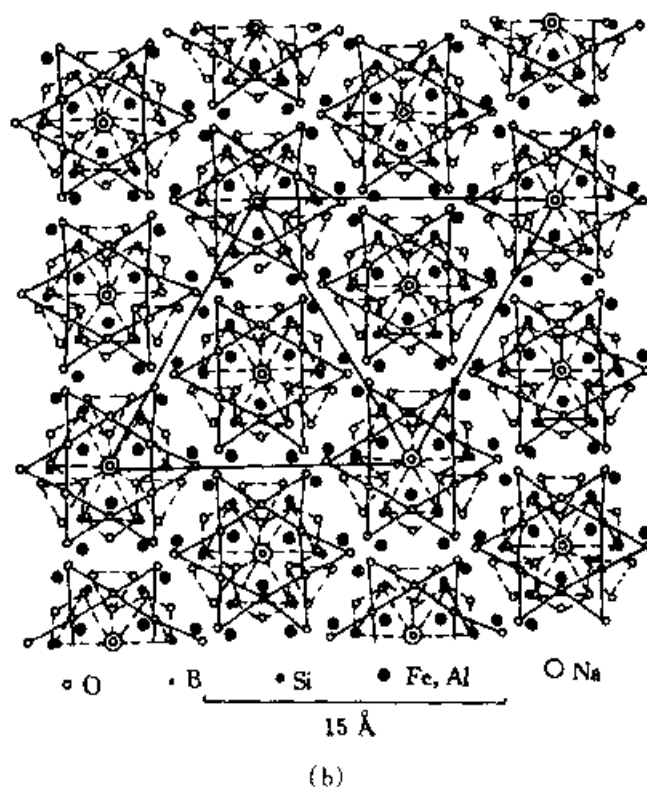


图 20.12 电气石电子显微结构像分析

(a) (0001)切面的高分辨像, (b) (0001)面沿 c 轴投影结构图

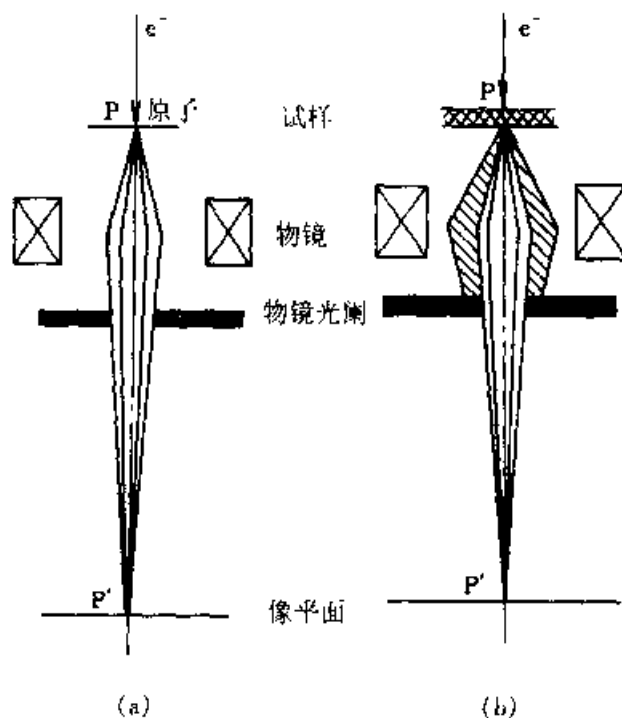


图 20.13 相位衬度与质量 厚度的区别

(a) 相位衬度的形成, (b) 质量 - 厚度衬度的形成

进行高分辨观察时,可以选用大孔径物镜光栏,也可以不用物镜光栏。相位衬度值与失焦量和球差值有关,因此必须选择最佳失焦量等实验条件,才能得到质量好的高分辨率图像。

3.5 电子衍射

电子与晶体物质作用可以发生衍射,与X射线的衍射类似,电子衍射也遵循布拉格定律 $n\lambda = 2d\sin\theta$ 。当电子束(λ)的入射方向与晶体面网间距(d)的面网之间的夹角(θ)满足布拉格方程,就会在从入射束成 2θ 的方向上产生衍射束。如图 20.14 所示。

工作中一般只需考虑一级衍射,所以布拉格方程可以写成: $\lambda = 2d\sin\theta$ 。晶体的各组不同面网产生的电子衍射束斑构成了规律的衍射花样。

电子衍射花样主要有以下几种类型:

①理想的单晶体试样产生的周期规则排列的衍射斑点。②准晶态物质试样产生准周期规则排列的衍射斑点。③多晶体试样产生的同心环状衍射花样。④织构态的样品产生弧状的衍射花样。⑤无定形的试样产生弥散环状的衍射花样。

3.6 衍射衬度

还有一些薄晶样品厚度较为均匀,样品上各部分的平均原子序数也相差不多,质量-厚度衬度不明显。这种薄晶试样的电子图像的衬度与样品内结晶学性质有关的电子衍射特征相关,这种衬度称为衍射衬度。

假设试样中的两颗晶粒 A、B,它们的结晶方位不同,而质量、厚度非常相近。在实验中,用测角台倾斜试样,使 B 晶粒某一组面网正好与入射电子束交成布拉格角 θ_B ,而其他面网都不能满足布拉格条件。此时, B 晶粒在物镜的后焦平面上产生一个强衍射斑点 ($W_{(hkl)}$)。如果忽略吸收电子入射电子束的强度,则近似地满足所谓“双束条件”(透射束和一个强衍射束),B 晶粒透射束强度 $I_{T(B)}$ 与面网 (hkl) 的衍射束强度 $I_{(hkl)}$ 之和

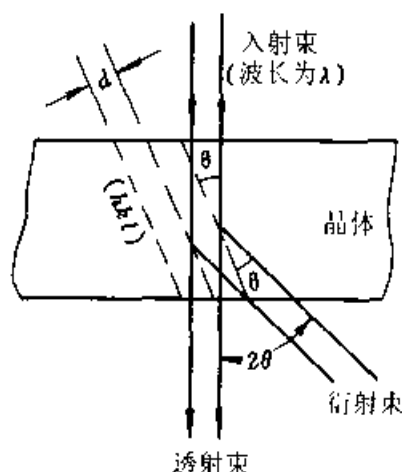


图 20.14 布拉格定律的几何关系图

I_0 。即： $I_{T(H)} + I_{(hkl)} = I_0$ 。

假如取向不同的 A 晶粒的所有晶面都不满足布拉格条件, A 晶粒在物镜后焦面上不产生衍射斑点, 式中 $I_{T(A)}$ 为 A 晶粒的透射束强度。即:

$$I_{T(A)} = I_0$$

3.6.1 衍射衬明场像

在物镜的后焦面处放置有物镜光阑, 透射斑点 $V_{(000)}$ 可以通过光阑孔, 而衍射点 $W_{(hkl)}$ 被挡住, 如图 20.15(a) 所示。若像平面处放置荧光屏, 在荧光屏上对应于 B 晶粒的像 B' 处的电子束强度为 I_B , 即 $I_B = I_0 - I_{(hkl)}$ 。对应于 A 晶格的像 A' 处的电子束强度为 I_A , 即 $I_A = I_0$ 。因此 A' 比较亮, 而 B' 比较暗, 呈现出明暗反差的图像, 即衍射衬明场像。

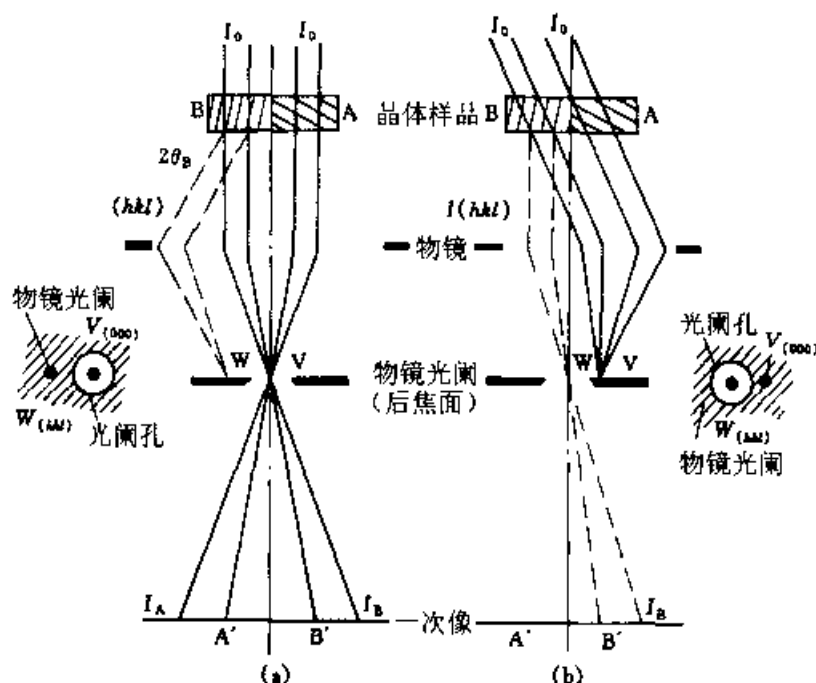


图 20.15 晶粒位向不同产生的衍射效应

(a) 衍射衬明场像, (b) 衍射衬暗场像

3.6.2 衍射暗场像

还可以用倾斜电子束(或者移动物镜光阑)的方法, 使衍射斑点 W 正好通过反差光阑, 而透射斑点 V 被光阑挡住, 如图 20.15(b)。这时, 在荧光屏上各晶粒相应的电子强度为 $I_B = I_{(hkl)}$, 而 $I_A = 0$, 因此 B 晶粒的像 B' 是亮的, A 晶粒的像 A' 是暗的。这种用衍射斑形成的像称为衍射暗场像。

衍射明场像和对应的暗场像的亮暗程度是互补的。

由于晶体试样上各部位满足布拉格条件的程度差异,所形成的电子衍射像反映了试样内部的结晶学特性。图像中常含有一些衍射效应造成的特殊现象,薄晶试样的电子显微分析必须与电子衍射分析结合起来,才能正确理解图像的衬度。

4. 样品制备方法简介

透射电子显微镜分析要求样品对电子束是“透明”的,有许多种方法来制备薄膜样品。透射电子显微镜应用的深度和广度在一定程度上有赖于样品制备技术的发展。

4.1 对样品的一般要求

透射电子显微镜分析中,要求样品达到几个基本条件是:①样品置于载托样的铜网上,铜网的直径为 2~3 mm,所观察的试样最大尺度不超过 1 mm。②电子束可以穿透样品,样品的一般厚度不能超过 100~200 nm。③透射电子显微镜镜筒中处于一种高真空状态,只能研究固体样品。④样品要有较好的强度和稳定性,在电子轰击下不致损坏变化,样品制备后导电性应较好。⑤样品应非常清洁,以保证图像质量和真实性。

4.2 样品的主要制备方法

透射电子显微镜的样品制备方法很多,现仅作一般介绍。

4.2.1 表面复型法

研究的目的是若只是考虑样品表面的形貌特征,而不考虑样品内部结构及成分特点的情况下,常常选用适当的材料,将样品表面形貌制成复型薄膜。

(1) 二级复型

用醋酸纤维素膜(简称 AC 纸)或火棉胶等塑料制成第一次复型,剥离复型膜后用重金属投影再制成碳膜复型,最后在丙酮中溶解醋酸纤维素膜或火棉胶等。具体制样过程如图 20.16 所示。这种复型方法比较简便,碳膜在电子轰击下不易破坏,因此目前仍被广泛应用。另外,还有一级复型方法,如火棉一级复型,碳膜一级复型。

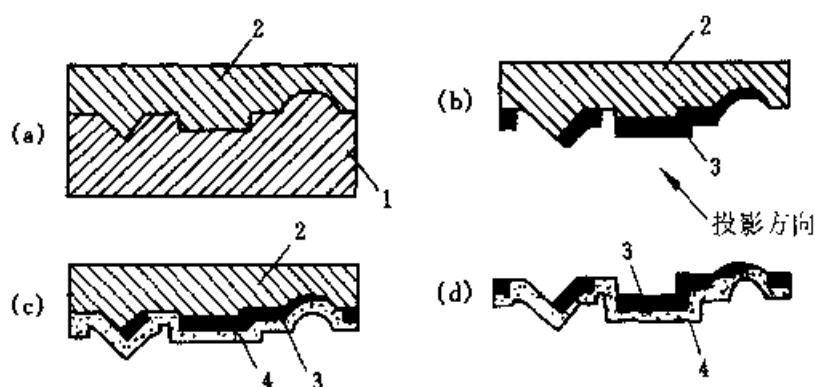


图 20.16 塑料膜 - 碳膜二级复型

- (a) 在试样表面做塑料复型; (b) 对塑料复型用重金属投影;
(c) 在塑料复型上做碳膜复型; (d) 二级复型的碳膜
1. 试样, 2. 塑料膜, 3. 重金属投影层, 4. 碳膜

应用各种复型法所得到的透射电子显微镜图像都是质量 - 厚度衬度像。二级复型图像具有负复型的特征, 即图像的浮雕特征与试样相反。

(2) 萃取复型

当复型膜的粘着力比较大, 或者试样浸蚀得比较深, 在复型膜与试样分离时, 试样表层的某些物质随同复型膜一起离开试样基体, 得到粘附着试样物质的复型膜。这种复型膜兼有间接试样和直接试样的特点, 称作萃取复型。在透射电子显微镜中不仅可以观察试样表面形貌, 而且可对萃取物作电子衍射分析和成分分析。如图 20.17 所示。

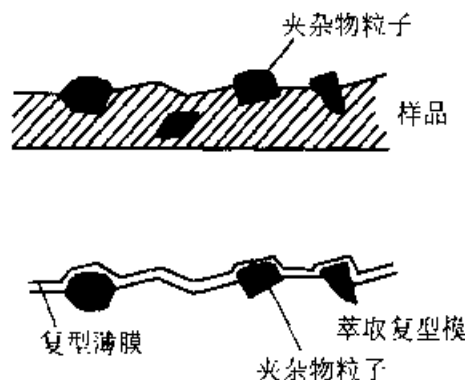


图 20.17 萃取复型

4.2.2 样品减薄法

由样品直接减薄有以下几种常见方法: 电解抛光法、化学抛光法、解理和超薄切片法, 及离子轰击法等。

(1) 电解抛光法

电解抛光法是用电化学方法对样品进行减薄, 是一种常用方法。现简单介绍如下。

电源 最简单的电解抛光直流电源是一种普通的 6 ~ 12 V 电池或 100 ~ 500 V 的电池电源, 这种电压是可调的。精密的电源可以由一个可

调变压器和一个整流器组成,其内阻低,电压稳定。

电解液 电解抛光溶液实质上由氧化物和氧化产物的溶剂组成,溶液中常用的添加剂有改善电解液导电性的盐以及对抛光过程有重要影响的粘滞剂甘油等。

图 20.18 示意了电解抛光的过程。在电源接通后,在阳极上便形成 $1 \sim 10 \text{ nm}$ 的固体薄膜,这种薄膜一般为氧化物与表面钝化过程中形成的薄膜相似,它与表面的显微抛光和光泽有关。在抛光过程中,薄膜不断地溶解和重新形成,也就是氧化和钝化交替进行。在试样制备的最后阶段,反复接通和断开电解模型槽内的电源,加快钝化—氧化循环。在电解抛光时,要适当升高温度降低粘滞性,使电解液的导电率和化学活泼性增加,从而加快了抛光速度。温度最好在 $0 \sim 20^\circ\text{C}$,而有一些电解液需要在高温下应用抛光才快。有些情况则需要将温度冷却到 0°C 以下,增加溶液粘滞性,抛光减慢,但效果好得多。

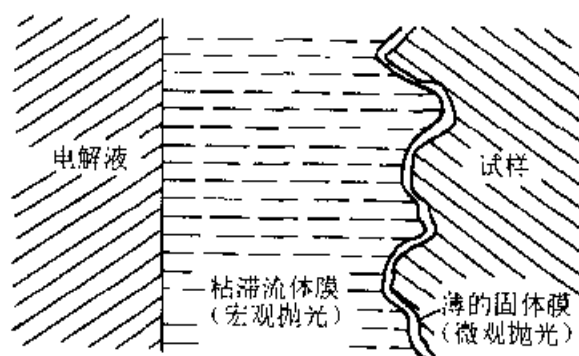


图 20.18 电解抛光过程示意图

(2) 化学抛光

化学抛光溶解液比电解溶液更剧烈些,是在不使用外加电压的条件下,使试样溶解。溶液温度一般在 $50 \sim 100^\circ\text{C}$ 。化学抛光在大块试样预减薄过程中应用,对减薄不导电的硅酸盐、陶瓷样品有着重要意义。

简单的方法是将试样浸没在化学溶液、或者浮在溶液表面,然后用加热的方法使溶液对流从而达到样品薄化的目的。为了更好地使试样减薄,常用喷射抛光液的方法达到样品薄化的目的。图 20.19 表示了喷射化学抛光装置的主要特点。

(3) 解理和超薄切片法

许多具有层状结构的矿物有一组容易解理的面,例如云母类、石墨、

辉钼矿等。对这些样品,可用两块粘胶之间反复解理的方法制备透射电子显微镜使用的样品,当样品解理到足够薄时,把胶带上的胶溶液去掉即可得到薄膜试样。

利用超薄切片机可以将许多样品制备成薄片。在切削过程中,由于刀的几何形状变化,样品会发生弹性或塑性变形,硬质样品常发生弹性变形,而软质样品则会发生细微阶梯状滑移。

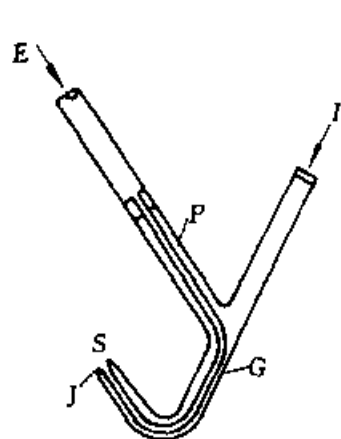


图 20.19 喷射化学抛光装置的特点

S. 试样, J. 1mm 直径的喷嘴, I. 聚光照明, E. 加热槽来的抛光溶液, G. 玻璃管, P. 软管

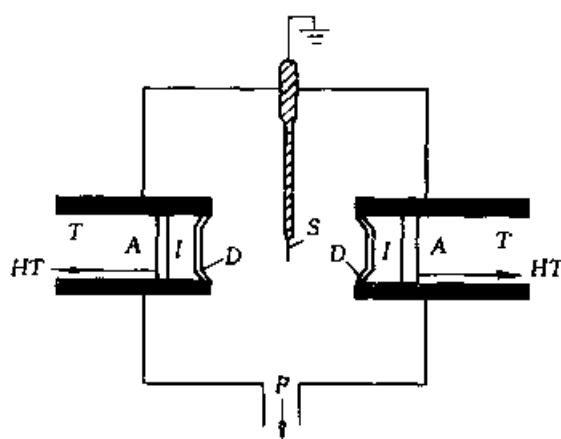


图 20.20 离子轰击减薄仪示意图

A. 阳极, D. 聚焦圆盘, I. 电离室, S. 试样, T. 绝缘管, P. 泵, HT. 高压

(4) 离子轰击法

用离子轰击制备薄膜样品是一种重要的方法。离子轰击设备原理如图 20.20 所示,装置由两个电离室组成,在电离室内使离子(如氩离子)加速到 1~10 kV 的能量,离子穿过盘状阴极的孔,聚焦的高速离子束把试样原子打出表面。离子的能量是很重要的,低能离子束会引起浸蚀,高能离子束会引起过热,制样时要选择适当的离子能量。

离子轰击减薄过程非常慢,约每分钟减薄 0.1 μm ,在进行离子轰击之前应对样品预减薄。

4.2.3 薄膜沉积法

薄膜沉积法包括真空蒸发法、气相沉积法、液相沉积法和溶液沉积法等。

(1) 真空蒸发法

利用真空蒸发法仪器控制蒸发速度、衬底温度、真空度,以及沉积物和衬底的性质,可以得到多晶薄膜、单晶薄膜以及合金薄膜。

(2) 气相沉积法

在含有固相或液相及相应的蒸气的制样室里,将冷的表面插入后便可得到沉积薄膜。这种方法常生长出非常完整的晶体。

(3) 液相沉积法

可以将熔点明显的材料从液相急剧地冷却在表面上,从而形成薄膜。这种薄膜剥离下来可供透射电子显微镜观察使用

(4) 溶液沉积法

将过饱和溶液中某些浮在表面的细晶体收集到电子显微镜支持铜网上,可供实验观察。这种方法称为饱和溶液沉积法。

4.2.4 粉末分散晶体法

将样品研磨成粒度到微米级的粉末,然后将样品均匀地分散在支持铜网的碳膜上。可以通过许多方法,使粉末均匀地分散在透射电子显微镜观察铜网上面,如悬浮液法、喷雾法、超声波振荡分散法等。

5. 透射电子显微分析与 X 射线分析的特点对比

透射电子显微分析已广泛应用于微晶体和超微晶体结构分析,有着许多优点,是微区研究的重要方法。与 X 射线晶体结构分析相比有许多不同的特点,它们都各有优点,也有各自的局限性。两种方法相互补充就可以深入研究许多重要的微区晶体结构晶体化学课题。

(1) 负电性

电子束带负电荷,经过电磁场会发生偏转,通过调节磁透镜和扫描线圈等,可以改变电子束运动的轨迹和方向,使电子束聚焦。X 射线不带电荷,在磁场中也不偏转。

(2) 穿透试样的能力

电子束穿透试样能力差,透射电子显微镜工作条件要求高真空。为观察样品细节,必须将样品制成薄膜试样,厚度一般小于 100 ~ 200 nm,有时要求薄到 10 nm 以下。而 X 射线穿透能力很强,较厚的晶体(几个 mm)也可以穿过。

(3) 射线的衍射能力

电子衍射能力是 X 射线衍射能力的 10^4 倍左右,拍摄电子衍射花样的时间只需几秒钟,而 X 射线衍射则需几个小时曝光时间拍摄底片。电子衍射可研究许多超微结构现象。

(4) 波长及衍射特点

电子束的波长可以通过调节加速电压来选择大小,当加速电压大于 100 kV 时,电子波长可短于 0.0037 nm。而 X 射线分析是采用更换 X 射线光管来改变波长的,不同 X 射线光管发射波长分别为:铜靶 CuK_α , 0.1542 nm;铁靶 FeK_α , 0.1937 nm;钼靶 MoK_α , 0.0711 nm 等。

电子衍射时,电子的波长比 X 射线的波长短得多,因此电子衍射的衍射角很小,一般为 $1^\circ \sim 2^\circ$,而 X 射线衍射角一般在 $10^\circ \sim 60^\circ$ 。波长短,决定了电子衍射的几何特点,它使单晶的电子衍射谱变得和晶体倒易点阵的一个二维截面完全相似,这就使晶体几何关系的研究变得简单方便得多了。

(5) 衍射方式

电子衍射有几种不同的方式,如电子衍射、微束衍射、会聚束衍射等。X 射线分析单晶法有不同的照相方式,可得到不同特点的图像如回摆图、劳埃图、华盛顿图等,以及全自动四圆单晶衍射仪法。

(6) 三维衍射数据的获得

电子衍射谱是二维倒易点阵,通过倾斜样品获得三维倒易点阵信息。X 射线分析中可通过单晶照相机,分层求得倒易点阵;也可以用全自动四圆单晶衍射仪求得三维空间晶体的 X 射线衍射数据。

(7) 微区成分分析和形貌观察

透射电子显微镜可以对微晶体进行形貌、成分及结构的综合分析,X 射线分析则需要用其他方法确定成分、观察形貌。

(8) 高分辨像

利用高分辨率的透射电子显微镜可以直接观察晶体点阵格子像、分子像、原子像等。X 射线晶体分析不具备这些特点,它尚不能直接观察图像和晶体结构。

(9) 晶体的精细结构

电子衍射可进行多晶、单晶分析,单晶的大小甚至可以小于 10 nm。所以说,透射电子显微镜研究的是精细结构,甚至是几个纳米的局部结构特点。X 射线分析也可进行多晶和单晶分析,但单晶颗粒一般要求 0.2 ~ 0.05 mm,即 $2 \times 10^5 \sim 5 \times 10^4$ nm。X 射线结构分析是亿万个晶胞的平

均结构特点。

(10) 制样要求及其他特点差异

透射电子显微镜的制样过程复杂困难,仪器操作要求也很苛刻,透射电子显微镜及电子衍射分析解析复杂,在晶体结构计算方法方面也显得不够成熟。透射电子显微镜诞生、应用仅仅只有 60 年历史,真正在微晶体结构研究方面的历史不过 30 来年,现已经取得了巨大成果,将来在各个科学领域更会取得重大突破。X 射线分析在制样、操作方面都简单一些。X 射线分析在晶体结构计算方法方面已很成熟,在晶体化学晶体结构研究方面已取得重大成果。

第二十一章 电子衍射及其分析方法

1. 电子衍射特点

电子衍射的基本特点是:电子的波粒二象性;运动的电子与物质交互作用及其产生的各种信息;原子对电子的散射因子,单胞和晶体对电子的散射引出的结构因子。

透射电子显微像,包括衍衬像、晶格像和原子像,其衬度形成机制都是一种衍射现象。因此,解析透射电子显微像离不开分析电子衍射谱。不能正确解释电子衍射谱,就不可能正确解释透射电子显微像。

电子衍射的几何学与 X 射线衍射完全一样,都是遵循劳厄方程或布拉格方程所规定的衍射条件和几何关系。但是,电子衍射与 X 射线衍射具有两个明显的差别:

(1) 由于电子(加速电压 100 kV)的波长比 X 射线短得多,根据布拉格方程 $2d\sin\theta = \lambda$,电子衍射的衍射角 2θ 也要小得多。

(2) 由于物质对电子的散射比 X 射线的散射几乎要强 10^4 倍,所以电子衍射的强度要高得多,照相时间要比 X 射线短得多。

衍射角和曝光时间的差别是表面现象,电子的波长短和散射强才是本质,电子衍射的许多特征都与此有关。波长短决定了电子衍射的几何特点,它使单晶的电子衍射图与晶体倒易点阵的一个二维截面完全相似,使晶体几何关系的研究变得简单方便多了;散射强决定了电子衍射的光学特点:一则衍射束的强度有时几乎与透射束相当,因此就有必要考虑它们之间的交互作用(多次衍射以及动力学衍射效应);二则电子在物质中的穿透深度有限,比较适合于用来研究微晶、表面和薄膜的晶体结构,电子衍射的早期应用主要就是研究物质的表面结构。电子衍射和透射电子显微技术的密切结合,使衍射和成像有机地联系在一起,为多晶体结构研究,特别是微晶结构的研究开拓了新的途径。例如,许多合金相或某些矿物的晶体只有几十微米大小,有时甚至小于几千埃,不能用 X 射线进行

单晶衍射实验,但可以用选区电子衍射研究这些微品的结构。此外,薄晶体透射电子显微术的发展显著地扩大了电子衍射的应用范围,并促进了动力学衍射理论的进一步发展。

2. 电子衍射原理

2.1 电子衍射花样的意义

电子衍射图是二维倒易点阵平面的投影。在矿物或金属材料的晶体结构分析工作中,倒易点阵分析方法是从衍射图(X射线衍射或电子衍射)分析晶体点阵类型和结构的桥梁。对电子衍射来说,电子衍射图能直观地显示倒易点阵的一个二维截面,这是由电子束波长非常短这个特点决定的。在高能电子衍射的情况下,100 kV加速电压产生的电子束的波长是0.0037 nm,反射球的半径是270 nm⁻¹,而当某些矿物或金属晶体低指数晶面间距为0.2 nm时,相应的倒易矢量的长度为5 nm⁻¹。这就是说,在

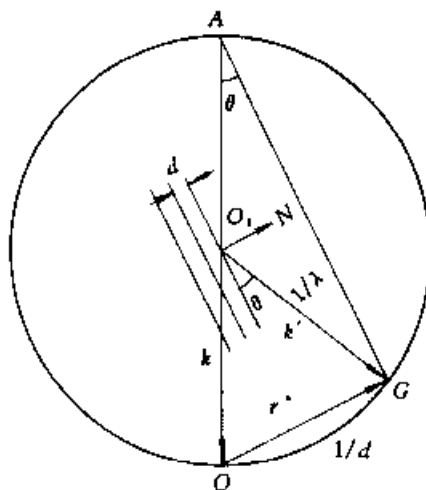


图 21.1 反射球构图

图 21.1 的反射球构图中,反射球的半径 O_1O 约为低指数晶面的倒易矢量长度 OG 的 50 倍。在倒易点阵原点 O 附近的低指数倒易点阵范围内,反射球非常接近平面,反射球面与倒易点阵交截是一个二维倒易平面,在这个平面内的低指数倒易点都坐落在反射球面上,满足布拉格方程的衍射条件,产生相应的衍射束。

单晶的电子衍射形成规则排列的衍射斑点花样。用厄瓦尔德作图的方法可以判断衍射条件。如图 21.2 所示,一个单晶薄膜在电子束作用下,它的倒易点阵与反射球相交,连接球心 O 与各交点就得到衍射束的方向。衍射束达到焦平面或荧光屏形成了衍射斑点。前已述及,在电子衍射情况下,电子波长很短,反射球半径相当大,所以反射球面可当作平面;同时透射电镜所用的是薄膜试样,选区的长宽方向的尺寸经常是其厚

度的 100 ~ 2000 倍,根据形状效应,它的倒易点阵的阵点是拉得很长的倒易杆,基于这两个原因反映到荧光屏上的衍射斑点花样应当是晶体倒易点阵截面的放大图像。

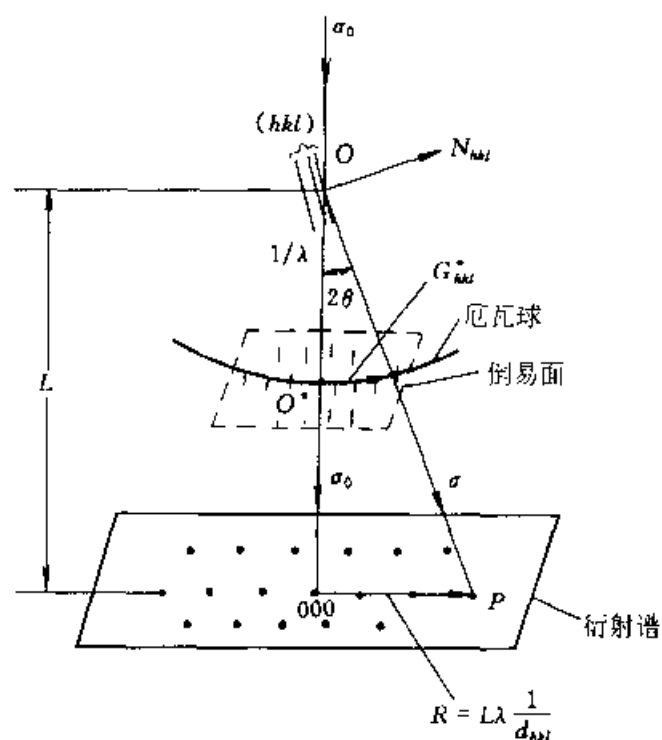


图 21.2 表示布拉格定律的厄瓦尔德球构图

可以从两个方面来理解电子衍射花样:

(1) 整个衍射谱提供了一个倒易平面 $(uvw)^*$,从入射的中心斑点到其他衍射斑的矢径也相应地反映了属于这个倒易面上的倒易矢量的大小和分布。例如图 21.2 中的 R_{hkl} 就是倒易矢量 G_{hkl}^* 的放大像。

(2) 整个衍射谱提供了一个参加衍射的晶带 $[uvw]$,它显然对应于 $(uvw)^*$ 倒易面,属于这个晶带的有一组晶面。每个倒易矢量都对应一个与它垂直的晶面,例如, G_{hkl}^* 或 $[hkl]^*$ 对应于晶面 (hkl) 。这样的晶面 $h_i k_i l_i$ 共交于一条直线,即各个平面所属晶带的晶带轴 $[uvw]$ 。因此,上述从正空间或者从倒空间两种角度来理解是一致的。同时还可以看出,这些倒易矢量与晶带轴互相垂直,这些晶面当然也和倒易面垂直。

2.2 相机常数的测定

在电子衍射图中, R 为透射斑到衍射斑的距离, L 为样品到底片的

距离,如图 21.2 所示。根据几何学可以证明如下结果:

$$L\lambda = Rd_{hki} \quad (21.1)$$

这就是电子衍射几何分析的基本关系式。 L 、 λ 的数值由衍射实验条件来确定, $L\lambda$ 在一定的加速电压和透镜电流下是一个常数,一般称作相机常数或衍射常数,它的单位为 $\text{mm} \cdot \text{nm}$ 。电子衍射图是一个二维倒易点阵的投影,它代表倒易点阵的二维截面。又由于

$$R = L\lambda / d_{hki} \quad (21.2)$$

所以从另一种意义上讲,电子衍射图是一个放大的二维倒易点阵,相机常数 $L\lambda$ 是其放大倍数。

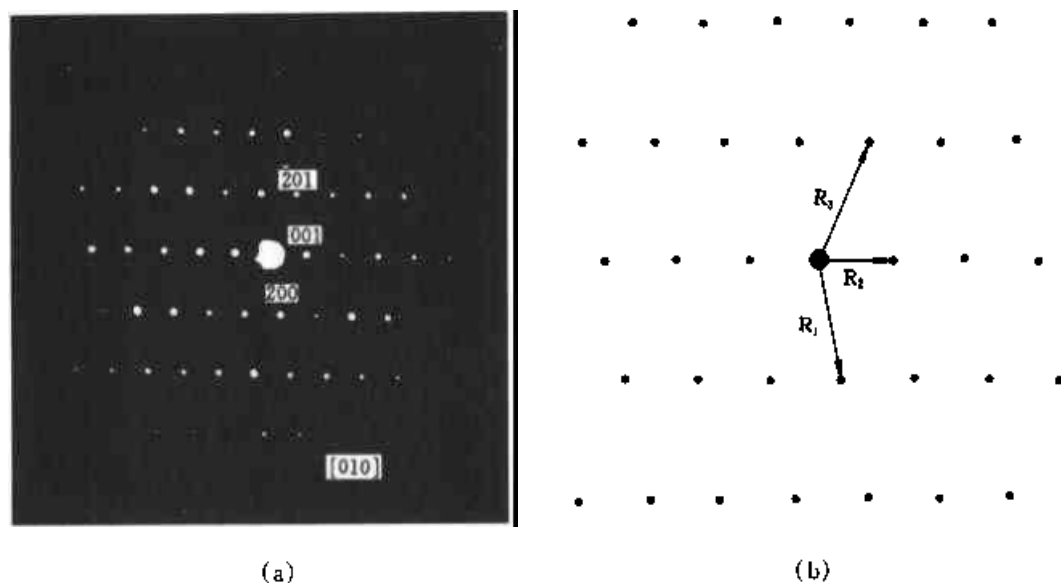
测定相机常数的方法有内标法和外标法

(1) 内标法

① 在衍射分析工作中对矿物或金属薄膜直接观察时,可以在真空镀膜仪内将标样物质直接镀到待测试样上。在做电子衍射分析时,待测晶体和内标物质在相同的实验条件下产生衍射,因而在同一张底片上便可直接得到标样和待测物质两种衍射花样的叠加花样。这种方法可减少分析误差。但如果内标物质过厚就会影响衍射效果,如果过薄则内标物质的衍射花样很微弱,难以度量。为了克服控制标样厚度的困难,可在一个试样铜网上挡住一半,在另一半上喷标样,在仪器状态不变的条件下,用紧接着的两张底版拍摄试样和标样的衍射花样,这样根据标样衍射数据计算待测晶体衍射时的相机常数。

② 在萃取复型上滴一滴氯化钠水溶液,水分挥发后氯化钠就沉积在试样上,这样也可以进行相机常数的测定。氯化钠的衍射敏锐又不影响电子衍射效果,而且制作方便。

③ 对已知晶体结构参数的某些矿物或金属薄膜进行电子衍射分析时,可利用其自身的衍射花样计算出相机常数。换句话说,由于已知这些物质的晶面间距(可由 X 射线衍射卡片及有关资料获得),所以在量出各 (hkl) 的 R 值后,就可根据 $R_{hkl}d_{hkl} = L\lambda$ 计算出相机常数 $L\lambda$ 。一般只需计算出三四个 (hkl) 的 $L\lambda$,取其平均值即可。例如,图 21.3(a)是在 120 kV 下拍得的硅钛铈矿[010]晶带的电子衍射图,而图 21.3(b)是硅钛铈矿(010) * 倒易面上倒易点阵的分布图。已知硅钛铈矿的晶胞参数为 $a = 1.3385 \text{ nm}$, $b = 0.5744 \text{ nm}$, $c = 1.1060 \text{ nm}$, $\beta = 100.50^\circ$,空间群为

图 21.3 硅钛锑矿 $[010]$ 晶带的电子衍射图(a)及其 $(010)^*$ 倒易点阵平面(b)

$C2/m$, 属于单斜底心结构。从图 21.3(a)不难看出, $[010]$ 倒易面上两个互成 $180^\circ - \beta = 79^\circ$ 的倒易矢相应于硅钛锑矿的 (200) 和 (001) , 由底片上测得三个倒易点(或衍射斑点)距透射斑的距离分别为: $R_1 = R_{200} = 3.23$ mm, $R_2 = R_{001} = 1.96$ mm, $R_3 = R_{\bar{2}01} = 3.48$ mm, 由 X 射线精确测定的该矿物这三个晶面族的面间距为: $d_{200} = 0.658$ nm, $d_{001} = 1.0875$ nm, $d_{\bar{2}01} = 0.6148$ nm。将以上数据代入(21.1)式可得:

$$(L\lambda)_1 = R_1 d_{200} = 3.23 \times 0.658 \text{ mm} \cdot \text{nm} = 2.125 \text{ mm} \cdot \text{nm}$$

$$(L\lambda)_2 = R_2 d_{001} = 1.96 \times 1.0875 \text{ mm} \cdot \text{nm} = 2.132 \text{ mm} \cdot \text{nm}$$

$$(L\lambda)_3 = R_3 d_{\bar{2}01} = 3.48 \times 0.6148 \text{ mm} \cdot \text{nm} = 2.139 \text{ mm} \cdot \text{nm}$$

取平均值可得相机常数 $L\lambda$ 为:

$$\overline{L\lambda} = (2.125 + 2.132 + 2.139) \text{ mm} \cdot \text{nm} / 3 = 2.132 \text{ mm} \cdot \text{nm}$$

(2) 外标法

用已知晶体结构的金、铝等标准物质单独作试样, 在标准选区电子衍射操作下得到衍射花样, 计算出相机常数, 然后在同样的选区衍射操作条件下对分析的晶体进行电子衍射, 再利用计算出的相机常数对电子衍射花样进行分析计算, 进而得出待测物质的晶体学数据。

外标法的缺点是分别测量待测晶体与外标试样, 这样就必须保证有相同的仪器条件, 即各透镜电流必须相同, 特别重要的是不得重新聚焦像, 否则会引起误差。

实验指出,对同一底片上的不同方位, $L\lambda$ 值也略有不同,这是由中间镜和投影镜(特别是中间镜)的像散造成的。像散使衍射环变成椭圆。此外,透镜的径向畸变使不同径向距离 R 处的放大率也不相同。这些都将使 $L\lambda$ 发生误差。

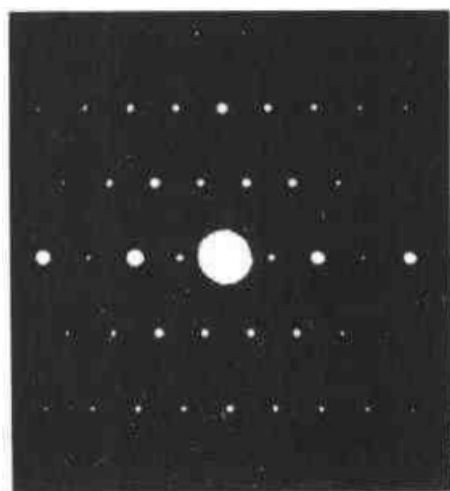
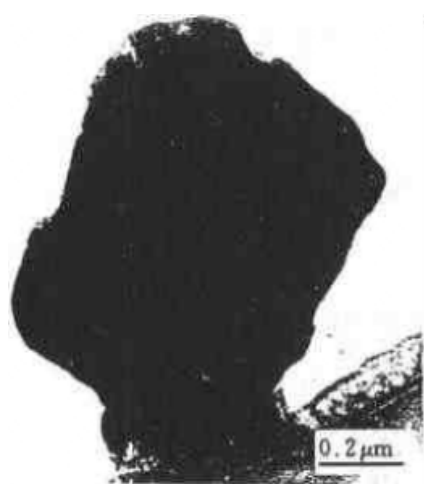
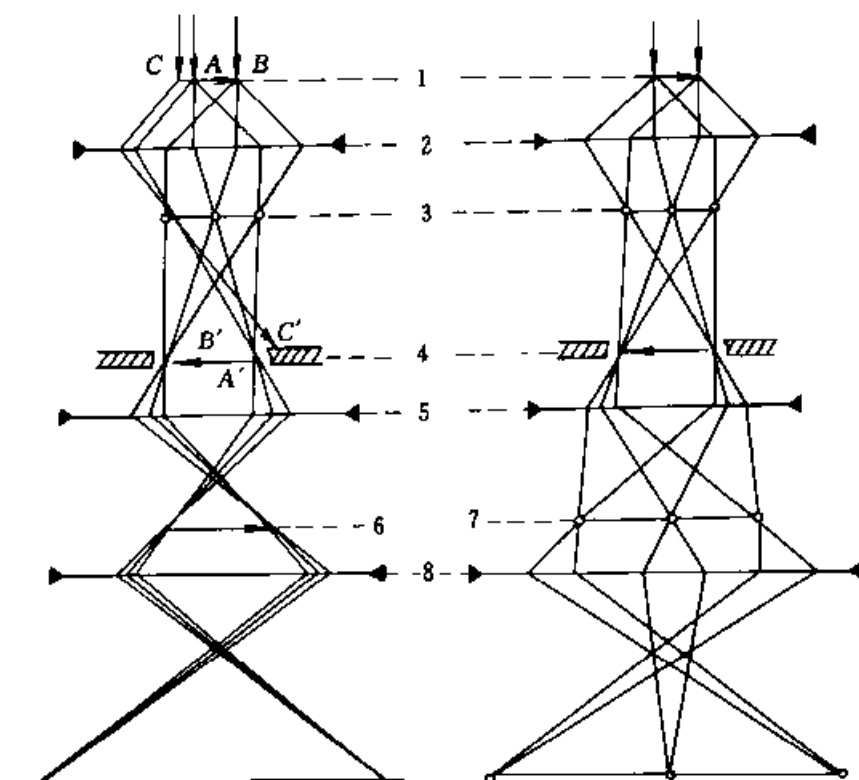
为了提高 $L\lambda$ 的可靠性,应满足下列测试条件:①高压稳定,以减少电子束波长的波动;②严格进行选区衍射操作,避免引起各透镜电流波动;③正确聚焦。

2.3 选区域电子衍射原理

阿贝衍射成像原理同样可以用来解释电子显微镜上的衍射和成像。参看图 21.4,由电子显微镜照明系统提供的平行电子束,经晶体试样(电子波长远小于晶面间距或原子间距,可将晶体视为光栅)的调制,在试样下表面形成透射束(即零级衍射束)和各级衍射束。物镜的作用是将平行的各级衍射束(它们有相同位相)分别汇集在后焦面上一确定点,在这里得到由许多衍射斑点组成的衍射谱。每个斑点含有照射区内不同点的一部分信息,这就是说,进入试样的平行电子束离开下表面时就带有了晶体的结构信息,物镜只不过是将这些衍射线按位相加以分类。

后焦面处的各衍射极大又可视作次级光源,它们发出的波在像平面上相干成像,即得试样照射区的第一次放大像。这个过程即为富氏逆变换过程。而物镜以下各级透镜的作用,只不过是将后焦面上的衍射谱或物镜像平面处的第一次像进一步放大。如果使中间镜物面与后焦面重合,就得到放大衍射谱;若中间镜物面与物镜像面重合,就得到放大显微图像。

选区衍射的特点是能把晶体试样的像与衍射对照进行分析,从而得出有用的晶体学数据。怎样实现仅对指定的区域进行衍射?最直接的设想是在物镜像平面处安置一个孔径可变的选区光栏(或称视场限制光栏),才可达到这个目的。这等同于在试样上加了一个直径为 AB 的光栏。这时, C 处显然也被电子束照射,后焦面的衍射谱也包括了 C 的贡献,但由于视场光栏的限制,拍摄选区域衍射照片时,却只有 AB 区域内各物点所提供的衍射波才能通过光栏进入中间镜和投影镜达到荧光屏,故此时拍得的衍射谱只包括 AB 区物质的贡献, C 提供的衍射贡献 C' 被视场光栏挡掉了,即显微图像所选区域和提供衍射信息的区域是对应的。



(a)

(b)

图 21.4 电子显微镜光程图

(a) 放大成像; (b) 选区域电子衍射

1—试样;2—物镜;3—后焦面(一次衍射谱);4—选区光栏;5—中间镜;

6—二次放大像;7—二次放大衍射谱;8—投影镜

3. 明场和暗场成像

在衍射工作中,明暗场成像技术是经常用到的。明场像(BF)指利用透射束成像,如图 21.5(a);暗场像一般指中心暗场像(记作 CDF),指双束条件下,借助于束偏转装置使弱的 $-g$ 移至光轴中心成像。成 CDF 像可获得最大的像的亮度,分辨细节清晰,这种成像方法称为暗场技术,见图 21.5(b)。在暗场像中显示出来的是对衍射束强度有贡献的那些区域,因而这种方法对于复杂矿物结构的鉴别是非常有用的。

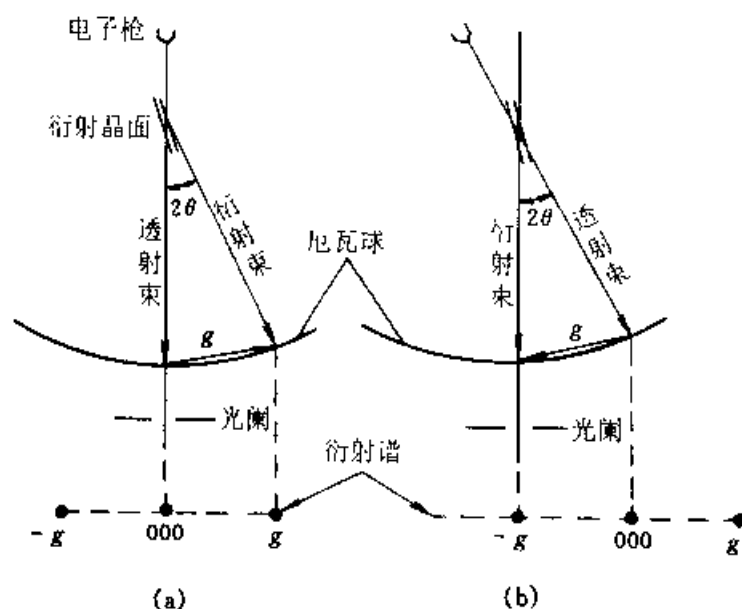


图 21.5 明、暗场像

(a)普通双束 BF 成像;(b)双束 CDF 成像

为使(a)变成(b),入射束必须按(b)中箭头所示方向倾斜 2θ 角。

它使(a)中的 $-g$ 斑靠近光轴

暗场像的具体操作是利用电磁线圈将入射束拉斜,注意将透射斑移到原主衍射斑 g 或 (hkl) 的位置,而对面的 $-g$ 或 (\overline{hkl}) 弱衍射斑移至中心而变成亮衍射斑。如果将明场下主衍射斑 (hkl) 移至中心,原来的双光束条件被破坏,实际上此时 $3g$ 反射成为符合布拉格条件的衍射束,这正是 $g/3g$ 弱束暗场像(此项内容不作详细介绍)。

4. 电子衍射谱的指数标定

电子衍射谱反映了晶体结构的重要信息。通常见到的电子衍射谱可以分为多晶衍射环和由斑点列组成的单晶衍射谱。电子衍射晶体几何分析中经常遇到的一个问题就是标定电子衍射谱中诸衍射斑点的指数,这也是所有这类分析的开端。一般来说,电子衍射谱具有以下特点:

(1) 晶体的结构信息和组织图像可以一一对应。

(2) 适于分析微区和微相的晶体结构,其范围的直径可小于 50 nm,甚至小于 10 nm。

(3) 由于电子散射强度比 X 射线高 10^4 倍,拍照电子衍射谱的曝光时间只需几秒,操作方便。

(4) 易于测定晶体间的位相、晶体的精确取向、晶体中的超点阵和长周期结构,测定双晶、位错和层错的特征参数等。

(5) 电子衍射谱本身是晶体倒易点阵的二维截面图像,底片上任意斑点 to 透射斑点的距离与相应晶面的面间距成反比。一般说来,衍射物质的单胞常数越大,斑点密而多;反之,单胞参数越小,斑点疏而少。此外,衍射面准确处于布拉格位置时,斑点较强;略偏离布拉格位置时,斑点较弱。

(6) 衍射斑点的精细结构是衍射晶体形状效应的反映。因此,电子衍射斑的形状能直接反映晶体形状、塑变、缺陷和应力场的特征。

根据对待分析晶体的了解,电子衍射谱的标定可分为下列三种情况:

(1) 衍射物质的晶体结构已知,要求标定衍射谱认定确属该物质。在这种情况下电子衍射谱的标定可根据已知晶体的结构常数,先计算出倒易点阵方向指数 hkl 在一定范围内的所有 $[hkl]^*$ 的长度及它们之间的夹角,从中选择若干对与电子衍射实验结果相符的距透射斑点最近且不在同一个方向上的两个衍射斑点的指数 h_1, k_1, l_1 及 h_2, k_2, l_2 ,由此进一步确定晶带轴 $[uvw]$ 。

(2) 衍射物质的晶体结构虽然未知,但却属于一定的范畴,要求标定衍射谱,确定属于此范畴中的哪一种,这种情况下电子衍射谱的标定方法与第一种情况相同,也是利用已知晶体的尝试法进行标定,只不过是一种晶体一种晶体的试算,直到把所有可能出现的晶体试一遍,列出所有与实

验相符的标定结果

(3) 衍射物质的晶体结构未知的情况下,电子衍射谱的标定可利用“双倾台系统倾转法”和“三维倒易点阵的几何重构法”来确定未知晶体的三维点阵参数,同时标定电子衍射谱中衍射斑点的指数。

4.1 电子衍射谱的标定原理

(1) 单晶电子衍射图相当于一个倒易点阵平面,如电子束的入射方向与晶体的 $[uvw]$ 方向平行,但方向相反,产生衍射的晶面指数 (hkl) 或倒易阵点的指数 hkl 由晶带定律 $hu + kv + lw = 0$ 来确定。

(2) 各衍射斑点 to 透射斑点的距离 (R) 与晶面间距 (d) 的倒数也就是倒易矢量的长度 (g) 成正比,即 $R = L\lambda g$ 或 $R = L\lambda/d$ 。由衍射斑点的距离 R 计算出一系列 g 值或 d 值,而这些 g 值或 d 值的内在联系由晶体的点阵类型所规定

(3) 两个不共一个方向的倒易矢量确定一个倒易点阵平面,因此衍射斑点或倒易点阵间的内在联系应满足矢量关系。首先选择最短的倒易矢量 R_1 及不共一个方向的次最短的矢量 R_2 [见图 21.3(b)],由此派生出第三个倒易矢量 R_3 及这个倒易点阵平面上的所有其他倒易矢量。即

$$R_3 = R_2 - R_1 \text{ (或 } R_3 = R_2 + R_1) \quad (21.3)$$

由此得出三个衍射斑点间的几何关系 $R_3^2 = R_1^2 + R_2^2 - 2R_1R_2\cos\phi$, ϕ 是 R_1 和 R_2 之间的夹角,因此即可以用两个长度 R_1 、 R_2 及其夹角 ϕ 作为平行四边形的基本参量。由式(21.3)可以得到下列指数关系:

$$\left. \begin{aligned} h_3 &= h_2 - h_1 \\ k_3 &= k_2 - k_1 \\ l_3 &= l_2 - l_1 \end{aligned} \right\} \text{ 或 } \left. \begin{aligned} h_3 &= h_2 + h_1 \\ k_3 &= k_2 + k_1 \\ l_3 &= l_2 + l_1 \end{aligned} \right\} \quad (21.4)$$

同时它们应满足晶带定律

$$h_i u + k_i v + l_i w = 0, \quad i = 1, 2, 3 \quad (21.5)$$


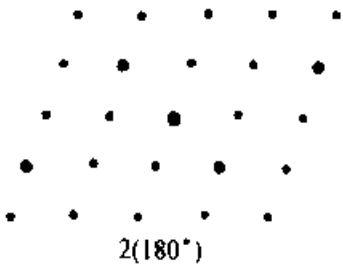
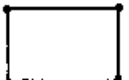
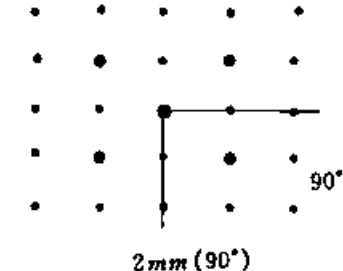
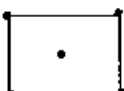
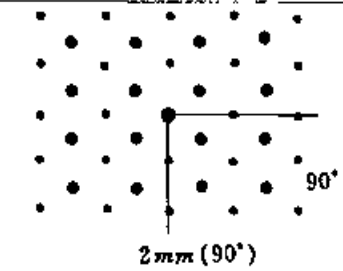

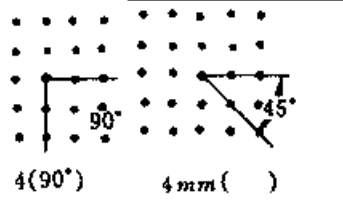
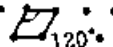
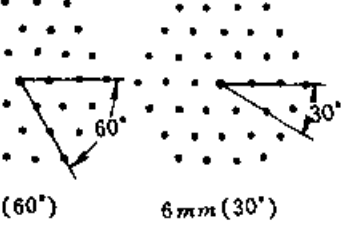
4.2 任意晶系电子衍射谱的标定

对于任意晶系的晶体,其电子衍射谱的标定步骤如下:

(1) 根据各方面的信息和资料,首先预测物质的可能范围。判断依据是:①物质的成分;②参考文献的介绍;③物相的形貌;④经验的判断;

⑤电子衍射谱的特征等。例如,可以根据电子衍射谱的对称性,迅速判断它可能的晶系。衍射花样若呈正六边形,那么晶体可能属于六角、三角(或菱形)和立方晶系。如果电子衍射花样中除存在正六边形点阵,又有四方点阵衍射谱的出现,则只能属于立方晶系的晶体(见表 21.1)。

表 21.1 电子衍射图的对称性

电子衍射图的几何图形	五种二维倒易点阵平面	电子衍射图及相应的点群	可能属于晶系
平行四边形		 $2(180^\circ)$	三斜, 单斜, 正交, 四角, 六角, 三角, 立方
矩形		 $2mm(90^\circ)$	单斜, 正交, 四角, 六角, 三角, 立方
有心矩形		 $2mm(90^\circ)$	单斜, 正交, 四角, 六角, 三角, 立方
四方形		 $4(90^\circ)$ $4mm(45^\circ)$	四角, 立方
正六角形		 $6(60^\circ)$ $6mm(30^\circ)$	六角, 三角, 立方

(2) 测量衍射谱单元平行四边形的两个相邻短边的边长和对角线 r_1, r_2, r_3 (或 r_4); 或两相邻短边边长及其夹角 θ , 并计算出各对应的面间距:

$$d_i = L\lambda / r_i$$

$$\cos\theta = \cos(\mathbf{r}_1 \cdot \mathbf{r}_2) = \frac{\mathbf{r}_1 \cdot \mathbf{r}_2}{|\mathbf{r}_1| \cdot |\mathbf{r}_2|}$$

(3) 根据面间距 d_i 值, 查找设定物质近于相等的面间距, 认为符合“相等”的条件公差为

$$\Delta d_i / d_i \leq 0.03$$

式中 Δd_i 为二者 (即 ASTM 卡片上的面间距与电子衍射花样中测量计算出的面间距) 相互比较面间距的差值, 找出相符合的对应的面间距 (必须有 3 个以上), 并查到它们三个相应的晶面指数 $h, k, l, (i = 1, 2, 3)$ 。

(4) 按衍射谱单元平行四边形中的具体矢量关系进行合成。

例题 试标定硅钛铈矿的单晶电子衍射花样。如图 21.6 所示。首先查出硅钛铈矿的 X 射线粉晶衍射卡, 具体数据表如下:

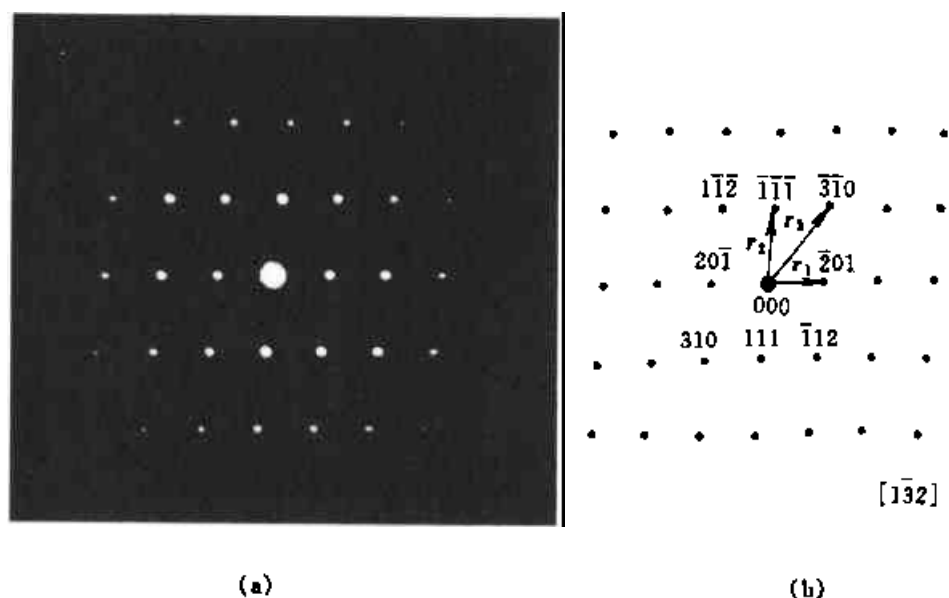


图 21.6 硅钛铈矿的单晶电子衍射图

如图 21.6 所示, 测量由衍射斑围成的平行四边形的两个邻边和对角线长, 两个对角线中任何一个都可以。按图中的所示测得的结果如下 (利用 $rd = L\lambda$ 公式计算):

表 21.2 硅钛铈矿 X 射线衍射卡片中的面间距及相应的晶面指数

底心单斜: $a = 1.3385 \text{ nm}$, $b = 0.5744 \text{ nm}$, $c = 1.1060 \text{ nm}$, $\beta = 100.50^\circ$, 空间群 $C2/m$

d/nm	hkl	d/nm	hkl	d/nm	hkl
1.0871	001	0.3001	401	0.2008	314
0.6578	200	0.2872	020	0.1964	$\bar{2}24$
0.6148	$\bar{2}01$	0.2759	021	0.1826	$\bar{2}24$
0.5438	002		312		$\bar{2}06$
0.5219	201	0.2693	$\bar{2}04$	0.1787	710
0.4880	$\bar{1}11$	0.2719	$\bar{1}004$	0.1736	$\bar{1}315$
0.4609	111		$\bar{1}313$		$\bar{1}622$
0.3625	003		$\bar{1}402$	0.1726	$\bar{1}406$
	$\bar{1}310$	0.2612	$\bar{1}221$		$\bar{1}713$
0.3487	$\bar{1}310$	0.2540	022		$\bar{1}331$
0.3187	311	0.2517	221	0.1713	$\bar{1}316$
0.3155	$\bar{1}312$	0.2244	403	0.1531	$\bar{2}26$
0.3093	$\bar{1}313$	0.2173	421		
0.3079	$\bar{1}402$	0.2099	$\bar{1}422$		
		0.2078	601		

$$\begin{cases} r_1 = 4.25 \text{ mm} \\ d_1 = 0.615 \text{ nm} \end{cases} \begin{cases} r_2 = 5.65 \text{ mm} \\ d_2 = 0.463 \text{ nm} \end{cases} \begin{cases} r_3 = 7.5 \text{ mm} \\ d_3 = 0.349 \text{ nm} \end{cases}$$

根据各面间距值查表 21.2 中相符合的面间距及面指数如下:

代号	实测面间距值/nm	卡片面间距值/nm	相应面指数
d_1/nm	0.615	0.6148	$\bar{2}01$
d_2/nm	0.463	0.4609	$\begin{cases} 111 \\ 111 \\ 310 \end{cases}$
d_3/nm	0.349	0.3487	$\begin{cases} 310 \\ 310 \end{cases}$

把相应的各指数进行可能的变换并合成, 检验是否存在公式(21.4)的关系。对于单斜晶系点阵的面间距公式 $\frac{1}{d^2} = \frac{h^2}{a^2 \sin^2 \beta} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2 \sin^2 \beta} - \frac{2hl \cos \beta}{ac \sin^2 \beta}$ 可知, 有一部分晶面指数改变正负号, 其面间距不变, 如 $d_{111} = d_{\bar{1}\bar{1}\bar{1}}$ 等等。故最后选择并变换指数, 得到以下结果:

$$d_1 = d_{201} \quad d_2 = d_{\bar{1}\bar{1}\bar{1}} \quad d_3 = d_{310}$$

$$(\bar{2}01) \quad (\bar{1}\bar{1}\bar{1}) \quad (\bar{3}\bar{1}0)$$

因为这些指数满足以下关系: $h_1 + h_2 = \bar{2} + \bar{1} = \bar{3} = h_3$

$$k_1 + k_2 = 0 + \bar{1} = \bar{1} = k_3$$

$$l_1 + l_2 = 1 + \bar{1} = 0 = l_3$$

因此,符合标定原理,确认为硅钛铈矿结构,并进而标定出各斑点指数和晶带轴指数。

4.3 三维倒易点阵的几何重构

透射电镜中拍摄的一张单晶电子衍射花样对应于一个二维零层倒易点阵平面,通过几张相关的单晶电子衍射花样及其之间的夹角关系,由三维倒易点阵的几何重构法可以确定未知晶体的结构特征。

(1) 图 21.7(b)~(e)是未知相单晶体绕某一点列倾转,依次获得的四张电子衍射花样,利用电子衍射几何构图法对电子衍射花样进行指数标定。由图 21.7(b)~(e)四张矩形和有心矩形电子衍射花样的特征表明,该晶体结构不是简单的原始格子(P)类型。如果单晶体绕图 21.7(b)中密排点列旋转,就会获得一系列非矩形和有心矩形的衍射花样(说明该矿物的对称性较低)。这样不利于进行倒易点阵的几何重构的分析。如果选择与密排点列垂直的点列方向为 $[010]$,那么图 21.7(b)~(e)四张衍射花样就相当于晶体绕 $[010]$ 旋转所得到的倒易点阵平面,图 21.7(b)的指标应为 $001, 020, 021, \dots$ 。

(2) 把各个 $(uvw)^*$ 中与 020 倾轴点列相垂直的衍射点分别按它们的倾转角和模长构图,得到图 21.7(f)—— $(010)^*$ 倒易平面。图中(b)为构图起始角度,其余三个零层倒易平面与(b)的夹角分别为:(b)之间(c)为 24.2° , (b)之间(d)为 44.4° , (b)之间(e)为 68.0° 。由此重构出垂直于倾轴的 $(010)^*$ 零层倒易平面,指标结果如图 21.7(b)~(f)所示。图 21.7(a)是在另一单晶体上拍摄电子衍射花样,它恰好与(b)~(e)构图结果(f)的 $(010)^*$ 倒易平面相吻合。

(3) 根据图 21.7 五张衍射花样中斑点出现的规律确定, $a \neq b \neq c$, $\alpha = \gamma = 90^\circ, \beta > 90^\circ$, 衍射条件为 $hk0, h + k = 2n; h0l, h + l = 2n; 0k0,$

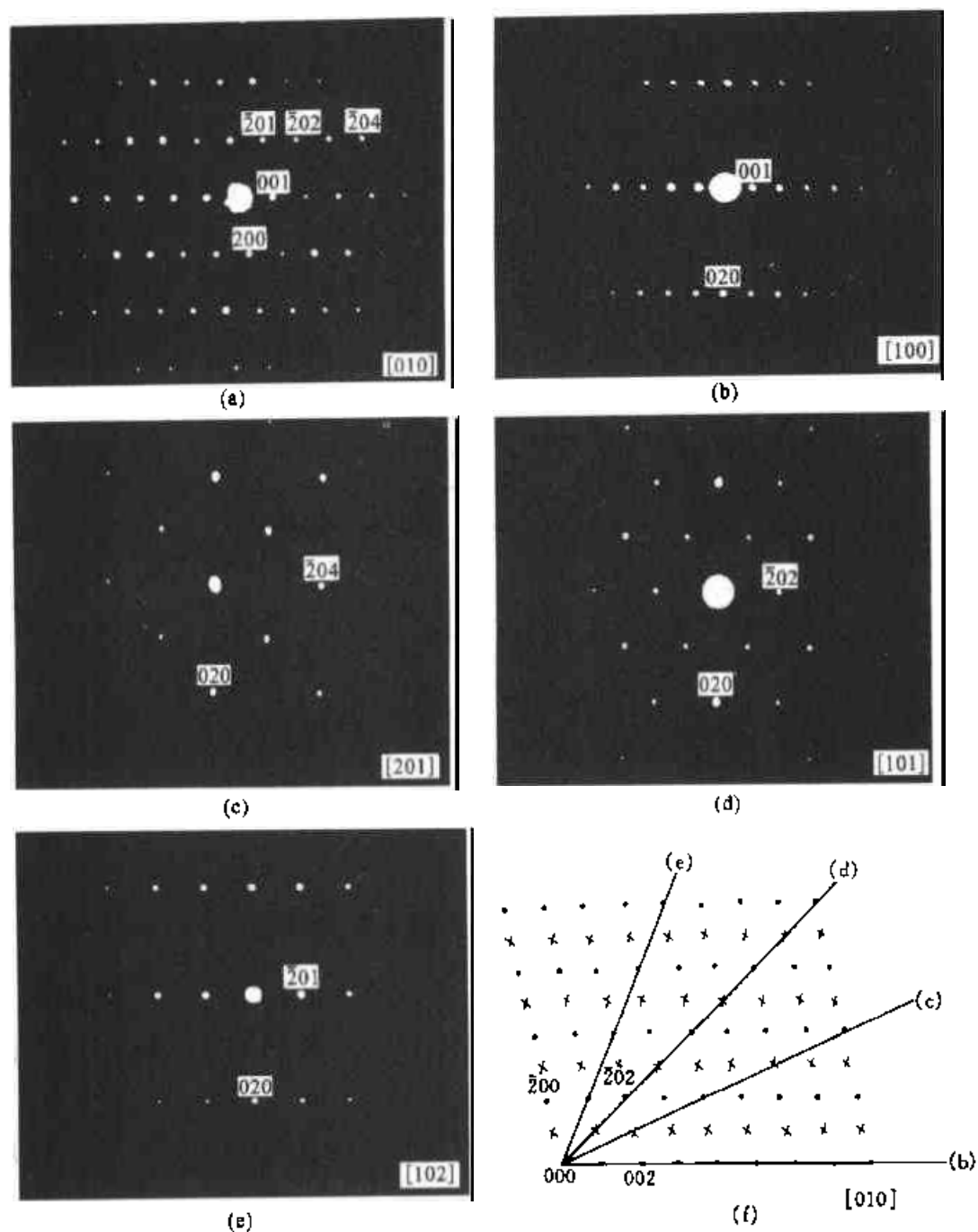


图 21.7 绕(010)^{*}点列旋转,依次获得的四张电子衍射花样及其指标化
(b)0°, (c)24.2°, (d)44.4°, (e)68°, (f)垂直于倾轴的(010)^{*}倒易平面的二维
重构图中“×”表示纸平面上方 1/2(020)^{*}面上倒易点的投影(或消光点)

$k = 2n$ 。如果该矿物为底心单斜点阵,点阵参数可直接由图 21.7(a)和(b)测得。测量结果为 $a = 1.34 \text{ nm}$, $b = 0.574 \text{ nm}$, $c = 1.107 \text{ nm}$, $\beta = 101^\circ$, 其可能的空间群为 $C2/m$ 。

把倾转轴点列与上述重构的 $(010)^*$ 倒易平面再组合,最终重构出衍射晶体的三维倒易点阵,如图 21.8 所示。该方法能够有效地克服电子衍射物相分析中的“偶合不唯一性”(即同一倒易点阵可以有多种指标结果)和确定晶体学方向中所遇到的“ 180° 不唯一性”(即衍射花样中任意一斑点可以标出符号相反的两个指数 hkl 和 $\bar{h}\bar{k}\bar{l}$),而不影响由此求得的入射电子束方向。因此,电子衍射三维倒易点阵重构法在地质科学和材料科学研究中有着广泛的应用前景。

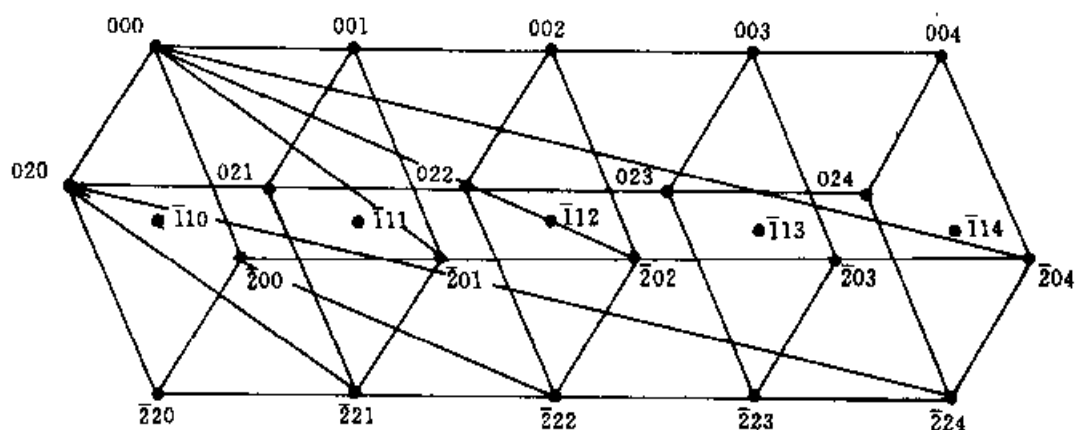


图 21.8 衍射晶体的三维倒易点阵重构

5. 复杂电子衍射谱

复杂电子衍射谱是由于物相中晶体的衍射效应或组织结构的变化引起的“额外的衍射斑点”。其主要类型有:

- (1) 由非零层倒易平面上的倒易点与厄瓦尔德球球面相截所形成的高阶劳厄带衍射谱;
- (2) 入射电子在晶体内受到多次散射产生的多次衍射和菊池衍射谱;
- (3) 由两个或多个晶体同时参加衍射形成的双晶衍射谱;
- (4) 由晶体有序化产生的长周期或超结构的衍射谱;
- (5) 由晶体的形状、尺寸、位相以及缺陷所引起的衍射斑点变形和位移所形成的复杂衍射谱。

5.1 双晶电子衍射谱的标定

双晶是矿物及材料中普遍存在的一种面缺陷。它是由两个或两个以

上同种晶体按一定的对称规律形成的规则连生,相邻两个单晶体间经某种对称操作(如镜面反映,绕某一特定轴旋转 60° 、 90° 、 120° 和 180°)使之两者完全重合。通常把双晶面任一侧的晶体称为基体,另一侧就称为双晶,在双晶或基体的两侧还可以生长两次双晶和多次双晶。根据矿物及材料结构中双晶本身的形成过程可以把双晶分为生长双晶和变形双晶两大类:在晶体结晶过程中或以扩散为主的相变,以及再结晶后形成的双晶,属于生长双晶;晶体在外力作用下发生变形,或以位移形式为主的相变过程中形成的双晶称为变形双晶。描述双晶的特性用双晶面和双晶轴来表示,两者合称为双晶律。

按对称特征来分类,双晶又可分为反映双晶和旋转双晶。在旋转双晶中,主要以 180° 旋转双晶最为常见,本节主要讨论 180° 旋转双晶电子衍射谱的分析。一般衍射取向,双晶衍射谱并无一定的特征,如果双晶面恰好与入射电子束方向平行,这时基体和双晶两套斑点显示出明显的对称性,它们是以双晶轴为旋转轴,呈现 180° 旋转对称关系。另外,由于基体和双晶的取向不同,而且双晶面是平直的,因此,双晶的衍衬像有较明显的特征。通过衍衬像以及使双晶面平行入射电子束方向时的衍射谱的特征,即可容易地确定是否存在双晶结构。

5.1.1 标定双晶电子衍射谱的方法

(1) 以基体的倒易点阵为基础,把双晶的倒易阵点 hkl_T 经指数变换后转换成 $h'k'l'$ (即 $h'k'l'$ 为双晶倒易阵点 hkl_T 在基体倒易点阵中的坐标,这里 h' 、 k' 、 l' 不一定为整数),得出基体与双晶的合成电子衍射图。

(2) 首先标定基体的电子衍射谱,然后根据双晶的晶体几何关系,把基体的晶带轴 $[uvw]_M$ 变换成为双晶的晶带轴 $[u'v'w']$,根据晶带定律绘制两套衍射斑点分布图。按一定取向叠加起来,就相当于基体与双晶的合成电子衍射图。这里关键是求出基体倒易点阵基矢与双晶倒易点阵基矢间的变换矩阵。

5.1.2 任意晶系的双晶转换矩阵

对任意晶系的晶面 (hkl) ,其法线方向指数 $[hkl]^*$ 是不同的(立方晶系除外)。因此,假设双晶面为 (HKL) ,双晶轴指数为 $[uvw]$,则它们之间的关系决定于式:

$$\begin{bmatrix} u \\ v \\ w \end{bmatrix} = [M]^{-1} \begin{bmatrix} H \\ K \\ L \end{bmatrix} \quad \begin{bmatrix} H \\ K \\ L \end{bmatrix} = M \begin{bmatrix} u \\ v \\ w \end{bmatrix} \quad (21.6)$$

$[M]$ 和 $[M]^{-1}$ 分别为不同晶系的正倒空间基矢标量积矩阵。

若假设双晶的晶面指数 $(hkl)_I$ 在基体倒易点阵坐标中的表示为 $(h'k'l')$,则两者之间通过转换矩阵 $[T]$ 来进行变换,即

$$\begin{bmatrix} h' \\ k' \\ l' \end{bmatrix} = [T] \begin{bmatrix} h \\ k \\ l \end{bmatrix}_T = \begin{bmatrix} h \\ k \\ l \end{bmatrix}_I = [T] \begin{bmatrix} h \\ k \\ l \end{bmatrix}_M \quad (\text{指数变换}) \quad (21.7)$$

基体衍射斑点的 $[uvw]_M$ 与双晶衍射斑点的 $[uvw]_T$ 之间的变换关系为

$$\begin{bmatrix} u \\ v \\ w \end{bmatrix}_T = [\hat{T}] \begin{bmatrix} u \\ v \\ w \end{bmatrix}_M \quad (\text{晶向变换}) \quad (21.8)$$

式中,

$$[T] = -[I] + \frac{2H\tilde{H}[M]^{-1}}{|H|^2} \quad (21.9)$$

$$[\hat{T}] = -[I] + \frac{2[M]^{-1}H\tilde{H}}{|H|^2} \quad (21.10)$$

其中 $[I]$ 为单位矩阵; $[\hat{T}]$ 为 $[T]$ 的转置矩阵。

(1) 立方晶系双晶的晶面指数变换矩阵 $[T]$ 和晶向指数变换矩阵 $[\hat{T}]$:

$$[T] = \frac{1}{H^2 + K^2 + L^2} \begin{bmatrix} H^2 - K^2 - L^2 & 2HK & 2HL \\ 2HK & K^2 - H^2 - L^2 & 2KL \\ 2HL & 2KL & L^2 - H^2 - K^2 \end{bmatrix} \quad (21.11)$$

$$[\hat{T}] = \frac{1}{H^2 + K^2 + L^2} \begin{bmatrix} H^2 - K^2 - L^2 & 2HK & 2HL \\ 2HK & K^2 - H^2 - L^2 & 2KL \\ 2HL & 2KL & L^2 - H^2 - K^2 \end{bmatrix} = [T] \quad (21.12)$$

(2) 六角晶系双晶的晶面指数变换矩阵 $[T]$ 和晶向指数变换矩阵 $[\hat{T}]$:

$$[T] = \frac{1}{H^2 + K^2 + HK + \frac{3}{4} \left(\frac{aL}{c} \right)^2} \cdot$$

$$\begin{bmatrix} H^2 - K^2 - \frac{3}{4} \left(\frac{aL}{c} \right)^2 & 2HK + H^2 & \frac{3}{2} \left(\frac{a}{c} \right)^2 HL \\ 2HK + K^2 & K^2 - H^2 - \frac{3}{4} \left(\frac{aL}{c} \right)^2 & \frac{3}{2} \left(\frac{a}{c} \right)^2 KL \\ 2HL + KL & 2KL + HL & \frac{3}{4} \left(\frac{aL}{c} \right)^2 - H^2 - K^2 \end{bmatrix}$$

(21.13)

$$[\hat{T}] = \frac{1}{H^2 + K^2 + HK + \frac{3}{4} \left(\frac{aL}{c} \right)^2} \cdot$$

$$\begin{bmatrix} H^2 - K^2 - \frac{3}{4} \left(\frac{aL}{c} \right)^2 & 2HK + K^2 & 2HL + KL \\ 2HK + H^2 & K^2 - H^2 - \frac{3}{4} \left(\frac{aL}{c} \right)^2 & HL + 2KL \\ \frac{3}{2} \left(\frac{a}{c} \right)^2 HL & 2 \frac{3}{2} \left(\frac{a}{c} \right)^2 KL & \frac{3}{4} \left(\frac{aL}{c} \right)^2 - H^2 - K^2 \end{bmatrix}$$

(21.14)

(3) 四方晶系双晶的晶面指数变换矩阵 $[T]$ 和晶向指数变换矩阵 $[\hat{T}]$:

$$[T] = \frac{1}{H^2 + K^2 + \left(\frac{aL}{c} \right)^2} \cdot$$

$$\begin{bmatrix} H^2 - K^2 - \left(\frac{aL}{c} \right)^2 & 2HK & 2 \left(\frac{a}{c} \right)^2 HL \\ 2HK & K^2 - H^2 - \left(\frac{aL}{c} \right)^2 & 2 \left(\frac{a}{c} \right)^2 KL \\ 2HL & 2KL & \left(\frac{aL}{c} \right)^2 - H^2 - K^2 \end{bmatrix}$$

(21.15)

$$[\hat{T}] = \frac{1}{H^2 + K^2 + \left(\frac{aL}{c} \right)^2} \cdot$$

$$\begin{bmatrix} H^2 - K^2 - \left(\frac{aL}{c}\right)^2 & 2HK & 2HL \\ 2HK & K^2 - H^2 - \left(\frac{aL}{c}\right)^2 & 2KL \\ 2\left(\frac{a}{c}\right)^2 HL & 2\left(\frac{a}{c}\right)^2 KL & \left(\frac{aL}{c}\right)^2 - H^2 - K^2 \end{bmatrix} \quad (21.16)$$

(4) 斜方晶系双晶的晶面指数变换矩阵 $[T]$ 和晶向指数变换矩阵 $[\tilde{T}]$:

$$[T] = \frac{1}{H^2/a^2 + K^2/b^2 + L^2/c^2} \cdot \begin{bmatrix} H^2/a^2 - K^2/b^2 - L^2/c^2 & 2HK/b^2 & 2HL/c^2 \\ 2HK/a^2 & K^2/b^2 - H^2/a^2 - L^2/c^2 & 2KL/c^2 \\ 2HL/a^2 & 2KL/b^2 & L^2/c^2 - H^2/a^2 - K^2/b^2 \end{bmatrix} \quad (21.17)$$

$$[\tilde{T}] = \frac{1}{H^2/a^2 + K^2/b^2 + L^2/c^2} \cdot \begin{bmatrix} H^2/a^2 - K^2/b^2 - L^2/c^2 & 2HK/a^2 & 2HL/a^2 \\ 2HK/b^2 & K^2/b^2 - H^2/a^2 - L^2/c^2 & 2KL/b^2 \\ 2HL/c^2 & 2KL/c^2 & L^2/c^2 - H^2/a^2 - K^2/b^2 \end{bmatrix} \quad (21.18)$$

现以硅硼镁铝矿(正交晶系, $a = 1.0318 \text{ nm}$, $b = 1.0981 \text{ nm}$, $c = 0.5753 \text{ nm}$, 空间群为 $Pbnm$) 中简单双晶的电子衍射谱为例来说明分析双晶衍射谱的过程, 具体标定步骤如下:

(1) 首先标定基体衍射谱, 在图 21.9(b) 和 (c) 中, 由于基体 (M) 和双晶 (T) 之间是互为双晶的, 可任选其中的一套为基体斑点, 则另一套为双晶斑点, 然后标定基体的衍射斑点指数 $(h, k, l)_M$, 确定其晶带轴指数 $[uvw]_M = [\bar{4}14]_{M\perp}$.

(2) 确定双晶类型(旋转双晶或反映双晶), 即确定双晶参数——双晶面 $(HKL) = (202)$ 或双晶轴 $[uvw] = [101]$ (利用 (21.6) 式)。然后将该矿物的晶胞参数 a 、 b 、 c 和双晶面指数 (HKL) 代入 (21.17) 式和 (21.18) 式, 即可求出双晶的晶面和晶向指数的变换矩阵:

$$[T]_{202} = \begin{bmatrix} 0.5253 & 0 & 1.5253 \\ 0 & \bar{1} & 0 \\ 0.4750 & 0 & 0.5253 \end{bmatrix}$$

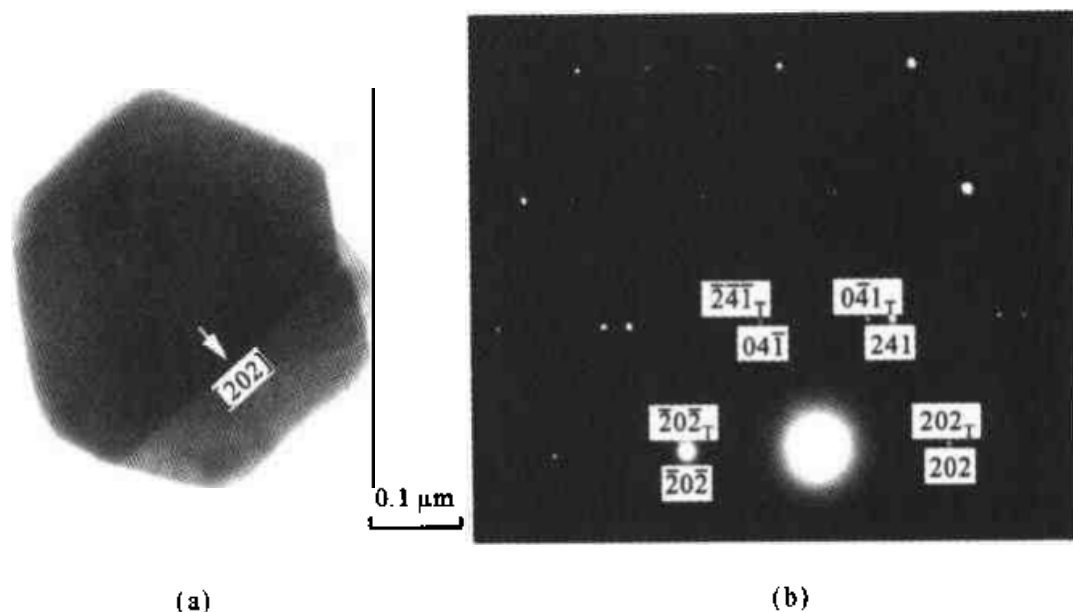
$$[\tilde{T}]_{202} = \begin{bmatrix} 0.5253 & 0 & 0.4750 \\ 0 & \bar{1} & 0 \\ 1.5253 & 0 & 0.5253 \end{bmatrix}$$

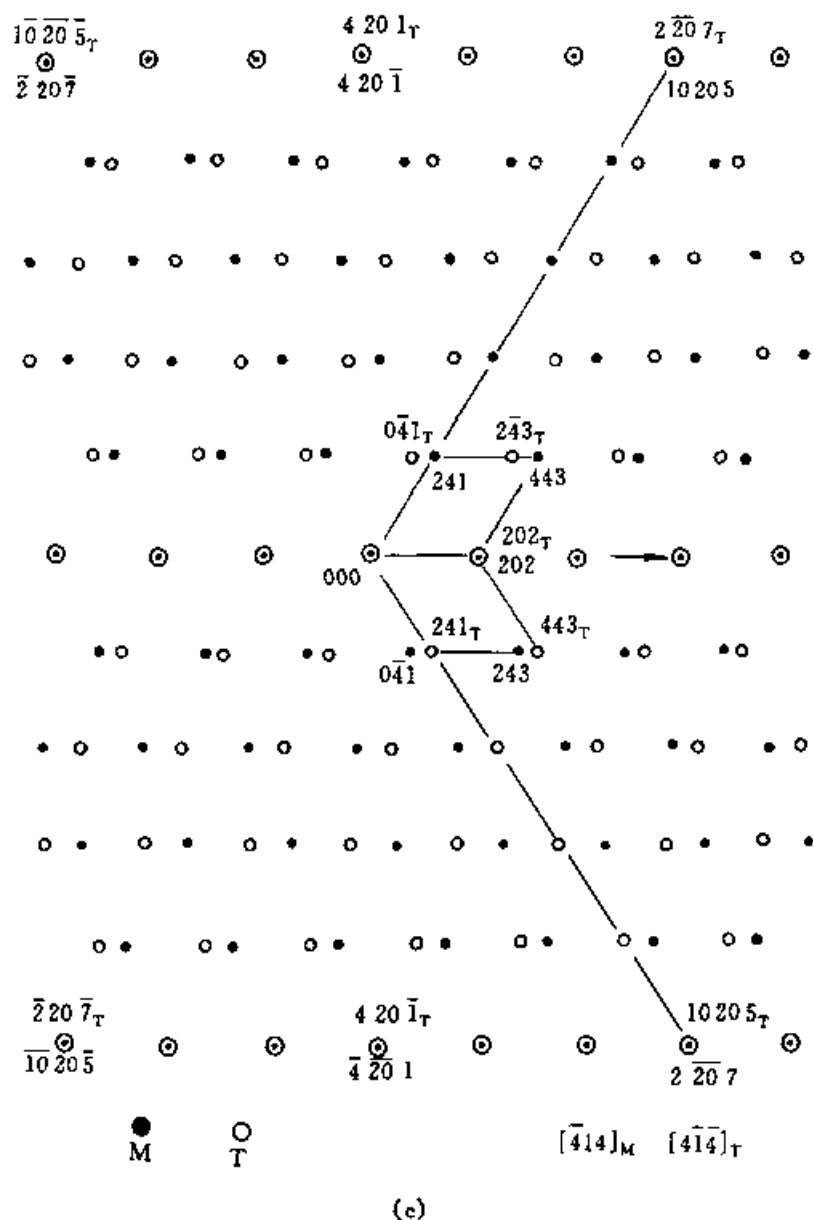
利用(21.8)式计算出与 $[uvw]_M$ 平行的双晶带轴的指数 $[uvw]_T$,即

$$[uvw]_T = [\tilde{T}]_{202} \begin{bmatrix} \bar{4} \\ 1 \\ 4 \end{bmatrix}_M = \begin{bmatrix} 4 \\ 1 \\ \bar{4} \end{bmatrix}_T$$

(3) 分别绘制基体衍射斑点(图 21.9(c)中“·”表示的斑点)的 $[\bar{4}14]_M$ 晶带及双晶衍射斑点(图 21.9(c)中“o”表示的斑点)的 $[4\bar{1}4]_T$ 晶带的斑点分布图。然后将这种斑点图按一定取向重叠在衍射谱上,使之与除基体外的其他斑点相吻合,如图 21.9(c)所示。

(4) 以基体衍射斑点为基础,把双晶斑点经旋转或反映找出与基体重合的衍射斑点,即同名指数,但基体的 hkl_M 与双晶中的 hkl_T 是处于两种不同的坐标系。我们可以根据双晶指数 hkl_T ,求出其在基体倒易点阵坐标中的位置 $h'k'l'$ 。例如,双晶斑点面指数 $(241)_T$ 在基体倒易点阵坐标中的表示 $(h'k'l')$ 为





000 与 hkl 连线的 $1/[2n(\text{或 } 2n+1)]$ 处。

5.2 菊池电子衍射谱的标定

如果晶体足够厚,衍射斑点甚至完全消失,只剩下大量的亮暗平行线对,这种线对是菊池(Kikuchi)于 1928 年首先发现并给出定性的解释,故称之为菊池线或菊池衍射花样。菊池线在晶体结构分析方面广泛应用于物相鉴定、衬度分析、测定电子束波长和临界电压以及判断晶体的对称性等。特别是用于测定晶体取向,精度可达 0.01° ,是精确测定晶体取向、位向关系(如小角度晶界的取向差和双晶的取向关系)和迹线分析的理想方法。下面讨论菊池衍射谱的标定方法。

菊池衍射谱的标定步骤与单晶衍射谱基本相同,具体标定方法有计算标定法和菊池图对照法两种。

1. 计算标定法

最典型的菊池谱是包含三组菊池线对的有三个菊池极的衍射谱(见图 21.10),具体标定步骤如下:

(1) 测量三对菊池线的间距 R_1 、 R_2 、 R_3 及线对中心线之间的夹角。为方便起见,可统一选定各菊池线的外侧面指数代表反射平面,根据指向测量夹角 α_1 、 α_2 、 α_3 。

(2) 按公式 $L\lambda = Rd$ 分别由 R , 求出 d , 参照前面介绍的鉴定结构的方法确定结构及可能的三组指数。

(3) 根据第一、第二菊池线对的指数范围与它们之间的夹角 α_3 , 初步确定头两组菊池线对的指数 $h_1k_1l_1$ 和 $h_2k_2l_2$ 。

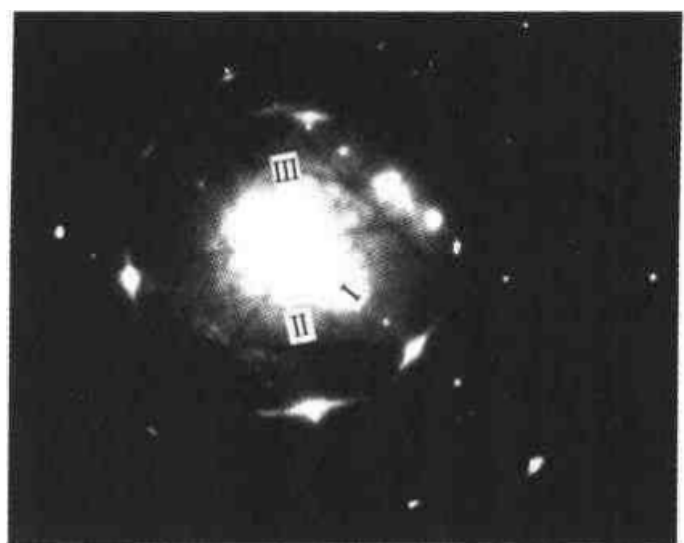
(4) 再根据第三个菊池线对可能的指数范围以及它与前二者夹角 α_2 和 α_3 , 确定指数 $h_3k_3l_3$ 。

(5) 校核指数 $h_3k_3l_3$ 与相对的菊池极指数 $[u_3v_3w_3]$ 。

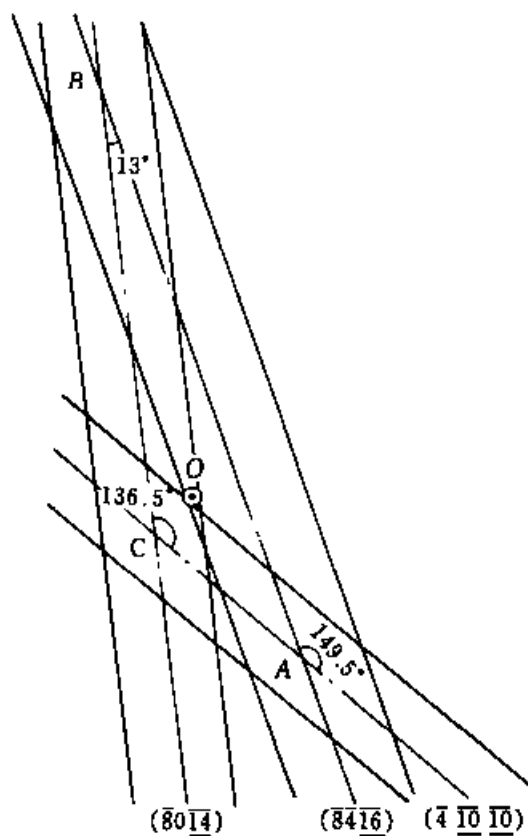
(6) 若符合,即可标定各菊池线和菊池极指数。若不符合,需要改变前两组指数符号,使分别改为 $h_1\bar{k}_1l_1$ 和 $h_2\bar{k}_2l_2$, 重新按上述程序进行。

2. 菊池图对照标定法

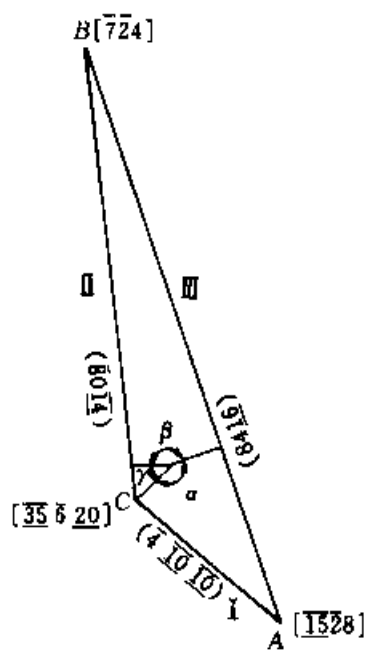
将各个位向菊池谱拼接起来,得到一幅标准的菊池图。最方便是利用计算机绘图,能得到清晰的菊池图。如果在做衍射衬度像时观察,手头若有一个菊池图是很方便的,它可以引导观察者有目的的倾转试样,拉到设想的方位和目标,拍摄到菊池衍射谱,对照菊池图标定衍射谱的各个指数。



(a)



(b)



(c)

图 21.10 利用三对菊池线精确测定硼酸盐矿物的晶体取向
(a)菊池电子衍射图;(b)图 21.10(a)中三对菊池线的指数标定;
(c)图 21.10(a)中菊池极的指数标定

第二十二章 高分辨透射 电子显微分析

高分辨电子显微术是直接观察固体中原子级结构的一种实验方法,这是其他许多实验方法所不具备的。它的研究内容是:在高放大倍数下,分析线性长度小至几纳米的物质组成和结构,直接“看到”原子或原子团。用高分辨电子显微镜可以确定 X 射线晶体结构分析间接测定的原子位置排列的合理性,还能观察到晶体的微观缺陷和不完整性。高分辨电子显微镜已成为研究矿物及固体材料中小至微米级或纳米级范围的晶体结构、晶体缺陷、超大重复距离的长周期结构、微双晶、出溶、多型性、相变及形变等最理想的工具,能获得矿物生成的物理化学条件、成矿历史、地质环境等重要信息,为矿物学、岩石学、矿床学及构造地质学等研究领域提供微观的新资料。

在我国,利用高分辨电子显微镜研究矿物晶体结构的工作是 20 世纪 80 年代初才开始的。如对包头矿、莱河矿、黄河矿、氟碳铈钍矿、吉林陨石、辉石中的多型、硼酸盐矿物、层状硅酸盐矿物及稀土氟碳酸盐矿物等的高分辨电子显微镜研究,得到了许多新的结构信息和意想不到的结果,充分显示了高分辨电子显微技术是研究矿物精细结构的强有力手段。

1. 成像原理及实验技术

1.1 成像原理

入射电子穿过很薄的晶体,类似于经过了一个“相位体”,电子波的振幅基本不变,而波的相位却由于晶体势场的作用而发生变化,这些携带晶体结构信息的透射束和若干衍射束或两个以上衍射束经过透镜重构就得到了晶体的高分辨像。衍衬成像是利用电子束振幅的变化单束成像;而高分辨像是利用电子束相位的变化,至少需要两束或多束成像。图 22.1 示意两种成像模式的光路。图 22.1(a)是衍衬成像光路图,在后焦面上

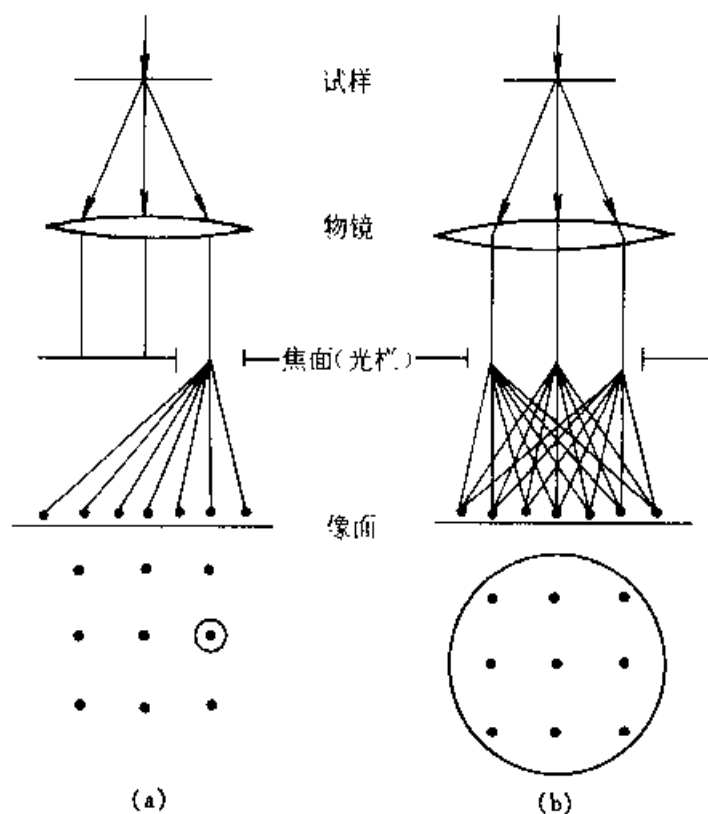


图 22.1 衍射成像与相位成像的光路对比

(a) 衍射成像; (b) 相位成像

的光阑是让一束衍射束(或透射束)通过,图 22.1(a)下方是在后焦面形成的衍射斑,光阑孔只套住其中的一个斑点;图 22.1(b)是相位成像的光路,图 22.1(b)下方示出成像时用光阑孔套住 9 个(两个以上)衍射斑点。前者在像面上获得振幅衬度,后者在像面上获得相位衬度。

入射电子波经过聚光镜穿过试样后,形成了携带着试样结构信息的透射函数 $q(x, y)$ 。电子受试样散射的角分布被物镜在后焦面聚焦为衍射图 $Q(u, v)$, 即第一次成像。倒空间的 $Q(u, v)$ 实际上可示为正空间 $q(x, y)$ 的一次傅立叶变换, 即:

$$Q(u, v) = Fq(x, y) \quad (22.1)$$

再经过中间(M_1)形成放大的二次成像, 然后经过投影镜(M_P)在像平面上干涉重建物体的透射函数 $\varphi(x, y)$, 即 $Q(u, v)$ 经傅立叶逆变换 F^{-1} 形成 $\varphi(x, y)$,

$$\varphi(x, y) = F^{-1}Q(u, v) \quad (22.2)$$

实际上,物体的透射函数 $\varphi(x, y)$ 在透镜的成像过程是由两次连续的傅立叶变换组成,如图 22.2 所示。因此,经过试样的电子波在其相位上携带了试样的结构信息,经过显微透镜的干涉成像有可能观察到晶体的高分辨像。高分辨像又分为晶格条纹像(一维和二维)和结构像。

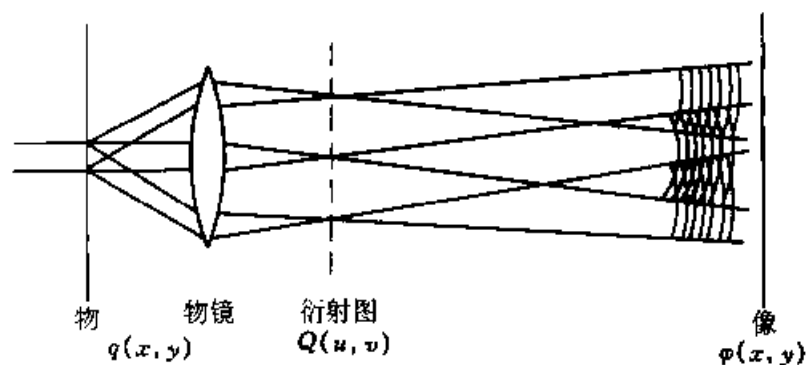


图 22.2 透镜成像两次傅立叶变换示意图

1.2 晶格条纹成像

由一束透射束与一束衍射束成像可形成一维晶格条纹像,平行条纹代表一组特定的原子面(见图 22.3)。由一束透射束与多束不在同一方向上的衍射束成像则可形成二维晶格条纹像。不同方向条纹可分别代表不同原子面的投影像(如图 22.4 所示)。

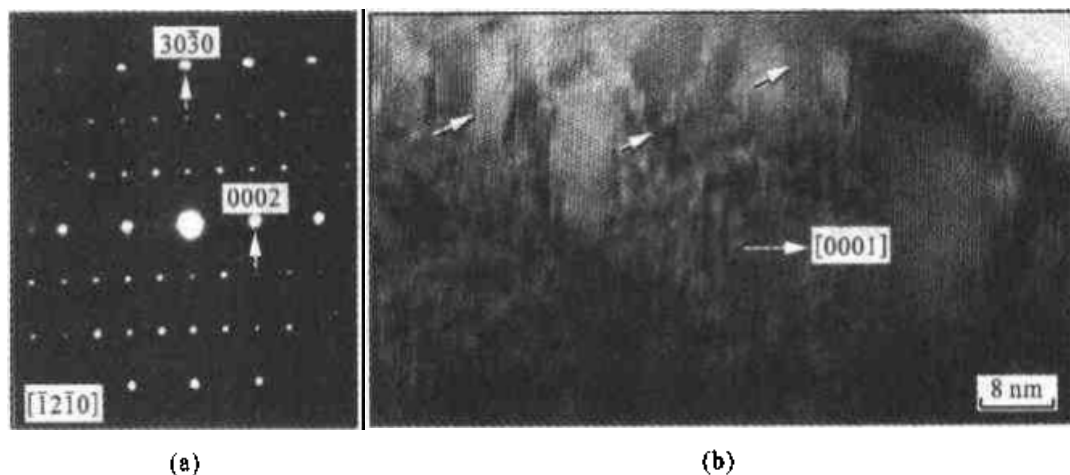
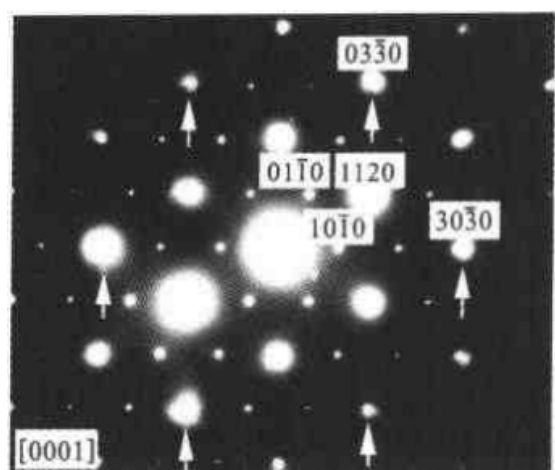
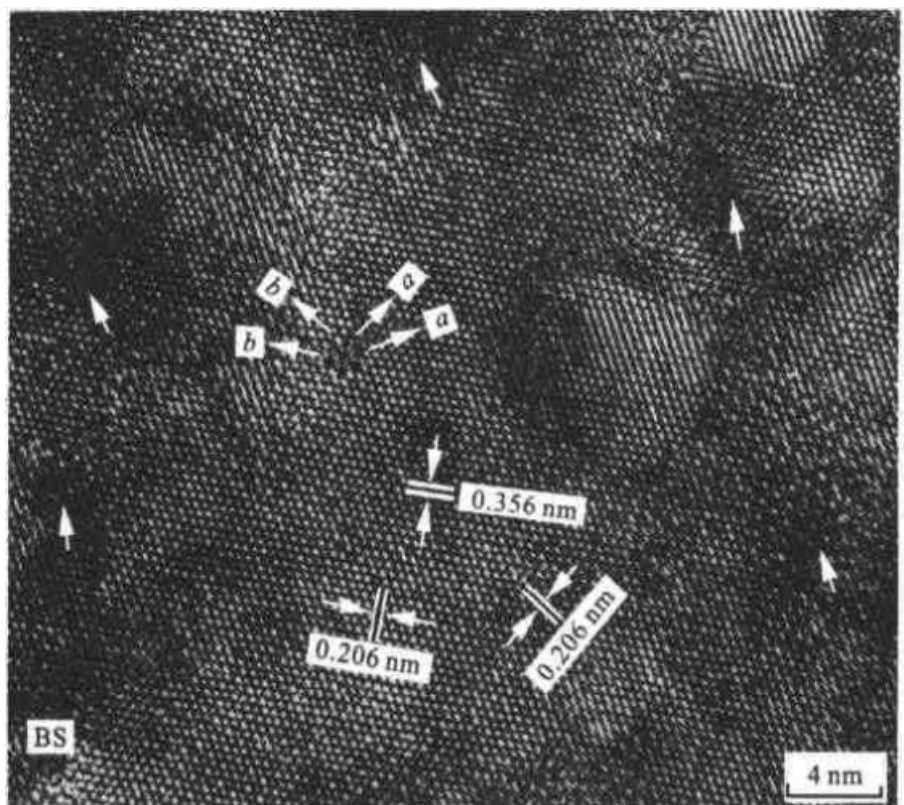


图 22.3 透射束和衍射束形成的稀土矿物 $[\bar{1}2\bar{1}0]$ 晶带一维晶格像

如图中 0002 斑点,可显示(0002)原子面的晶格像,显示晶格弯曲、原子面错位、层错等晶格缺陷



(a)



(b)

图 22.4 透射束和多束衍射束形成的稀土矿物[0001]晶带二维晶格像

(a)[0001]晶带的 SAED 图; (b)HREM 像

如图 22.4(a)中 $10\bar{1}0$ 、 $01\bar{1}0$ 等斑点,可显示 $(10\bar{1}0)$ 、 $(01\bar{1}0)$ 、 $(11\bar{2}0)$ 等原子面的投影,根据格子特征可判断位错的存在、应变场的特征、界面结构等结构特征

1.3 结构成像

在最佳欠焦量情况下,结构像可用电荷密度的投影来解释,高分辨结

构像是否与晶体结构中的原子或原子团一一对应,需要拍摄系列聚焦像,然后用计算机进行模拟计算,当实验像与计算像相吻合,即可称为该物质的结构像(见图 22.5)。

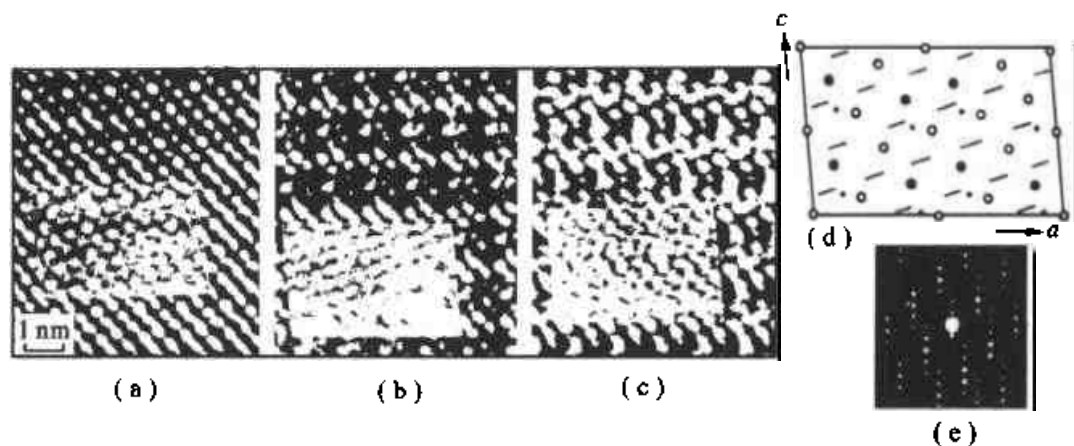


图 22.5 氟碳铈钡矿 $[\text{Ba}_3\text{Ce}(\text{CO}_3)_5\text{F}_2]$ 的 $[010]$ 晶带的高分辨结构像和计算模拟像
欠焦量(a) 45 nm;(b) 25 nm;(c) 20 nm;(d) 分析后所得的沿 $[010]$ 方向的晶体结构模型投影;(e) 对应于高分辨像(a)~(c)的电子衍射图,根据像衬分布提出了几种可能的氟碳铈钡矿的晶体结构模型,再比较模拟像和结构像,从而定出了晶体的结构(d)

2. 长周期结构

在晶体结构中,如果局部化学成分或沿某一晶体学方向,原子或原子团的堆垛顺序发生变化,并且按一定规律重复,其重复周期是基本晶格的整数倍或者非整数倍,称这种具有大周期结构为长周期或超结构。一般情况下,长周期结构大体可分为:①密堆长周期结构;②有序长周期结构;③晶体缺陷的长程分布。在自然界中,长周期结构实际上是晶体中普遍存在的一种现象,因此,对于长周期结构的研究,在结晶学、固体物理学、矿物学、地质学和冶金学等领域中,无论在理论上或是实用上都具有重要的意义和广阔的前景。

2.1 密堆长周期结构

密堆长周期结构是由密排层的长程有序堆垛产生的,如同种矿物中的不同多型体、层状矿物中的规则有序混层结构等。在层状硅酸盐矿物

(如粘土矿物)和层状碳酸盐矿物(如稀土氟碳酸盐矿物)均属于多层密排结构,它们的密排原子层的排列是沿长轴(即 c 轴)方向。例如,钙-铈氟碳酸盐矿物在六角密堆结构或菱面体点阵沿 $[0001]$ 方向密排层的 nH (六角)或 $3nR$ (菱面体)堆垛时,这些密排层的堆垛序列很容易出现错排(即层错)。如果这些层错是长程有序排列的话,还可以降低整个系统的能量,产生稳定的晶体结构。根据层错的周期不同以及一个周期内密排层的堆垛方式不同,可以产生多种密堆结构。该结构在垂直于 $[0001]$ 方向的平面内其晶胞大小基本相同,它们之间的差别仅仅是 c 轴的长短以及沿 c 轴方向排列的顺序不同。

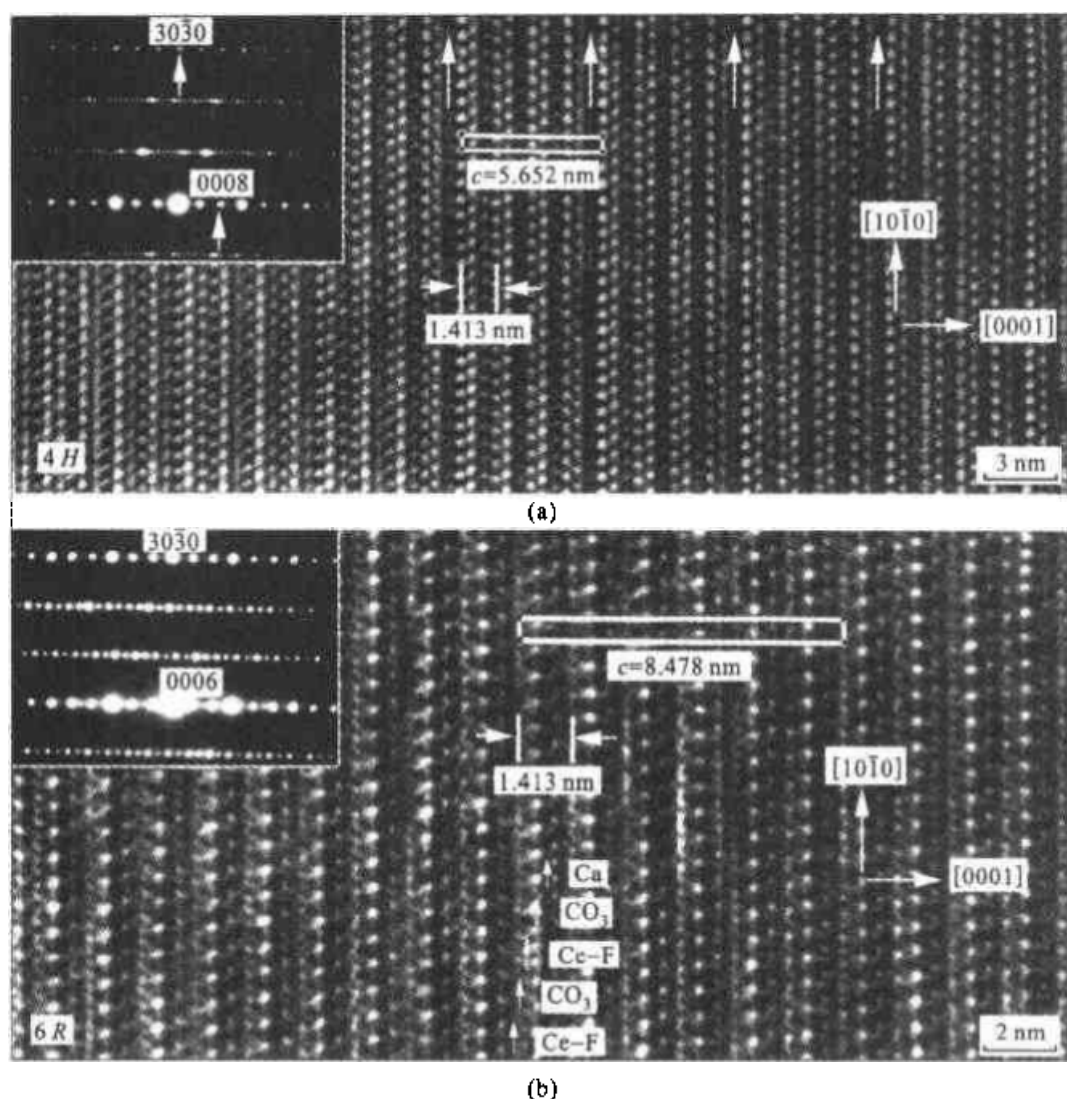


图 22.6 氟碳钙铈矿 4H(a)和 6R(b)多型体 $[1210]_c$ 晶带的
电子衍射图及其高分辨结构像

钙-铈氟碳酸盐矿物系列是密堆长周期结构及混层结构极其发育的晶变系列,该类矿物的基本结构单元层沿密排层排列方向的有序堆垛即形成了密堆长周期结构。图 22.6 给出了氟碳钙铈矿(BS)4H 和 6R 两种多型体结构的 $[\bar{1}2\bar{1}0]$ 晶带的电子衍射及其高分辨结构像。图像中显示的基本结构层(BS 基层)的间距均为 1.413 nm 的堆垛顺序,其组成为 $\text{CeF}-\text{CO}_3-\text{CeF}-\text{CO}_3-\text{Ca}-\text{CO}_3$,结构单元层间 CO_3 层的排布方式及空间取向的不同构成了氟碳钙铈矿的不同多型体。图 22.6 中 4H 和 6R 两种多型体的高分辨结构像中所标示的结构单元层 BS(1.413 nm)及晶胞高度(4H, $c = 5.652 \text{ nm}$; 6R, $c = 8.478 \text{ nm}$)的投影位置,是根据不同类型离子层的厚度(Ni 等, 1993)及其投影位置、相应的 SAED 图中 c^* 点列上衍射斑点 c^{**} [$d_{00012}(4\text{H}) = d_{00018}(6\text{R}) = 0.471 \text{ nm}$]及 c'^* [$d_{0004}(4\text{H}) = d_{0006}(6\text{R}) = 1.413 \text{ nm}$] 的测量计算后而标定的。由图 22.6 可见,两种多型结构的重复单元分别由四个亚单元(4H)和六个亚单元(6R)构成,4H 多型单胞内有 4 层,6R 多型单胞内有六层。单胞高度分别为 $c(4\text{H}) = 5.652 \text{ nm}$ 和 $c(6\text{R}) = 8.478 \text{ nm}$,分别按六角密堆点阵(4H)和菱面体点阵(6R)堆垛构成。也可以分别看作是每 4 层(4H)和 6 层(6R)引入一个周期性的层错。

2.2 有序长周期结构

有序长周期结构主要是由不同元素原子的长程有序分布形成的,如反相畴结构、出溶结构、调制结构等。自然界中的矿物在有序-无序的转变过程中和固溶体的失稳分解都可以通过原子的有序排列、周期外延、层间错排及缺陷的规则分布等形成调制结构及反相畴结构等,在矿物晶体的基本结构周期基础上又叠加了附加的结构周期,即超结构周期(该周期为原结构周期的整数倍或非整数倍)。

在晶体结构中,由于调制结构的存在使得电子衍射花样中沿某些方向出现卫星斑点。如图 22.7 所示,氟碳铈矿晶体中沿 $[\bar{1}2\bar{1}0]$ (图 22.7(a))和 $[02\bar{2}1]$ (图 22.7(b))取向,电子衍射斑点的分布特征具有附加的卫星衍射斑点,分析结果表明,它们均为一维无公度调制结构。TEM 中能谱成分分析结果显示,该晶体的化学成分未发生变化,因此可能为结构调制所形成的无序结构状态。该类调制结构的来源可能是由于该矿物结构中原子的占位有序度的变化,如氟(F)或氧(O)原子的位移或有序空位形成的晶体附加结构。

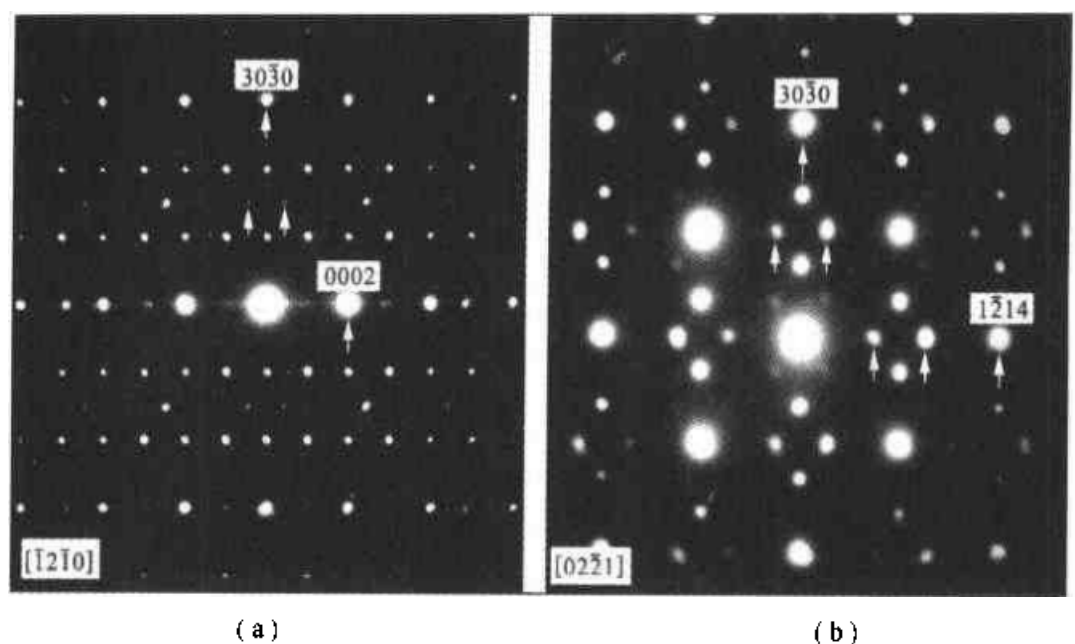


图 22.7 氟碳铈矿中的调制结构

(a) $[12\bar{1}0]$ 晶带的 SAED 图, 调制波矢 $q_1 = 1.5a^* + 0.436c^*$;

(b) $[02\bar{2}1]$ 晶带的 SAED 图, 调制波矢 $q_2 = 0.362a^* + 0.724b^* + 1.448c^*$

长期以来,国内外众多学者对硅酸盐矿物中的反相畴结构进行了较为深入的研究(McLaren 和 Marshall, 1974),并认为钙长石和倍长石中的相畴具有相反的 Al/Si 排列,即它们被一个相邻的单位晶胞边界已错动了的界限所分开(见图 22.8(a))。根据 X 射线衍射图中漫反射和特殊反射群(b -反射)的条纹分析,特别是采用透射电子显微镜中的明暗场成像及高分辨电子显微技术的研究,确定钙长石中的反相畴界是由 Ca 的位置错动引起的。图 22.8(c)表示钙长石中的 b -反相畴界,其位移矢量 $R = 1/2[110]$ 或 $1/2[a \pm b]$,它是在 C_1 向 P_T 的相转变过程中形成的。图 22.8(b)是变质岩中钙长石的 c -反相畴界,其位移矢量为 $R = 1/2[a \pm b \pm c]$ 或 $1/2[11\bar{1}]$,该反相畴界是钙长石 $IT \rightarrow PT$ 相转变过程中产生的。反相畴界在高分辨晶格像中可以直接观察到,图 22.8(d)表示钙长石中 $(1\bar{1}\bar{1})$ 条纹(间距 $d = 0.68 \text{ nm}$)具有位移矢量 $R = 1/2[a \pm b \pm c]$ 或 $1/2[1\bar{1}\bar{1}]$ (位移量为 $d/2 = 0.34 \text{ nm}$)的 c -反射的反相畴界。

反相畴界的形成,通常可看作是高温无序相向低温有序相转变过程中产生或是有序化的结果,因此,它们的出现、大小和形态都反映了岩石的冷却演化过程,并对探索地质体形成的热历史及构造演化提供重要的微观依据。

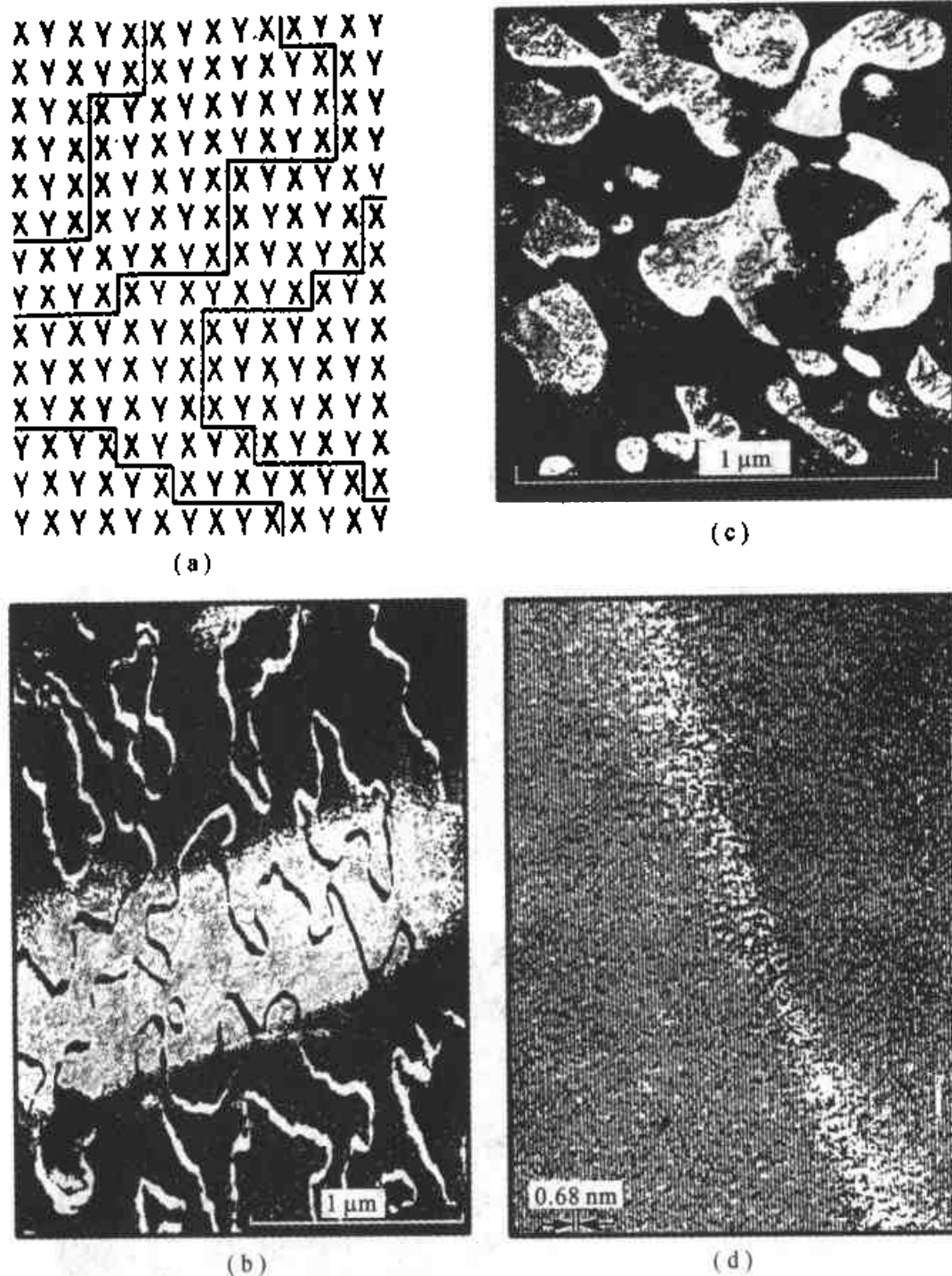
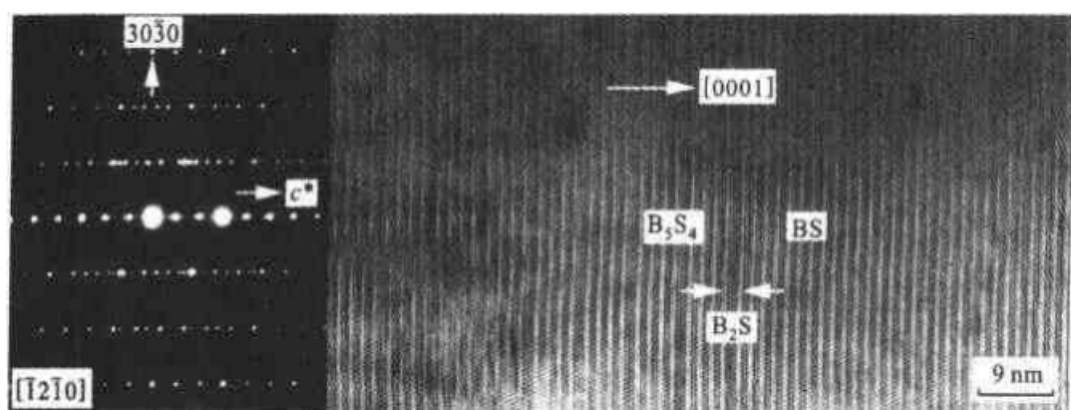
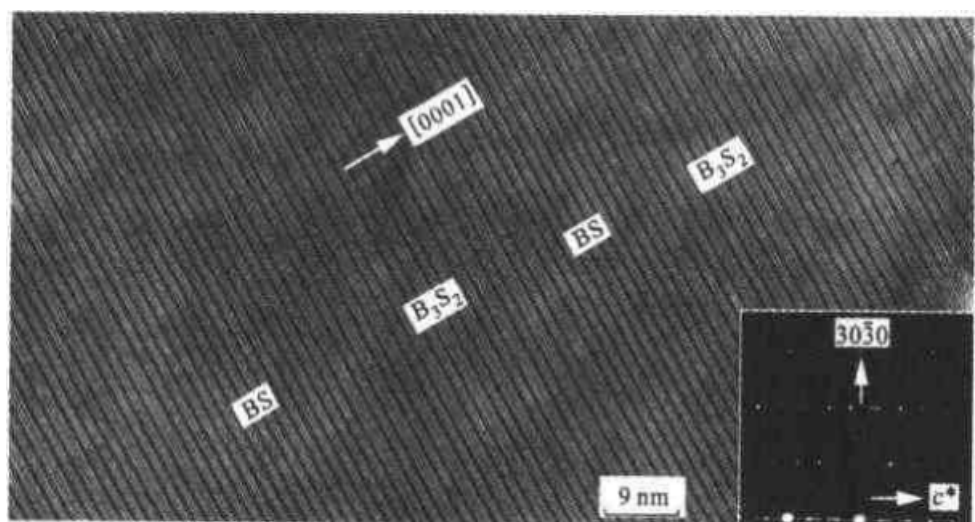


图 22.8 钙长石中的反相畴(APDs)结构

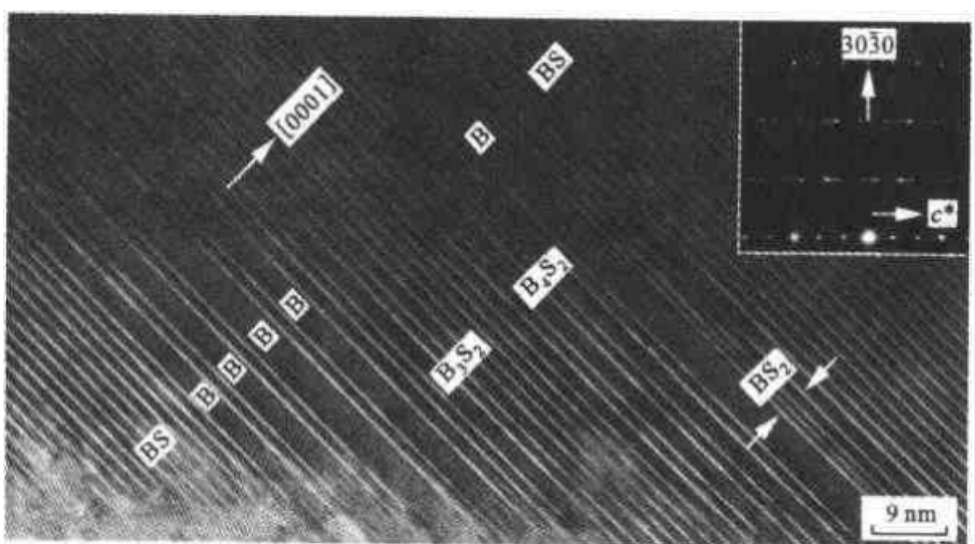
- (a) 长石中反相畴关系示意图; (b) 变质岩中钙长石(An94-95)的 c -反相畴界, 位移矢量为 $1/2[a \pm b \pm c]$, 暗场像;
- (c) 钙长石(An100)中 b -反相畴界, 位移矢量为 $1/2[a \pm b]$, 暗场像;
- (d) 钙长石(An100)中 $(1\bar{1}\bar{1})$ 面的高分辨晶格条纹像, 可见到位移 $1/2[a + b + c]$ 横切 c -反相畴边界



(a)



(b)



(c)

图 22.9 钙-铈氟碳酸盐矿物复合多晶体中氟碳钙铈矿(BS)与不同的 B_mS_n 混层矿物结构层之间的体衍交生结构

(a) B_5S_4 与 BS; (b) BS 与 B_3S_2 等; (c) BS 与 B_4S_2 和 B_3S_2 等

2.3 晶体缺陷的长程分布

在矿物及金属材料的晶体结构中,空位、位错、层错等晶体缺陷不是完全有序排列,只要它们具有长程有序分布的统计特征,也会产生长周期结构的衍射斑点,因此晶体缺陷的长程分布也是一种长周期结构。

钙-铈氟碳酸盐矿物系列是由四种独立的矿物种[氟碳铈矿(B)、氟碳钙铈矿(BS)、伦琴矿(BS_2)和直氟碳钙铈矿(S)]和一系列 B_mS_n 型规则混层矿物构成的具有复杂结构的晶变系列。该类矿物中的位错、层错、微畴、有序-无序堆垛等晶体结构缺陷极其发育。通过 TEM 研究揭示出该系列矿物沿 c 轴方向有序-无序堆垛结构实际上是一种堆垛层错形成的混层结构,该堆垛层错主要是由矿物中的铈氟(Ce-F)离子层和碳酸根(CO_3)层的错排引起的(见图 22.9)。

3. 矿物的变形结构

用透射电子显微镜研究岩石、矿物中的变形结构,主要包括矿物中的位错、层错、出溶片晶、多形相变、反相畴结构、微双晶(生长双晶特别是机械变形双晶)、调制构造等。对受到变形作用的岩石中矿物位错和层错的研究具有特别重要的意义,根据位错的几何形态,特别是柏格斯矢量的方向,能测定滑移系统的性质。因为岩石和矿物的变形本质上是位错作用及其运动的结果,在不同的温度和压力条件下可形成各种不同的位错花样(诸如结状、网状、和环状等)及不同的位错滑移系统,它们则记录了应力场的大小及方位。因此,可以由位错所携带的动力学信息来探讨和判断岩石和矿物的形成环境、变形机制、变形历史及变形条件等,从而了解岩石圈内不同构造层的构造演化历史。

总之,电子显微镜在岩石、矿物变形结构研究中所取得的最新进展,使其研究向更加微区化迈进了一大步,不仅使岩石学、矿物学的一些基本问题得到更深入的研究,而且对于解释火成岩的冷却速度、退火温度,以及变质岩中应变速率、变形温度及变形机制等一系列问题也将起着重要的作用。因此可以说,电子显微镜已应用于晶体结构直至宇宙地质等非常广泛的地质问题的研究,并已成为研究结晶矿物学、岩石学、地球物理学、古生物学以及有关学科的重要工具。

3.1 辉石

辉石的化学组成和晶体结构都比较复杂,在较复杂的辉石结构中,平行的 SiO_2 链横向上由金属阳离子联结,它在晶体结构上可以看成由硅氧四面体链和阳离子八面体或多面体链所构成的多面体结构层平行(100)方向堆垛形成的链状结构,并随着四面体链和八面体链的有序或无序排列而显示出其复杂的结构特点。大量的研究工作表明,在斜方辉石和单斜辉石中,辉石结构中的多型相变发育中,主要的位错滑移系统是(100)[001]、(001)[100]、 $1/2\langle 110 \rangle | 110 |$ 和 $\langle 001 \rangle | 110 |$ 等。此外,在斜方顽火辉石的实验变形可产生剪切相变,产生平行于(001)面的单斜顽火辉石片晶,可在较小的角度剪切下(小于 15°)完全转变为单斜相。当温度超过 300°C 、应变速率为 $10^{-3}/\text{s}$ 或温度为 1000°C 、应变速率为 $10^{-7}/\text{s}$ 时,斜方顽火辉石发生变形,而单斜顽火辉石不发生变形。

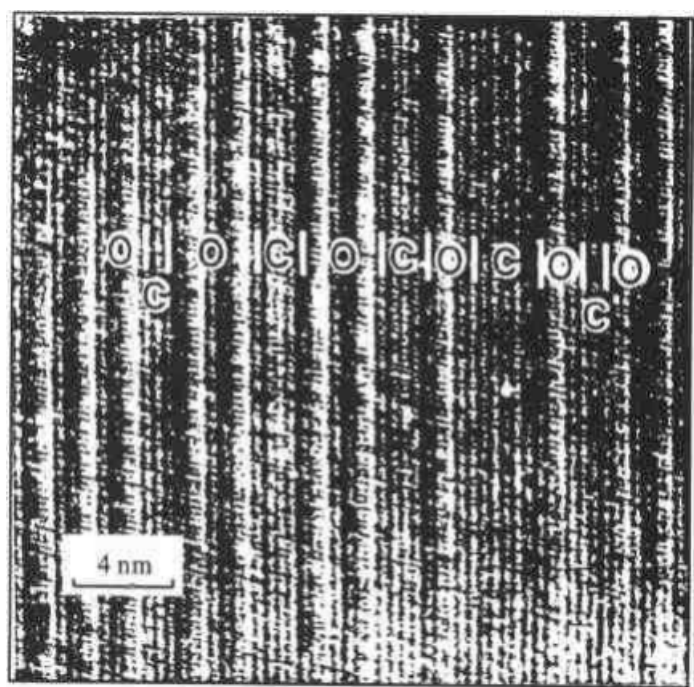


图 22.10 肇东陨石中斜方辉石[010]取向的高分辨结构像

1. 斜方辉石—单斜辉石相变

辉石多型相变的研究表明,低温单斜辉石既可由高温顽火辉石的快速冷却形成,又可由斜方辉石剪切形变产生(Buseck 等,1975,1978;Deer 等,1978)。不同成因单斜辉石多型精细结构的特征为:

(1) 由高温原顽火辉石转变的单斜辉石片晶宽度既有 0.9 nm 的偶数倍,也有 0.9 nm 的奇数倍,并具有较高的发生频率。如图 22.10 所示,在斜方辉石(Op_x)沿 a 轴 34 nm 长度范围的高分辨像中,五次出现单斜辉石(Cp_x)多型体,其宽度从左到右依次是 0.9 nm, 2×0.9 nm, 3×0.9 nm 及 0.9 nm。图 22.10 中一半以上单斜辉石片晶的宽度均为 $(2n+1) \times 0.9$ nm,因而,它们是由高温原顽火辉石淬冷相变而成的。另外,在图 22.11 斜长岩紫苏辉石[010]取向的高分辨结构像中观察到,斜长岩的辉石沿 a 轴方向有周期为 1.35 nm (3×0.45) 和 2.25 nm (5×0.45) 两种多型体与单斜辉石及斜方辉石紧密连生,1.35 nm 和 2.25 nm 多型体向单斜辉石(Cp_x)及斜方辉石(Op_x)的相转变。在晶体结构中,斜方辉石和单斜辉石沿[100]方向的周期均为偶数个 Si—O 链宽,因而只有偶数个 1.35 nm 或 2.25 nm 多型体连生时才可能与基体辉石互相转变。奇数个 1.35 nm 和 2.25 nm 多型体的出现与辉石高温相向低温相的转变过程中 Si—O 链的错排有关。

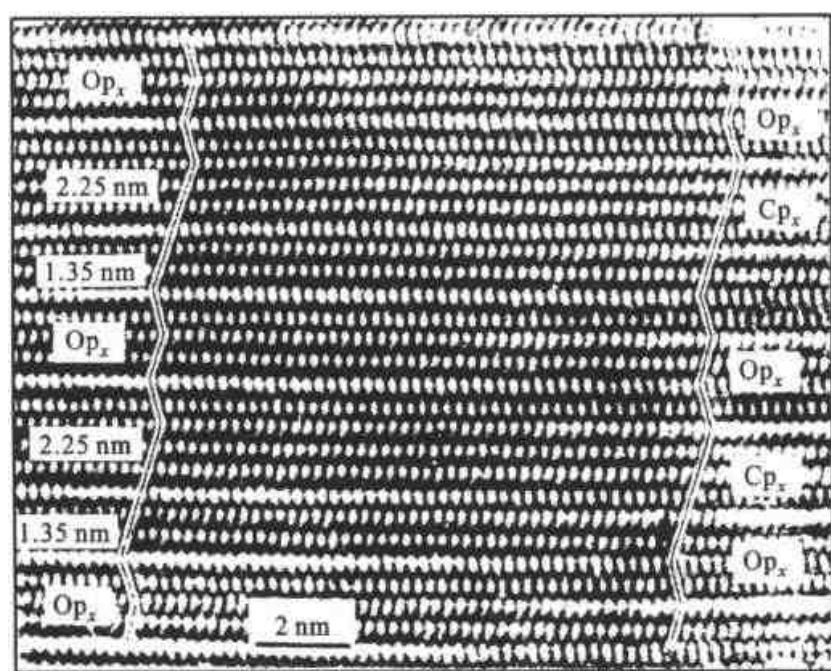


图 22.11 斜长岩紫苏辉石[010]取向的高分辨结构像

(2) 由斜方辉石剪切形成的单斜辉石晶域只有 0.9 nm 的偶数倍。例如,变质岩中的单斜辉石多型绝大多数均是 0.9 nm 的偶数倍,其宽度较窄,一般不超过 10 nm,但出现频率较高,因而它可能是在应力作用的

条件下由斜方辉石切变而成,这与该岩石的区域变质成因一致(王岩国等,1992)。在图 22.12 高分辨像中可看到,右侧晶体中夹有一个宽度为 $2 \times 0.9 \text{ nm}$ 的单斜辉石片晶,而且该片晶的上、下部分以及相应区域的斜方辉石之间沿 a 方向有 $a_0/2(0.9 \text{ nm})$ 相对平移,这种平移使上部一个单胞宽度(0.9 nm)的单斜辉石变成下部的斜方辉石。

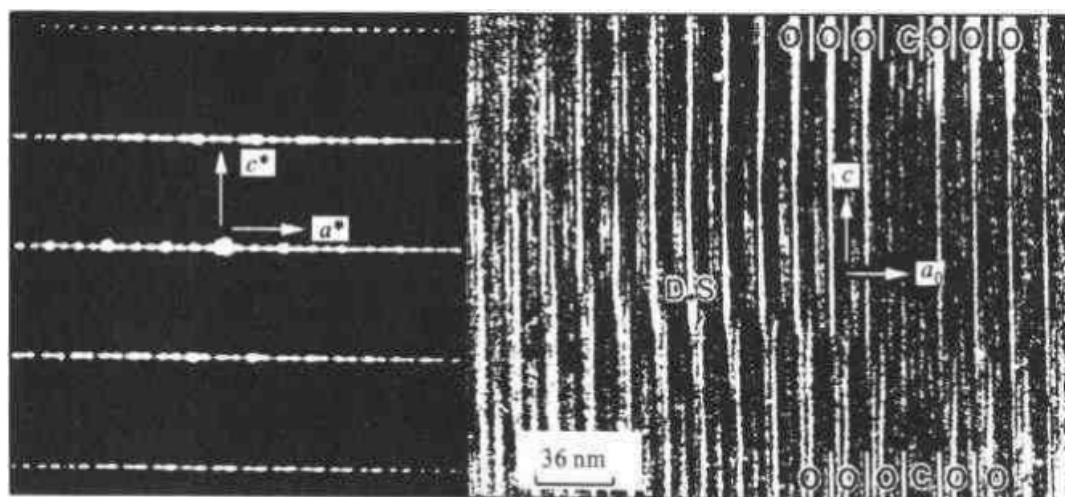


图 22.12 斜方辉石 $[010]$ 取向的高分辨像

上、下部分辉石之间有 $a_0/2$ 的相对位移,D.S 为不全位错区

2. 超微结构

对于大多数辉石而言,在温度低于约 1000°C 的无水条件下,辉石变形产生的位错是直的[见图 22.13(a),(c)],并强烈受结晶学取向所控制。这说明该类矿物具有很强的贝尔斯(Peierls)结构力。反之,亦可知这些力控制了位错的产生和运动。如果辉石晶内的层错及相转变是由于柏格斯矢量 $b = [001]$ 的不全位错运动或单个位错的滑移所产生,它们将进一步变形。如图 22.13(b)、(d)所示。

钠质单斜辉石族矿物绿辉石是榴辉岩的重要造岩矿物之一。绿辉石晶内的位错构造及滑移系统揭示了榴辉岩的形成、演化及退变质作用过程中的重要微观信息。TEM 研究表明,绿辉石亦可由滑移作用而变形,或由于(100)和(001)面上的机械双晶作用而变形。随着温压条件的变化,绿辉石晶内位错运动将逐渐起主导作用。位错运动将首先沿位错能量最低的活动滑移系(100)[001]及(001)[100]发生双晶滑移,形成机械变形双晶。例如,榴辉岩中绿辉石发育有(100)变形双晶,双晶的显微结

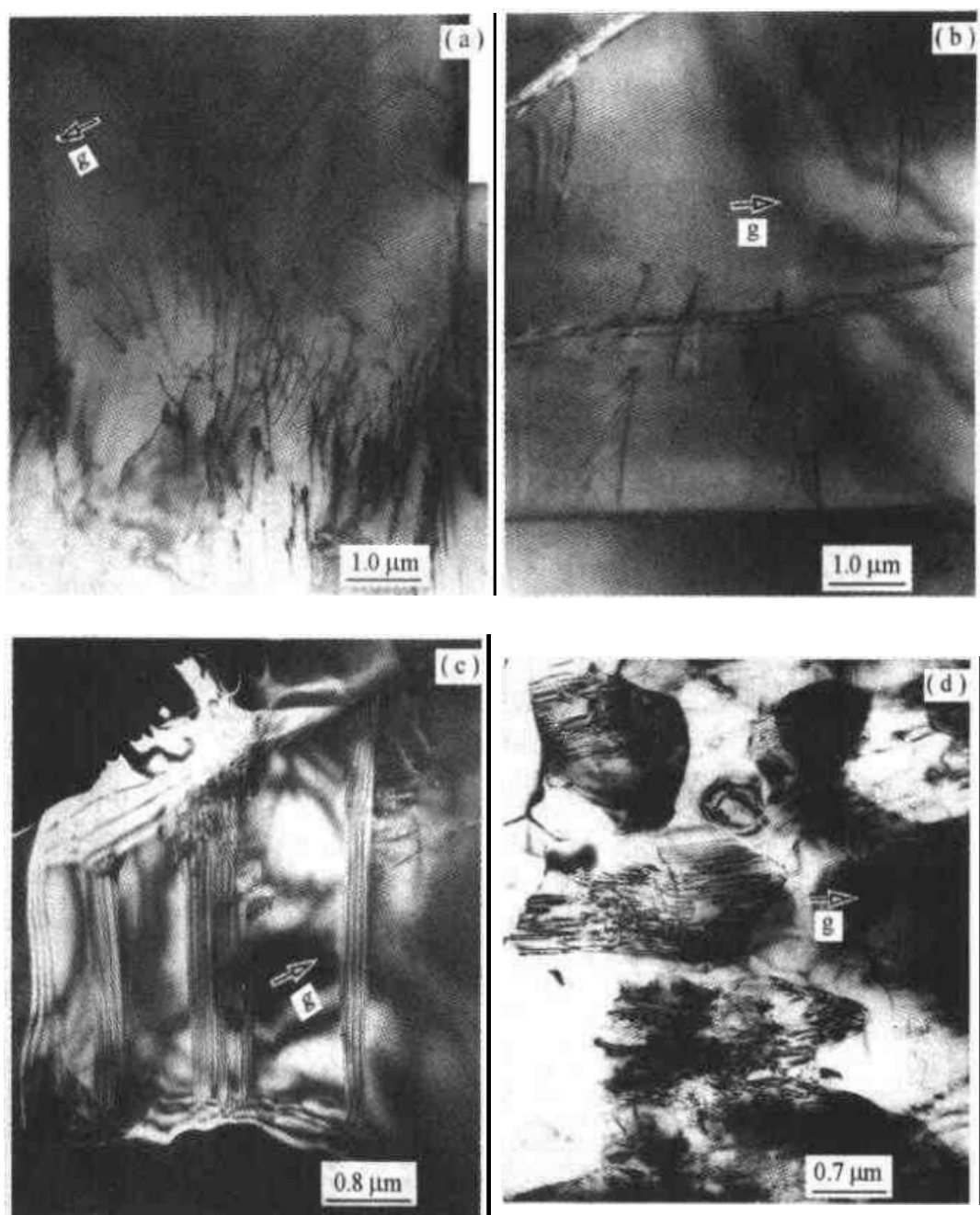


图 22.13 高压变质岩中绿辉石变形结构的电子显微照片

(a) 位错倾斜壁、位错环及平行直位错等, 衍射矢量 $g = 04 \bar{1}$, TEM 明场像; (b) 位错弓弯(或不全位错环)、直位错等, 衍射矢量 $g = 002$, TEM 明场像; (c) 堆垛层错及不全位错等, 衍射矢量 $g = 221$, TEM 暗场像; (d) 重结晶颗粒及其颗粒内的堆垛层错、不全位错及部分残余的自由位错等, 衍射矢量 $g = \bar{2}2 \bar{1}$, TEM 明场像;

构显示其形态为聚片双晶。该双晶畴结构中存在多处位错滑移区(如图 22.14 所示“D”为双晶结合面中的缺陷构造区域), 其滑移系为(100)

[001], 双晶结构属于绿辉石 $P2/n$ 对称的有序结构, 这是绿辉石的高温变体 $C2/c$ 通过晶格变形转变成低温变体 $P2/n$ 的过程中所形成的, 转变温度大约在 725°C 左右 (Fleet 等, 1978), 这可能说明绿辉石在高温变形的基础上有低温变形的叠加。

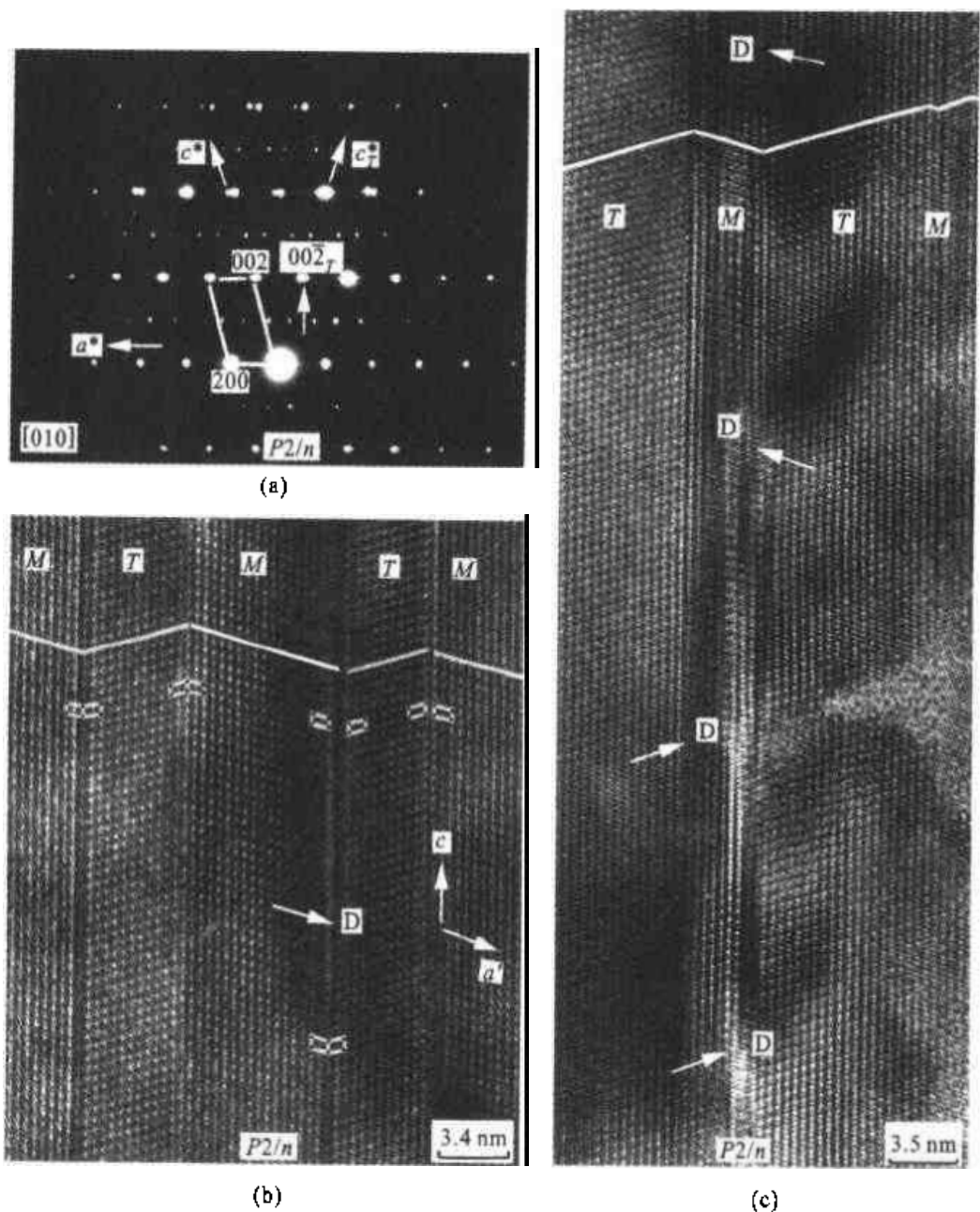


图 22.14 天然变形绿辉石 $P2/n$ 结构中(100)变形双晶的[010]取向电子衍射图 (a)及其高分辨像(b)和(c)

图 22.14(b)中、下部可见到由于晶体受到多次变形,原以 Si—O 链为双晶界的区域经变形的畴结构区域至中下部边为以阳离子层为双晶界面的(100)双晶结构。而在图 22.14(c)中双晶界面多处出现不同程度的变形,使得部分双晶界面(100)发生位错,这很可能是绿辉石有序化之后,通过滑移作用而形成的变形结构。

3.2 钙—铈氟碳酸盐矿物

钙—铈氟碳酸盐矿物为典型的层状碳酸盐矿物,晶体结构中广泛发育的体衍生或三维共格连生及混层结构等是本系列矿物的重要特征。该类矿物属三方或六方晶系,其结构为球霞石型结构,晶体结构中 Ce—F 和 Ca 组成两种阳离子层,CO₃ 三角形平面均呈直立或倾斜状态分布于两种阳离子层之间,垂直于 *c* 轴交替排列。这种层状、似层状结构的晶体变形主要通过结构单元层的有序—无序堆垛、位错、层错、双晶、晶格畸变等来实现的,由此达到晶体体系的最稳定状态,这与硅酸盐矿物的变形特征及变形机制有本质的区别。

自然界中,不同矿物在相同的构造应力或生长环境下会产生不同形式的晶体缺陷。一般可分为生长缺陷和变形缺陷,钙—铈氟碳酸盐矿物中的缺陷结构属于前者。TEM 观察表明,氟碳钙铈矿超微区结构的不均一性较为常见,图 22.15(a)中衍射斑点沿 *c** 方向拉长说明晶片中存在晶体缺陷,于是通过 TEM 暗场像及 HREM 像证实了这一点[图 22.15(b),(c)]。图 22.15(b)中暗条纹为 B_mS_n 混合结构夹层,亮条纹则代表图 22.15(a)中主衍射点所贡献的氟碳钙铈矿(BS),图 22.15(c)中可看到氟碳钙铈矿中夹有 BBS(B₂S)结构层,B₂S 夹层实际上是在 BS 层上又增加了一个 B(氟碳铈矿)基层,由此形成了堆垛层错。在图 22.15(c)左下角可清晰看到 BS 变形结构的微晶畴区,畴区中由 Ce—F、Ca 和 CO₃ 组成的阳离子层和阴离子层沿 *c* 轴方向产生 $R = c/18$ 的位移,并多次出现交叉式位移。由此可见,氟碳钙铈矿结晶成核及生长过程中,曾受到矿液中成分浓度的瞬间涨落及外界应力的作用。

图 22.15(d)中显示矿物间的体衍生及堆垛层错仍以(0001)为界面,电子衍射斑点的弥散现象及相应的高分辨像所提供的信息证实了该晶片中存在堆垛层错和共格连生结构。照片全视域多处出现(0001)面中的部分原子层沿 *c* 方向发生位错。层错界为[0001]位错,其柏格斯矢量可能为 $b = [0001]$,层错界的左上部为 B₂S 结构区,右侧则以 B₄S₂ 为主,其间

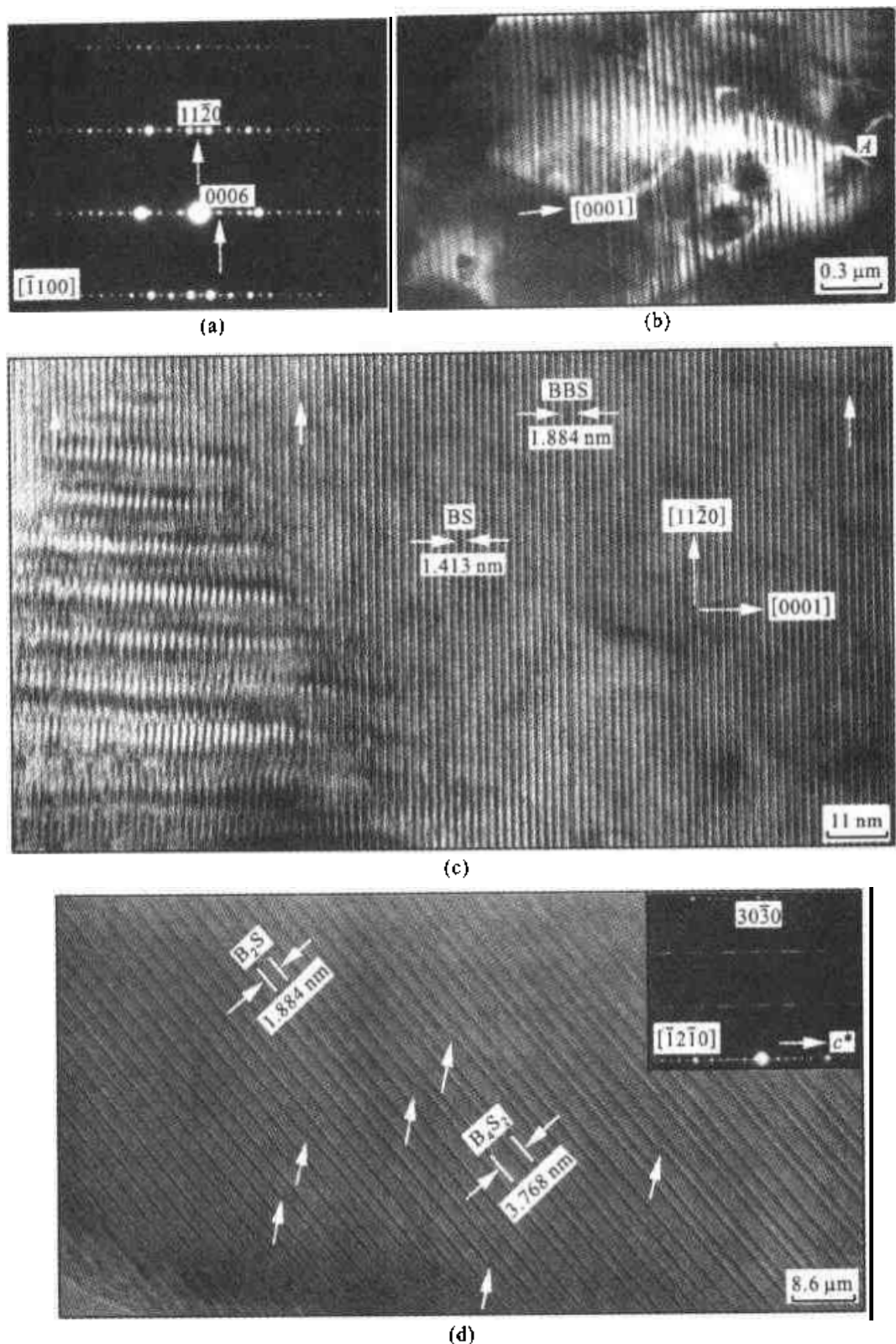


图 22.15 氟碳钙磷矿结构中的晶体缺陷[(a)一(c)]及混层矿物中的堆垛层错结构(d)
(a)一(b) $[1100]$ 取向的 SAED 图及其 TEM 暗场像;(c)为(b)中 A 区域放大的 HREM 像;(d) B_2S 和 B_4S_2 结构中由层错引起的变形结构,箭头所示层错区

的 B_2S 层属于原 B_2S 结构通过层错区未发生变形而保存下来的,但在右下部大多数已形成 B_4S_2 结构(B_2S 和 B_4S_2 详见参考文献)。由此可见, B_4S_2 是由 B_2S 通过变形(即堆垛层错)后形成的。

从晶体结构衍射特征看,图 22.15(d)SAED 花样中 0001 点列上斑点的加密和拉长则代表了主体结构(B_2S)与客体(B_4S_2)两者叠加的结果,而平行[0001]方向的 $3n \pm 1$ 层上的衍射斑点的密集排列,则显示在该类结构(B_2S 或 B_4S_2)中可能存在沿 c^* 轴方向重复周期大于 30 nm 的长周期结构的多型体及其多型体间的共格连生结构的衍射特征。从化学成分上看, B_2S 为 $2CeFCO_3 \cdot CaCeF(CO_3)_2$; B_4S_2 为 $4CeFCO_3 \cdot 2CaCeF(CO_3)_2$, B_2S 和 B_4S_2 成分中($B_mS_n, m > n$) m 与 n 的比例相同($m/n = 2$)、 $CaCO_3$ 的摩尔分数为 25%,因此两者的化学成分相同。在相应的 HREM 晶格像中可以看到, $B_2S = SBB$ (层间距 1.884 nm); $B_4S_2 = SBBBSB$ (层间距为 3.768 nm),实际上 B_4S_2 结构是由两组 B_2S 结构层组合而成的,这是由于 B_2S 结构中的一组 $Ce-F$ 离子层的位错而引起 B 与 S 的堆垛层序发生变化,即原 $SBBBSB$ (两组 B_2S 基层)堆垛变成 $SBBBSB$ (一组 B_4S_2 基层)的堆垛模式,从而形成了一种新的 B_4S_2 规则混层结构。该类堆垛层错属层序错(sequential faults),层序错不引起发生层序错区域内总体化学成分的改变,只引起局部结构堆垛层的层序上的变化。

TEM 研究表明,图 22.15 中给出的两种堆垛层错形成的变形结构属于钙稀土氟碳酸盐矿物的形成过程中受其地质环境的影响所致。该类生长缺陷的密度较低,在 TEM 下偶尔可以观察到,它反映了该类矿物不均一性结构的复杂性。

第二十三章 扫描电子显微分析

扫描电子显微镜是以电子束作为照射光源,把聚焦很细的电子束以扫描方式照射到样品的一个微区上,使样品产生各种不同物理信息,然后分别加以收集和处理,从而得出分析区域的微观形貌、成分和结构等物理信息的一种微观分析仪器。

扫描电子显微镜主要配有二次电子探测器、背散射电子探测器进行微形貌观察;常配有 X 射线波长色散谱仪、X 射线能量色散谱仪进行微区成分分析;有时配有透射附件、电子通道花样附件,进行结构方面的探索等。扫描电子显微镜的分辨率好(6 nm),放大倍数高(为 $10 \sim 1.8 \times 10^5$ 倍),制样极为简单,所以广泛应用于各个学科领域。

1. 扫描电子显微镜的结构

扫描电子显微镜主要由电子光学系统、信号检测放大系统、图像显示记录系统、电源系统、真空系统等部分组成,见图 23.1。

1.1 电子光学系统

电子光学系统主要包括:电子枪,电磁透镜,光栏,扫描线圈,消像散器,样品室等部件。

1.1.1 电子枪

常用普通热阴极电子枪分为三级构成:第一级阴极为发叉式钨丝,加负高压后,灯丝发热而发射出热电子;第二级栅极,作用是改变栅极负偏压,将发射的电子束会聚起来,在阳极附近形成一束小交叉斑;第三级阳极,作用是通过高压电源在阴极与阳极之间形成加速电场,发射出一定能量的高速运动电子束。

还有六硼化镧(LaB_6)电子枪、场发射电子枪。六硼化镧电子枪与普通热阴极三级电子枪都属于热发射电子枪。六硼化镧阴极电子枪性能好一些,但价格贵一些。场发射电子枪属于冷发射电子枪,它是利用曲率半

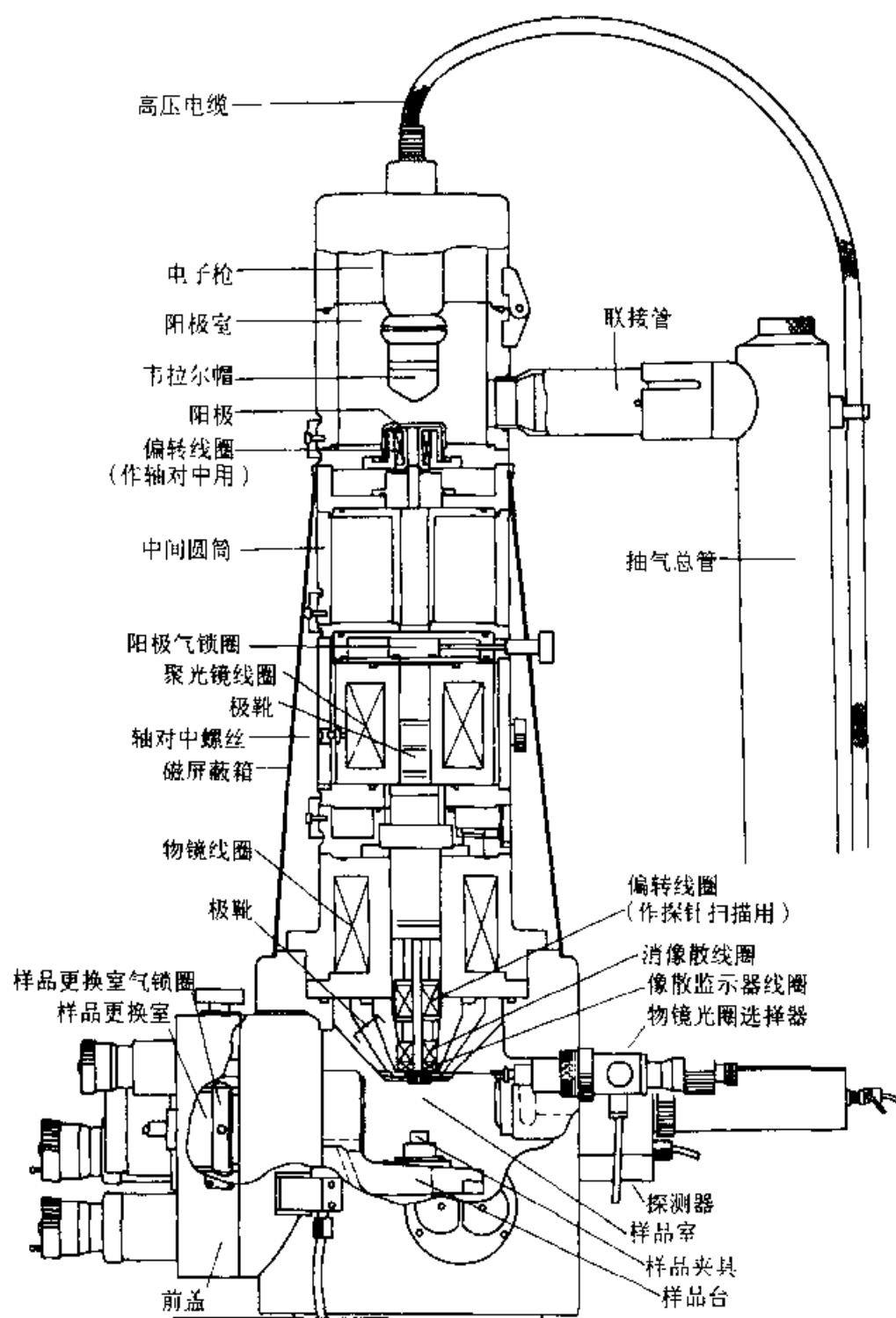


图 23.1 扫描电子显微镜的镜柱剖图

径很小的阴极尖端,在电场(如 10^7 V/mm)作用下发射电子的。这种电子枪能提供直径小、亮度高的电子束。

1.1.2 电磁透镜

扫描电子显微镜通常使用两个或三个电磁透镜,靠近电子枪的电磁透镜叫做会聚透镜,主要用来调节轰击到样品上电子束的强度,以改变图像亮度和反差。而靠近样品的电磁透镜叫物镜,物镜主要用来调节电子束斑直径并实现图像聚焦。

1.1.3 光栏

扫描电子显微镜的光栏主要有:聚光镜光栏和物镜光栏,它们一般都是由钨或铂制成的圆孔膜片。聚光镜光栏的作用是挡掉由电子枪出来的、散射角度较大的电子或其他杂散电子,以降低噪声本底。物镜光栏是用来限制入射电子束在样品上的张开角(孔径角)以减小物镜球差,提高分辨本领和改变景深。

1.1.4 扫描系统

扫描系统主要目的是使入射电子束在样品表面上扫描,同时阴极射线管电子束在荧光屏上也作同步扫描。改变入射电子束在样品表面扫描振幅,就可以在荧光屏上获得所需放大倍数的扫描像。除具有面扫描功能外,还可以进行线扫描。该系统由扫描信号发生器、放大控制器等以及相应的扫描线圈组成。

1.1.5 消像散器

当电磁透镜轴对称电磁场被破坏时就会产生像散。由于像散,电子束圆形交叉斑像会发生变形,交叉斑像会椭圆化。消像散器一般都在物镜的极靴上方,其作用是消除电子光学系统因污染原因引起的像散,提高图像质量和分辨率。

1.1.6 样品室

样品室位于物镜下面,室内安装有一个样品座,它可以使样品在 x 、 y 、 z 方向作适当调整,还可以倾斜和旋转。样品室装有二次电子、背散射电子探测器,还可以装 X 射线波长、能量色散谱仪以及光学显微镜等一些附件装置。

1.2 信号检测放大系统

此系统的作用是检测样品在入射电子作用下产生的物理信号,然后经视频放大作为显像系统的调制信号。大致可分为三类:①电子检测器,如二次电子、背散射电子、吸收电子探测器等;②X 射线探测器,如 X 射线波长、能量色散谱仪等;③阴极荧光检测器等。

1.3 图像显示和记录系统

此系统是把信号检测系统输出的调制信号转换为在阴极射线管荧光屏上显示的各种样品特征图像,以供观察、照相、记录。

1.4 真空系统

仪器工作时,为了防止电子与气体分子碰撞而散射损失,为了防止电子枪高压放电,为了延长灯丝寿命,为了防止样品污染,扫描电子显微镜的镜柱内必须保持高真空度,一般优于 $1.33 \times 10^{-2} \sim 1.33 \times 10^{-3} \text{Pa}$ 的真空度,才能保证电子光学系统正常工作。一般仪器配有机械泵、油扩散泵等,使真空度满足工作要求。

1.5 电源系统

电源系统由稳压、稳流及安全保护电路所组成,提供扫描电子显微镜各种部件所需的稳定电源,这样才能保证扫描电子显微镜的各种图像质量和各测试数据的结果可靠。

2. 扫描电子显微镜成像原理

各种物理信息的成像原理是各不相同的,扫描电子显微镜成像过程与电视显像过程有许多相似之处。

2.1 成像原理

二次电子图像是扫描电子显微镜中应用最广泛、分辨本领最好的一种图像,以二次电子成像原理来说明扫描电子显微镜成像原理,见图 23.2。

电子枪发射出高能电子束,经聚光镜和物镜缩小聚焦后在样品表面形成一个直径细小、具有高能量高强度的电子束。在扫描线圈的磁场作用下,入射电子束在样品表面上作光栅式逐点扫描。由于样品凹凸不平,二次电子产额是不同的。采用二次电子探测器可将电子束激发产生的、向各方向发射的二次电子汇集起来,经闪烁体转变成光信号,再经光导管到达光电倍增管,使光信号又转变成电信号。将电信号经视频放

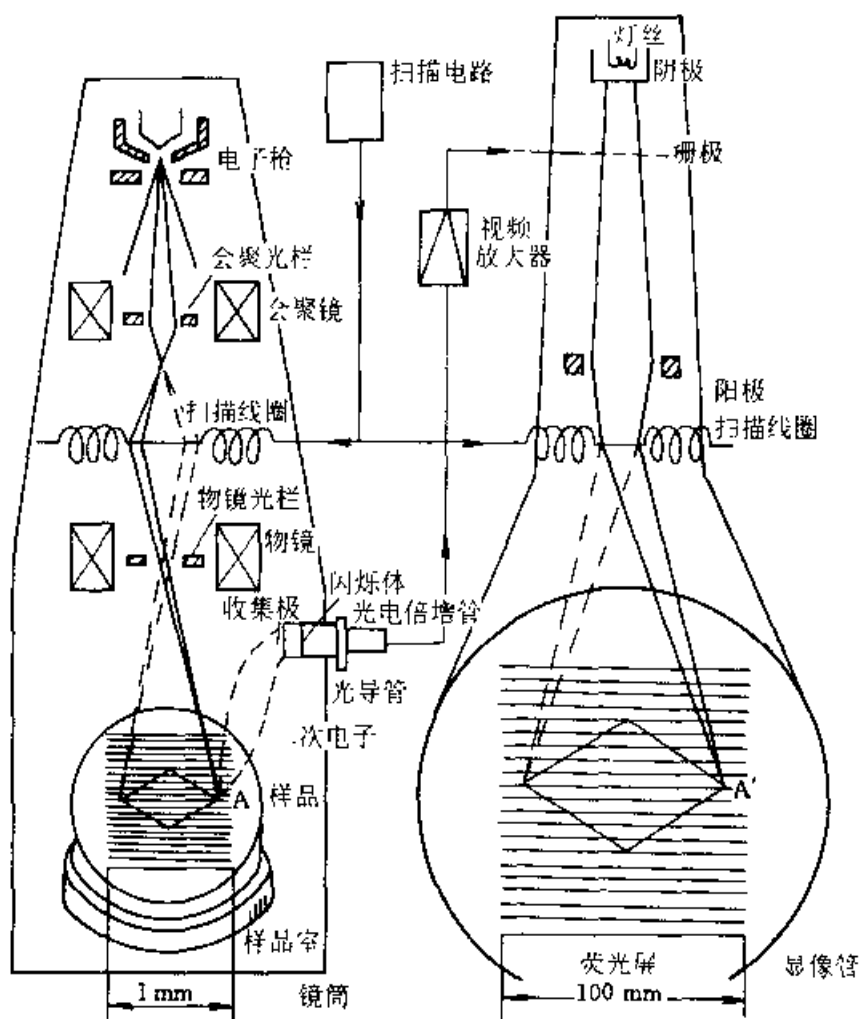


图 23.2 扫描电子显微镜成像过程示意图

大器放大,把信号送至显像管栅极,调制显像管的亮度,在荧光屏上便呈现一幅亮暗程度不同的二次电子像。由于采取同步扫描,保证了入射电子束的扫描和显像管中电子束的扫描同步,从而在时间和空间上保证了样品上物点与荧光屏上像点一一对应。一幅扫描电子像由近 100 万个像点构成,从而保证了图像的分辨率。

2.2 分辨率

分辨率是指扫描电子显微镜的二次电子图像分辨本领。通常是在一定条件下拍摄的图像上测量两亮区之间的暗间隙宽度,然后除以总放大倍数,其最小值为分辨本领。影响扫描电子显微镜图像分辨率的主要因素有:

(1) 扫描电子束斑直径(探针直径)。分辨本领大于(或等于)扫描电子束斑直径,取决于电子枪、电磁透镜、光阑孔径大小等。

(2) 分辨率受到电子枪类型的限制。热阴极三极电子枪的扫描电子显微镜的分辨率达到 6 nm,六硼化钨阴极电子枪的扫描电子显微镜的分辨率可以达到 4 nm,场发射电子枪的扫描电镜的分辨率可以达到 3 nm。

(3) 分辨率与探针电流有关。探针电流与探针直径之间有着密切关系,探针电流加大,分辨率就会降低。

(4) 加速电压与分辨率也有关系。加速电压 35 kV 时,分辨本领为 6 nm;加速电压 25 kV 时,分辨本领 10 nm;加速电压 15 kV 时,分辨本领 15 nm。

(5) 背散射电子图像的分辨率低于二次电子图像分辨率。这与入射电子束在样品中的扩散效应有关,背散射电子在样品中的扩散效应大于二次电子。

(6) 分辨本领还受仪器电子光学性能、机械性能稳定性限制,还与放大率、扫描方式及照相条件有关。

2.3 放大倍数及有效放大倍数

放大倍数(M)定义为像与物大小之比。扫描电子显微镜的放大倍数定义为显像荧光屏边长与入射电子束在样品上扫描宽度之比,如荧光屏边长为 100 mm,入射电子束在样品上扫描宽度为 10 μm ,则此时扫描电镜放大倍数为:

$$M = \frac{100 \text{ mm}}{100 \mu\text{m}} = \frac{100\,000 \mu\text{m}}{100 \mu\text{m}} = 1\,000$$

将样品细节放大到入眼看清楚的放大数叫有效放大倍数。如扫描电镜分辨本领为 6 nm,则有效放大倍数为:

$$M_{\text{有效}} = \frac{\text{入眼分辨本领}}{\text{仪器分辨本领}} = \frac{0.2 \text{ mm}}{6 \text{ nm}} = \frac{2 \times 10^5 \text{ nm}}{6 \text{ nm}} \approx 33\,333$$

实际工作中,为了操作者观察图像舒适、方便,细节常放大到 1 mm 左右,所以有效放大倍数约为 10 万倍左右。扫描电子显微镜的放大倍数可达 18~20 万倍,高于 10 万倍为空放大。

2.4 景深

由于扫描电子束发散度 β 很小,所以扫描电子显微镜的景深是很好

的,图像立体感强、图像清楚、层次分明。从图 23.3 可看出:

$$F_f = \frac{d_0}{\tan \beta} \approx \frac{d_0}{\beta}$$

式中 d_0 为扫描像分辨率; F_f 为景深。

扫描电子显微镜的景深比光学显微镜大得多,所以它特别适用于粗糙表面的观察分析。

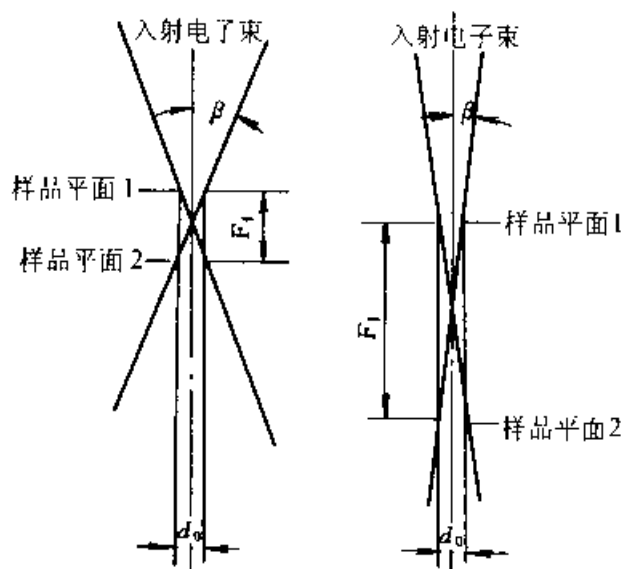


图 23.3 扫描电子显微镜的景深与电子束发散度的关系

表 23.1 给出了在不同放大倍数下,扫描电子显微镜像分辨率和相应的景深值($\beta = 1 \times 10^{-3}$ 弧度)。为便于比较,也给出相应放大倍数下光学显微镜的景深值。

表 23.1 扫描电子显微镜的景深

放大倍数(M)	分辨率(d_0) μm	扫描电子显微镜 景深, $F_f/\mu\text{m}$	光学显微镜 景深, $F_f/\mu\text{m}$
20	5	5000	5
100	1	1000	2
1000	0.1	100	0.7
5000	0.02	20	—
10000	0.01	10	—

3. 扫描电子显微镜的图像

通过检测和处理二次电子、背散射电子、吸收电子和 X 射线信息, 可以获得表征样品形貌、元素分布等性质的扫描图像。

3.1 二次电子检测和二次电子像

二次电子是指入射电子束(一次)从样品表层 10 nm 左右深度激发出来的低能电子 50 eV(二次), 如图 23.4 所示。根据电子能量的差别, 可将二次电子与高能量的背散射电子分离开来。

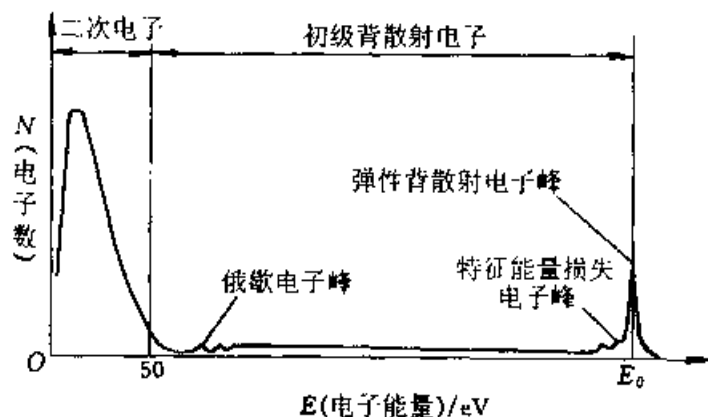


图 23.4 电子束作用下样品发射电子能谱(入射电子能量为 E_0)

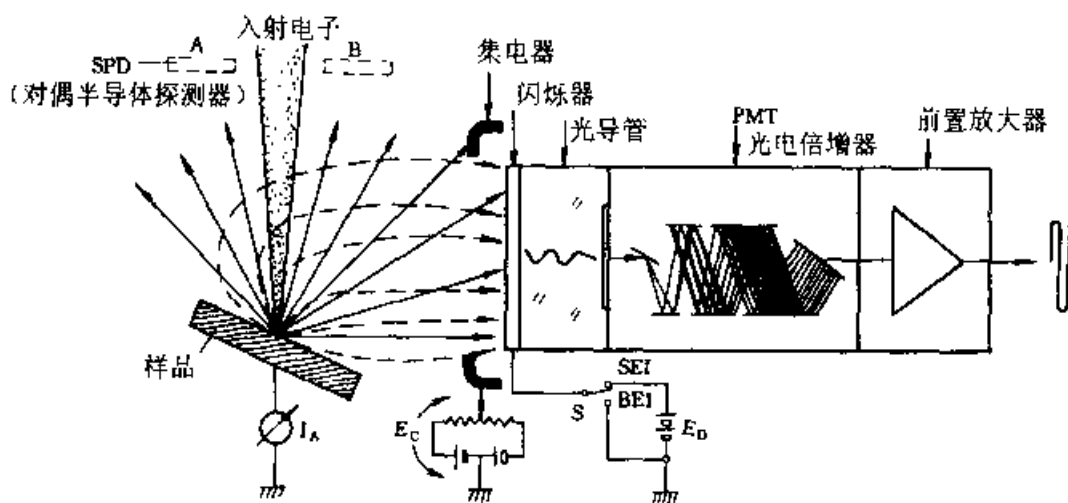


图 23.5 二次电子检测原理

二次电子探测器是用来检测和处理二次电子的附件,工作原理如图 23.5 所示,它由集电器(收集器)、闪烁器、光导管以及光电倍增管所组成。

集电器的作用好像一个静电屏障,可通过改变电压($-500 \sim 500 \text{ V}$)控制进入到探测器的二次电子数量。当集电器(收集器)处于正电位(一般为 250 V 或 500 V)时,样品表面由于入射电子的作用向各个方向发射低能二次电子,在收集器正电场作用下都被拉向收集器。而被散射电子其能量高,电子运动方向几乎不受收集电场影响。二次电子经加速以后,使闪烁体受激发而发光,使电信号转变为光信号。再经光导管和光电倍增管,又使光信号转变为电信号放大输出。这就是二次电子检测的基本过程。

二次电子发射量主要决定于样品表面的起伏状况。当电子束垂直于样品表面入射时,发射二次电子量最小,见图 23.6(a);随着电子束的倾斜或样品倾斜,二次电子发射量就增加,见图 23.6(b)。图 23.6(c)说明了当入射电子束相对于样品平面法线的倾角为 θ 时,在深度 x 处产生的二次电子沿着距离样品表面最短距离 $h(x \cos \theta)$ 前进,由于二次电子能量很小,如果 $x \cos \theta$ 值太大,它们就不容易达到并离开样品表面。当 $\theta = 0^\circ$ 时, $x \cos 0^\circ = x$,此时样品表面与入射电子束垂直,二次电子发射量最小。二次电子发射的总量 I 可以表示为:

$$I = K \cdot \frac{1}{\cos \theta} \quad (K \text{ 为比例常数})$$

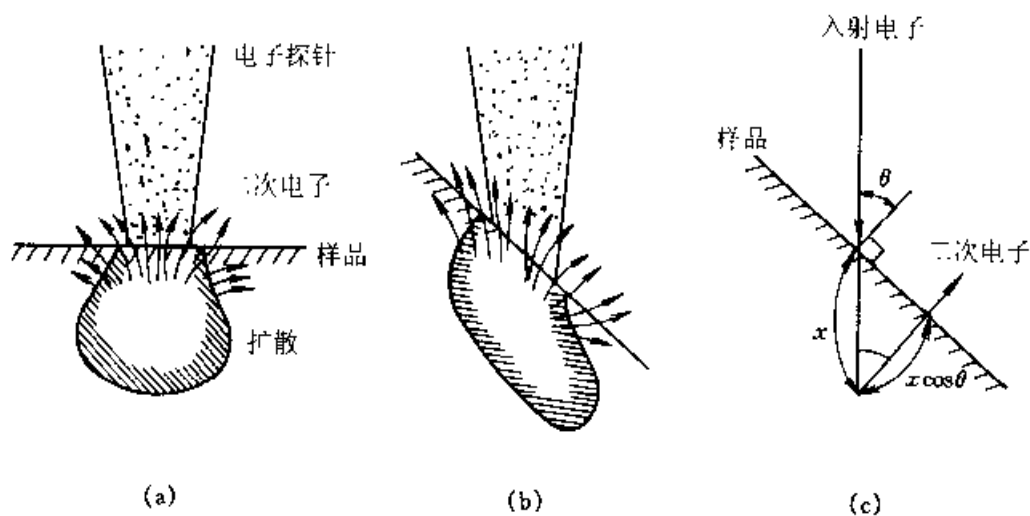


图 23.6 二次电子发射与样品倾斜角的关系

另外,二次电子发射量还与样品中元素的原子序数有关。原子序数高,产生自由电子的价电子会增多。喷镀金膜除了使样品导电外,还有一个目的就是使样品表面二次电子产额增加。

样品的不同几何外形对二次电子作用是不一样的,图 23.7 表示了儿种几何外形形成的二次电子图像对比度特点。

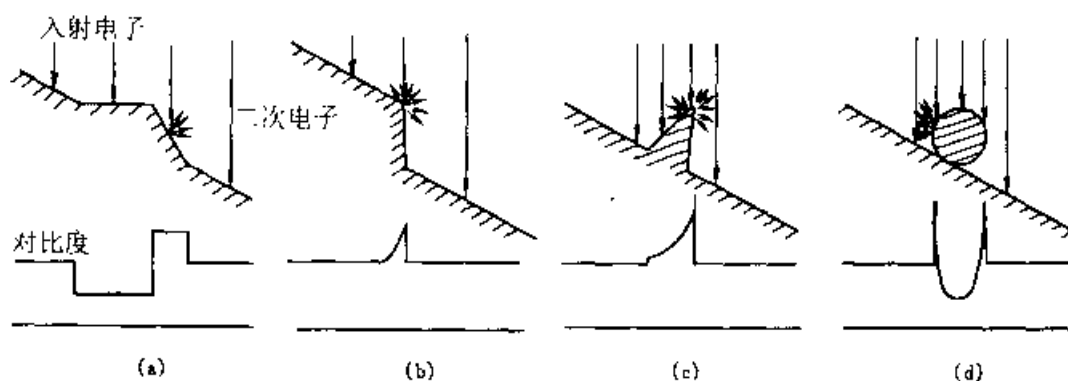


图 23.7 由样品的几何形状形成的对比度

二次电子像有许多优点:①分辨率高,可达 6 nm;②放大倍数高,可达 18 万倍;③景深好,是光学显微镜的几百倍,所以立体感强;④反差对比度好,图像细节清楚;⑤可以与成分分布状态结合观察;⑥制样极为方便,不损坏样品原始形貌和各部分相互关系。

3.2 背散射电子检测和背散射电子像

背散射电子信号有两种检测方法:

(1) 将二次电子检测器的收集器置于零电位,没有受到电场作用,二次电子和背散射电子将沿初始方向运动。进入检测器的背散射电子能量高,不经加速就可使闪烁体发光,而不经加速的二次电子不能使闪烁体发光。这样就达到检测背散射电子的目的。见图 23.5。

(2) 另一种背散射电子检测器称作对偶半导体(A,B)检测器,如图 23.8(a)所示,这种检测器置于物镜的极靴下,可以检测到大量的背散射电子信号。A、B 输出信号经运算器放大相加,可获得反应样品表面元素状况的背散射电子成分像;它们的输出信号经运算放大器相减,就能获得反应样品表面凹凸情况的形貌像。如图 23.8(b)所示。

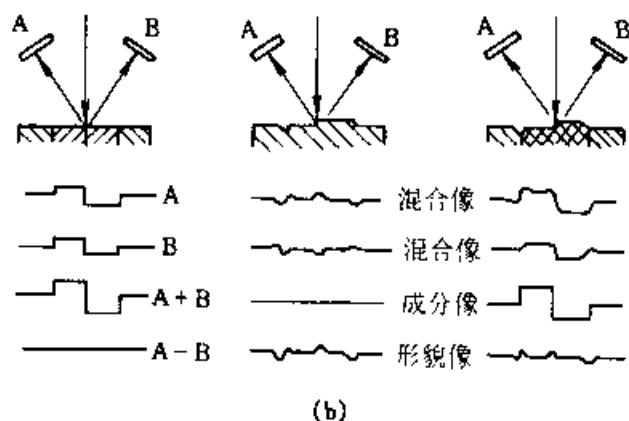
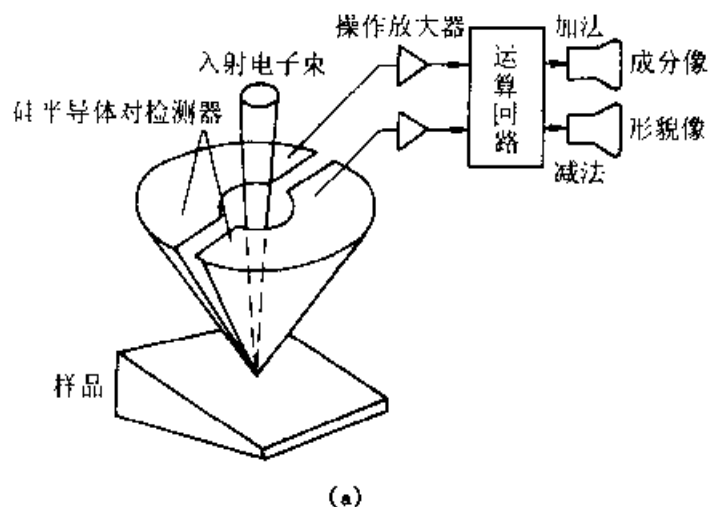


图 23.8 对偶硅半导体检测器其信号处理

在电子探针分析时,利用背散射电子成分像可以区分平坦样品不同物相分布特点,准确地在不同物相上作电子探针分析。

3.3 吸收电流检测和吸收电子像

吸收电流是指入射电子束照射样品时,残存在样品中的电子通过导线流向大地的电流。样品本身(检测器)将吸收电流放大,调显像管亮度便可得到吸收电流像,分辨率与电子线路信噪比有关,可以研究晶体管、集成电路 PN 结及晶体缺陷、杂质等现象。吸收电子像可以看成二次电子像和背散射电子像的负像。

4. 扫描电子显微镜的样品制备

下面简单介绍扫描电镜样品制备的要点:

(1) 因为扫描电子显微镜实验时是在高真空条件下,因此样品要为干燥的固体,这样真空条件下能保持稳定。

(2) 因为扫描电子显微镜的放大倍数很高,因而在制样时每一个步骤都要严格防止样品被污染。

(3) 导电性好的样品一般可以保持原样形态,放进扫描电镜中观察。

(4) 不导电的样品表面一般镀上金薄膜,使样品表面导电,消除电荷堆积现象,增加样品的二次电子发射率,提高图像衬度,减少入射电子对样品的照射损伤。

(5) 用 X 射线波长色散谱仪或能量色散谱仪进行样品元素分析时,应先进行样品磨平抛光,然后喷上一层碳膜。

(6) 不同公司不同型号的扫描电子显微镜设计制造时,样品室的规格是一定的,因此样品制备时,尺寸大小应该符合要求。

扫描电子显微镜制样是很方便、容易的,这也是扫描电子显微镜应用的一大优点。

第二十四章 电子探针显微分析

电子探针 X 射线显微分析,简称电子探针分析,缩写成 EPMA,是一种比较理想的微区化学成分分析的方法。电子探针已广泛应用于各个学科领域。

1. 电子探针的基本性能

高能电子束轰击样品时,在一个微米级(μm)范围的微区体积内激发产生特征 X 射线,根据特征 X 射线的波长或能量来鉴别样品中各种元素,根据不同元素的特征 X 射线的产额强度与标准样品对比计算出各种元素的浓度。

1.1 电子探针 X 射线波长色散谱仪性能

- (1) 空间分辨率 电子探针显微分析使用的加速电压通常为 10~40 kV,电子束的穿透深度为 μm 数量级,侧向扩散距离大致相同,所以从深度及扩散体积大致限制在 $1\ \mu\text{m}^3$ 以上。
- (2) 探测灵敏度 电子探针显微分析体积小,样品质量约为 10^{-10}g ,所以被检测元素的绝对感量可达 10^{-15}g 的数量级,这是所有其他元素分析技术所不及的。
- (3) 分析元素范围 电子探针 X 射线波谱仪能分析的元素一般是从 5 号元素硼(B)到 92 号元素铀(U),4 号元素铍(Be)在专配一块分光晶体的条件下也可以测试。
- (4) 探测元素波长范围 0.087~8.5 nm。
- (5) 一般探测极限
- | | | | |
|---|--------|----|----------|
| B | 0.03 % | Al | 0.0008 % |
| C | 0.02 % | Si | 0.005 % |

O	0.02 %	Ti	0.0011 %
Mg	0.0008 %	Fe	0.0025 %

通常电子探针显微分析的典型探测极限为 10^{-4} (万分之一), 有利时可达 10^{-5} (十万分之一)。

(6) 波长分辨率($\Delta\lambda/\lambda$)

F—U	$1 \times 10^{-3} \sim 5 \times 10^{-3}$
B—O	$1 \times 10^{-2} \sim 5 \times 10^{-2}$

(7) 能量分辨率 根据波长分辨率换算的能量分辨率为: $5 \sim 10$ eV。

(8) 定量分析准确度 通常优于 $\pm 2\%$, 这对大多数实际应用已经足够了。

1.2 电子探针 X 射线能量色散谱仪性能

- (1) 空间分辨率 一般为几个 μm^3 , 在薄膜试样中分析区域可以达到 10 nm^3 左右。
- (2) 探测灵敏度 绝对感量可达 10^{-20} g , 在薄膜试样中, 绝对感量还低一些。
- (3) 分析元素范围 一般为 11 号元素(Na)—92 号元素(U), 使用开窗口的探测器, 元素范围为 5 号(B)—92 号(U)。
- (4) 能量分辨率为 149 eV 。
- (5) 探测能量范围 $0.6 \sim 20 \text{ keV}$ 。
- (6) 探测效率高 可用于透射电子显微镜的成分分析。
- (7) 特点 分析方便、快速, 可以作无标样定量分析。

2. 特征 X 射线的产生

电子探针显微分析仪主要检测的物理信息是特征 X 射线, 这种 X 射线所具有的波长和能量与元素的种类有关, 高能电子束激发样品产生的特征 X 射线多少(产额)与元素浓度密切相关。

2.1 K系、L系、M系特征X射线产生

当高能电子激发样品中原子的K层电子时,原子处于K激发态,其寿命仅为 10^{-8}s ,外层电子立即跃迁填补K层空穴,同时多余的能量就通过X射线发射出来。发射的X射线的量子能量等于原子的激发态到稳定态的位能差,可用下式表达:

$$E = E_i - E_j$$

式中 E_i 为激发态的能量, E_j 为稳定态的能量, E 为发射的X射线量子能量。

由于外层电子包括有L、M、N等层,跃迁过程中L、M、N等层的电子都有可能填补K层的空穴,这些不同能量的特征X射线,分别以 K_α 、 K_β 、 K_γ 等表示。跃迁始态为K激发态,它所发射的特征X射线统称为K谱线。

L激发态所发生的特征X射线,如 L_α 、 L_β 等,统称为L系谱线;还有M激发态所发生的特征X射线,如 M_α 、 M_β 等,统称为M系谱线。

电子探针X射线显微分析仪主要检测K系、L系、M系的特征X射线。

图24.1为K、L、M、N系的X射线能级图。

2.2 特征X射线与电子探针显微分析

对于一定的元素,特征X射线的波长和能量也是一定的,波长与能量的相互关系可以用下式表达:

$$\lambda = \frac{12\,396}{E}$$

例如, CuK_α 能量为8 040 eV,所以

$$\lambda = \frac{12\,396}{8\,040} = 0.15418\text{ nm}$$

利用特征X射线的波长或能量与元素之间的对应关系,标定试样在电子束激发下发射的特征X射线,从而确定试样由哪些元素组成,并进行物相元素的定性分析。可以表示为:

$$\lambda(E) \rightarrow \text{元素} \rightarrow \text{定性}$$

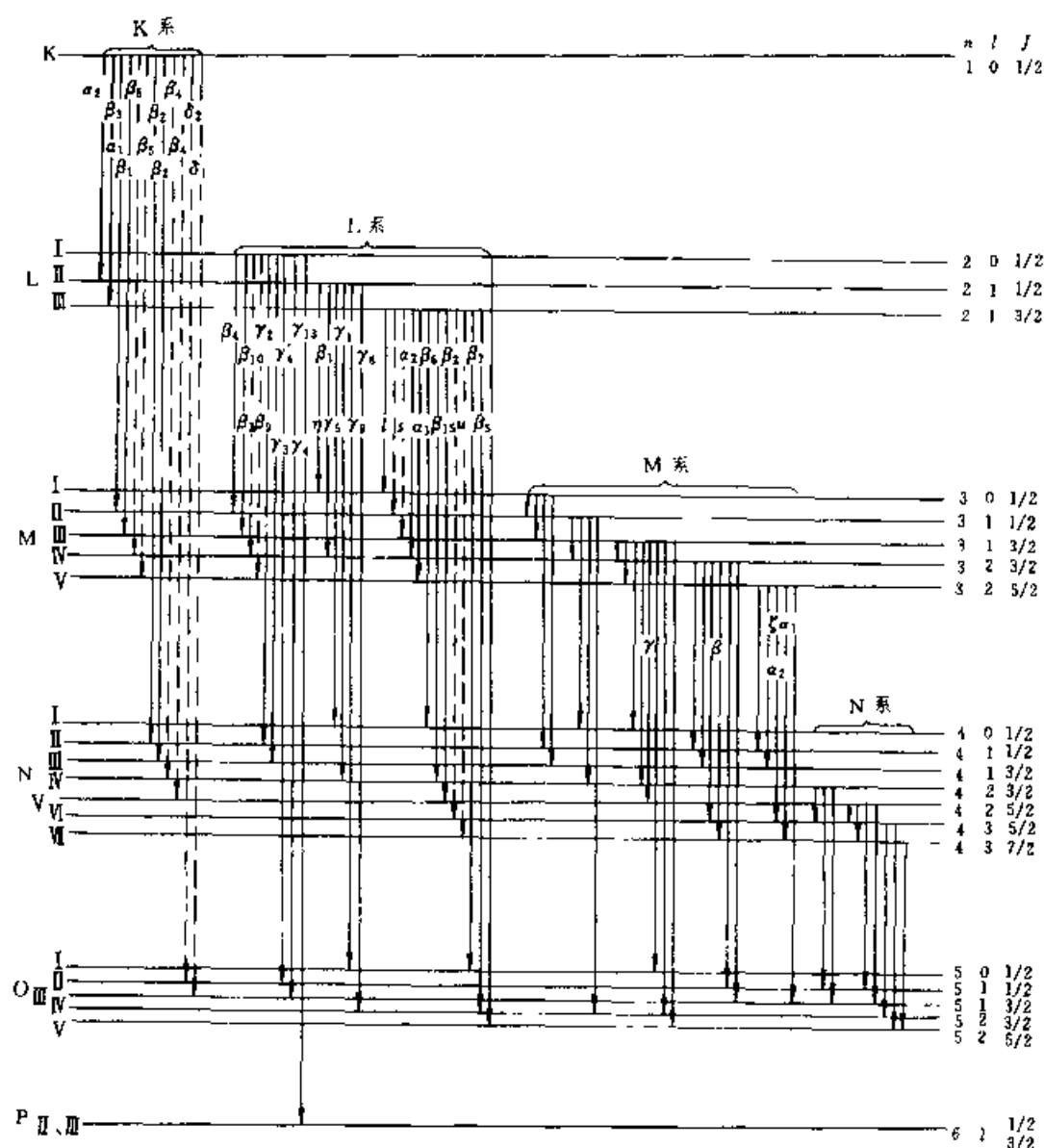


图 24.1 K、L、M、N 系的 X 射线能级图

利用特征 X 射线的强度值与样品中元素浓度值的相互关系,只要准确测定样品中各元素主特征 X 射线的谱线强度并与成分已知的标准样品对应的谱线强度对比,就能换算样品中各元素的浓度,进行样品的定量分析,其关系可以简单表示为:

$$I \rightarrow C'ZAF(\text{修正}) \rightarrow \text{定量分析}(C)$$

I 表示试样与标样特征 X 射线强度之比; C' 表示样品中元素的浓度; ZAF 表示对 C' 进行原子序数、吸收系数和荧光效应修正。

3. X 射线波长色散谱仪的工作原理

样品中各种元素的特征 X 射线和连续 X 射线是一起发射出来的,具有各种波长或能量的 X 射线的分辨及强度的测定是电子探针分析技术的关键问题。

下面简介 X 射线波长色散谱仪的基本原理。

3.1 布拉格方程

X 射线波长色散谱仪是利用了分光晶体对 X 射线的布拉格衍射。一给定的晶体,其平行于表面的一组面网为 (hkl) ,面网间距为 d ,对于向分光晶体发射的波长为 λ 的 X 射线,只有满足布拉格入射条件,才可能发生强烈的衍射。

$$2d \sin \theta = n\lambda$$

式中, λ 为 X 射线的波长, d 为分光晶体的一组面网间距, θ 为入射角(或掠射角), n 为衍射级次, $n = 1, 2, 3, \dots$ 等整数。

在图 24.2 中,各黑点表示晶体中的相当点,面网 1、2、3 是一组平行的面网,面网间距为 d ,设波长为 λ 的原始 X 射线(或电子束) S_0 沿着与面网成 θ 角的方向射入,并在 S_1 方向产生衍射。产生衍射的条件是,相邻面网所反射的 X 射线(或电子束)的行程差等于波长的整数倍。面网 2 衍射的 X 射线(或电子束)比面网 1 衍射的 X 射线(或电子束)要多走 $DB + BF$ 。只有当 $DB + BF$ 等于 $n\lambda$ 时,才能产生强烈衍射,根据图 24.2 可以证明, $DB + BF = 2d \sin \theta$ 。

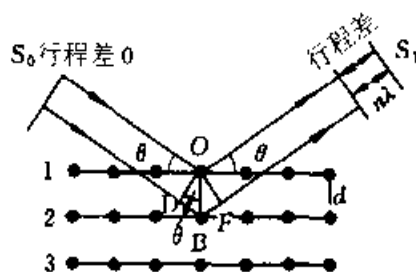


图 24.2 布拉格衍射条件

$$(\lambda = 2d \sin \theta)$$

3.2 分光晶体

当向分光晶体发射 X 射线满足布拉格衍射条件时(忽略 $n > 1$ 的高级衍射干扰),由于分光晶体的 d 值是按仪器设计确定的,所以对于任意

一个给定的 λ 射角 θ , 仅有一个确定的波长 (λ) 满足衍射条件, 即满足 $\lambda = 2d \sin \theta$ 。只要连续改变 θ 角, 就可以与 λ 射方向相交成 2θ 角的相应方向上接受到各种单一波长 (λ) 的 X 射线信号, 从而展示该晶体所测波长范围内的全部 X 射线谱线, 每块分光晶体所能探测的波长范围与使用晶体的面网间距大小有密切的关系。

在 $2d \sin \theta = \lambda$ 的布拉格方程中, 当 $\theta = 0$ 时, $\lambda = 2d \sin 0^\circ = 0$; 当 $\theta = 90^\circ$ 时, $\lambda = 2d \sin 90^\circ = 2d$ 。从理论上讲, 每块分光晶体控制的波长范围应为 $0 \sim 2d$, 由于受到谱仪设计几何位置限制, θ 值大时, 晶体反射率太低; θ 值过小时, 除了计数管损伤太厉害以外, 空间位置也不能安排, 所以 θ 角大致在 $12^\circ \sim 65^\circ$ 范围内。利用 LiF 晶体 (200) 面网, $2d = 0.403 \text{ nm}$, 理论探测范围为 $0 \sim 0.403 \text{ nm}$, 但实际探测范围为 $0.087 \sim 0.35 \text{ nm}$ 。

为了使波谱仪尽可能多的分析周期表中的元素, 必须配备几种面网间距不同的晶体。电子探针分析仪常配有 2~5 道谱仪, 每道谱仪中装有两块可以交换的晶体。波谱仪道数越多, 分析速度越快。波谱仪常用的晶体如表 24.1 所示。

表 24.1 电子探针显微分析仪中常用分光晶体

分析晶体	分子式	面网间距 $2d/\text{nm}$	检测波长范围 nm	分析元素范围		
				K	L	M
氟化锂 (LiF)	LiF	0.403 (200)	0.087~0.35	Ca~Sr	~Sb~U	
异戊四醇 (PET)	$\text{C}_5\text{H}_{12}\text{O}$	0.874 (002)	0.189~0.76	Si~Fe	Rb~Dy	Hf~U
邻苯二甲酸氢铊 (TAP)	$\text{C}_8\text{H}_5\text{O}_4\text{Tl}$	2.58 (1010)	0.558~2.23	F~P	Cr~Nb	La~Hg
硬脂酸铅 (STE)	$\text{Pb}(\text{C}_{18}\text{H}_{35}\text{O}_2)_2$	10.04	2.2~8.5	B~O	S~V	
廿六烷酸铅 (CER)	$\text{Pb}(\text{C}_{26}\text{H}_{51}\text{O}_2)_2$	17	5~11.9	Be~N		

联合使用 LiF、PET、TAP 三种晶体可以检测从 11 号 (Na) 到 92 号 (U) 范围内的元素, 波长范围在 $0.087 \sim 2.23 \text{ nm}$ 。

用来检测轻和超轻元素的分光晶体硬脂酸铅 (STE) 是一种多层皂膜脂质晶体, $2d = 10.04 \text{ nm}$ 。检测波长范围为 $2.2 \sim 8.5 \text{ nm}$, 元素范围为 B~O。

检测元素 Be 则需专配一块晶体廿六烷酸铅 (CER)。 $2d = 17 \text{ nm}$, 检

测波长范围为 5~11.9 nm, 元素范围为 Be—N。

3.3 直进式 X 射线波长色散谱仪

目前, 在电子探针上普遍配备全聚焦直进式 X 射线波长色散谱仪, 其工作原理如图 24.3。

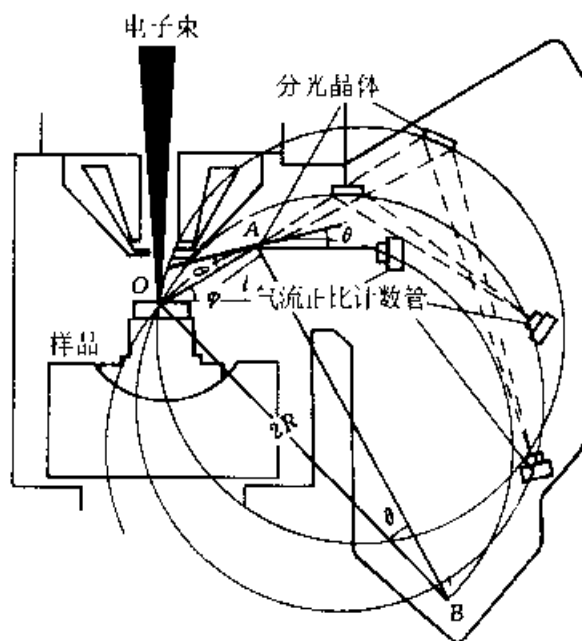


图 24.3 全聚焦直进式 X 射线波长色散谱仪原理

从图中可以看到, 高能电子束激发样品产生特征 X 射线, X 射线出射角(φ)固定不变, 检测 X 射线进行波长扫描时, 分光晶体始终沿 φ 角方向并保持 $l = 2R \sin \theta$ 的条件下作直线式运动, 而检测器的运动轨迹为四叶玫瑰线的一部分。从图中得到:

$$l = 2R \sin \theta \quad (24.1)$$

式中 l 为电子束和样品交点与分光晶体之间的距离, $2R$ 为聚焦圆的直径, θ 为晶体衍射角(分光晶体衍射角)。根据布拉格衍射条件, $n\lambda = 2d \sin \theta$, 所以,

$$\sin \theta = \frac{n\lambda}{2d} \quad (24.2)$$

将式(24.2)代入式(24.1)得:

$$l = \frac{R}{d} \cdot n\lambda \quad (24.3)$$

因为聚焦圆的直径在仪器设计时已给定为 $2R = 140 \text{ mm}$, d 值也因为分光晶体选定而确定,若高级衍射忽略时($n = 1$), l 值与被检测的特征 X 射线的波长(λ)呈简单的线性关系。 l 叫做谱仪长度, l 值由小变大意味着被检测的 X 射线波长(λ)由短变长, l 值一般在 $62 \sim 242 \text{ mm}$ 。

3.4 探测器

探测器用来检测分光晶体衍射所色散的单一波长的 X 射线信号强度,一般采用正比计数器、盖革计数器或闪烁计数器来探测。现代仪器中基本上都采用正比计数器,下面作简单介绍。

3.4.1 正比计数器的结构

计数器结构见图 24.4 所示。外壳为圆柱形金属壁,在轴线位置上有—根金属芯线,芯线与外壳绝缘,分别接高压直流电源的正负极。管内充有工作气体(如 He、Ne、Ar、N₂、O₂ 等)和抑制气体(如 CH₄、CO₂ 等)的混合气体,一般使用 90% Ar 和 10% CH₄ 的混合气体。

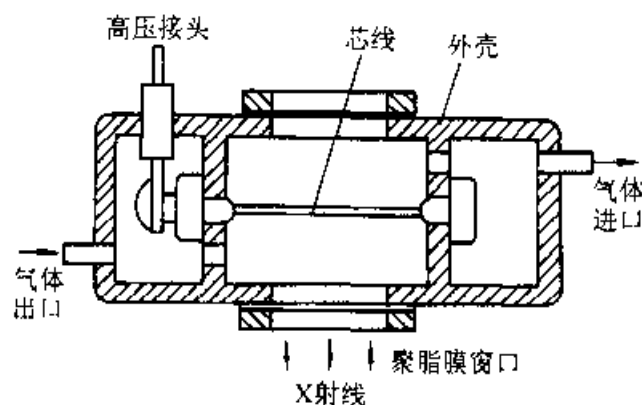


图 24.4 气流正比计数器的结构

3.4.2 正比计数器的工作原理

在一定电压下,进入计数器的 X 射线光子与工作气体产生非弹性碰撞而使其电离,产生初始离子—电子对。一个 X 光子产生的离子—电子对的数量与光子的能量成正比,与工作气体电离电位成反比。每个初始离子—电子对的电子在向阳极移动过程中被高压加速,又使其他原子电离,如此继续进行,即产生连锁反应,在瞬间内使电子数目增加 $10^2 \sim 10^5$ 。

倍。这种雪崩式的放大作用使瞬时电流突然增大,高压降低而产生脉冲输出。在一定条件下,脉冲幅度与入射 X 光子能量成正比。

正比计数器分为流光正比计算器和封闭型气体计数器。流光正比计数器管内气体一般为 90% 工作气体 Ar 和 10% 抑制气体 CH₄。封闭型正比计数器内气体一般为氙(Xe),窗口多用铍、云母等材料以保证良好的密封性能,主要用于测定波长小于 0.3 nm 的 X 射线,分析较重的元素。

3.4.3 计数器的死时间

探测器计测入射 X 射线光子的速率是有限制的,计数器被射入 X 射线光子电离。在恢复到正常状态所需要的时间内,新进入的 X 射线光子不能被检测。计数率 C.P.S 值(脉冲数/秒)越高,由死时间引起的漏记比例就越大。在定量分析时,当计数率超过数千时,应进行死时间校正。

正比计数器的死时间或恢复时间一般在 2×10^{-7} s 的数量级。计数器高压愈高,正离子到达阴极的时间愈短,死时间或恢复时间也愈短。入射的 X 射线的能量愈高,电离产生的正离子也愈多,所需的恢复时间也愈长。

3.4.4 逃逸峰

当进入正比计数器的 X 射线的能量大到可以激发正比计数器中气体原子的 K 系或 L 系特征 X 射线时,不但有与入射 X 射线的能量成正比的主峰,而且还伴随一个副峰,即逃逸峰。这是由于计数器内气体原子的 K 或 L 能级被激发后产生光电子,引起气体电离而被记录下来的副峰。

对于充 Ar 的正比计数器,逃逸峰所对应的能量 E_{es} 应为:

$$E_{es} = E_X - E_{ArK_\alpha}$$

式中 E_X 是入射 X 射线的能量, E_{ArK_α} 为 ArK_α 射线的能量。例如,有 CuK_α X 射线进入 Ar 的正比计数器。因 $E_X - E_{CuK_\alpha} = 8.047$ keV, $E_{ArK_\alpha} = 2.95$ keV,代入上式可得: $E_{es} = (8.047 - 2.95)$ keV = 5.09 keV。

4. X 射线能量色散谱仪的工作原理

X 射线能量色散谱仪是一种利用特征 X 射线能量不同而进行分辨谱的方法。电子束轰击样品使各种元素被激发而发射出不同能量的 X

射线,将这些 X 射线收集起来,按能量的大小将其分类并快速显示出谱线,同时加以检测。不但能测定出 X 射线的能量,还可以测定出这些 X 射线之间的强度关系,从而进行定性、定量分析。图 24.5 示意出 X 射线能量色散谱仪的基本工作原理。X 射线能谱仪可以配置在扫描电子显微镜、电子探针仪和透射电子显微镜上。

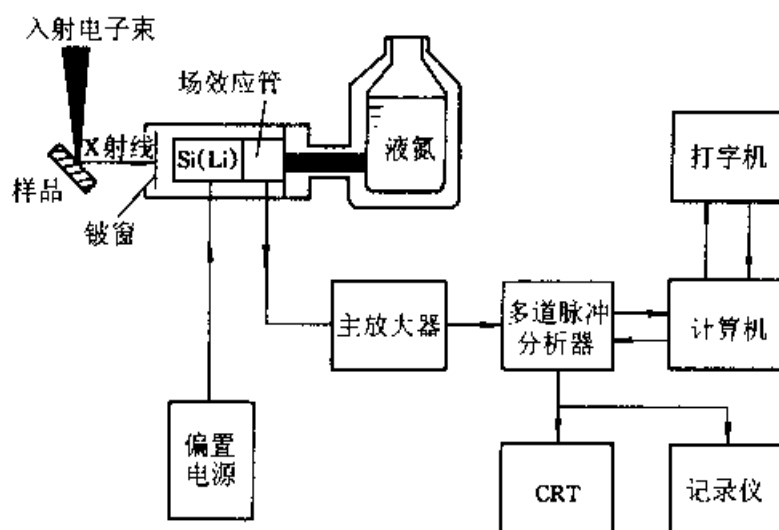


图 24.5 X 射线能量色散谱仪工作原理

4.1 X 射线能量色散谱仪

被高能电子束激发出来的特征 X 射线,通过 Be 窗口直接射到 Si(Li) 半导体探测器上, Si 原子被电离而产生大量的电子-空穴对,其数量与特征 X 射线的能量成正比。由于每产生一对电子-空穴需要 8 eV,所以能量为 E 的 X 射线光子入射到 Si 半导体探测器上,产生的电子-空穴对的数目(N)为 $E/8$ eV。特征 X 射线能量(E)、 E 能量的 X 射线激发产生的电子-空穴对的数目(N),以及产生一个电子-空穴对时消耗的平均能为 8 eV,它们之间的关系可以表示为:

$$E = 8N$$

例如,一个 CaK_α 的能量为 69 keV,可激发产生 971 个电子-空穴对;一个 FeK_α 的能量为 6.4 keV,可激发产生 1680 个电子-空穴对;一个 NaK_α 的能量为 1.04 keV,可激发产生 274 个电子-空穴对。

通过对锂漂移硅半导体探测器加 -500 ~ -1000 V 的偏压,可分离

和收集电子-空穴对,经场效应管前置放大器将其转换成电流脉冲,再由主放大器转换放大成电压脉冲,然后送至多道脉冲高度分析器。分析器按与能量成正比的脉冲高度分类,并记录每个能带的脉冲数,这样便得到一个按能量展开的元素特征 X 射线的能量分布图

X 射线能量色散谱仪多采用 1024 道的脉冲高度分析器,道宽为 20 eV,可覆盖 $0 \sim 20.74$ keV 的能量范围

4.2 锂漂移硅探测器

X 射线能量色散谱仪的关键性部件是锂漂移硅 Si(Li)探测器,如图 24.6 所示。由于单晶硅片中存在着一些空位或间隙,运动电子在路程中遇上这些空位和间隙,就会由于电场畸变形成电子陷阱而损失电子。为了避免这样的情况发生,需要将单晶硅片中渗透小、活泼的锂原子填满所有的缺陷,消除这些电子陷阱。为了防止锂的扩散,必须将探测器放在液氮中使用保存。在常温下,探测器的电噪声可达几千电子伏特以上,这样就根本不能用于 X 射线的探测。只有在液氮冷却的情况下,前置放大器的电噪声才会大大降低;场效应晶体管在低温条件下工作,会大大提高探测器的分辨率

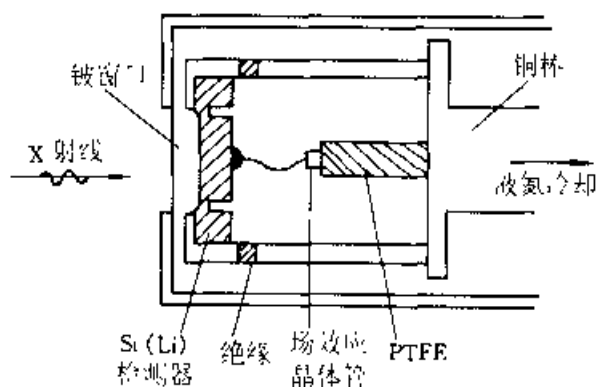


图 24.6 Si(Li)探测器探头结构示意图

由于分辨率不够高,特别是被铍窗的吸收,超轻元素 C、O、N 等还难以分析。最新发展的开窗探测器可以分析 B—F 等超轻元素,但探头容易污染受损,仪器设计要求也更复杂了

Si(Li)探测器在收集入射 X 射线时,被吸收的光子会使单晶硅片发射俄歇电子或者 Si 的 K 系 X 射线光子。俄歇电子在短距离中被吸收,

但 X 射线可以行进较长路程,如果这种光子逃脱了探头检测,那么记录到的脉冲就相当于:

$$E_X - E_{S_0} = E_{cs}$$

式中 E_X 为入射 X 射线光子能量, E_{S_0} 为 SiK_{α} 逃逸峰能量。例如, $E_X = 2.01 \text{ keV}$, $E_{S_0} = 1.739 \text{ keV}$, 所以, $E_{cs} = (2.01 - 1.739) \text{ keV} = 0.274 \text{ keV}$ 。

5. 电子探针显微分析仪的基本构造和功能

5.1 电子探针仪的基本构造

电子探针仪可分为四部分:(1)电子光学系统,(2)样品室,(3)X 射线讯号检测系统,(4)计算机控制系统和数据处理系统。见图 24.7。

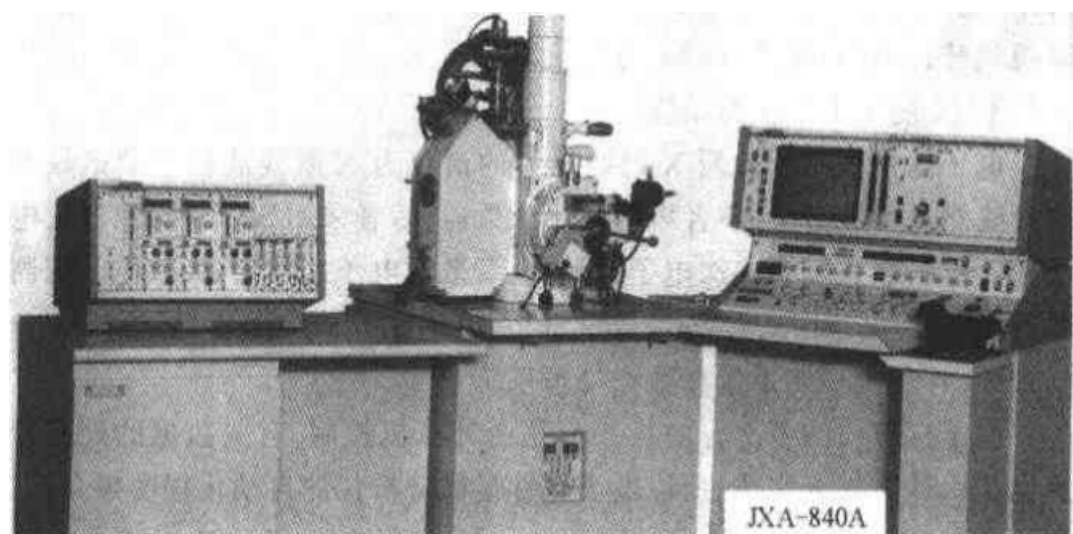


图 24.7 电子探针 X 射线显微分析仪

5.1.1 电子光学系统

电子光学系统主要有电子枪、电磁透镜、扫描线圈以及光学显微镜等。仪器结构设计应保证足够高的入射电子束能量、足够大的探针电流和样品表面轰击点处电子束斑直径尽可能小。

(1) 电子枪 一般采用钨丝热阴极三级电子枪,加速电压在 $10 \sim$

50 kV范围,保证电子束激发能量在 10~50 keV 之间。电子探针分析时,电子束能量必须大于样品中所有元素产生特征 X 射线电离临界激发能。

(2) 磁透镜 电子探针仪一般有聚光镜、中间镜和物镜三级电磁透镜。调节电磁透镜的磁场强度可以改变电子束斑直径、电子束流大小以及电子束斑聚焦。在电子探针分析时,入射电子束流应较大,样品吸收电流在 $10^{-7} \sim 10^{-8}$ A,才能获得较强的 X 射线讯号。

(3) 光学显微镜 为了电子探针分析时电子束对中、聚焦和观察样品,镜筒装有一台光学显微镜。

(4) 扫描线圈 利用扫描线圈,可以移动电子探针分析点的位置,还可以借助扫描线圈使电子束在样品表面进行扫描,这样可以作元素线分析和面分析。

5.1.2 样品室

样品室一般空间较大,可以放置较大的样品台,还可以安装有关仪器附件。样品座由马达带动,可以在 x 、 y 、 z 方向平稳地移动,并可以旋转 360° 和倾斜 $30^\circ \sim 60^\circ$ 。电子探针仪一般都配有计算机,这些操作可由计算机代替,能做到快速、准确、方便。

5.1.3 X 射线讯号检测系统

电子探针仪用于检测 X 射线讯号的谱仪为 X 射线波长色散谱仪和 X 射线能量色散谱仪,前者采用正比计数器,后者采用 Si(Li)探测器。电子探针仪一般还配有二次电子探测器、背散射电子探测器、吸收电子探测器等附件。

5.1.4 计算机控制系统和数据处理系统

电子探针仪的各部分的操作都是由计算机控制,有关数据的处理计算也是由计算机来完成,所以电子探针显微分析仪的自动化程度很高。

5.2 电子探针仪的基本功能

电子探针分析有三种基本功能:点分析,包括定性、半定量和定量分析;线分析;面分析。

5.2.1 定点分析

对表面平滑的样品选定的微区作定点全谱扫描,进行定性分析,在此基础上再对样品所含元素浓度作半定量、定量分析。

(1) 定性分析

将高能电子束定点轰击所选定的分析微区,驱动谱仪的分光晶体连续改变 λ 值,即相应地改变着衍射角 θ ,探测器则可以检测到样品中各种元素产生的特征 X 射线的强度。鉴别各种特征 X 射线的波长值,即可获得分析微区内所含元素的定性分析结果。图 24.8 展示了角闪石的波谱图。

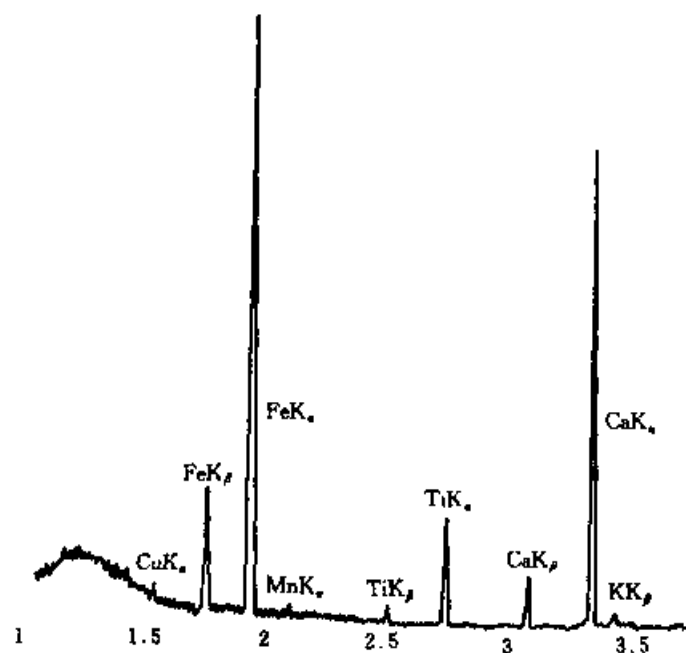


图 24.8 角闪石的元素定性谱扫描分析

对未知样品进行分析,需根据 B—U 元素的特征 X 射线波长进行全谱线扫描,从而确定有哪些元素组成。采用计算机控制多道谱仪全部分析过程,全谱定性分析大约需要 15 min 左右,快速扫描可在 2~3 min 完成定性分析。

(2) 定量分析

定量分析是在定性分析完成之后进行的。驱动谱仪的分光晶体分别在 λ 处测定各元素主要特征 X 射线的强度值,并与成分已知的标样对应谱线强度值进行对比,修正计算出各元素的浓度值。

X 射线强度与元素浓度的关系以复杂的方式依赖于试样成分,简单表达式为:

$$C' = C_0(I_U/I_S) - \left(\frac{P_U - B_U}{P_S - B_S} \right) C_0$$

式中, C_0 表示元素在样品中的浓度, I_U 表示试样中某特征 X 射线的强度, I_S 表示标样中某特征 X 射线的强度, P_U 为试样中某元素特征 X 射线的峰强度, B_U 为试样中某元素特征 X 射线的背底强度, P_S 为标样中某元素特征 X 射线的峰强度, B_S 为标样中某元素特征 X 射线的背底强度。

可按上式分别求出试样中各元素的浓度值(第一级近似值), 如 C'_1 、 C'_2 、 C'_3 、 C'_4 、 C'_5 …第一级近似值, $C'_1 + C'_2 + C'_3 + C'_4 + C'_5 + \dots$ 近似等于 100%。要得到比较精确的浓度必须进行修正。

5.2.2 线分析

实现电子探针元素线分析有两种方法: 第一种, 将波长色散谱仪的分光晶体固定在所检测元素的位置上(选定 λ 值), 入射电子束在样品表面沿选定的直线轨迹扫描, 将元素的特征 X 射线信号强度显示在荧光屏上, 此时可直接看到沿直线方向元素浓度不均匀的变化图谱。第二种方法是, 入射电子束为定点分析方式, 波长色散谱仪的分光晶体固定在所检测元素的位置上(选定 λ 值), 再用机械马达均匀地驱动样品台, 使样品沿一直线方向移动来实现扫描。如图 24.9 中, SiK_α 、 FeK_α 、 MnK_α 特征 X 射线扫描像。

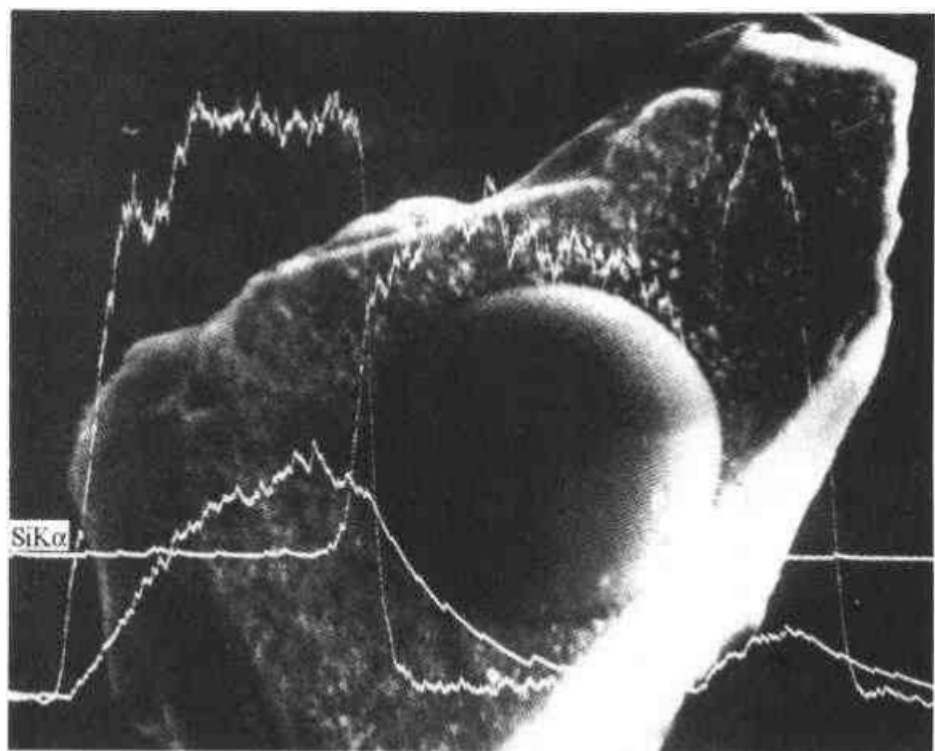


图 24.9 SiK_α 、 FeK_α 、 MnK_α 的 X 射线线扫描

5.2.3 面扫描(面分析)

电子探针元素面扫描分析是将波长色散谱仪固定在选定元素特征 X 射线的检测位置上(选定 λ 值),电子束在样品上作面扫描,调制荧光屏亮度,即可得到该元素面分布图像,它提供了元素浓度的面分布均匀或不均匀性的信息,并可将元素面分布特点与微观形貌结合起来分析研究。如图 24.10 表示 CuK $_{\alpha}$ 面分布的情况,与背散射电子的图像结合可分析金的赋存状态。

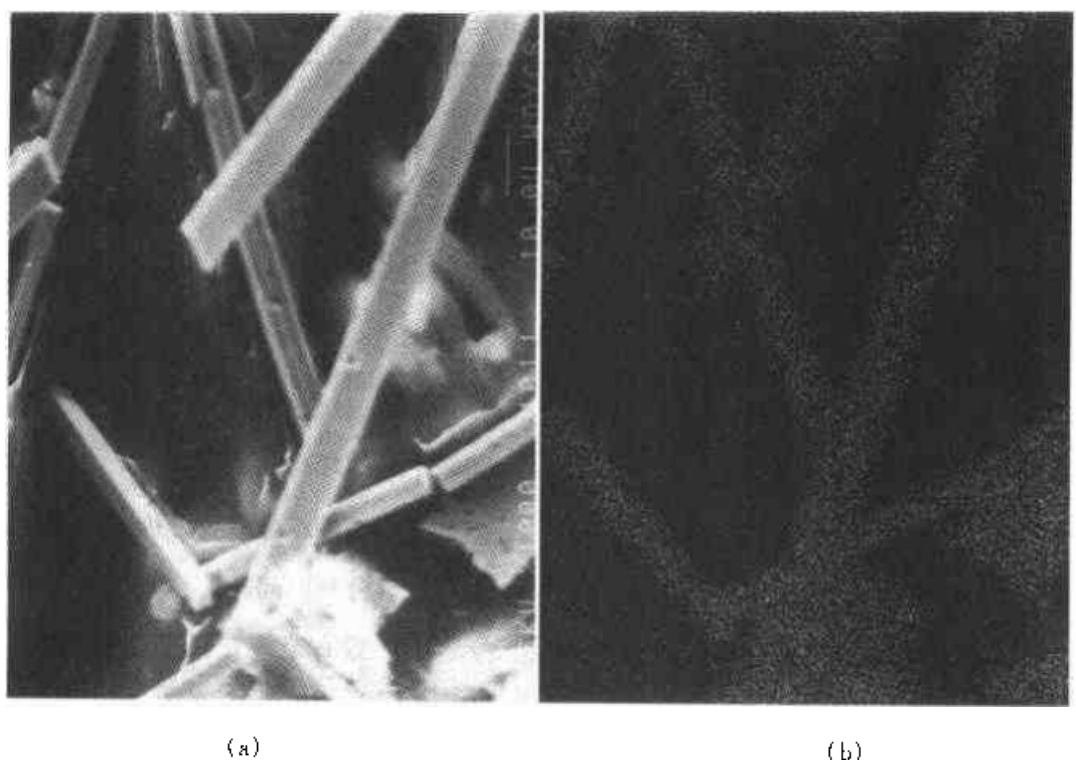


图 24.10 X 射线面扫描分析

(a) 赤铜矿 CuK $_{\alpha}$ 面分布图, (b) 赤铜矿背散射电子成分像

用能量色散谱仪也可以实现特征 X 射线的线扫描和面扫描。

5.3 电子探针分析与化学分析对比

电子探针显微分析是微区成分分析的重要方法,它已广泛应用到材料科学、固体物理、晶体化学、冶金学、矿物学、岩石学、矿床学等各个学科领域。电子探针显微分析有许多优点,但也有一些不足之处。表 24.2 对比列出了电子探针分析与化学分析的优缺点,以便科研工作者能更好选择不同的实验方法。

根据仪器的限制及要求,电子探针显微分析一般只适于分析固态样

品。电子探针不能分析 H、H₂O、OH、Li 等,对一些轻元素 Be、C、N、O 分析也很困难,元素的价态不能区分,成分分析灵敏度仅为 10^{-4} 。

电子探针显微分析重要的优点是多方面的。它对样品要求量极少,可以少到 10^{-10} g;微区成分分析时分析体积可在几个 μm^3 范围内,薄晶体能谱分析小到 10 nm^3 以内;不损坏样品;微区成分与微区形貌综合分析;分析速度快;有多种分析功能,可进行元素面分析、线分析、点分析以及背散电子成分像观察。

表 24.2 电子探针分析与化学分析对比

电子探针分析 (X 射线波长色散谱仪及 X 射线能量色散谱仪)	化学分析
一般只适于分析固态样品	可对气、液、固态物质进行分析
对样品要求量极少,可以少到 10^{-10} g	样品量一般为数百毫克
微区成分分析,分析体积可在几个 μm^3 范围内,薄晶体能谱分析小到 10 nm^3 以内	对成千上万个颗粒加工研磨,分析样体积很大
不损坏样品	损坏样品
微区成分与微区形貌综合分析	不能综合形貌分析
分析速度快	分析时间长
成分分析的针对性强,除掉了各种杂质成分影响	数百毫克由无数个颗粒集合,它的平均成分缺乏针对性
有多种分析功能,可进行元素面分析、线分析、点分析以及背散电子成分像观察	没有这种功能
样品挑选制备简单	样品分选、制备极麻烦费劲
元素分析范围:波谱仪 B—U 能谱仪 Na—U	可以分析所有常见元素
元素价态一般不能分析	可以进行元素价态分析
一般不能分析 H、H ₂ O、OH、Li 等,Be、C、N、O 一些轻元素分析也困难	可以进行 H、H ₂ O、OH、Li、Be 的分析
岩石、矿石、化探样全分析时需制成均匀玻璃样品,再作探针分析;制样困难,有的误差较大	岩石、矿石、土壤、地化等样全分析方便
成分分析灵敏度为 10^{-4}	化学分析灵敏度高

第二十五章 晶体结构的 X 射线分析

1855 年,法国布拉维在几何结晶学基础上,借助于几何学、解析几何学、群论和数学逻辑推理方法以及物理学发展所创造的条件,推导出晶体的空间格子只有 14 种,他为近代晶体结构学理论奠定了基础。

1889 年,俄国费德洛夫推导出晶体结构的一切可能的对称形式,即 230 种空间群。此后,德国圣佛利斯等分别推导出相同的 230 个空间群。晶体结构的空间几何理论日趋完善。

1895 年,德国伦琴发现了 X 射线。1909 年,德国劳厄提出了 X 射线通过晶体会出现干涉现象,证明了晶体格子构造的客观性。劳厄等开创了晶体学研究新时代,这一发现为研究固体状态提供了一种威力空前的方法。

X 射线分析使晶体结构和分子构型的测定从推断转为测量,这一进展对整个科学的发展有着重要的意义。此后,法国学者布拉格父子做了大量的测量工作,发表了第一个晶体结构——氯化钠晶体结构,在一个不长的时期内测定了许多晶体结构,改善了晶体结构测定的理论和实验技术,从而开拓了晶体结构研究的新领域。

X 射线的发现与应用使晶体形态学进一步发展到晶体结构学。从 1909 年 X 射线通过晶体产生衍射效应的实验第一次获得成功以来,所有已知晶体结构的测定基本上都是应用上述方法作出的。大量的实际晶体的结构被揭示出来,并在此基础上发展建立起了研究晶体成分和晶体结构的学科,即晶体化学。

晶体结构的 X 射线分析是一种传统经典的研究方法,近百年来,X 射线分析方法在晶体结构和晶体化学研究方面占据统治地位。现代测试分析方法,如电子显微分析、扫描隧道显微分析、原子力显微分析的发展,开拓了晶体结构和晶体化学研究的新领域,但还需清楚地认识到,晶体结构的 X 射线分析研究仍然占有不可替代的地位。这方面的教材很多,下面仅对晶体结构 X 射线分析原理和方法进行简单介绍,深入学习时可进一步参考有关书籍。

1. X 射线产生

高速运动的电子束轰击样品会产生许多物理信息,其中与 X 射线相关的物理信息主要有连续 X 射线、特征 X 射线、连续 X 射线荧光、特征 X 射线荧光等。

1.1 特征 X 射线

当高能电子束流轰击试样(如 Cu、Fe、Mo 靶等)时,会激发原子的内层电子,使原子处于激发态。这是一种不稳定态,其寿命仅为 10^{-8}s ,外层电子立即跃迁填补内层空穴,同时多余的能量就以 X 射线发射出来,使原子重新恢复到稳定态。这种能级跃迁过程直接释放一种具有特征能量和特征波长的电磁波,即特征 X 射线。

发射的 X 射线的量子能量,等于原子的激发态到稳定态的能级差,可用下式表达:

$$E = E_i - E_f$$

式中 E_i 为激发态的能量, E_f 为稳定态的能量, E 为发射的 X 射线的量子能量。

高能电子束激发 K 层电子,由于外层电子包括有 L、M…等层,跃迁过程中 L、M…等层的电子都有可能填补 K 层的空穴,这些不同能量的特征 X 射线分别以 K_α 、 K_β …等表示。跃迁始态为 K 激发态,它所发射的特征 X 射线统称为 K 系谱线。 K_β 线比 K_α 线能量高一些,波长短一些。

L 激发态所发生的特征 X 射线,如 L_α 、 L_β 等,统称为 L 系谱线;还有 M 激发态所发生的特征 X 射线,如 M_α 、 M_β 等,统称为 M 系谱线。

特征 X 射线能量比较高,一般在 $1 \sim 15 \text{ keV}$,逸出深度一般在一到几个微米。特征 X 射线从较深处逸出,会在样品中经过一段路程,这样就会被吸收一部分,同时还会激发 X 荧光射线。

1.2 连续 X 射线

连续 X 射线或称为白色 X 射线,是由电子枪发射的高速电子束轰击样品时突然改变速度而产生的。电子束轰击样品,其中有些电子在一次

碰撞中即被制止,从而立刻释放出其所有的能量,另外大多数电子则会和样品的原子碰撞多次,逐次丧失部分动能,直到完全耗尽为止。所以,大量具有高速运动的电子束撞击到样品上时所产生的电磁脉冲可以设想为具有一系列连续波长的电磁波的总和。将这种电磁脉冲分解为 X 射线波长,这些波长就具有连续分布的形式。另外,能量高的背散射电子也会碰撞样品室内壁,产生一些连续 X 射线。

连续 X 射线与特征 X 射线产生的原理是不同的。连续 X 射线能量比较高,是高速电子束轰击样品时突然改变速度而产生的,是具有一系列连续波长的电磁波的总和,一般在 $1 \sim 15 \text{ keV}$,逸出深度一般在一到几个微米。

1.3 X 荧光射线

如果以 X 射线作为激发源来照射样品,样品会发射次级 X 射线,这种射线叫做荧光 X 射线。荧光 X 射线的产生机理与特征 X 射线相同,只是前者采用了 X 射线作为激发源,而后者采用了高能量的电子为激发源,但本质上都是特征 X 射线。

高能量的电子束轰击样品会产生特征 X 射线和连续 X 射线。在特征 X 射线从样品中发射出来的过程中,有一部分特征 X 射线会激发另一些元素的内层电子而产生次级特征 X 射线。这种由特征 X 射线激发出来的二次特征 X 射线,叫做特征 X 荧光射线。从样品中发射出来的连续 X 射线,也会激发一些二级 X 射线,叫做连续 X 荧光射线。X 荧光射线一般在 $1 \sim 15 \text{ keV}$,逸出深度一般在一到几个微米。

2. 晶体对 X 射线的衍射

2.1 衍射方向和衍射强度

X 射线与晶体作用后,产生的衍射效应包括两个方面,一个是衍射方向,一个是衍射强度。

2.1.1 衍射方向

衍射方向取决于晶体中质点的分布规律和晶体的对称,根据衍射方向,可求出晶体的晶系、晶胞参数及格子类型。

2.1.2 衍射强度

衍射强度是指在一定的衍射方向上的衍射强度,与晶胞中原子的种类及分布规律有关。衍射强度可用来测定原子在晶胞中的位置。

一些 X 射线穿过晶体时作用在一个电子上会引起波长不变的散射,这是一个电子引起的相干散射;一个原子的多个电子集合的干涉现象可说明原子的散射;晶体中原子呈规则排列,系列原子散射产生的干涉结果,在特定的方向上散射的 X 射线具有一定的强度,这就是晶体的 X 射线衍射。

2.2 电子的 X 射线散射

X 射线是一束波长较短的电磁波,其波长约为 $0.001 \sim 10 \text{ nm}$,在其传播的垂直方向有电矢量与磁矢量。在电场作用下电子产生振动,振动的电子成为一个辐射源,在一些方向产生了具有相同波长的次生电磁波,产生电场强度。X 射线分析中磁场强度很小,可忽略不计。

2.3 一个原子的散射作用

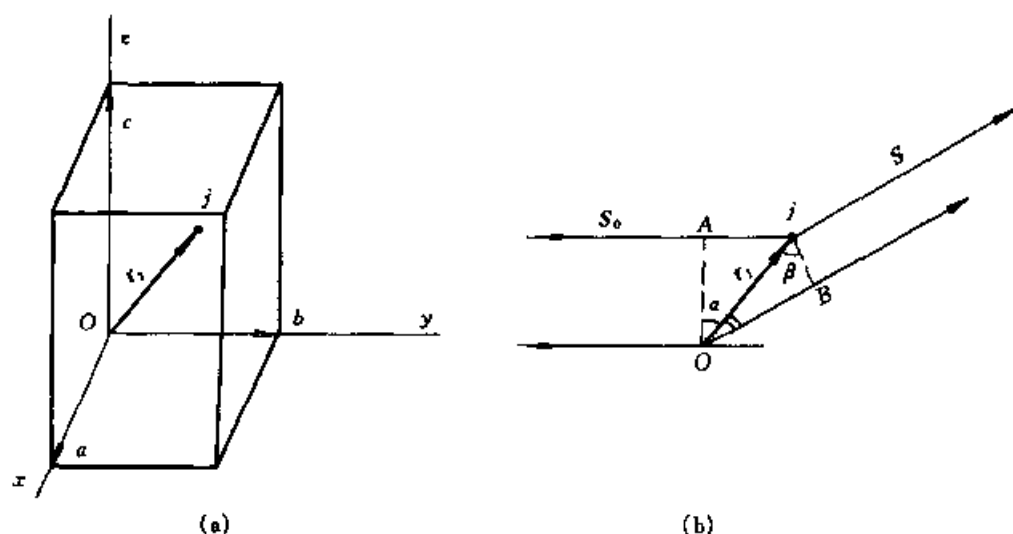
原子由原子核及核外电子组成,由于核的质量比电子大得多,而散射能力与质量成反比,因此讨论原子的 X 射线散射时,不考虑核散射的影响。原子对 X 射线的散射能力是随原子中的电子数而递增的,并和电子的分布有关,还和衍射角 θ 及 X 射线波长 λ 有关。原子在空间有一定的体积,核外电子按一定的轨道分布,原子对 X 射线的散射的强度不是简单等于一个电子的散射强度的倍数。一个原子的散射是各部分电子散射波干涉的结果,原子散射振幅为各部分振幅的积分,这一结果为原子散射因子。

2.4 一个晶胞对 X 射线的散射及结构因子

晶胞由 3 个平移矢量 a, b, c 所确定,晶胞中有 n 个原子。设第 j 个原子在晶胞中的分数坐标为 (x_j, y_j, z_j) ,原子散射因子为 f_j , r_j 为原子 j 到坐标原点的矢量,见图 25.1(a)。

$$r_j = x_j a + y_j b + z_j c \quad (25.1)$$

X 射线通过晶体后由 j 原子所散射的波与原点散射的 X 射线波会产生光程差,见图 25.1(b)。

图 25.1 晶胞中 j 原子与原点 O 所散射的波的光程差

$$\Delta = OB - A_j = r_j \sin \beta - r_j \sin \alpha$$

用 S_0 、 S 分别代表入射 X 射线和衍射线的单位矢量, 即

$$r_j \cdot S_0 = |r_j| \cdot |S_0| \cos(90^\circ - \alpha) = |r_j| \sin \alpha$$

$$r_j \cdot S = |r_j| \cdot |S| \cos(90^\circ - \beta) = |r_j| \sin \beta$$

$$\text{则 } \Delta = S \cdot r_j - S_0 \cdot r_j = r_j (S - S_0) \quad (25.2)$$

倒易空间的衍射方程为:

$$S - S_0 = \lambda H \quad (25.3)$$

将式(25.3)代入式(25.2)得:

$$\Delta = r_j \cdot H \lambda \quad (25.4)$$

其周相差为:

$$\begin{aligned} \alpha &= (2\pi\Delta)/\lambda = 2\pi r_j \cdot H \\ &= 2\pi(x_j a + y_j b + z_j c)(h a^* + k b^* + l c^*) \\ &= 2\pi(h x_j + k y_j + l z_j) \end{aligned} \quad (25.5)$$

相角是指原子 j 所散射的波与原点所散射的波的相位差, 它与原子的分数坐标 (x_j, y_j, z_j) 及衍射指数 hkl 有关。

j 原子的衍射能力为 $f_j e^{i\alpha_j}$ (波函数的形式)。

晶胞中有 n 个原子, 每个原子散射波的振幅(原子散射因子)分别为 $f_1, f_2, \dots, f_j, \dots, f_n$, 和原点的相位差分别为 $\alpha_1, \alpha_2, \dots, \alpha_j, \dots, \alpha_n$ 。 n 个原子的散射波互相叠加, 在 hkl 方向形成合成波, 其指数形式为:

$$F_{hkl} = f_1 e^{i\alpha_1} + f_2 e^{i\alpha_2} + \dots + f_j e^{i\alpha_j} + \dots + f_n e^{i\alpha_n} = \sum_{j=1}^n f_j e^{i\alpha_j} \quad (25.6)$$

F_{hkl} 称为衍射 hkl 的结构因子, 其模 $|F_{hkl}|$ 称为结构振幅,

结构因子与原子种类 f_j 及原子在晶胞中的位置 α_j 有关, 物理意义为:

$$\begin{aligned} F_{hkl} &= |F_{hkl}| e^{i\alpha_{hkl}} \\ |F_{hkl}| &= \frac{\text{晶胞内所有原子在 } hkl \text{ 方向散射波的振幅}}{\text{一个电子在同一方向散射的振幅}} \\ \alpha_{hkl} &= 2\pi(hx_j + ky_j + lz_j) \end{aligned}$$

结构因子 F_{hkl} 是一个波矢量, 也可以用复数形式表示。

2.5 影响晶体衍射强度的因子

2.5.1 理想小晶体的衍射

晶体是由无限多个晶胞构成, 一个小晶体对 X 射线散射时可设定:

① 忽略晶体对入射 X 射线的吸收, 从而入射线对晶体中每个晶胞的作用都相同。

② 晶体的各部分为同一点阵, 它们的散射波都是具有确定周期关系的相干波。

③ 晶胞间与晶体和观察点之间的距离相比要小得多, 因此从晶体各处发出的散射线是平行的。

一个晶胞的散射强度为 $I_e |F_{hkl}|^2$, 在上述条件下整个晶体的衍射强度为:

$$I_{hkl} = NI_e |F_{hkl}|^2$$

式中, N 为一个小晶体内的晶胞总数, I_e 为一个电子的衍射强度。

2.5.2 镶嵌晶体的衍射强度

实际晶体都具有镶嵌结构, 由取向相差几秒至几分的镶嵌晶块组成, 入射的 X 射线具有一定的发散度。

(1) 若原始 X 射线是完全平行的, 每一组面网只有晶体取向位置满

足布拉格方程 $\lambda = 2d_{hkl}\sin\theta_{hkl}$, 并对应于 θ_{hkl} 角时才能产生散射。但实际晶体与一束 X 射线相遇, 晶体各面网的“反射”有一定区间, 衍射宽度增加。随原始 X 射线发散角度的增大, 衍射的斑点就越大。

(2) 晶体中有镶嵌晶块时, 各镶嵌小晶体的取向稍有不同, 因此在某一衍射位置上能产生衍射的小晶块的数目随镶嵌晶体的取向分布而有不同。

所以, 在实际晶体结构测定时, 需建立衍射的积累能量及积分反射的概念来测量和计算衍射强度, 对衍射强度进行极化因子(偏振因子)、积分因子(角速度因子)、温度因子、吸收因子、多重因子、消光影响的修正。

3. 晶体几何参数计算

3.1 衍射点的指标化和面网间距

根据各晶系下列公式可以对衍射点指标化, 求出有关的晶体几何参数 $a, b, c, \alpha, \beta, \gamma$ 和晶面符号 (hkl) 。

$$\text{立方晶系: } \frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{1}{a^2}(h^2 + k^2 + l^2)$$

六方及三方晶系取六方晶胞:

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{4}{3a^2}(h^2 + hk + k^2) + \frac{l^2}{c^2}$$

六方及三方晶系取菱形晶胞:

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{(h^2 + k^2 + l^2)\sin^2\alpha + 2(hk + hl + kl)(\cos^2\alpha - \cos\alpha)}{a^2(1 - 3\cos^2\alpha + 2\cos^3\alpha)}$$

$$\text{四方晶系: } \frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{1}{a^2}(h^2 + k^2) + \frac{l^2}{c^2}$$

$$\text{斜方晶系: } \frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2}$$

$$\text{单斜晶系: } \frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{h^2}{a^2\sin^2\beta} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2\sin^2\beta} - \frac{2hl\cos\beta}{ac\sin^2\beta}$$

$$\text{三斜晶系: } \frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{1}{V^2}(S_{11}h^2 + S_{22}k^2 + S_{33}l^2 + 2S_{12}hk) + 2S_{23}kl + 2S_{13}hl)$$

$$\begin{aligned}
 \text{式中: } S_{11} &= (bc \sin \alpha)^2 \\
 S_{12} &= abc^2 (\cos \alpha \cos \beta - \cos \gamma) \\
 S_{22} &= (ac \sin \beta)^2 \\
 S_{23} &= a^2 bc (\cos \beta \cos \gamma - \cos \alpha) \\
 S_{33} &= (ab \sin \gamma)^2 \\
 S_{13} &= ab^2 c (\cos \gamma \cos \alpha - \cos \beta)
 \end{aligned}$$

3.2 结点间距

空间格子中任一行列的结点间距(T)可按各晶系计算公式中的晶胞参数 a 、 b 、 c 、 α 、 β 、 γ 和行列符号 $[uvw]$ 计算出来。

$$\text{立方晶系: } T_{uvw}^2 = u^2 + v^2 + w^2$$

$$\text{六方及三方晶系取六方晶胞: } T_{uvw}^2 = (u^2 + v^2 - uv)a^2 + w^2c^2$$

$$\text{六方及三方晶系取菱形晶胞: } T_{uvw}^2 = a^2 [u^2 + v^2 + w^2 + 2\cos \alpha (uv + vw + wu)]$$

$$\text{四方晶系: } T_{uvw}^2 = (u^2 + v^2)a^2 + w^2c^2$$

$$\text{斜方晶系: } T_{uvw}^2 = u^2a^2 + v^2b^2 + w^2c^2$$

$$\text{单斜晶系: } T_{uvw}^2 = u^2a^2 + v^2b^2 + w^2c^2 + 2uwac \cos \beta$$

$$\begin{aligned} \text{三斜晶系: } T_{uvw}^2 &= u^2a^2 + v^2b^2 + w^2c^2 + 2vwbc \cos \alpha + 2uwac \cos \beta \\ &\quad + 2uvab \cos \gamma \end{aligned}$$

3.3 晶胞体积

晶胞体积(V)可由晶胞参数计算出来,各晶系公式如下。

$$\text{立方晶系: } V = a^3$$

$$\text{六方及三方晶系取六方晶胞: } V = a^2c \frac{\sqrt{3}}{2}$$

$$\text{六方及三方晶系取菱形晶胞: } V = a^3(1 - \cos \alpha \sqrt{1 + 2\cos \alpha})$$

$$\text{四方晶系: } V = a^2c$$

$$\text{斜方晶系: } V = abc$$

$$\text{单斜晶系: } V = abc \sin \beta$$

$$\text{三斜晶系: } V = abc \sqrt{1 - \cos^2 \alpha - \cos^2 \beta - \cos^2 \gamma + 2\cos \alpha \cos \beta \cos \gamma}$$

4. 系统消光及空间群的确定

在晶体的 X 射线衍射中,常有许多衍射点规律、系统地不出现,这种现象称为系统消光。系统消光是由于晶体中的非整平移量引起的,与晶体中带心点阵类型(格子类型)、滑移面及螺旋轴相关。

4.1 格子类型的作用

以体心格子为例,晶胞中有一原子的坐标为 (x_j, y_j, z_j) , 必有坐标为 $(\frac{1}{2} + x_j, \frac{1}{2} + y_j, \frac{1}{2} + z_j)$ 相同种类的原子。它们对结构因子的贡献为:

$$\begin{aligned} F_{hkl} &= f_j e^{i2\pi(hx_j + ky_j + lz_j)} + f_j e^{i2\pi(hx_j + ky_j + lz_j + \frac{1}{2}(h+k+l))} \\ &= f_j e^{i2\pi(hx_j + ky_j + lz_j)} \{1 + e^{i\pi(h+k+l)}\} \end{aligned}$$

根据欧拉公式,

$$e^{i\pi(h+k+l)} = \cos \pi(h+k+l) + i \sin \pi(h+k+l)$$

由于 $h+k+l$ 是整数, $i \sin \pi(h+k+l) = 0$, 因此

$$1 + e^{i\pi(h+k+l)} = 1 + \cos \pi(h+k+l) = 2 \cos^2 \frac{\pi}{2}(h+k+l)$$

$$F_{hkl} = 2 \cos^2 \frac{\pi}{2}(h+k+l) \sum_{j=1}^{N/2} f_j e^{i2\pi(hx_j + ky_j + lz_j)}$$

用 $G(hkl)$ 表示 $2 \cos^2 \frac{\pi}{2}(h+k+l)$, 当 $h+k+l=2n$, $G(hkl)=2$

时, $F_{hkl} = 2 \sum_{j=1}^{N/2} f_j e^{i2\pi(hx_j + ky_j + lz_j)}$;

当 $h+k+l=2n+1$, $G(hkl)=0$ 时, $F_{hkl}=0$ 。

这就是体心格子的消光条件。对于其他带心的晶胞也可以推导,如表 25.1 所示。

表 25.1 格子类型的衍射条件

格子类型	衍射条件	格子类型所决定的平移量	$G(hkl)$
P	没有	没有	1
A	$hkl: k + l = 2n$	$b/2 + c/2$	2
B	$hkl: h + l = 2n$	$a/2 + c/2$	2
C	$hkl: h + k = 2n$	$a/2 + b/2$	2
I	$hkl: h + k + l = 2n$	$a/2 + b/2 + c/2$	2
	$hkl: h + k = 2n$	$a/2 + b/2$	
F	$hkl: k + l = 2n$	$b/2 + c/2$	4
	$hkl: h + l = 2n$	$a/2 + c/2$	
	$hkl: h + k + l = 3n (\text{正})$	$a/3 + 2b/3 + 2c/3$	3
R_{hex}	或	$2a/3 + b/3 + c/3$	
	$hkl: h + k + l = 3n (\text{负})$	$a/3 + 2b/3 + c/3$	3
		$2a/3 + b/3 + 2c/3$	

4.2 螺旋轴的作用

在空间群 $P2_1$ 中, 由 $2_1(\parallel b)$ 轴联系的原子为: $(x_j, y_j, z_j); (x_j, \frac{1}{2} + y_j, \bar{z}_j)$, 其结构因子:

$$\begin{aligned}
 F_{hkl} &= f_j e^{i2\pi(hx_j + ky_j + lz_j)} + f_j e^{i2\pi(h\bar{x}_j + ky_j + l\bar{z}_j + k/2)} \\
 &= f_j e^{i2\pi ky_j} \{ e^{i2\pi(hx_j + lz_j)} + e^{i2\pi(h\bar{x}_j + l\bar{z}_j + k/2)} \}
 \end{aligned}$$

若 h, l 都为零,

$$F_{0k0} = f_j e^{i2\pi ky_j} |1 + e^{i2\pi k/2}|$$

$$F_{0k0} = |1 + e^{i2\pi k/2}| \sum_{j=1}^{N/2} f_j e^{i2\pi ky_j}$$

$$G(0k0) = 1 + \cos \pi k = 2 \cos^2 \frac{\pi}{2} k$$

当 $k = 2n$, $G(0k0) = 2$ 时, $F_{0k0} = 2 \sum_{j=1}^{N/2} f_j e^{i2\pi ky_j}$;

当 $k = 2n + 1$, $G(0k0) = 0$ 时, $F_{0k0} = 0$ 。

这就是 $2_1 \parallel b$ 的消光条件。在 b 方向有 2 次螺旋轴时, 在 $0k0$ 的衍射中, k 为奇数的衍射点都不出现。

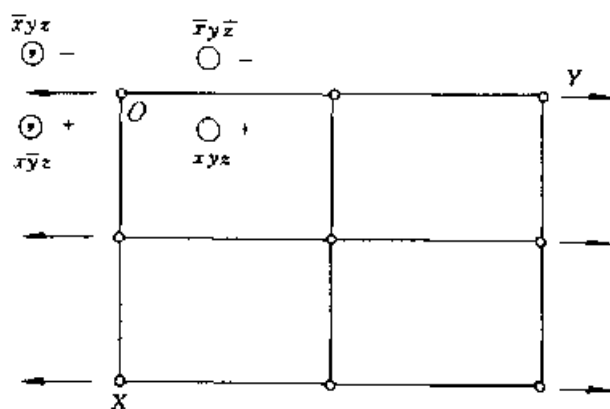
各种螺旋轴的衍射条件列入表 25.2 中。

表 25.2 各种螺旋轴的衍射条件

螺旋轴	方位	衍射条件	平移量
2_1	平行 a	$h00; h = 2n$	$a/2$
2_1	平行 b	$0k0; k = 2n$	$b/2$
2_1	平行 c	$00l; l = 2n$	$c/2$
3_1 或 3_2	平行 c	$00l; l = 3n$	$c/3, 2c/3$
4_1 或 4_3	平行 c	$00l; l = 4n$	$c/4$
4_2	平行 c	$00l; l = 2n$	$2c/4 (c/2)$
6_1 或 6_5	平行 c	$00l; l = 6n$	$c/6, 5c/6$
6_2 或 6_4	平行 c	$00l; l = 3n$	$2c/6, 4c/6 (c/3, 2c/3)$
6_3	平行 c	$00l; l = 2n$	$3c/6 (c/2)$

4.3 滑移面的作用

以空间群 Pc 为例, 见图 25.2, 由 c 滑移面联系的一般等效点系原子的坐标 (x_j, y_j, z_j) 、 $(x_j, \bar{y}_j, \frac{1}{2} + z_j)$, 其结构因子:

图 25.2 空间群 Pc 沿 c 轴投影

$$F_{hkl} = f_j e^{i2\pi(hx_j + ky_j + lz_j)} + f_j e^{i2\pi(hx_j + k\bar{y}_j + l z_j + 1/2)}$$

$$= f_j e^{i2\pi(hx_j + lz_j)} \{ e^{i2\pi ky_j} + e^{i2\pi(k\bar{y}_j + 1/2)} \}$$

若 $k=0$

$$F_{h0l} = (1 + e^{i\pi l}) \sum_{j=1}^{N/2} f_j e^{i2\pi(hx_j + lz_j)}$$

$$= 2 \cos^2 \frac{\pi}{2} l \sum_{j=1}^{N/2} f_j e^{i2\pi(hx_j + lz_j)}$$

$$\text{当 } l = 2n, \quad G(h0l) = 2 \text{ 时, } F_{h0l} = \sum_{j=1}^{N/2} f_j e^{2\pi i (h x_j + l z_j)};$$

$$\text{当 } l = 2n + 1, \quad G(h0l) = 0 \text{ 时, } F_{h0l} = 0。$$

这就是 c 滑移面的消光条件。在 $h0l$ 的衍射中, l 为奇数的衍射点都不出现。

表 25.3 中列出了各种滑移面的衍射条件。

表 25.3 各种滑移面的衍射条件

滑 移 面	方 向	衍 射 条 件	平 移 量
a	垂直 b	$h0l: h = 2n$	$a/2$
a	垂直 c	$hk0: h = 2n$	$a/2$
b	垂直 a	$0kl: k = 2n$	$b/2$
b	垂直 c	$hk0: k = 2n$	$b/2$
c	垂直 a	$0kl: l = 2n$	$c/2$
c	垂直 b	$h0l: l = 2n$	$c/2$
n	垂直 a	$0kl: k + l = 2n$	$b/2 + c/2$
n	垂直 b	$h0l: h + l = 2n$	$a/2 + c/2$
n	垂直 c	$hk0: h + k = 2n$	$a/2 + b/2$

4.4 空间群的确定

从以上推导可以看出,在结构因子的计算中由于有非原始格子、螺旋轴及滑移面,使一些相对应的衍射类型中某些 hkl 的结构因子等于零,称为系统消光。根据收集的衍射数据系统消光规律来确定衍射群及空间群。

空间群的确定的步骤如下:

(1) 根据晶体的外形、衍射强度及强度的分布来判断晶系和点群。

(2) 根据衍射数据系统消光规律确定晶体的衍射群,其顺序为:

① 根据 hkl 型衍射确定格子类型。

② 根据 $hk0$ 、 $0kl$ 、 $h0l$ 型衍射, hhl 型衍射(四方、立方)及 $\bar{h}\bar{h}0l$ 型衍射(三方、六方),确定滑移面。

③ 根据 $h00$ 、 $0k0$ 、 $00l$ 、 $000l$ 型衍射,判断螺旋轴。

(3) 利用强度的统计规律、晶体的物理性质等确定其空间群。

应注意的是:根据系统消光规律不能区分旋转轴、镜面及对称中心,

因而在 230 个空间群中只有 58 个可根据消光规律确定下来,而有些属于同一点群的几个空间群具有相同的系统消光。因此,利用系统消光规律只能将 230 个空间群划分成 120 个衍射群。

5. 单晶 X 射线分析

5.1 单晶衍射数据的收集

单晶衍射数据的收集是为了求得衍射线的方向及强度,确定晶体的对称性、空间点阵的类型和晶胞参数,进而确定晶体中原子的排列。

根据布拉格方程 $\lambda = 2d_{hkl}\sin\theta_{hkl}$, 式中 d_{hkl} 取决于定值晶胞参数,而 X 射线波长 λ 及衍射角度 θ_{hkl} 可控制。为了使更多的面网满足衍射方程,可有两种方法:

① 改变入射线的波长 λ ——劳厄法;② 改变衍射角度 θ_{hkl} ——旋转法、回摆法、魏森堡法、旋进法及单晶衍射仪法。

根据记录衍射数据的方式分为两类:照相法和衍射仪法,下面作一简介。

5.1.1 劳厄法

劳厄法是采用未经滤波的多色 X 射线作用在不运动的样品上, X 射线通过单晶体后在一固定的平板或圆筒状的胶片上感光,通过所获得的 X 射线衍射图解释晶体的对称性,确定 Laue 点群以及晶体的取向。

5.1.2 旋转法

旋转法是采用特征 X 射线作用在绕晶轴旋转样品上, X 射线通过单晶体后在一固定的圆筒状的胶片上感光,通过所获得的、呈层线状的 X 射线衍射图测量特征间距及晶体的取向。

5.1.3 回摆法

回摆法是采用特征 X 射线作用在绕晶轴呈一定角度回摆的样品上, X 射线通过单晶体后在一固定的圆筒状的胶片上感光,通过所获得的、呈层线状的 X 射线衍射图测量回摆轴轴间距。

5.1.4 魏森堡法

魏森堡法是采用特征 X 射线作用在绕晶轴在较小角度内作回摆运动的样品上, X 射线通过单晶体后在与晶体转动作同步移动的圆筒状的

胶片上感光,将一层衍射点展成平面,研究对称规律并测定轴间距。

5.1.5 旋进法

旋进法是采用特征 X 射线作用在以入射 X 射线为轴作旋进运动的样品上,X 射线通过单晶体后在底片的法线与晶轴平行并一起作旋进运动的平板状胶片上感光,通过所获得的与倒易点阵相似、呈层状的衍射图的研究,解释晶体对称规律和获得晶体几何参数。

5.1.6 单晶衍射仪法

四圆单晶衍射仪是一种由计算机控制的大型分析仪器。这种仪器的特点是,特征 X 射线作用于安装在四圆测角仪上的单晶后产生衍射点,通过探测器上的计数器逐点记录衍射点的强度数据。此种方法所测定的强度数据准确、灵敏度高,通过计算机控制完成衍射的自动寻峰、测定晶胞参数、收集衍射强度数据,统计系统消光规律确定空间群等,进而计算晶体结构。单晶衍射仪法是单晶衍射收集的主要方法。

图 25.3 是四圆单晶衍射仪的照片,其测角仪是仪器的核心部分,由四个旋转轴相交于一点圆组成,它们是 φ 圆、 χ 圆、 ω 圆及 2θ 圆,如图 25.4 所示。

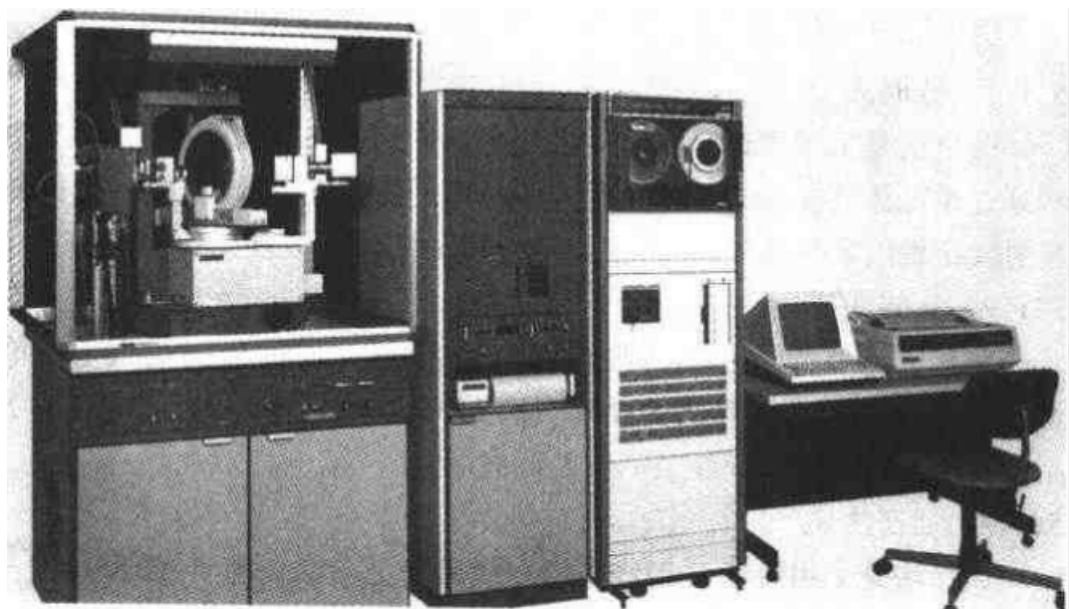


图 25.3 四圆单晶衍射仪

φ 圆是测角仪头绕晶轴自转的圆。

χ 圆是安放测角仪头(φ 圆)的垂直大圆。 φ 圆(测角仪头)可在这个

圆上运动。 χ 圆的轴是水平方位。观察目镜固定在 χ 圆上。

ω 圆是带动垂直的 χ 圆转动的圆,也就是晶体绕垂直轴转动的圆。

2θ 圆是与 ω 圆同轴,带动计数器转动的圆。

四圆单晶衍射仪配有优良的计算机系统,其作用是控制仪器的运转、进行晶体学数据计算以及晶体结构解析。

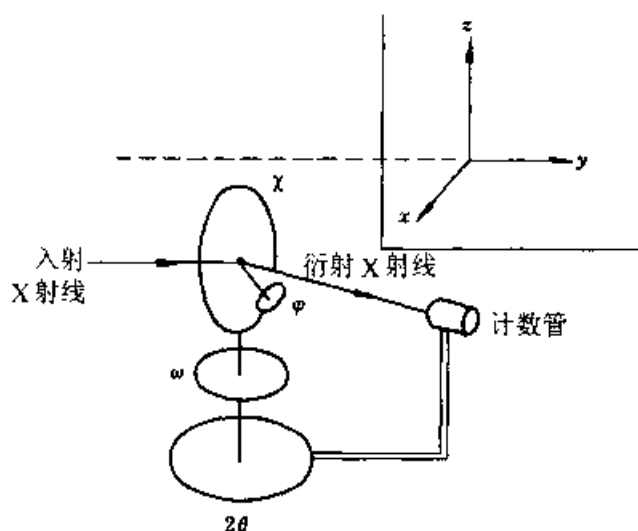


图 25.4 四圆测角仪示意图及其坐标

5.2 晶体结构的测定方法

晶体结构测定的核心问题是求得原子在晶体结构中的排列,了解原子间结合方式和规律。通过实验工作可以获得晶体的衍射强度数据 I_{hkl} ,对衍射强度数据进行各种因子校正后,可求得结构振幅 $|F_{hkl}|$ 。要获得结构因子 F_{hkl} ,还需要相角 α_{hkl} 的数据。

$$F_{hkl} = |F_{hkl}| e^{i\alpha_{hkl}}$$

根据结构振幅和相角数据,可计算电子密度分布函数。

$$\rho(x, y, z) = 1/V \sum_{h=-\infty}^{\infty} \sum_{k=-\infty}^{\infty} \sum_{l=-\infty}^{\infty} F_{hkl} e^{-2\pi i(hx + ky + lz)}$$

式中相角 α_{hkl} 的数据不能直接测得,它隐含在衍射强度数据之中。相角的物理意义是,当晶体产生衍射时,晶胞中全部原子在 hkl 方向产生衍射的周期与处于原点的原子在该方向散射光的周相之差称为相角,或叫周相差。通常将衍射光的周期超前定为正值,落后定为负值。

计算相角时,首先需要知道原子的坐标,所以,解决相角问题就是结构测定的关键。因此,晶体结构的测定方法实质上也就是测定相角的方法。目前,结构分析中解决相角问题的方法有以下几种。

5.2.1 模型法(试差法)

根据晶体学数据、晶体性质和衍射强度的分布特点,结合晶体结构和晶体化学规律,提出可能和近似的模型(原子坐标)来解决相角计算问题。

5.2.2 向量空间法(帕特逊法)

根据原子间向量空间函数(帕特逊法函数)推引出结构中重原子的位置,再采用傅立叶法求出轻原子坐标。

5.2.3 直接法

由于计算机的应用和迅速发展,利用衍射强度 I_{hkl} 的统计规律求出相角越来越得到广泛的应用。直接法已成为晶体结构解析中最重要的方法。

6. 晶体结构 X 射线分析进展

随着现代科学技术的高速发展,晶体结构、晶体化学、准晶结构、非周期结构的研究已成为重要方向。

晶体的 X 射线分析是一种传统经典的研究方法,近百年来,它为晶体学、矿物学、固体物理、晶体化学、材料科学研究和发展作出了很大的贡献。在一个相当长的时期内,X 射线分析方法在晶体结构和晶体化学研究方面占据着统治地位。

近几十年来,由于现代科技的发展,现代测试分析方法也在不断创新,如电子显微分析、扫描隧道显微分析、原子力显微分析的发展,开拓了晶体结构和晶体化学研究新领域。

我们还需清楚地认识到,X 射线分析方法除了在晶体物相、晶体结构的分析研究中仍然占有不可替代的作用外,在晶体缺陷研究、粉晶结构研究、非晶态物质结构研究等方面已获得许多重大进展!

第二十六章 扫描探针显微镜

所谓扫描探针显微镜(Scanning Probe Microscopy, 简称 SPM),就是用一尖锐的传感器探针在样品表面上方扫描,通过“感触”来检测样品表面性质,并不用物镜来成像,这是与其他显微镜最主要的区别。

扫描探针显微镜是一个显微镜的大家族,其中第一个成员是扫描隧道显微镜(Scanning Tunneling Microscopy, STM),它是由 Binnig 和 Rohrer 于 1982 年发明的,并因此获得了 1986 年的诺贝尔物理奖。由扫描隧道显微镜的工作原理得到启发,制得一系列工作原理相类似的显微镜,如原子力显微镜(AFM)、磁力显微镜(MFM)、摩擦力显微镜(LFM)、化学力显微镜(EFM),等等。

本节主要介绍扫描隧道显微镜与原子力显微镜。

1. 扫描隧道显微镜

1.1 扫描隧道显微镜的工作原理及工作模式

扫描隧道显微镜的工作原理是,当探针与样品表面间距小到纳米级时,经典力学认为,由于中间的空气将探针与样品表面隔开,探针与样品表面是不导电的;但量子力学认为,探针尖端的原子与样品表面的原子具有波动性,两者的波函数会发生重叠,因此探针与样品表面之间会产生电流,该电流称隧道电流(见图 26.1)。隧道电流的强度直接和探针与样品表面的相对距离有关,可通过反馈回路控制保持隧道电流恒定不变,即探针与样品表面相对距离保持恒定,这时探针沿 xy 平面内扫描时在 z 轴方向的运动就反映了样品表面的高低起伏,这种扫描方式叫恒流模式,见图 26.2(a)。当然,也可以使探针的绝对高度保持不变,那么探针与样品表面的相对距离就会改变,即隧道电流会改变,通过测量电流的变化来反映样品表面的高低起伏,这种扫描方式叫恒高模式,见图 26.2(b)。

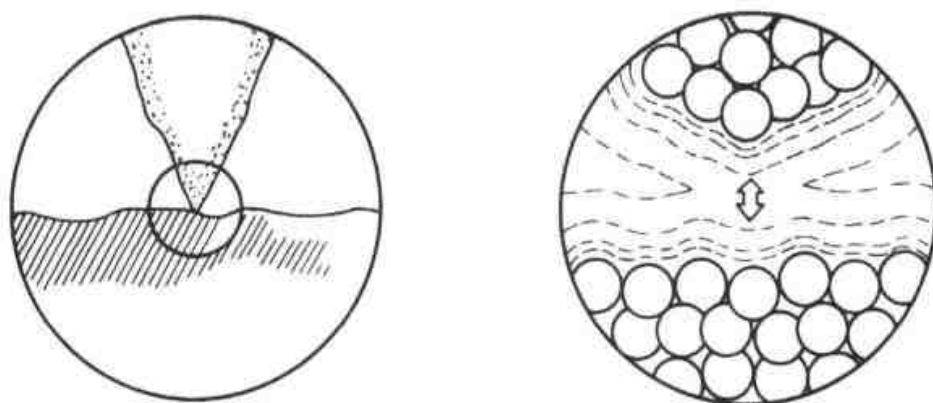


图 26.1 探针与样品表面波函数重叠,产生隧道电流

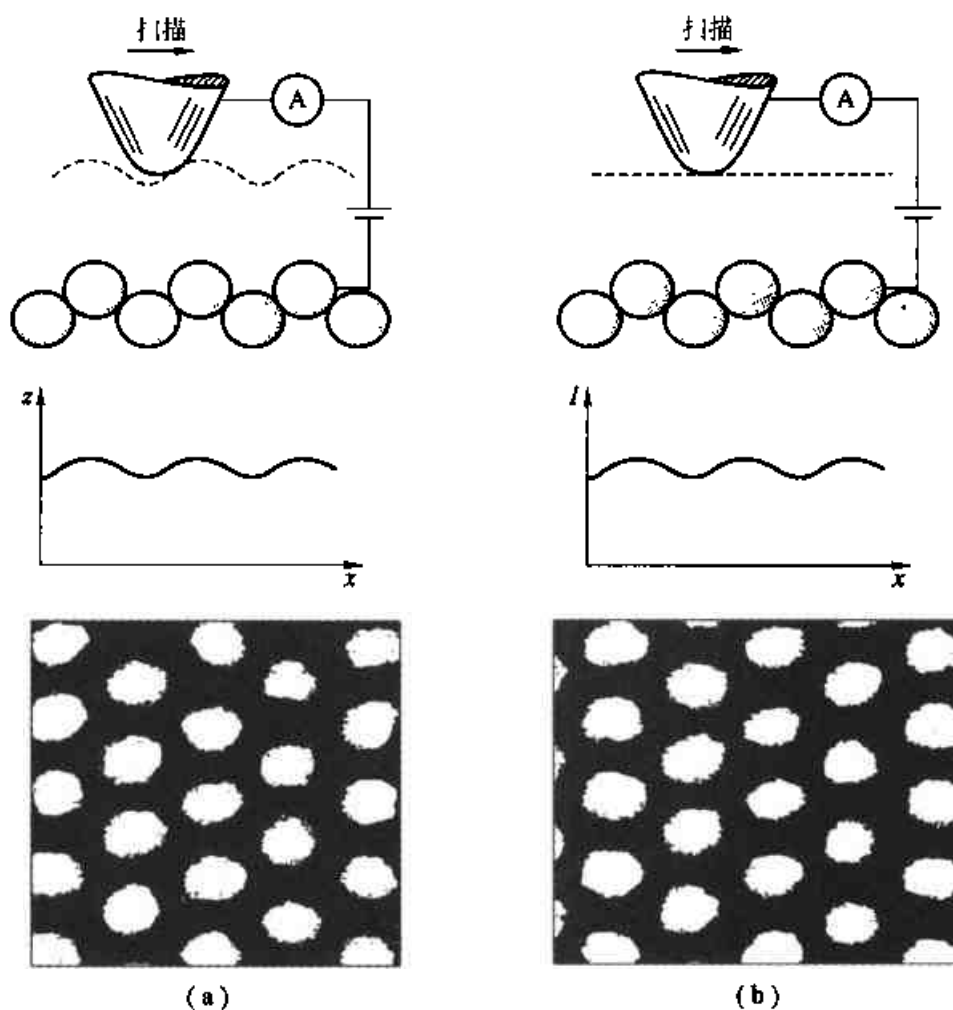


图 26.2 扫描隧道显微镜的工作模式

- (a) 恒流模式: 探针沿 z 轴方向运动反映表面高低起伏
 (b) 恒高模式: 探针在 z 轴方向高度不变, 但与样品表面相对距离及隧道电流会改变, 通过测隧道电流的强度反映表面高低起伏

人们从扫描隧道显微镜的工作原理得到启发,设计出探针与样品表面各种各样效应的检测方法,由此产生出一系列的扫描探针显微镜,如:检测探针与表面的原子间排斥力而形成的原子力显微镜(Atomic Force Microscope, AFM)、检测探针与表面的磁力而形成的磁力显微镜(Magnetic Force Microscope MFM)、检测探针与表面摩擦力的摩擦力显微镜(Lateral Force Microscope, LFM)、检测探针与表面静电力的静电力显微镜(Electrostatic Force Microscope, EFM)等,总称为扫描探针显微镜(SPM)。

1.2 扫描隧道显微镜的装置

扫描隧道显微镜的工作原理构思巧妙,但作为一台稳定运行的仪器设备来说,必须考虑诸多因素,随着计算机技术的发展及多年运行和改进,现在已经商品化的 STM 采用了各种先进技术,并采取了多项改进系统,成为一种先进的表面形貌观测仪器被广泛采用。尽管有了这些改进,这一仪器仍然必须包括以下几个基本组成部分:振动隔绝系统、机械传感系统、电子控制系统、探头(隧道针尖)及计算机控制系统。其核心部件为探头,安装于 STM 主体箱内,电子控制系统用于产生隧道电流并维持其恒定,控制针尖扫描,计算机控制各个系统运动,收集、存贮、处理、获得信息和图像,振动隔绝系统保证系统工作不受外界振动等干扰。整个仪器为一有机整体,我们下面将分部分介绍其作用、主要部件及其操作。

1.2.1 振动隔绝系统

由于 STM 工作时针尖与样品距离应小于 1 nm,任何振动包括声波振动都会影响仪器稳定性,因此,好的仪器应有良好的振动隔绝系统,由振动引起的隧道间距变化必须小于 0.001 nm。

隔绝振动的方法主要靠提高仪器的固有频率和使用振动阻尼系统,常用的减震系统采用弹簧悬挂、磁性涡流阻尼及橡胶缓冲垫等综合措施防振减震。STM 探头部分放置于由多层金属板叠置而成的平台上,每层金属板之间放置三个橡胶制成的小圆柱,平台由二级弹簧框架悬挂在金属屏蔽或真空中,在弹簧悬挂的二级框架底部有磁性涡流阻尼系统,振动所引起涡流会与磁场作用产生阻尼而减小悬挂系统振动。经过这些措施,从理论上估算,在大部分频率范围内,估算的振动幅度将小于 0.001 nm。

1.2.2 机械系统

STM 的机械系统应满足 STM 扫描及调整针尖与样品距离等基本操作的要求。如:

(1) 在 x 和 y 方向上的扫描范围至少为 $1\ \mu\text{m} \times 1\ \mu\text{m}$, 也可以根据使用者的要求选择更大的扫描范围, 如 $10\ \mu\text{m} \times 10\ \mu\text{m}$ 。

(2) 在 z 方向的伸缩范围至少为 $1\ \mu\text{m}$, 精度为 $0.001\ \text{nm}$ 。

这二项满足了仪器在三维方向精确移动, 并能在所确定扫描范围内达到原子级分辨率的基本要求。

(3) 在 z 方向机械调节精度要高于 $0.1\ \text{nm}$, 机械调节范围应大于 $1\ \text{mm}$ 。这一条件保证了能快速方便地将样品和针尖的距离调至能产生隧道电流的距离, 并且在调节过程中不会与样品直接接触, 同时不影响更换样品针尖及处理样品。除以上三项条件外, 我们还要使仪器既具有较大的扫描范围以期对样品的全貌有所了解, 又能够在原子级分辨率水平上对于样品的某些特定区域进行精细扫描, 用一个三维扫描控制器难以同时具备这二种功能, 通常是通过更换不同控制器来做到这一点的。因此, 在订购仪器时应根据使用者的需要来选择适当的配置。当然, 为了有效减小外界振动的影响, 在机械设计中十分注意使针尖与样品之间隙具有较高稳定性。

1.2.3 电子系统

STM 是一个纳米级的随动系统, 其电子系统和其机械系统一样, 是为高精度的扫描服务的。其核心是有一个高精度、增益的反馈系统。在这一系统中, 针尖和样品间的偏压是由计算机数模通道给出的, 产生的隧道电流用 $10^6 \sim 10^9\ \text{V/A}$ 增益的前置放大器测量。由于反馈系统为一高增益电路, 隧道电流又在纳安培量级, 很容易引起外界信号的干扰。因此, 信号线和控制线也必须进行屏蔽。

1.2.4 隧道针尖

隧道针尖是 STM 技术关键之一。针尖的大小、形状及其他物理、化学性质直接与 STM 的图像分辨率、图像形状及测定的电子态有关, 从而决定着一台 STM 的最终质量及其使用。理想的针尖宏观结构不是细而长, 具有高的弯曲共振频率, 其针尖端部最好为一个稳定原子, 且针尖整体要求化学纯度极高, 则这样的针尖采集速度快、隧道电流稳定, 能比较容易获得清晰的原子级分辨率图像。

制备针尖多采用电化学腐蚀法及机械成型法, 所用的金属多为钨和钼, 近年来也根据工作要求采用硅及碳化硅等材料。在加工中采用腐蚀、

离子研磨等方法。相比较而言,钨针尖能满足刚性要求,在 STM 中广泛使用。但在空气或溶液中使用时,易形成氧化钨层,使用时应注意并设法除去。现在也有采用铂铱合金(如 Pt 80%, Ir 20%)丝作隧道针尖材料,既可保持较高刚性,又不易氧化,保证了隧道针尖的化学同一性,避免涉及系列势垒。总的来说,针尖材料及其形状特别重要,在订购仪器时应根据工作性质、任务及要求认真予以考虑。

1.2.5 计算机系统

在现代化的 STM 中,计算机系统是其重要的组成部分,随着计算机技术的快速发展,STM 的功能得到扩展,操作更为简便、快捷,图像更为直观。计算机系统在 STM 中的主要任务是仪器控制、数据采集、图像显示、处理以及存储等。

在 STM 中,所用计算机的配置精度和速度有可能不同,但其硬件配置是相似的,其计算机工作站采用内存大、速度快的 PC 机即可,一般 STM 厂家会直接指定或者随机配置所用的计算机系统,使用者在订购时可与厂商协商确定。在订购仪器时,一般已配置常用的软件,有时也可根据使用者的特别需要选购一些计算机软件。

计算机软件基本程序包括了仪器操作、各项参数的设置、仪器的控制、数据采集和实时显示、数据分析及图像处理以及文件管理等内容。

通过图像的后处理,可以获得原子级分辨率的三维图像。采用 STM 三维图像可以直观有效地表示材料表面,如各种晶体薄膜表面形貌,特别对一些复杂结构更是如此。因此,STM 已经成为形貌观察的一种重要和有力的工具。

1.3 扫描隧道显微镜的特点

与其他表面分析仪器相比较,STM 具有以下特点:

(1) 具有极高的分辨率,STM 在平行与垂直于样品表面二个方向上的分辨率可达 0.1 nm 和 0.01 nm,而一般原子的半径即为 0.1 nm 量级,故利用 STM 可以直接观察分辨出单个原子。

(2) 可以实时获得在实空间中表面的三维图像,从而可用于观察和研究各种表面结构,包括具有周期性或不具有周期性的结构,同时可以其观察表面动态过程,如表面扩散、表面迁移等过程。

(3) 可以直接观察单个原子层的局部表面结构,从而可以直接观察表面缺陷及其运动、表面重构等,甚至直接观察到表面原子吸附、解吸等

实时过程,而不再是体相或整个表面的宏观平均性质。

(4) 可在各种不同环境下工作,如真空、大气、常温、变温等环境,样品还可放置于液相中。STM 对样品制备无特殊要求,观察过程中不对样品造成损伤。因此,不仅适用于物理与化学过程的监测,而且将特别适用于生物样品及生物过程的观测。

(5) 配合扫描隧道谱还可获得表面电子结构信息,如表面不同层次的态密度、表面电子阱、电荷密度、表面势垒变化和能隙结构等。

(6) 利用 STM 针尖,可以对原子和分子进行操纵,甚至可以在表面上移走原子而构成图形。

从 STM 的特点我们可以看到,物质表面形貌的观测已经由于观测工具的提高和观测手段的改进而有了新的含义,物质表面形貌不再只是一个几何尺度的概念,而且具有能量的含义(如表面不同层次态密度,电子阱等),所观察的不仅是宏观尺度(如晶体生长台阶)的运动,而且可以观察到单个原子的吸附和运动;不仅只是客观地观察已经存在的形貌,而且可以借助于 STM 针尖去操纵原子和分子,从而为表面形貌的观察增添了许多新的内容,也为这项工作加入了无限的活力和发展的机遇,使得表面形貌从一门客观地观察和研究物质表面形态和状态的一门观测技术发展到了可以采用工程学的构思,实现材料的设计和制备的新技术。当然,作为这样一种新意义上的科学技术,这项工作还只是一个开始,有许多新的材料、新的现象正等着我们去观测和发现,许多新领域的工作等待我们去开拓,在这一方面确是大有作为的。

2. 原子力显微镜

2.1 原子力显微镜的工作原理及工作模式

原子力显微镜是扫描探针显微镜大家族中的第二个成员,它在扫描隧道显微镜的基础上提高了一步,即不要求样品表面导电。它的组成如图 26.3 所示,其工作原理为:将探针装在一弹性微悬臂的一端,微悬臂的另一端固定,当探针在样品表面扫描时,探针与表面之间的原子间排斥力会使微悬臂变形,因此微悬臂的变形可作为探针-样品相互作用力的直接量度。一束激光经微悬臂背面反射到光电检测器,可精确测量微悬臂

的微小变形,如小于 0.01 nm 的变形,用激光束将之反射到光电检测器后就变成了 $3\sim 10\text{ nm}$ 激光点位移,足以产生可测量的电位差。通过反馈系统使探针-样品表面作用力保持恒定,当探针在 xy 平面内扫描时,探针的 z 向运动就可反映样品表面形貌及其他表面结构。

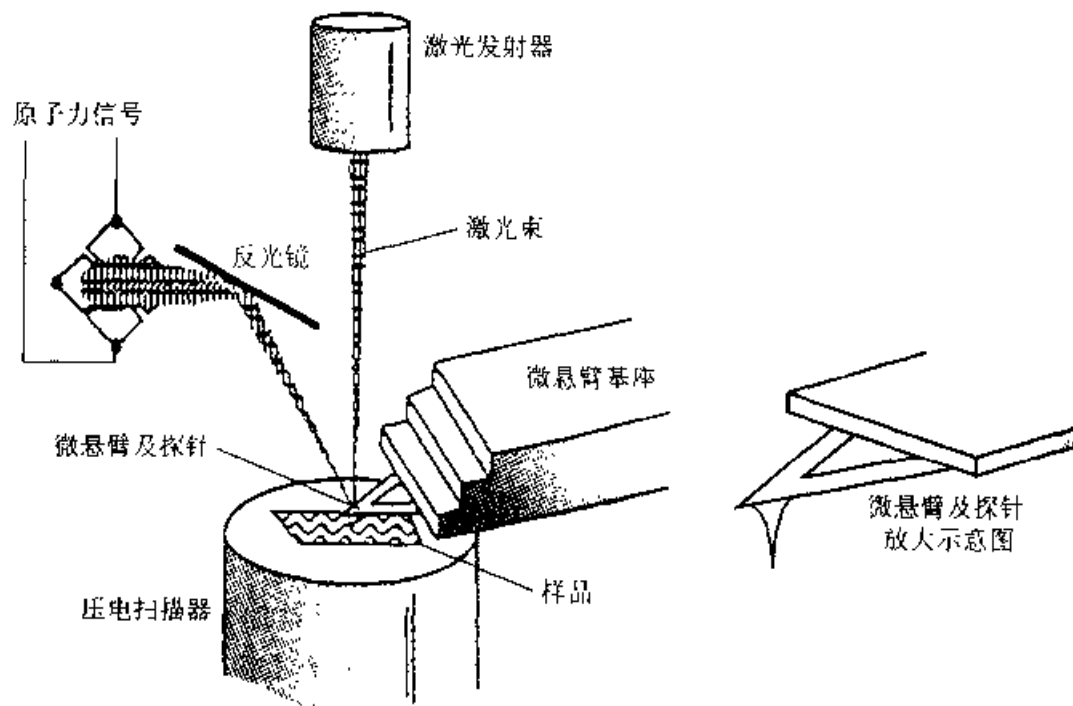


图 26.3 原子力显微镜的组成及工作原理

AFM 可以有三种工作模式:接触模式、非接触模式和轻敲模式。接触模式是指探针直接接触样品表面,这里的“接触”是指探针与样品表面的距离小到它们之间的原子排斥力(或吸引力)能起作用。该模式分辨率高,但容易损坏样品表面且造成图像失真,这是因为探针尖在样品表面的拖刮运动会使样品受到污染和损伤,并在样品与探针之间产生粘滞力,在所获图像中加入原来不应该有的影像。

非接触模式是指探针离样品表面有一定距离,这时微悬臂由压电陶瓷器件产生高频振动,频率接近其固有振动频率,针尖与样品间的相互作用力对其距离的变化将会直接影响到微悬臂的振动频率及振幅,用光学方法测量振幅的变化就可得知探针与样品表面作用力的变化,即可测得样品表面结构、形貌等。非接触模式确实可以很好地解决粘滞力及样品表面损伤的问题,但由于探针与样品表面的作用力太小,且还可能受样品

表面吸附层的表面张力的影响,其分辨率不高,有时还会因表面张力干涉而造成数据畸变。在实际工作中,由于探针尖很容易被表面的粘滞力所捕获,非接触模式的操作也较为困难。因此,非接触模式目前基本上未被采用。

轻敲模式则是新近发明的一种较为先进的模式,探针在样品表面上以接近微悬臂固有频率垂直振动,交替地让针尖与样品表面“接触”和“抬高”,这种交替通常每秒钟 $5 \times 10^4 \sim 5 \times 10^5$ 次,针尖与样品接触可提高分辨率,针尖抬高离开样品表面可避免在表面形成拖刮,这一模式也是利用压电晶体(或陶瓷)通过微悬臂振动实现的。它结合了上述两种模式的优点,既不损坏样品表面又有较高的分辨率。

AFM 横向分辨率可达 2 nm,纵向分辨率可达 0.01 nm,而且 AFM 对工作环境与样品制备的要求也很少,且可在空气、溶液中进行工作。

2.2 原子力显微镜的装置

和 STM 一样,AFM 也由振动隔绝系统、机械系统、针尖系统、电子系统和计算机系统几个大的部分组成。其关键部分仍然是针尖系统,在这里,针尖感受的不是 STM 中直接的隧道电流,而是原子间的排斥力,因此由带针尖的力敏感元件和力敏感元件运动检测系统构成,其反馈电路也用于监控力敏感元件的运动。AFM 对于隔绝振动、样品逼近、扫描和反馈控制、计算机图像存贮和处理显示系统等方面,可利用 STM 技术稍加改进,但力传感器上的微悬臂及其针尖是 AFM 所特有的,并且是技术成败的关键之处,所以,以下介绍 AFM 力传感器上的微悬臂及其针尖。

AFM 的微悬臂要求有相对低的力常数,即受到很小的力就能产生可检测到的位移。AFM 数据采集速度主要受微悬臂力学共振频率的限制,为了得到与 STM 相当的数据采集速度和成像带宽,要求微悬臂的共振频率应大于 10 kHz。较快的采集速度也有利于减小热漂移的影响。如果扫描速度太快或微悬臂的共振频率太低,微悬臂的惯性会使得微悬臂上的针尖对表面陡峭的突起部位施加太大的力,并且不能正确地反映出表面上陡峭下凹部位的真实斜率。对低弹性常数和高共振频率的要求可以通过减小力传感器的质量来满足。

对微悬臂横向刚性的要求是要减小横向力的影响,因为在微悬臂上针尖与样品表面的摩擦力会引起微悬臂的横向弯曲,从而导致得到的图

像失真。将微悬臂制成 V 字形会提高横向刚性。

当使用光学反射方法检测光在微悬臂上的反射时,如果微悬臂一端的线性平移量是一定的,那么臂长愈短,微悬臂的弯曲角度就愈大,因而检测器的灵敏性与微悬臂长成反比。

如果采用隧道电流的方式来检测微悬臂的位移,微悬臂的背面必须要有金属电极;若采用光学方法检测,则要求微悬臂的背面有尽可能平滑的反光面。当光强足够高时,电介质(如 SiO_2 或 Si_3N_4) 的表面能提供足够的反射性。

如同在 STM 中一样,要使 AFM 达到较高的分辨率,AFM 的微悬臂上应有一个尽可能尖的针尖。对于观察粗糙的或弯曲的表面,保证力传感器与样品表面只有一个接触点也是很重要的。

综上所述,为了准确反映样品表面形貌和尽可能提高仪器的刚性,力传感器要满足以下几个要求:(1)低的力弹性常数;(2)高的力学共振频率;(3)高的横向刚性;(4)短的微悬臂长度;(5)传感器带有镜子或电极,使得能通过光学或隧道电流方法检测其动态位移;(6)带有一个尽可能尖的针尖。

第一台 AFM 使用的力传感器是在一片 $0.8 \times 0.25 \times 0.025 \text{ mm}^3$ 的金箔上贴一块金刚石构成的,金箔作为微悬臂,而金箔一端的金刚石尖端作为针尖。对陶瓷(Al_2O_3)的观察表明,这台 AFM 的横向分辨率为 3 nm,而纵向分辨率小于 0.1 nm。1987 年,美国斯坦福大学采用微电子加工技术制成 V 型 SiO_2 微悬臂及针尖力传感器,这种力传感器没有外加的针尖,而是利用微悬臂的 V 字型尖端作为针尖(微悬臂与样品表面构成大约 20° 的夹角)。他们利用这种力传感器获得了石墨、二硫化钼和氮化硼表面的原子级分辨率图像。

也有人用电化学腐蚀的金属丝(Au, W)、金属箔(Au, W)、碳纤维、熔融石英纤维等制作 AFM 力传感器的微悬臂,有些也得到了很好的效果。但用微电子加工技术制作的 SiO_2 力传感器的重复性较好,故商品 AFM 都使用这种力传感器。

3. 扫描隧道显微镜和原子力显微镜的应用

在过去的半个世纪中,已有许多表面分析技术问世,但各种技术都存

在这样或那样的局限。SPM 是又一新型、先进的表面分析技术,它有原子级分辨率,且能在多种实验环境(真空、大气、溶液、低温等)下工作,还能操作原子等,以下介绍 STM、AFM 与其他表面分析技术不同的一些特殊应用。

3.1 在表面结构测定中的应用

表面是材料和物质与外界相接触及其机械或功能作用的主要部位。许多物理、化学过程都在表面首先发生,如晶体生长、氧化、防腐、润滑等。表面的形貌及各种表面缺陷,如台阶、位错、空位、扭折、吸附及表面的摩擦力、粘附性等都和材料的性质和应用有密切关系。

在 STM 问世之前,人们很难采用各种微观粒子束在纳米乃至原子尺度上广泛研究材料的表面性质,表面科学的发展及表面科学的指导作用都受到限制。

由于 STM 能在原子尺寸度上显示材料表面,故利用 STM 能够揭示表面原子的长程有序,又能揭示表面上小于单个原子空位缺陷。

1983 年,STM 的发明者宾尼和罗雷尔首次发表 Si(111)面 7×7 原子图像的例子。由于硅单晶在微电子学中的重要地位一直受到人们的重视,而硅表面又是微电子器件和加工特别重视的研究对象。在微电子器件及微电子加工越来越向小型化、复合化方向发展的情况下更是如此,面 Si 的(111)面又是硅单晶最重要的表面之一。从能量观点来看,表面原子为了降低能量往往不能采取晶体内的格位,而要重新排列(重构)或移位(弛豫),使表面原子的周期发生变化,在 Si(111)表面,重构使表面晶格的周期在两个基本方向上都是体内周期的 7 倍,也就是说, Si(111)面 7×7 重构表面的元胞是体内元胞的 49 倍。

这一事实在 20 世纪 60 年代已经用低能电子衍射(LEED)发现了,但是在以后的 20 多年中,由于没有原子分辨率的设备,一直没有对这一复杂的重构表面原子结构有更清楚的了解。在 STM 发明以后,这一图像被清楚的显示了(图 26.4)。硅(111)面 7×7 的重构图像成为 STM 发展史上的一个里程碑,由此,许多半导体材料的表面重构都被观察和研究,如 Ge 表面(111)面为 43×43 重构,In 和 Ge(111)面形成的复杂重构的一个元胞由 3 个小块组成,而每一个小块中又有 10 个左右的呈六角排列的小块等特征。

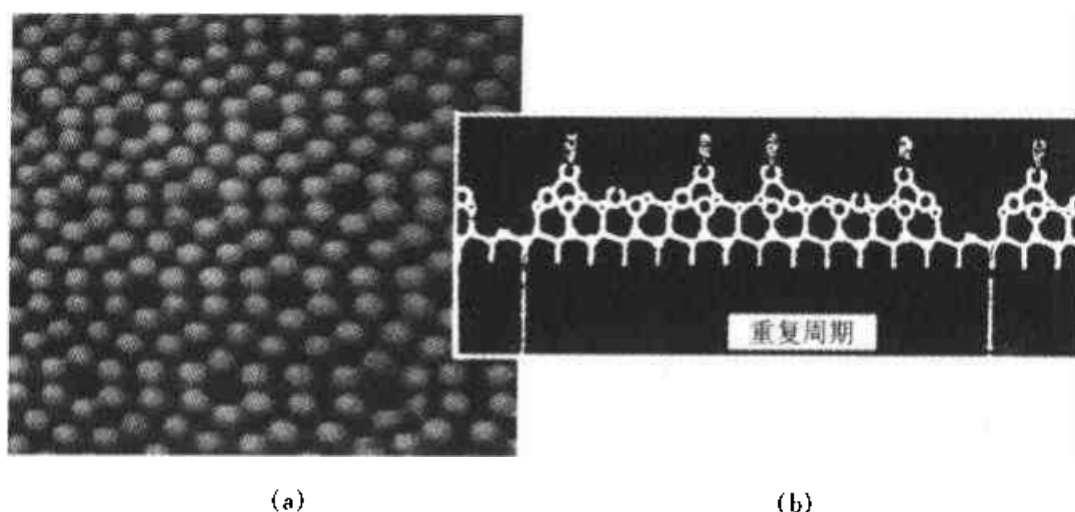


图 26.4 硅表面 7×7 重构
(a) 表面图像, (b) 剖面模型图示

3.2 在纳米材料方面的应用

由于 SPM 是以纳米和原子尺度的分辨率来显示样品的图像,因此,在纳米材料的研究方面,SPM 有其广泛的应用和优势。

材料是人类赖以生存和发展的物质基础,新材料的开发与应用是当前国际上非常热门的一大研究方向,有机材料由于其优良的性能和广泛的应用前景,越来越受到各行各业的重视。构成有机体的主要元素是碳。在过去,人们认为碳存在着三种同素异形体,即金刚石、石墨和无定形碳。一直到 1985 年,又发现了一种新的碳的同素异形体,即由共价的碳原子组成笼状结构,又称足球烯,即 C_{60} 。由于它特殊的结构和性质,在诸如超导、纳米化学、高分子、催化剂、润滑剂、光电开关元件等领域均具有非常诱人的应用前景,成为从多学科角度进行研究的重要材料。

近年来,由于纳米科学的发展,材料低维化的趋向越来越明显。1990 年,美国科学家首次获得了在真空及大气环境下 C_{60} 分子的扫描隧道显微镜 (STM) 图像,所用样品为 C_{60} 粉末,真空升华至基底上进行观察。量子点、量子线等也引起人们的重视和研究。

1997 年,又报道了作为分子量子线的纳米碳管。纳米碳管具有许多特殊的性质。在多层壁的纳米碳管中,各碳管间呈现出共轴形式,它们的电学性质在不同壁层数的纳米碳管间相差甚大。而对于单层壁纳米碳管 (SWNTs) 而言,由于其存在的高度对称性结构,人们预言其具有金属性,而且它们的分子波函数能扩展到纳米管的整体。可以用 AFM 对纳米碳

管进行成像并测得管长约为 $3\ \mu\text{m}$, 直径约为 $1\ \text{nm}$, 并且可以将纳米碳管的两端与两根 Pt 电极接触, 在这之间施加一偏压 (V_{bia})。另外, 再用第三个电极施加一个门电压 (V_{gate}) 用以改变纳米碳管的静电势。然后, 在纳米碳管上施加不同的门电压和偏压, 测得其电压-电流曲线, 从这些曲线可以分析和获得能隙准周期性遏制情况。如果没有 AFM, 纳米碳管的库仑电荷以及纳米碳管的静电势随门电压的准确“调制”情况等许多有重要意义的开创性工作, 是很难想象能在这样尺度的材料上作出这么杰出的工作。

我国科学工作者在纳米碳管及 C_{60} 等材料上也作了许多工作, 中国科学院物理研究所和化学研究所应用 STM 和 AFM 观察和研究了这些材料, 得到了一些有创新意义的成果。

中国科学院化学研究所在室温大气条件下, 对转移到 Au(100) 表面的 C_{60} LB 膜的 STM 研究表明, C_{60} 在受压成膜时, 分子形状会产生一些变形, 且分子半径较 X 射线粉末衍射数据小, 这可解释为疏水性球形分子在溶液铺展及成膜压缩过程中产生聚集所造成的表面现象。在对以同样方法制备的 C_{60} 混合花生酸体系 (混合比 1:1) LB 膜的 STM 的研究中, 发现存在 3 类不同的区域: 纯 C_{70} 、纯花生酸区以及二者的混合区 (混合区 1:1), 这是同类研究中国际上首次报告的成果。

3.3 在原子搬迁方面的应用

以 STM 为代表的扫描探针显微镜, 不仅能在纳米尺度上对表面结构成像, 从而对其表面性质进行表征, 而且可以进行纳米尺度加工和原子搬迁。近年来, 在这方面进展很快, 取得了一系列重要成果, 引起科学界广泛关注。

STM 不仅可以在各种样品表面上进行直接刻写, 并诱导沉积和刻蚀等, 而且它还可以把吸附在表面上的吸附质 (如金属小颗粒、原子团及单个原子等) 从表面某处移向另一处, 即对这些小粒子进行操作。STM 在这些方面的应用, 为实现用不同材料的微小粒子构造器件的研究计划提供了有用的工具, 它还可用来研究粒子之间或粒子与衬底间的相互作用。

表面上最简单的吸附质是单个原子, 运用 STM 可以按照人们的意愿有目的的移动表面单个原子。STM 装置中针尖与样品间总是存在着一定的作用力, 它由范德瓦耳斯力和静电力两部分组成。调节针尖的位置和偏压就有可能改变这个作用力的大小和方向, 而沿着表面移动单个

原子所需的力比将该原子离开表面所需的力小,这样通过调节针尖的位置与偏压就有可能运用它来移动表面上的原子,而不使它们从表面上解离。移动操作的最终结果必然可以使表面上吸附的原子按照一定的规律进行排列。

首先实现的是吸附在金属镍(110)面上氙原子的搬迁。选择这个体系是因为 Ni(110)面的表面势起伏大小合适,使得 Xe 原子易于在其上移动。实验是在超高真空环境及极低温度(4 K)下进行的。在一定量 Xe 气中暴露后, Ni(110)表面有 Xe 原子吸附,在 0.01 V 偏压和 \ln A 的隧道电流成像过程中,针尖和 Xe 原子间的作用力非常弱, Xe 原子基本不移动。

在扫描过程中,当 AFM 的针尖扫描至要移动的某个 Xe 原子上面时,停止移动,然后增加参考电流的大小,这时 STM 的反馈控制系统必然要驱动针尖向 Xe 原子移动,以增加隧道电流,最后达到新的稳定状态。在此新的状态下,增加了针尖与对应 Xe 原子的作用力,此时再移动针尖,对应 Xe 原子将随之移动到新的位置。停止移动针尖并将其恢复到原来高度,作用力降低,对应的 Xe 原子将停留在新的位置,而不再随针尖移动。Eigler 和 Schweizer 首次用此法将单个原子成功的排列出 IBM 图样。

实验证明,针尖和 Xe 原子间距对于特定针尖和偏压而言有一临界高度,只有间距小于这一临界高度 Xe 原子才能移动。针尖和 Xe 原子间的作用力可能主要为范德瓦耳斯吸引力。

稍后,又在 Cu(111)表面对 Fe 原子进行搬迁。美国 IBM 公司的科学家用 STM 在 Cu(111)表面上把 Fe 原子排列成一个圆环形状,工作温度为 4 K。在用 48 个 Fe 原子构成的圆环中,铁原子之间的距离是基底 Cu 原子最近距离 0.255 nm 的 3.7 倍,即约为 0.9 nm,铁原子与铁原子之间的斥力使得它们不能排列得更紧密。铜基底上的吸附位是六角网格状的,在此种吸附位置上,能构成最佳的圆环形状的铁原子间距正好是 0.9 nm。

对硅原子的搬迁也能成功的进行,但其所采用的机制与氙原子的搬迁不同,氙原子的迁移是热辅助电致涉动,而硅原子的搬迁则是场致脱附机理。

虽然硅和氙原子的操纵都涉及到针尖样品相互作用和电压脉冲,但由于两种原子迁移机理不同,氙原子的移动方向与隧道电子的方向相同,

而硅原子的移动则与隧道电子的方向相反。一般地说,因为吸附的原子是容易受电子激发的,局域加热时吸附的原子是非常重要的影响因素。

运用其他方法也可以对原子进行操作。日本科学家在室温下已成功地运用加电场脉冲的方法在 MoS_2 晶体表面上书写 Pcacc91 字样,字体小于 1.5 nm。将距表面仅 0.3 nm 的 STM 针尖对准硫原子,然后加一强电场脉冲,电场将推开围绕该原子的电子使之离子化,离子化的硫原子会在晶体表面上消失,由这些消失掉的原子的空位就可组成各种结构。该技术为研制高密度数据存储器提供了科学依据。



除此以外,在铂表面移动吸附的 CO 分子,使其排列为一个“分子人”型结构(图 26.5),其中 CO 分子是直立的,氧原子在上面。图形中 CO 分子间距为 0.5 nm,“分子人”形从头至脚为 5 nm。

图 26.5 用 CO 分子排成的“机器人”

以 STM 还可以选择吸附在半导体或金属表面的有机物分子或水分子予以搬迁或者解离,使单个分子在不同状态之间可逆转换而不发生破坏。这些纳米级或原子尺度上的加工都孕育着新的材料和器件设计或材料工程学的发展机遇。

3.4 对 DNA 大分子的应用研究

核糖核酸(RNA)和脱氧核糖核酸(DNA)一类生物大分子是蛋白质和生命的基础物质,对于 RNA 和 DNA 的研究有利于人类揭开生命的奥秘,有极其重要和深远的意义。

由于 AFM 的特色和优点,其在生物领域已有广泛的应用并已取得许多重要进展,采用可靠的样品制备方法,选择适当的成像条件,采用 AFM 对单链、双链、三螺旋的 DNA 甚至 DNA-蛋白复合物的研究都取得与电镜相比较的高分辨率和可重复性的研究结果。

在样品制备上,使用电镜观察时其样品要经过喷镀、染色和标记等增加图像反差的复杂处理步骤,而 AFM 可以在一般大气条件下,也能在流体中操作,特别适于让这些生物大分子在接近生理条件的水合缓冲液中成像,在制样时要充分利用 AFM 这一特点。DNA 分子沉积在原子级平坦基底上时,需要这些分子既不能聚集,同基底结合又要足够强,以避免

扫描过程中所偶然带来的扰动而影响分辨率。在适当样品制备条件下,这一类观察的分辨率可达到 $5 \sim 10 \text{ nm}$ 。在 DNA 分子的 AFM 研究中,云母是最经常使用的基底。目前,DNA 分子 AFM 成像研究中可靠又可重复的样品制备方法包括阳离子介质沉积法、云母表面官能化、氯气干燥法等,目的在于让 DNA 等生物分子均匀散于新鲜的云母衬底上,有较好的结合力并保持较长时间的稳定性,以使图像分辨率高,结果可以重复。

3.5 在晶体生长实时观测研究中的应用

长期以来,晶体生长机理的研究大多是间接的理论分析。原子力显微镜具有原子、分子级分辨率且能在溶液等环境下工作,为我们提供了一个直接观测研究晶体生长界面过程的全新有效的工具。观察和研究的结果表明:关于光滑界面生长动力学的 BCF 模型、关于杂质对台阶生长阻碍作用的 C-V 模型等已受到冲击与挑战;关于晶面结构各向异性对晶体生长影响的研究已有新的内容;生物大分子晶体生长机理的研究面临极好的发展机遇。借助于原子力显微镜的观察研究工作,晶体生长理论可望有新的突破。下面就简单介绍一下这方面的最新研究成果。

3.5.1 BCF 模型所受到的冲击与挑战

1951 年,由 Buxton、Cabres、Frank 共同提出了关于晶体生长位错机制的动力学规律的模型,简称 BCF 模型,并成为晶体生长理论研究的一个里程碑。但是,AFM 的原子级观测研究发现,该模型中关于过饱和度与生长丘斜率等的关系式并不完全正确。

1997 年,美国的 Yoreo J J De 和 Land T A 等观察研究了 KDP 晶体 $\{101\}$ 面上的生长丘细节及台阶速度,发现在实验的过饱和度范围内 ($3\% \sim 30\%$),生长丘上台阶宽度与过饱和度及位错结构都无关,这一点是与 BCF 模型相矛盾的。并且发现,每一生长丘中心为一位错源,当 Burgers 矢量大于一个晶胞高度时,位错中心有一空核,这一点早已被理论预测,但在以前的光学显微镜下是无法看到的。由于这一空核的存在,使传统的 BCF 模型中关于过饱和度与生长丘斜率的关系式要修改,修改后生长丘斜率 p 与过饱和度 σ 的关系为强非线性的,在 $\sigma < 0.05$ 时 p 随 σ 增大而迅速增大,但当 $\sigma > 0.05$ 时 p 随 σ 增大而缓慢增大且慢慢趋于极限值。从理论分析及数值计算方法得出了 p 与 σ 的关系,发现中心空核半径越大,偏离线性的程度就越大。

对于 p 与 σ 的非线性关系,波兰学者 Sangwal K 等也在其他晶体中

发现,并认为斜率 p 、台阶速度 v 、晶面法向速度 R 与 σ 的关系可用指数规律来表征,即: $p = p_0 \sigma^{1-n_1}$, $v = v_0 \sigma^{1-n_2}$, $R = R_0 \sigma^{2-(n_1+n_2)}$, 其中 n_1 、 n_2 为衡量偏离线性关系程度的参数。他将 Yoreo J J De 和 Land T A 等的实验资料做 $\ln p - \ln \sigma$ 关系图,求出相应的 n_1 、 p_0 值,得出结论:他的指数规律可以很好地解释 Yoreo J J De 和 Land T A 等的实验数据,但是,他否定了 Yoreo J J De 和 Land T A 等得出的 p 在 $\sigma = 0.05$ 处突变并达到极限值的结论。他对 $p - \sigma$ 非线性的解释不是因为空核,而是在高过饱和度及强位错的情况下,在台阶处产生额外的凹角位而导致的。

可见,有关 BCF 模型的修正还没有定论。

3.5.2 杂质对生长台阶的阻止作用

杂质对晶体生长台阶的影响早已有一些理论模型,如 Cabrera 和 Vermilyea 于 1958 年提出的杂质浓度与二维临界核半径的关系的模型,简称 C-V 模型。该模型认为:当杂质空间(即杂质颗粒平均间距的一半)小于 p_c (p_c 为临界二维核半径,所对应的过饱和度为 σ^*)时,台阶不能生长,进入“死带”;当提高过饱和度,使 $\sigma > \sigma^*$,也即使 p_c 变小,生长又会恢复。但缺乏直接观测验证。AFM 对杂质效应的原子、分子级观测将验证及修正这一理论模型。

1999 年,日本学者 Toshitak Nakada 等对有机大分子晶体溶菌酶上的杂质效应进行了研究,并验证了杂质浓度与二维临界核半径的关系。在观察到(101)面上台阶停止时,测得杂质颗粒浓度为 $10^3 \mu\text{m}^{-2}$,推算得到杂质颗粒的平均间距为 32 nm,而在(101)面上成核的临界半径用公式 $p_c = \Omega a / k_B T \sigma$ 计算,式中 a 为台阶的表面自由能, Ω 为分子体积, k_B 为 Boltzmann 常数, T 为温度, σ 为过饱和度。代入相关数字后可计算出 $p_c \sim 13 \text{ nm}$,即杂质空间(杂质颗粒间距的一半: $32 \text{ nm}/2 = 16 \text{ nm}$)与临界半径很相近,这就验证了 C-V 的模型。

但是,C-V 模型是有局限性的,在某些情况下,当杂质空间小于 p_c 时,并不完全停止生长,这一点已被预见,但没有直接观察验证。1999 年美国的 Land Terry A 等用 AFM 对此预见进行了观察验证,在人为地引入 Fe^{3+} 杂质到 KDP 生长溶液后,考查了 KDP(100)面台阶运动速度的变化规律,发现台阶运动与过饱和度的关系分三个区域。当 $\sigma \leq \sigma_d$ 时,所有台阶因杂质的阻碍作用而停止生长进入“死带”;但当升高过饱和度 ($\sigma_d < \sigma < \sigma^*$) 时,只有大台阶生长运动,小台阶不生长运动,这时台阶速度 v 与过饱和度 σ 呈非线性关系;当 $\sigma \approx \sigma^*$ 时,小台阶开始生长运动,但

速度小于大台阶的运动,直到 $\sigma > \sigma^*$ 时,小台阶与大台阶的运动速度近于相等,这时台阶速度 v 与过饱和度 σ 呈线性关系。这一现象是与 C-V 模型不同的,C-V 模型只考虑了小台阶,认为杂质吸附在小台阶上,阻止其生长运动,当过饱和度升高到 $\sigma_d < \sigma < \sigma^*$ 这一区间时,生长还是不能进行的,只有当 $\sigma > \sigma^*$ 时,小台阶才能突破杂质“墙”,生长才会恢复。Land Terry A 的模型与传统模型最关键的区别是:在 $\sigma_d < \sigma < \sigma^*$ 区间内并不是没有生长,而是只有大台阶的生长。单个杂质不能阻止大台阶的运动,这从概念上是可以接受的,但大台阶覆盖不动的小台阶的机理还不太清楚。

其实,杂质的作用是很复杂的,杂质不仅阻止生长,还有与生长基元成键、反应,与晶体界面应变作用,等等,这些因素在模型中都未考虑。因此,AFM 原子级图像对杂质影响生长的研究将改进一些传统理论与模型。

3.5.3 晶面结构各向异性对生长机理的影响

晶面结构各向异性对晶面生长机理的影响早有研究,如 PBC 理论模型中描述的不同类型晶面(F、S、K 面)的生长机制及花纹就与晶面结构各向异性有关,BCF 模型中螺纹的多边形化也与晶面结构各向异性有关。但是,由于以前只能观察到大台阶,许多细微结构并未观察到。AFM 将为我们研究更细层次的晶面结构及生长各向异性提供了条件。这方面的研究得到了一些非常有意义的成果,这些成果没有被以前任何理论模型所预见。

1998 年,德国的 Pina Carlos M 等用 AFM 对重晶石(BaSO_4)矿物晶体的(001)解理面的生长过程进行了观察,发现(001)面上的螺旋生长层高度为半个晶胞大小,但螺旋生长总是被抑制,不会连续生长下去;但当提高过饱和度时,会产生一些二维核,这些二维核形状像风筝,一端为尖锥形,另一端为圆扇形,其中尖端生长慢,圆扇形端生长快。相邻的上下两层螺旋生长层上的二维核形状相同但方位相差 180° (见图 26.6),这就导致相邻上下两层的生长速度快慢方向正好相反,结果抑制了整个螺旋层的扩展。造成二维核形状相同但方位相反的原因是,在重晶石晶体结构中的 z 轴方向存在一 2_1 螺旋轴,晶胞周期 C_0 内包含两层 BaSO_4 “分子”,它们之间的方位为 2_1 的关系,所以在(001)面上的半个晶胞高度的螺旋生长层上,上下相邻两层二维核的形状也是 2_1 的关系,即形状相同

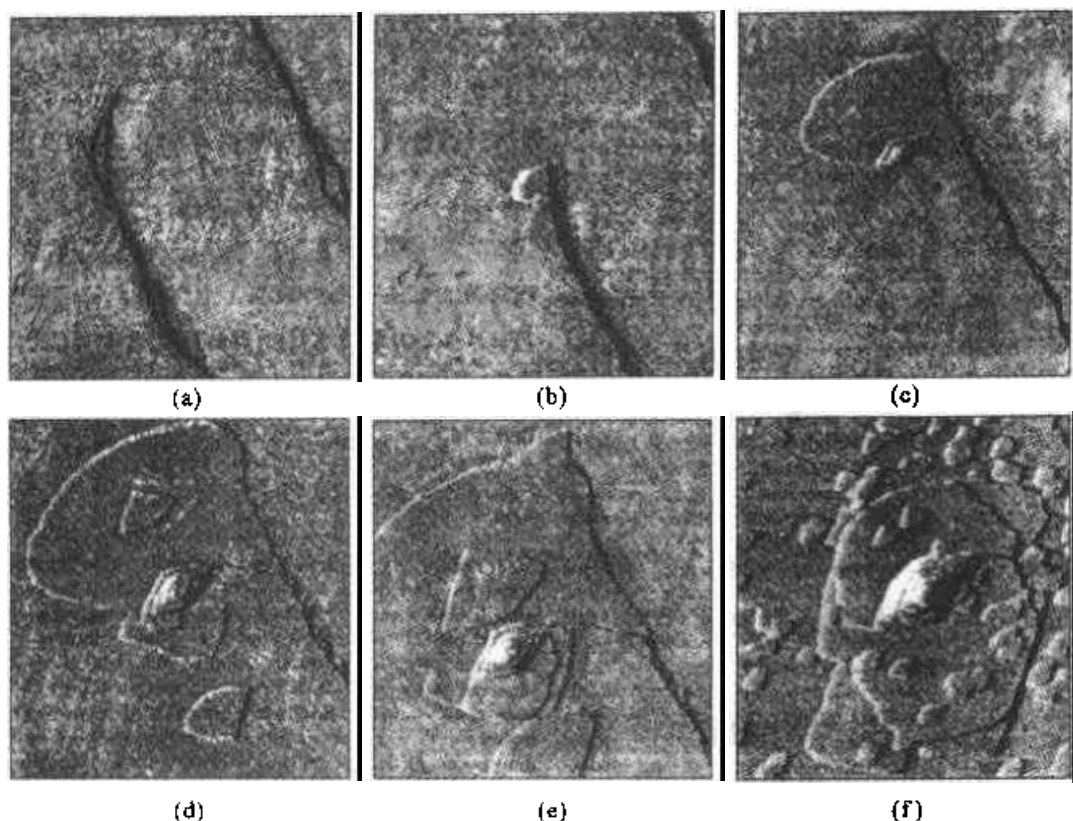


图 26.6 重晶石(001)面上的生长台阶及二维核

- (a) $\{001\}$ 面上的解理台阶;(b) 在解理台阶处形成螺旋生长;(c) 螺旋扩展;
 (d) 在螺旋生长层上形成风筝状二维核,上下相邻两层的二维核形状相同方向相反;
 (e) 二维核长大;(f) 增加过饱和度后,二维核增多

方向相反。

1999年,美国学者 Malkin A J 对有机大分子晶体的研究中也发现了晶面生长各向异性。在过氧化氢酶晶体的(001)面上,生长层高度也为半个晶胞大小,相邻上下两层的生长花纹、生长快慢方向也是呈二次轴的关系。

这种结构造成的生长各向异性是具有普遍意义的,但这些细节的生长各向异性在没有 AFM 时是无法看到的,而且上下两层生长快慢方向相反也可用来解释“死带”现象(即在一定过饱和度条件下,本来晶体应该生长但未生长的现象,以前都是用杂质对台阶生长阻止效应来解释的)。

3.5.4 有机大分子晶体生长机理的特殊性

相对于无机晶体来说,有机大分子晶体的生长机理还不太清楚。但有机大分子晶体具有较慢的生长速度、具有较大的分子直径,这些特征都

非常适合于 AFM 的观察研究;同时,AFM 能够在溶液中工作,又为生物有机大分子在近生理条件下的观察研究提供了非常有利的条件。研究表明:有机大分子晶体与无机晶体生长机制还是有一些区别的。

1999 年,美国 Kuznetsov Yu G 和 Malkin A J 等在对一些有机大分子晶体的研究中发现,许多有机大分子晶体生长时,先在液相中形成“小滴”,这种“小滴”具有短程有序结构,当沉淀到晶面上时,与晶格相互作用,转变为晶态,成为晶面上的“多层迭置”,或微小晶体,再并入到大晶体中。其中,“多层迭置”与下面的晶体结构是连续的,但微小晶体则与下面晶体结构不连续。在低过饱和度条件下,只有在晶面上才能见到“多层迭置”及微小晶体,但在高过饱和度条件下,在整个液相体系中都可见到微小晶体并连续沉积到晶面上。有机大分子晶体生长比想象中复杂,因为在生长体系中存在多个层次的生长基元:有单个分子,有稳定的小生长基元(纳米级),还有准稳定的较大的液态“小滴”。与无机晶体不同,有机大分子晶体的生长台阶不表现出随分子热运动而出现的台阶粗糙化现象,这可能是因为从晶体中分离出去所要的热能比较大。此外,有机大分子晶体的 β (台阶动力学常数)比无机晶体的低 2~3 个数量级,这是因为有机大分子按晶格定向进入晶体中概率较低;有些有机大分子晶体的 α (台阶表面能)比无机晶体的低 1~2 个数量级,这可能是因为高溶剂量和缺乏分子间作用力的缘故。

以上列出了国外近年来用 AFM 研究晶体生长机理的几个典型实例,从中可见晶体生长基础理论可望有新的突破,这方面的研究国内基本上还未进行。相对于晶体生长实验研究来说,我国晶体生长机理的理论研究还很薄弱。随着 AFM 在国内的普及,我国的晶体生长基础理论研究必定会有很大的发展。

主要参考文献

1. 潘兆橧,彭志忠合编.结晶学教程.北京:地质出版社,1957
2. 赵伯麟.薄晶体电子显微镜的衬度理论.上海:上海科学技术出版社,1980
3. 里德 S J B 著.电子探针显微分析.林天辉,章靖国译.上海:上海科学技术出版社,1980
4. 乌尔福逊 M M. X 射线晶体学导论.中国科学院生物物理研究所译.北京:科学出版社,1981
5. 特里冈艾亚特 G C 等著.矿物的多型性.罗谷风译.北京:地质出版社,1981
6. (日)须藤俊男.粘土矿物学.北京:地质出版社,1981
7. 张克从,张乐惠主编.晶体生长.北京:科学出版社,1981
8. 郭可信,叶恒强,吴玉琨著.电子衍射图在晶体学中的应用.北京:科学出版社,1983
9. 李林,周剑雄,张家云.矿物的电子显微研究.北京:地质出版社,1984
10. (法)弗里埃德尔 J. 位错.王煜译.北京:科学出版社,1984
11. 王濮,潘兆橧,翁玲宝等编著.系统矿物学.北京:地质出版社,1984
12. 马尔福宁 A S 著.矿物物理学导论.李高山译.北京:地质出版社,1984
13. 李林,周剑雄,张家云编.矿物的电子显微镜研究.北京:地质出版社,1984
14. 罗谷风.结晶学导论.北京:地质出版社,1985
15. 郭可信,叶恒强主编.高分辨电子显微学在固体科学中的应用.北京:科学出版社,1985
16. 潘兆橧主编.结晶学及矿物学(上、下册).北京:地质出版社,1985
17. 张培善,陶克捷著.白云鄂博矿物学.北京:地质出版社,1986
18. 黄孝瑛.透射电子显微学.上海:上海科技出版社,1987
19. 张克从.近代晶体学基础.北京:科学出版社,1987
20. 朱静,叶恒强,王仁卉等.高空间分辨分析电子显微学.北京:科学出版社,1987
21. 陈世朴,王永瑞.金属电子显微分析.北京:机械工业出版社,1987
22. 叶大年.结构光性矿物学.北京:地质出版社,1988
23. 刘梅冬,许毓春.压电铁电材料与器件.武汉:华中理工大学出版社,1990
24. 王仁卉,郭可信.晶体学中的对称群.北京:科学出版社,1990
25. (俄)伐因斯坦 B K. 现代晶体学.吴白勤译.合肥:中国科技大学出版社,1990
26. 任磊夫.粘土矿物与粘土岩.北京:地质出版社,1990
27. 周东祥,张绪礼,李标荣.半导体陶瓷及应用.武汉:华中理工大学出版社,1991

28. 李高山. 群论与晶体对称(结晶学及矿物学教学参考文集). 北京:地质出版社, 1991
29. 佐尔泰 T, 斯托特 J H 等. 矿物学原理. 施倪承, 马哲生译. 北京:地质出版社, 1992
30. 彭志忠. 彭志忠论文集. 中国地质大学出版社, 1992
31. 孙维林等. 粘土理化性能. 北京:地质出版社, 1992
32. 周公度. 晶体结构的周期性和对称性. 北京:高等教育出版社, 1992
33. 陈继勤等编著. 晶体缺陷. 浙江林学出版社, 1992
34. 孙作为. 物理化学. 北京:地质出版社, 1993
35. 仲维卓著. 人工晶体. 北京:科学出版社, 1994
36. 黄波. 固体材料及其应用. 华南理工大学出版社, 1994
37. 马哲生, 施倪承. X 射线晶体学. 中国地质大学出版社, 1995
38. 吕孟凯著. 固态化学. 济南:山东大学出版社, 1996
39. 陈敬中. 准晶结构及对称新理论. 武汉:华中理工大学出版社, 1996
40. 陈敬中, 张汉凯. 硅酸盐矿物中准周期非周期结构初步研究. 中国地质大学出版社, 1997
41. 张克丛, 张乐惠主编. 晶体生长科学与技术. 北京:科学出版社, 1997
42. 闵乃本主编. 探索新晶体. 长沙:湖南科学技术出版社, 1998
43. 王荣明, 朱兴华, 杨福湖. 储氢材料及其载能系统. 重庆:重庆大学出版社, 1998
44. 斯温 M V 主编. 陶瓷的结构与性能(铁电陶瓷). 田顺宝译. 北京:科学出版社, 1998
45. 斯温 M V 主编. 陶瓷的结构与性能(高温工程陶瓷). 谭寿洪译. 北京:科学出版社, 1998
46. 彭志忠. 准晶体的构筑原理及微粒分数维结构模型. 地质科学, 1985, 4: 159~174
47. 郝柏林. 分形和分维. 科学杂志, 1986, 1: 9~17
48. 第 14 届国际电子显微分析会议论文集. 第二卷, 材料科学(英: A, B). 1994(10). 巴黎
49. Nelson David R. 似晶体. (美)科学, 1986, 12: 10~19
50. 王宁等. 具有 8 次旋转对称性的二维准晶体. 电子显微学报, 1987, 3: 27~31
51. Sander Leonard M. 分数维形态的生长. (美)科学, 1987, 5: 51~58
52. 施倪承, 廖立兵. 含八次及十二次对称轴的准晶体的点群与单形. 地质学报, 1988, 3: 222~228
53. 陈敬中, 潘兆橹. 正多面体的结晶学分类及等大正二十面体共角顶连接的准晶结构模型. 地球科学, 1988, 6: 569~579
54. 王岩国, 郭可信, 黄婉康, 谢先德. 顽火辉石中的高分辨电镜研究. 矿物学报, 1988, 8: 200~206

55. 陈敬中等. CP 准晶结构模型的 Hausdorff 维数计算. 地球科学, 1989, 3: 253 ~ 258
56. 郭可信. 5 次对称性 Ti - Ni 准晶相的发现与研究. 物理, 1989, 6: 344 ~ 346
57. 崔云昊. 晶体对称理论三百年. 大自然探索, 1989, 4: 92 ~ 97
58. 葛庭燧. 纳米材料的结构与性能. 科学, 1990, 3: 163 ~ 167
59. 陈敬中等. Al - Cu - Li 生成的大块准晶结构模型. 地球科学, 1990, 6: 629 ~ 634
60. 郭可信. 8 次、12 次对称及有关准晶的发现. 物理, 1991, 1: 11 ~ 14
61. 陈敬中等. 准晶结构几何理论初探. 地球科学, 1991, 2: 173 ~ 180
62. 黄立基等. 多标度分形理论及进展. 物理学进展, 1991, 3: 269 ~ 330
63. Wickramasinghe H K. 扫描探针显微镜. 1991, 4: 47 ~ 55
64. Stephens P W, Goldman A I. 准晶体结构. (美) 科学, 1991, 8: 7 ~ 15
65. 施倪承等. 准晶体的晶胞构成及晶格的推导. 中国科学 B, 1991, 11: 1216 ~ 1223
66. 中国科学院纳米科学技术发展战略研讨会纪要. 纳米科学技术: 一个正在兴起战略科技领域. 科技导报, 1992, 1: 62 ~ 63
67. 陈敬中. 几种新矿物的电子显微分析. 电子显微学报, 1992, 3. 海峡两岸学术讨论会
68. 奇云. 纳米材料——21 世纪的新型材料. 科技导报, 1992, 10: 28 ~ 31
69. 张立德. 跨世纪的新领域: 纳米材料科学. 科学, 1993, 1: 13 ~ 17
70. 李民乾. 纳米科学技术一瞥: 原子、分子的直接观察和操纵. 科技导报, 1993, 1: 14 ~ 16.
71. 王太文, 白春礼. 扫描隧道显微术在纳米科学技术中的应用. 科技导报, 1992, 4: 21 ~ 24
72. 王忠怀, 张平城, 白春礼. 纳米科学技术研究动态. 大自然探索, 1993, 1: 1 ~ 9
73. 陈敬中等. 晶体学、准晶体学的发生和发展. 地球科学, 1993(增刊): 1 ~ 12
74. 陈敬中等. 准晶体的基本性质. 地球科学, 1993(增刊): 13 ~ 24
75. 赵文霞, 陈敬中等. 准晶体的对称型(点群)和单形. 地球科学, 1993(增刊): 25 ~ 41
76. 陈敬中等. 准晶结构研究的进展. 地球科学, 1993(增刊): 42 ~ 46
77. 陈敬中等. 准晶结构的几何特征. 地球科学, 1993(增刊): 47 ~ 55
78. 陈敬中等. 准晶结构与 Penrose 拼图. 地球科学, 1993(增刊): 56 ~ 62
79. 陈敬中等. 准晶体结构的分数维特征. 地球科学, 1993(增刊): 63 ~ 69
80. 陈敬中等. 正多面体的结晶学分类. 地球科学, 1993(增刊): 70 ~ 74
81. 陈敬中等. 正多面体的分数维堆积及其准晶意义. 地球科学, 1993(增刊): 75 ~ 81
82. 陈敬中等. 正二十面体与正十二面体共轭生成的准晶结构模型. 地球科学, 1993(增刊): 82 ~ 90
83. 陈敬中等. 大块准晶的共轭结构模型. 地球科学, 1993(增刊): 91 ~ 96
84. 刘祥文, 陈敬中等. 5 次对称准晶电子显微分析和 X 射线分析. 地球科学, 1993

- (增刊):97~104
85. 陈敬中等. 具有 8 次对称性的准晶结构模型. 地球科学, 1993(增刊):105~113
86. 陈敬中等. 具有 10 次对称性的准晶结构模型. 地球科学, 1993(增刊):114~121
87. 陈敬中等. 具有 12 次对称性的准晶结构模型. 地球科学, 1993(增刊):122~128
88. 陈敬中, 赵文俞, 胡再云. 粘土矿物中纳米微粒纳米固体的电子显微镜研究. 广西大学学报, 1994(增刊)
89. 林海安, 郑茂, 王林等. 扫描探针微电子学. 大自然探索, 1993, 3:7~13
90. 吴秀玲, 杨光明, 潘兆橹. 萨碳硼镁钙石的透射电镜研究. 矿物学岩石论丛, 1991, 7:8~14
91. 吴秀玲, 杨光明, 潘兆橹. 硅硼镁铝矿复杂(高次)双晶的微结构研究. 岩石矿物学杂志, 1991, 10:168~375
92. 吴秀玲, 赵文霞, 沈今川等. Y-Ba-CuO 系高 T_c 超导材料的电子衍射分析. 地球科学, 1989, 14:407~412
93. 李方华, 樊汉节. 氟碳铈钽矿的电子衍射和晶格像研究. 物理学报, 1982, 31:1206~1214
94. 樊汉节, 李方华. 碱土-铈氟碳酸盐矿物晶体结构中的无序堆积和交生. 物理学报, 1982, 31:681~684
95. 吴秀玲, 杨光明, 潘兆橹等. 钙-铈氟碳酸盐矿物系列中新规则混层矿物的晶格像研究. 矿物学报, 1991, 11:193~199
96. 吴秀玲, 杨光明, 潘兆橹. 钙-铈氟碳酸盐矿物中 B_mS_n 型新多型的发现及其微结构研究. 电子显微学报, 1992, 11:216~221
97. 杨光明, 吴秀玲, 潘兆橹. 氟碳钙铈矿中 6R 和 3R 多型双晶体结构的透射电镜研究. 地球科学, 1992, 17:447~454
98. 吴秀玲, 杨光明, 潘兆橹. 氟碳钙铈矿及 B_2S 规则混层矿物多型体间共晶格取向连生的透射电镜研究. 矿物学报, 1993, 13:214~219
99. 孟大为, 吴秀玲, 杨光明等. 氟碳钙铈矿 6R₂ 新多型的高分辨电镜研究. 地球科学, 1994, 19:655~661
100. 杨光明, 吴秀玲, 潘兆橹. 钙稀土氟碳酸盐系列矿物新规则堆积结构的 TEM 研究. 地质科学, 1994, 29:393~398
101. 孟大为, 吴秀玲, 杨光明. 碳钙铈矿结构中晶体缺陷的高分辨电镜研究. 矿物学报, 1995, 15:376~382
102. 吴秀玲, 孟大为, 潘兆橹等. 钙稀土氟碳酸盐中四种 $B_{10}S_8$ 新规则混层矿物的透射电镜研究. 矿物学报, 1996, 16:365~369
103. 孟大为, 吴秀玲, 杨光明等. B_5S_4 规则混层矿物新多型的高分辨电镜研究. 电子显微学报, 1995, 14:59~63
104. 吴秀玲, 杨光明, 孟大为等. 钙稀土氟碳酸盐矿物中新多型体的 HRTEM 研究.

- 岩石矿物学杂志, 1994, 13: 335 ~ 341
105. 赵珊茸, 谭劲, 王文魁. 菊花石生长几何模型. 岩石矿物学杂志, 1998, 14: 345 ~ 351
 106. 赵珊茸, 谭劲. 菊花石生长几何模型的分形特点及其物理学意义. 地球科学, 1999, 1: 69 ~ 72
 107. Shechtman D, Blech I, Gratias D, Cahn J W. Metallic phase with long-range orientational order and no translational symmetry. *Phys Rev Lett*, 1984, 53: 1951 ~ 1953
 108. Bendersky L, Schaefer R J, Biancaniello F S, Boettinger W J, Kaufman M J, Shechtman D. Icosahedral Al-Mn and related structures: resemblances in structure. *Ser Metall*, 1985, 19: 909 ~ 914
 109. Chen J Z et al. An initial research on the geometric theory of quasicrystal structure. *JOURNAL OF CHINA UNIVERSITY OF GEOSCIENCES*, 1992, 1: 22 ~ 29
 110. Bendersky L. Structural relationship between crystalline and quasicrystalline phases in Al-Mn system. *Materials Science Forum*, 1987b: 22 ~ 24
 111. Busceck P R. High-resolution Electron Microscopy. *Ultramicroscopy*, 1985, 18: 1 ~ 475
 112. Cowley J M. Introduction to Analytical Electron Microscopy. Hren J ed. New York: Plenum Press, 1979
 113. Donnay G and Donnay J D. The crystallography of Bastnaesite, parisite, Roentgenite and synchisite. *Am Mineral*, 1953, 38: 932 ~ 963
 114. Donnay G. Roentgenite, a new mineral from Greenland. *Am Mineral*, 1953, 38: 868 ~ 870
 115. Oftedal J. Über Parisite, synchisite and kordylite. *Zeits krist*, 1931, 79: 437 ~ 464
 116. Landuyt J V and Amelinckx S. multiple beam direct lattice imaging of new mixed-layer compound of the bastnaesite-synchisite series. *Am Mineral*, 1975, 60: 351 ~ 358
 117. Ritsuro M. Crystal structures of Rare Earth minerals, Japan (1987)
 118. Ni Y X, Hughes J N and Mariano A N. The atomic arrangement of bastnaesite-(Ce), CeCO_3F , and structural elements of synchisite-(Ce), roentgenite-(Ce), and parisite-(Ce). *Am Mineral*, 1993, 78: 415 ~ 418
 119. Meng D W, Wu X L, Yang G M, Pan Z L and Li D X. TEM study of the microstructure in calcium-rare-earth fluorocarbonate minerals, *Recent Development of Electron Microscopy*, 1995, 97 ~ 102
 120. Meng D W, Wu X L, Pan Z L and Yang G M. High resolution transmission electron microscopic study of Ca-REE fluorocarbonate mineral series, *The 30th IGC (1996)*: 499
 121. Wu X L, Meng D W, Yang G M et al. Electron microscopy study of the syntactic

- intergrowth structure in the calcium rare-earth fluorocarbonate minerals. *Journal of Rare Earths*, 1996, 14: 170 ~ 174
122. Wu X L, Meng D W, Pan Z L et al. Mixed-layer structures in the calcium-eerium-fluorocarbonate minerals. *Contrib Mineral Petrol and Geochem*, 1996: 187 ~ 192
123. Meng D W, Wu X L, Yang G M and Pan Z L. HRTEM study of two new polytypes of parisite, *Contrib Mineral Petrol and Geochem*. 1996: 65 ~ 70
124. Mandelbrot B B. *Fractals: Form chance and dimeension*. San Freeman, 1977: 1 ~ 50
125. Penrose R. Pentaplexity. A Class of non-periodic tilings of the plane. *Math. Intelligencer*, 1979(2): 32 ~ 37
126. Mackay A L. Crystallography and the Penrose Pattern. *Physica*, 1982(A114): 609 ~ 613
127. Theo Hahn. *International Tables for Crystallography. Volume A, Space-group symmetry*, 1983: 776 ~ 780
128. Levine D, Steinhardt P J. Quasicrystals: A new class of ordered structures. *Phys Rev Lett*, 1984(53): 2477 ~ 2480
129. Chattopadhyay K, Lele S, Prasad R, Ranganathan S, Subbanna G N, Thangaraj N. On the variety of electron diffraction patterns from quasicrystals. *Scr Metall*, 1985(19): 1331 ~ 1334
130. Zhang Z, Ye H Q, Kuo K H. A new icosahedral phase with $m\bar{3}\bar{5}$ symmetry. *Philos Mag*, 1985(A52): L49 ~ L52
131. Bancel P A, Heiney P A, Stephens P W, Goldman A I, Horn P M. Structure of rapidly quenched Al-Mn. *Phys Rev Lett*, 1985(54): 2422 ~ 2425
132. Levine D, Steinhardt P J. Quasicrystals I Definition and structure. *Phys Rev*, 1986(B34): 596 ~ 616
133. Fung K K, Yang C Y, Zhou Y Q, Zhao J G, Zhan W S, Shen B G. Icosahedrally related decagonal quasicrystal in rapidly cooled Al-14-at. % -Fe alloy. *Phys Rev Lett*, 1986(56): 2060 ~ 2063
134. Kuo K H, Dong C, Zhou D S, Guo X Y, Hei Z K, Li D X. A Friauf-Laves (Frank-Kasper) phase related quasicrystal in a rapidly solidified Mn_3Ni_2Si alloy. *Scr Metall*, 1986(20): 1695 ~ 1698
135. Bendersky L. Structural relationship between crysatlline and quasicrystalline phases in Al-Mn system. *Materials Science Forum*, 1987b(22 ~ 24): 151 ~ 153
136. Wang N, Chen H, Kuo K H. Two-dimensional quasicrystal with eightfold rotational symmetry. *Phys Rev Lett*, 1987(59): 1010 ~ 1013
137. Pavlovitch A, Kleman M. Generalised 2D Penrose tilings: Structural properties. *J*

- Phys A: Math Gen, 1987(20):687~702
138. Kuo K H. Some new icosahedral and decagonal quasicrystals. Mater Sci Forum, 1987(22~24):131~140
139. Hiraga K. Structure of quasicrystals studied by high resolution electron microscopy. JEOL NEWS, 1987E(25):8~12
140. Ma Y, Stern E A, Gayle F W. Structure of icosahedral Al-Cu-Li. Phys Rev Lett, 1987(58):1956~1959
141. Ma Y, Stern E A. Fe and Mn sites in noncrystallographic alloy phases of Al-Mn-Fe and Al-Mn-Fe-Si. Phys Rev, 1987(B35):2678~2681
142. Kuo K H, Zhou D S, Li D X. Quasicrystalline and Frank-Kasper phases in a rapidly solidified $V_{41}Mn_{36}Si_{23}$ alloy. Philos Mag Lett, 1987(55):33~37
143. Kuo K H, Feng Y C, Chen H. Growth model of dodecagonal quasicrystal based on correlated tiling of squares and equilateral triangles. Phys Rev Lett, 1988(61):1740~1743
144. Lee C, White D, Suits B H, Bancel P A, Heinley P A. NMR study of Li in Al-Li-Cu icosahedral alloys. Phys Rev, 1988(B37):9053~9056
145. Chen H, Li D X, Kuo K H. New type of two-dimensional quasicrystal with twelve-fold rotational symmetry. Phys Lett, 1988(60):1654~1648
146. Whittaker E J W, Whittaker R M. Some generalized Penrose patterns from projections of n -dimensional lattices. Acta Crystallogr, 1988(A44):105~112
147. Yamamoto A, Ishihara K N. Penrose patterns and related structures II Decagonal quasicrystals. Acta Crystallogr, 1988(A44):707~714
148. Elswijk H B, de Hosson J T M, van Smaalen S, de Boer J L. Determination of the crystal structure of icosahedral Al-Cu-Li. Phys Rev, 1988(B38):1681~1685
149. Yang Q B. A model of the AlMnSi quasicrystal derived from the α -AlMnSi crystal structure. Philos Mag, 1988a(B58):47~57
150. Wang N, Fung K K, Kuo K H. Symmetry study of the Mn-Si-Al octagonal quasicrystal by convergent beam electron diffraction. Appl Phys Lett, 1988(52):2120~2121
151. You J Q, Hu T B. Quasiperiodic patterns with eight-, ten- and twelvefold symmetries. Philos Mag Lett, 1988(57):195~199
152. Wang Z M, Kuo K H. The octagonal quasilattice and electron diffraction patterns of the octagonal phase. Acta Crystallogr, 1988(A44):857~863
153. Cao W, Ye H Q, Kuo K H. A new octagonal quasicrystal and related crystalline phases in rapidly solidified Mn_4Si . Phys Status Solidi, 1988a(107):511~519
154. He L X, Wu Y K, Kuo K H. Decagonal quasicrystals with different periodicities

- along the tenfold axis in rapidly solidified $\text{Al}_{65}\text{Cu}_{20}\text{M}_{15}$ ($\text{M} = \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}$ or Ni). *J Mater Sci*, 1988(7):1284 ~ 1286
155. Ishihara K N, Yamamoto A. Penrose patterns and related structures, I. Superstructure and generalized Penrose Patterns. *Acta Crystallogr*, 1988(A44):508 ~ 516
156. Zobetz E, Preisinger A. Vertex frequencies in generalized penrose patterns. *Acta Cryst*, 1990(A46):962 ~ 969
157. Aslanov L A. A crystal-chemical model of atomic interactions. 5. quasicrystal structures. *Acta Cryst*, 1991(A47):63 ~ 70
158. Clark D S and Suryanarayan E R. Quasiperiodic tilings with low-order rotational symmetry. *Acta Cryst*, 1991(A47):498 ~ 502
159. Wenke H R, Champness P E, Christie J M et al. (ed.) *Electron Microscopy in Mineralogy*. Springer-Verlag Berlin Heidelberg New York, 1976
160. Cowley J M. Introduction to Analytical Electron Microscopy. Hren J ed. New York: Plenum Press, 1979
161. Ritsuro M. Crystal structures of Rare Earth minerals. Japan, 1987
162. Tilley R J D. Defect Crystal Chemistry and Its Applications. London: Blackie and Son Ltd, 1987, 3 ~ 12, 61, 80 ~ 89, 100 ~ 106
163. Mrowec S. Defects and Diffusions in Solids, An Introduction. New York: Elsevier Scientific Publishing Company, 1980, 77 ~ 83
164. Kelley B T. Irradiation Damage to Solids. Oxford: Pergmon Press, 1966, 72 ~ 117
165. Krupicka S, Novak P. Oxide Spinel, in *Ferromagnetic Materials*. Vol. 3. Wohlfarth E P Ed. Amsterdam: North-Holland Publishing Company, 1982, 189 ~ 320
166. Shinroku S. Fine Ceramics. England: Elsevier Applied Science Publisher Ltd, 1985, 320 ~ 326
167. Glass H L. Compaction Behavior of (Mn, Zn) Ferrite Granulate. Holland: Eindhoven Letru Press, 1994, 33
168. Jiles D. Introduction to Magnetism and Magnetic Materials. London: Chapman and Hall, 1998, 349
169. Pasquier A D, Blyr A, Courjal P et al. Mechanism for Limited 55°C Storage Performance of $\text{Li}_{0.5}\text{Mn}_{1.95}\text{O}_4$ Electrodes. *J Electrochem Soc*, 1999, 146: 428 ~ 436
170. Richerson D W. Modern Ceramic, Engineering, Properties, Processing and Use in Design. New York: Mural Dekker Inc, 1992, 287 ~ 290
171. Gillo M A. Ferromagnetic Insulators: Garnet, in *Ferromagnetic Materials*, Vol. 2. Wohlfarth, E P Ed. Amsterdam: North-Holland Publishing Company, 1980, 1 ~ 53
172. Reynolds T G, Buchaman R C. Ferrite (magnetic) Ceramics, in *Ceramic Materials for Electronics, Properties, Processing and Applications*. Buchaman R C Ed. New

- York: Marcel Dekker Inc, 1991, 207 ~ 247
173. Buchaman R C. Properties of Ceramic Insulators, in Ceramic Materials for Electronics, Properties, Processing and Applications. Buchaman R C Ed, New York: Marcel Dekker Inc, 1991, 1 ~ 67
174. Nicolas I. Microwave Ferrites, in Ferromagnetic Materials, Vol. 2. Wohlfarth E P Ed. Amsterdam: North-Holland Publishing Company, 1980, 243 ~ 296
175. Brandle C D. Garnet Substrates for Magnetic Bubble Films, In Magnetic Bubbles. Jouve H Ed. London: Academic Press, 1986, 1 ~ 30
176. Wei Gao Sammes N M. An Introduction to Electronic and Ionic Materials. Singapore: World Scientific, 1999, 137 ~ 141
177. Steen W M. Laser Material Processing. London Ltd: Springer-Verlag, 1998, 27 ~ 38
178. Hozer I. Semiconductor Ceramics. Grain boundary effects. England: Ellis Horwood, 1994, 17 ~ 18
179. Moulson A J, Herbert J M. Electroceramics, Materials Properties, Applications. London: Chapman & Lall, 1990, 18 ~ 20, 163 ~ 170
180. McAuliffe C A. Hydrogen and Energy. Houston(USA): Gulf-Publishing Company, 1980, 55 ~ 67
181. Morrel R. Handbook of Properties of Technical and Engineering Ceramics, Part 1, An Introduction for the Engineers and Designer. London: Her Majesty's stationary Office, 1985, 154

