

山东大学晶体材料国家重点实验室
中国地质大学出版社

联合资助出版

晶体形貌学

王文魁 王继扬 赵珊茸 编著



中国地质大学出版社

山东大学晶体材料国家重点实验室
中国地质大学出版社 联合资助出版

晶体形貌学

王文魁 王继扬 赵珊茸 编著

本书的研究工作曾先后得到下列批准号的国家自然科学基金项目资助：59823003、49602030、地科学 0937

内 容 简 介

全书共六章,由晶体形貌与晶体生长的理论基础、研究用的各种仪器和使用方法、天然结晶作用条件下的一般形貌特征以及中国几例重要天然矿物和人工晶体形貌学研究实例组成。

本书可直接用于矿物学、宝玉石学和晶体材料学科的教学,并可广泛用于涉及矿物学的地球科学的各分支学科和环境演化研究。

图书在版编目(CIP)数据

晶体形貌学/王文魁,王继扬,赵珊茸编著. —武汉:中国地质大学出版社,2001.9

ISBN 7-5625-1651-0

I. 晶…

II. ①王…②王…③赵…

III. 晶体-形貌-生长

IV. O78

晶体形貌学

王文魁 王继扬 赵珊茸 编著

责任编辑:张晓红

责任校对:胡义珍

技术编辑:阮一飞

出版发行:中国地质大学出版社(武汉市洪山区鲁磨路31号)

邮编:430074

电话:(027)87483101

传真:87481537

E-mail:cbo@cug.edu.cn

经 销:全国新华书店

开本:787 mm×1092 mm 1/16

字数:270千字 印张:10.375

版次:2001年9月第1版

印次:2001年9月第1次印刷

印刷:中国地质大学出版社印刷厂

印数:1—500册

ISBN 7-5625-1651-0/P·561

定价:17.80元

如有印装质量问题请与印刷厂联系调换

前 言

晶体形貌学(crystal microtopography)是从 20 世纪 50 年代初至今 50 多年以来发展起来的、深入研究晶体形貌与生长机制的新领域。它主要是以现代光学显微镜(相衬,微分干涉和干涉测量技术)、各种电子显微镜等为手段,以晶体生长理论为依据,互相促进,研究天然矿物和人工晶体的微形貌现象,逐步深入解释一定的地质作用和实验条件,鉴定晶体和宝石的品质。因而晶体形貌的研究代表着现代晶体学、矿物学和宝玉石学研究发展的一个前沿部分,值得我们充分重视并开展研究工作。

50 多年间,国外在已故英国伦敦大学塔伦斯基(S. Tolansky)教授的倡导与培养下,许多著名的结晶矿物学家如砂川一郎、科斯托夫等人对晶体形貌的研究已发表了大量著作,作出了卓越贡献。

近 20 年间,上海硅酸盐研究所晶体生长实验室仲维卓教授创立了晶体形貌的负离子配位多面体理论,中国地质大学晶体形貌实验室编写了教材进行了教学和研究,此外北京大学地质系曹正民教授等亦做了一些开创性研究,共同为这一边缘学科在我国的发展奠定了基础。

本书是在 1984 年武汉地质学院教材科出版的内部参考教材《矿物晶体微形貌学概论》的基础上,以近 20 年来作者等和国内外研究成果与进展修订而成,内容比较系统丰富,可作为晶体学、矿物学的分支学科——晶体形貌学的基础教材和参考书,与《晶体测量简明教程》(1992)配合起来就是研究天然矿物和人工晶体的宏观形态、晶面微形貌和生长动力学较系统的方法和理论的基本读物。

本书在编写过程中得到已故彭志忠教授、陈光远教授给予的关怀和指导,还得到蒋民华院士、叶大年院士的亲切关怀,中国地质大学矿物教研室,尤其是潘兆禧、王根元、薛君治、陈升平、赵爱醒、葛瑛雅、赵令湖、张汉凯、陈敬中教授和边秋娟副教授给予鼓励和帮助,吴有才、徐宗顺、许娅玲工程师也给予帮助。柴钢、杨秀明、张良钜、魏铁军、周芬娜、牛新喜等同志都做了可贵的创新研究工作,对本学科在我国的创建和发展以及本书的出版起了重要作用。对山东大学晶体所和实验室给予帮助,笔者衷心感谢!对中国地质大学科研处和出版基金重点资助和山东大学晶体材料国家重点实验室资助出版,表示深切感谢。

本书第一章、第二章、第四章由王文魁编写;第五章由王文魁、赵珊茸编写;第三章由王继扬编写;第六章由赵珊茸、王继扬编写。最后由王文魁、赵珊茸整理及定稿。由于笔者的水平有限,书中漏误不当之处,尚希读者指正。

笔者于 2001 年 8 月

目 录

第一章 晶体生长理论基础和表面微形貌

第一节	概述	(1)
第二节	层状生长理论和螺旋生长理论概要	(5)
第三节	螺旋生长层的几何形态及其相互作用	(8)
	一、阿基米德螺线——理想的螺旋纹	(8)
	二、影响阶梯间距 λ_0 的因素	(14)
第四节	杰克逊理论(双原子层界面)及其 α 因子对螺旋纹形态的影响	(15)
第五节	螺旋生长层的形态、方位与晶体结构的关系	(22)
	一、生长层的厚度	(22)
	二、晶面的对称性与螺旋生长层形态的关系	(24)
	三、左右型晶体和极性晶体的螺旋层形态特征	(26)
	四、交织图形与多型结构层的叠置	(27)
第六节	螺旋层的形态与晶体生长条件的关系	(30)
	一、阶梯间距 λ_0	(30)
	二、生长条件与表面结构的特征	(30)
	三、在不同相中形成的螺旋生长层的形态	(31)
	四、天然晶体和人工晶体	(33)
第七节	弥散(多层)界面和蒙特卡罗方法	(35)
第八节	负离子配位多面体生长基元理论模型	(36)

第二章 晶体表面微形貌的研究方法

第一节	样品处理	(40)
第二节	相衬显微镜(位相差显微镜)	(41)
	一、概述	(41)
	二、相衬显微镜的光学原理	(43)
	三、相衬显微镜的性能与成像的特征	(47)
	四、使用相衬显微镜时的注意事项	(50)
	五、相衬显微镜的应用范围	(51)
	六、主要相衬显微镜简介	(51)
第三节	微分干涉显微镜	(51)
	一、概述	(51)
	二、微分干涉显微镜的光学原理	(52)
	三、反射微分干涉显微镜	(57)
	四、微分干涉显微镜的性能和成像特征	(59)
	五、使用微分干涉显微镜的注意事项	(61)

	六、应用范围·····	(61)
	七、主要微分干涉显微镜简介·····	(62)
第四节	相衬显微镜与微分干涉显微镜的比较·····	(62)
第五节	双光束干涉测量·····	(63)
	一、牛顿环·····	(63)
	二、迈克耳逊干涉仪·····	(65)
第六节	多光束干涉测量(MBI)·····	(66)
	一、多光束干涉法的原理·····	(66)
	二、多光束干涉法的光学系统·····	(68)
	三、多光束干涉法的测量手续·····	(68)
	四、多光束干涉法的应用·····	(69)
	五、主要多光束干涉显微镜介绍·····	(69)
第七节	各种显微镜技术的联合应用·····	(70)
第八节	侵蚀法·····	(71)
	一、蚀坑形成机理·····	(71)
	二、影响蚀坑的因素·····	(72)
	三、侵蚀剂的作用及其选择条件·····	(72)
	四、小结·····	(72)
第九节	缀饰法·····	(73)

第三章 扫描探针显微镜及其在晶体形貌研究中的应用

第一节	扫描探针显微镜·····	(75)
	一、扫描隧道显微镜·····	(75)
	二、原子力显微镜·····	(81)
	三、其他扫描探针显微镜·····	(88)
第二节	扫描探针显微镜的应用·····	(99)
	一、在表面结构测定中的应用·····	(99)
	二、在纳米材料方面的应用·····	(100)
	三、对 DNA 大分子的应用研究·····	(102)
	四、在金属表面及其微结构方面的应用·····	(103)
	五、在工业产品检测中的应用·····	(106)
	六、在原子搬迁方面的应用·····	(107)
	七、在纳米尺度微加工方面的应用·····	(108)

第四章 晶体表面微形貌揭示的天然晶体生长

第一节	小引·····	(111)
第二节	岩浆中的晶体生长·····	(112)
第三节	伟晶岩和热水溶液中的晶体生长·····	(116)
第四节	热液交代作用中的晶体生长·····	(117)
第五节	变质作用中的晶体生长·····	(117)

	一、固体状态还是液体状态	(119)
	二、缀饰法研究的成就	(119)
	三、固相一度完全溶解	(120)
	四、热水溶解中生长的晶体相连接着	(121)
	五、热液并代矿床中的晶体难得相结合在一起	(121)
	六、区域变质岩的矿物晶体上无生长螺旋纹	(121)
	七、成对的阶梯	(122)
	八、晶体的生长与溶解	(122)
	九、由溶解作用形成的波纹阶梯	(123)
	十、变质脱水反应的影响——水的作用	(123)
	十一、烧结作用	(124)
第六节	地表和沉积环境中的晶体生长	(124)
第七节	关于天然晶体生长的几点结论	(125)

第五章 矿物晶体形貌实例

第一节	黑钨矿	(127)
第二节	霓石和钠铁闪石	(131)
	一、霓石晶体形貌	(131)
	二、钠铁闪石的形貌	(136)
第三节	碱性长石	(139)
第四节	矿物晶体集合体形貌——菊花石	(142)

第六章 人工晶体形貌实例

第一节	磷酸钛氧钾晶体	(147)
第二节	三硼酸锂晶体	(148)
第三节	掺镱四硼酸铝钇晶体	(149)
第四节	铈酸锂晶体	(152)
第五节	晶体生长实时观察研究简介	(153)
	一、光学显微镜的方法对晶体生长实时观测研究	(153)
	二、原子力显微镜(AFM)对晶体生长实时观测研究	(154)

第一章 晶体生长理论基础和表面微形貌

第一节 概 述

晶体微形貌(surface microtopography)一般是指自然晶面上需借助显微观察和测试工具如各种光学和电子显微镜才能看到,而非肉眼直观所能辨认的晶体生长和溶蚀现象。特别是在20世纪中叶近代光学的可见光相衬(phase contrast)和微分干涉(differential interference)显微镜问世以后,对晶面微形貌现象的观察和研究深入了一大步。结合着同时期发展起来的关于晶体层状生长(layer growth)、螺旋生长(spiral growth)、双原子层界面和多层界面理论模型等,在天然晶面上观察发现了生长层和螺旋,有典型的亦有复杂多变的,进一步认识了晶体的发生和成长过程以及相关的地质作用。

近十多年以来,扫描隧道显微镜(STM)和原子力显微镜(AFM)的出现使人们可以直接观察到晶面(例如石墨,黄铁矿等)上的原子分布状态,这无疑将促进对晶面微形貌和晶体生长理论的认识。

本章讨论晶体生长理论要点和晶体表面现象所显示的关于晶体生长的信息。从气相或液相中生长的晶体的宏观形态(习性)与微观形貌(表面微形貌),都决定于晶体本身内部结构和生长环境两个因素。因而通过形态和微形貌的观察研究,可以获得晶体结构和生长环境两方面的信息。

长时期以来,一般都认为像镜面那样平滑的晶面上,并没有什么微细而有规律的表面凹凸现象。可是把肉眼看来平滑的晶面,放在低倍显微镜下观察时,就往往能看到令人惊奇的复杂的表面现象。例如图1-1a、b迪开石、SiC表面上的现象,像地形图上等高线一样的花纹就是在晶面发育过程中,生长层所形成的阶梯。而塔形部分的顶点,就是生长中心,生长层从此向外扩展,从而就可以认为晶体的生长就是与晶面平行的生长层向二维方向扩展,并重叠在一起的过程。关于晶体生长机制的信息大都能表现在晶体的终态表面上。晶体在溶解过程中在晶面上残留下来的现象,亦反映出晶体生长的信息。

晶体的解理面上也不是平滑的,其上常有许多解理阶梯和瓦纳(Walner)线纹。所谓解理阶梯就是晶面裂开时的位错与结晶位错相遇时所形成的阶梯,而Walner线是弹性波前峰与裂开前峰相互作用所形成的线。这些现象可以提供晶体中位错的分布状况和裂开前进速度的资料。

一般反射偏光显微镜对100 nm以下厚度的阶梯是观察不到的,但是现在已经有了很灵敏的观察和测量表面微形貌的仪器。相衬显微镜和微分干涉显微镜,如果操作正确,在最好的条件下能观察到1 nm以下分子水平的阶梯和凹陷。这种极薄阶梯的高度,可用1945年发展起来的多光束干涉法测量。应用这些近代光学显微镜方法,我们可以从晶体的晶面和裂开面的表面微形貌中,了解关于晶体生长机制和有关晶格缺陷等的分子级的信息。这就是说,在晶体生长和溶解方面获得其他方法没有这样高灵敏度的分子级的信息。虽说也有使用电子显微镜的缀饰法(decoration method)或扫描电镜来研究晶面的表面微形貌的,但因为它们在水平方向

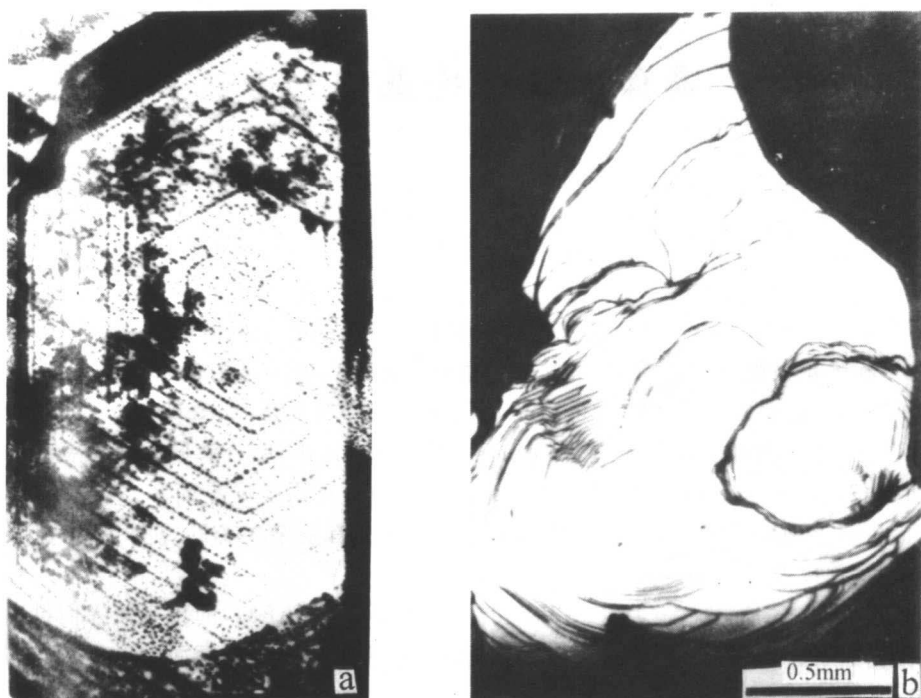


图 1-1 低倍显微镜下,一些矿物晶体晶面上所看到的表面现象
a. 迪开石; b. SiC

的分辨率高,而在垂直方向的分辨率低,这对观察相差显微镜所可能观察到的极薄层状的阶梯就困难多了。所以现代光学显微镜对于研究表面微形貌有其独到的优点。

根据观察结果,将各种大小晶体的大量观察资料综合起来,就可能重建整个晶体的生长过程。但应该注意个别晶面的表面微形貌只代表着晶体生长的最后阶段,即晶体生长的终态表面。所以在任何情况下,我们都需要综合考虑表面微形貌的研究和对晶体内部非均质性的观察,如浸蚀法、偏光或红外显微镜、X-光形貌法等所能检测的生长条带、扇形构造、位错束等来判断晶体的结构状态、形貌习性与环境条件的关系。

1. 晶体表面微形貌研究的历史概况和现状

早在 19 世纪末潘菲尔德(Penfield, 1889)曾研究过晶体表面的生长丘和溶蚀坑,不过长期停留在现象的描述阶段。20 世纪初,包莫尔(Baumhauer, 1904)、昂奈斯(A. P. Honess, 1927)和市川新松(S. Ichikawa, 1927)详细观察并研究过矿物晶体天然蚀像的对称情况,特别是包莫尔所提出的研究蚀像的方法,对于揭露晶面分子结构状态是非常重要的新思想。可以说,那时期是晶面微形貌研究的创始阶段。

表面微形貌研究的第二次高潮是从格里芬(L. J. Griffin, 1951)在天然绿柱石晶体表面上首次发现晶体生长螺旋纹兴起的。他的发现第一次证实了弗朗克(F. C. Frank)在 1949 年发表的晶体的螺旋生长理论。其后,弗尔马(A. R. Verma, 1953)、阿梅林克斯(S. Amelinckx, 1955)等对各种晶体表面的大量观察结果为螺旋生长理论提供了更多的确切证据。当然在这期间,西亚格(A. F. Seger, 1953)等人对于晶体表面一般的构造现象连续进行了大量的观察。

亦正是这个时期,相衬显微镜、微分干涉显微镜和多光束干涉测量等现代光学仪器的出现

与研究方法的改进,更进一步开拓了表面微形貌研究的深度和广度。塔仑斯基曾持续不断地用他(1945)所开创的多光束干涉测量的理论、仪器和方法,精密测量晶体螺旋生长阶梯的高度,从而使晶体表面微形貌的研究从定性过渡到定量阶段,并广泛应用于矿物晶体生长机制的解释和人工晶体的品质鉴定方面。他在英国伦敦大学建立的实验室,20多年间培养了许多在这一领域成绩卓著的著名学者,如砂川一郎等人。

在第二次高潮兴起之后,人们对于表面微形貌研究的兴趣主要集中在据以探索晶体生长的实际过程,解释一定的地质问题和人工晶体的品质鉴定方面。随着工业和尖端技术的发展(如激光材料等)对于人工晶体的迫切需要,以及矿物科学的深入发展,晶体表面微形貌的研究亦在迅速地发展着。

目前已经处在表面微形貌研究的第三次高潮中,利用电子计算机模拟可以预测正在生长着的表面构造,电视可直接连续观察晶体表面的生长过程(图1-2),这些都为人工晶体的制造和天然矿物的形成机制的探索提供了实验基础。

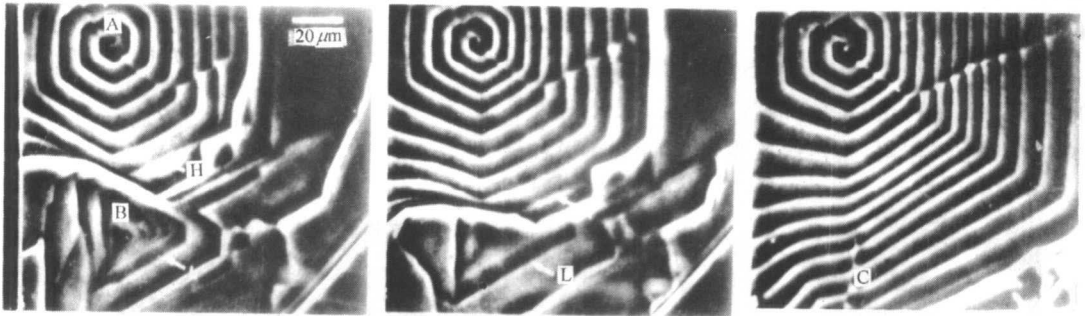


图1-2 在电视屏幕上直接观察到的 CdI_2 晶体上螺旋层的生长过程
(王家本,1983)

2. 晶面及其微形貌

对于晶面的研究,尼格里(P. Niggli, 1941)认为:“一个晶体上的主要晶带都平行于晶体结构中结构单位间主要化学键的方向。”哈特曼(P. Hartman)等进一步发挥了尼格里的观点,他们从晶体内部结构的几何特点和质点能量两方面来考虑晶体的形态,1955年首次提出了晶体结构中周期性键链(periodic bonding chain,简称PBC)的概念。一个周期性键链是在一定结晶方向上“最强键”周期性重复的一条不间断的键链。“最强键”指在晶体结构中,一个原子、离子或分子与其周围第一配位球间的键。他们认为晶体平衡形态上各晶面的方位与内部结构中周期性键链有密切关系,从而根据后者把晶面分为三种:

(1) F面 有两个或两个以上PBC与其平行的面,称为平坦面。网面密度最大,生长速率最小。晶体生长的终态多为F面包围着。

(2) S面 只有一个PBC与其平行的面,称为阶梯面。

(3) K面 没有任何PBC与其平行的面,称为扭折面。此面的法线方向与PBC方向一致。生长基元易于从扭折处进入晶格,不经成核就能生长。生长速率快,易消失。

哈特曼所设想的三种晶面与PBC关系的模型如图1-3所示。

从晶体生长的观点来看,F面是由于生长层的发展而形成的面,随着晶体生长而延展,在晶体生长的终态表面上总是出现的。所以F面的特征是它上面常有像地形图上的等高线一样,代表着生长层的阶梯和各种螺旋线纹。S面是邻接的F面向外扩展的生长层所形成的一系

列阶梯所构成的一种晶面,所以它是晶体上较小而次要的晶面。典型的S面就是一种所谓的邻位面(vicinal face),所以S面的特征是具有与相邻F面的晶棱平行的条纹。K面是一粗糙面,常随着晶体生长而逐渐消失。图1-4是两个标准的F面。图1-5(a)是在天然赤铁矿晶体($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$)的(0001)面(F面)上三角形生长锥的相衬图像。三个侧面似是分子状态的平坦面,但在仔细拍摄高倍放大的高反差像上,就发现这些侧面实际上是由高度为0.23 nm的三角形螺旋层的阶梯所组成的(图1-5(b))。S面有时能在天然晶体上发育成大的晶面,例如黄铁矿(FeS_2)晶体上,有正条纹的 $\{210\}$ 各面就是很好的例子。这些面只是由条纹组成的,并未看到有生长层的发育。

此外尚有性质介于F和S面之间的晶面。典型的例子是天然石英晶体上的各个柱面。天然石英晶体的主要生长作用,是由螺旋生长机制或层状生长

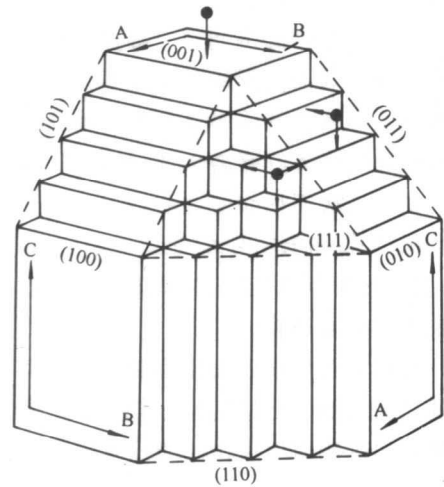


图1-3 PBC与F、S、K面的关系

A、B、C为PBC的方向

F面:(100),(010),(001);S面:(110),(011),(101);

K面:(111)(P. Hartman, 1955)

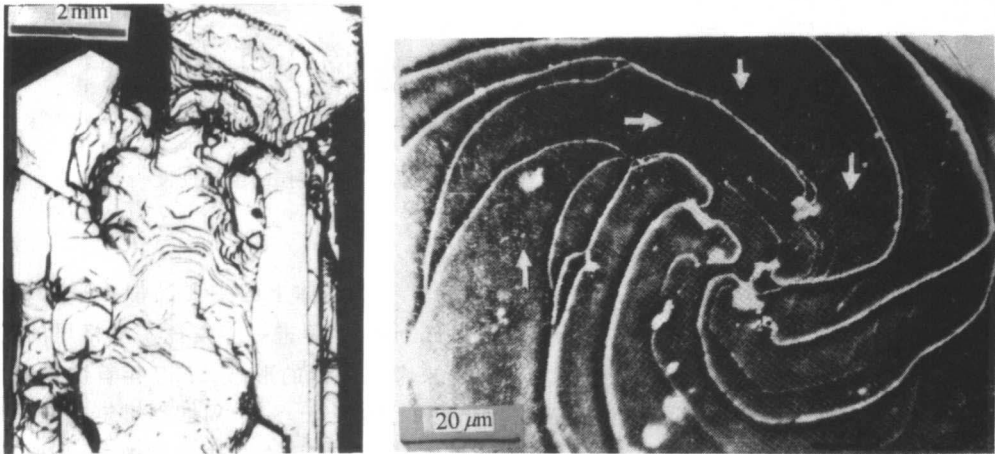


图1-4 两种F面的表面微形貌

左:赤铁矿(0001)面的概观;右:SiC(0001)面上生长锥顶端的复合螺旋纹

机制在菱面体的面上进行的。所以在菱面体面上普遍能看到自由发育的三角形生长层,而在柱面上通常只能看到与相邻的菱面体面交棱相平行的条纹。只在柱面上的某些部位,有时能看到有平行于条纹延伸的生长层。虽然从晶体结构方面来看,石英柱面的结构应该是F面,但从晶体生长所形成的表面微形貌现象来看,石英的柱面更像S面。从晶体表面形貌来看,石英的菱面体面也是F面,这样才能形成石英晶体的这种形态。在人工石英晶体的柱面上,我们能看到与天然石英晶体菱面体面上一样好的自由发育形成的生长层。这说明在人工条件下,石英晶体的柱面就是一般的F面。

这种由S面转变为F面的另一个很好的例子是黄铁矿的 $\{210\}$ 各晶面。在大多数黄铁矿

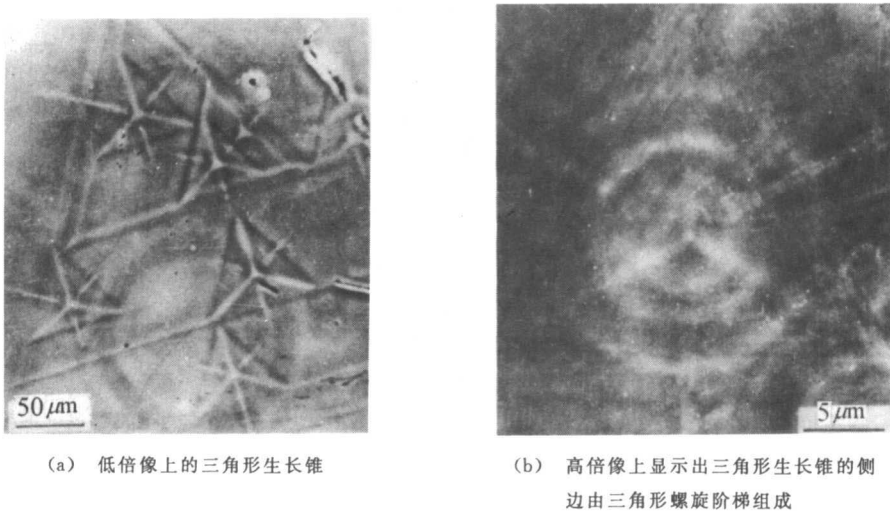


图 1-5 赤铁矿(0001)上一种 S 面的表面微形貌(相衬)

晶体 $\{210\}$ 各晶面上,只有平行于 $[001]$ 的条纹,说明它们都是 S 面。但在 PBC 键链理论上,它们应该是 F 面。在某些产出有限的少量黄铁矿晶体 $\{210\}$ 晶面上出现了延长方向垂直于 $[001]$ 的自由发育形成的生长层。这时的 $\{210\}$ 面就是 F 面。

能够提供有关晶体生长或溶解作用大量信息的晶面,是具有生长层发育特征的 F 面。所以在以后各部分论述的,主要是 F 面的表面微形貌。

第二节 层状生长理论和螺旋生长理论概要

由于晶面微形貌的基本特征是晶体的生长机制(其中主要是层状生长和螺旋生长机制)在晶面上所形成的各种层状生长纹和螺旋生长纹,所以在探讨晶面的表面微形貌之前,就必须首先回顾一下这两种生长理论的基本内容,以及实际现象观察的情况。

1. 层状生长理论(完全晶体的生长)

从石英或黄铁矿晶体上的生长层和生长条纹来看,可以直观地认为晶体是以晶核为中心,由原子、分子、离子等的结晶微粒三维附着而生长的。实际上,晶体生长机制的初期基本是这样的。近半个世纪以前,对于晶体生长的主要研究有,把晶体当作宏观的整体,研究晶体外形与表面能之间的关系(Gibbs、Wulff、Curie 等),以及把晶体周围与整个介质体系过饱和度之差当作晶体生长的动力(Noyes、Nernst、Valetton 等)。用这些观念解释晶体所具有的重要特征,如几何外形以及晶面的光滑程度时有许多困难。特别是对于晶面的平坦程度,必须用分子论的生长机制来解释。晶体生长的伯尔格效应可以说明这一点。

1938 年,伯尔格(Berg)曾用干涉法研究过晶体生长时其周围溶液的过饱和度分布。结果得知,整个晶面上溶液过饱和度的分布并不一致,晶面中央部位最低,而在棱角处最高。亦即晶体的棱角突入在介质体系中过饱和度比较高的领域中。此外,介质体系与晶体表面的浓度差在晶面的中心是最大的。因之,从介质体系中供应的结晶微粒,首先到达晶面的中心部分,然后在晶面上向周围活动。图 1-6 为伯尔格效应的图解,图 1-7 为 NaCl 生长时伯尔格效应的实例。

70 多年前,瓦莫(Volmer, 1922, 1931)等人曾用显微镜观察过在气相中生长的 Hg 的晶面

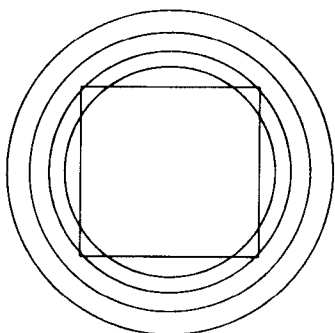


图 1-6 伯尔格效应图解,晶体周围的等浓度线

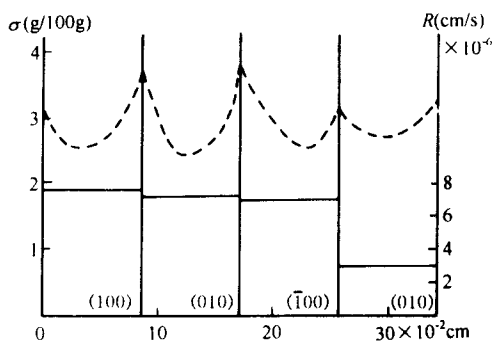


图 1-7 生长中的 NaCl 的 {001} 面上过饱和度 σ 的分布 (点线) 与各面的生长速度 R (实线) (Bunn, 1949)

变化现象。他发现十分薄的板状晶体厚度变化时,干涉色亦随着变化,可以看出具有干涉色的生长层一层一层地向外扩展。亦即人们从此开始认识到,晶体是在二维生长层的延展与重叠的情况下生长起来的,根据这种生长情况,就很容易解释晶面的平坦性质。

柯塞尔(Kossel, 1927)等人根据晶体的生长现象提出了层状生长学说(layer growth theory),即晶体是一层一层地生长的。这种生长机制可用柯塞尔模型来解释。

在绝对温度 0K 下,质点紧密堆积所形成的晶面(低指数面)上(图 1-8)大部为原子的平坦状态,阶梯和扭折很少。温度上升后,由于热振动的作用,晶体表面的质点开始脱离晶体。这些在晶体表面的原子、分子、离子等,未成键的部分比在晶体内部的那些原子、离子多,因而受热振动后脱离晶体的趋势亦大。这时候,它们脱离晶体的先后顺序可能首先是表面附着的孤立原子,依次是位于扭曲位置的原子、构成阶梯的原子,最后才是构成平面的原子。这种顺序可以这样解释,如果原子、分子、离子等是三维的六面体,则它们在这些位置所形成的微粒体的面数依次是 5, 4, 3, 1。脱离晶体的质点一部分进入介质体系中,一部分将停滞在晶体的表面上。这就是晶体表面的溶解(或生长)过程的状态(图 1-9)。

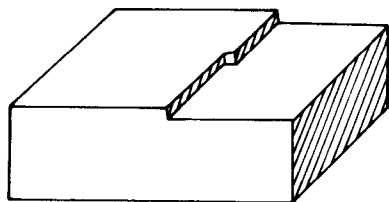


图 1-8 0K 时的晶体表面

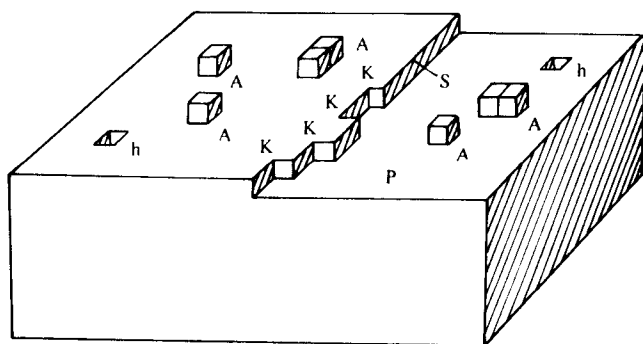


图 1-9 生长中的晶体表面状态图解
P: 平坦; S: 阶梯面; K: 扭折; A: 吸附分子; h: 孔

当介质体系供应给晶体表面的微粒,与从晶体上脱离的数目相等时,表示晶体与介质体系正处于平衡状态,前者较后者多时,表示晶体处于生长状态;反之则表示处于溶解状态。

在生长情况下,由介质体系供给平坦晶体表面上的分子,因为只有一个面与晶体结合,它有可能再回到原处,或在表面周围活动。据估计,被吸附的分子在以平均 $4 \times 10^2 a_0$ 左右的距离活动。在一般的生长条件下,晶体表面的一个阶梯上,每4个单位晶格距离有一个扭曲,质点以平均距离振动时,遇到阶梯扭曲的机会很多。质点可能以二面或三面结合在阶梯或扭曲处。所以落到晶体表面上的质点,只有在扭曲位置上才稳定地进入晶格结构。

这样就可以设想,晶体的生长是通过质点在扭曲处进入晶格座位的过程,阶梯向二维方向扩展,并扫过整个晶面。这就从根本上否定了晶体是直接由质点三维堆积而生长的观念。

当阶梯盖过整个晶体表面达到边缘时,晶体表面就成为很稳定静止的平坦表面。下一个生长层开始时,就需要在这个平坦的表面上形成新的阶梯和扭曲。柯塞尔等人曾提出在平坦表面上形成岛状的二维核(two dimensional nucleus),进一步发育成新的阶梯和扭曲的设想。因之,晶体生长的速度要受二维核的形成速度所制约。但这种设想与其层状生长理论本身是矛盾的,因为在平坦的晶面分子很难稳定地进入晶格位。

2. 螺旋生长理论(缺陷晶体的生长)

伯尔顿、卡伯拉、弗朗克(Burton, Cabrera, Frank, 1949, 1951),根据气相中晶体的生长,估计过形成二维核所必须的过饱和度,并提了著名晶体生长理论,简称BCF理论。

假定在单位时间和单位面积上遇到的气体分子数大约 10^{22} 个/s,则按实验所需的二维核形成速度和层状生长速度的条件,要在一秒钟内形成 10^{-3} 层时,估计最低限度需要过饱和度为5%~30%左右。如低于这个限度,则实验上所需要的晶体生长速度估计就达不到。但实际上,在1%以下过饱和度的气相中许多种晶体都能生长。理论与实践有这样大的差距,其原因何在?关键在于柯塞尔的层状生长理论是建立在完善晶体的理想几何晶格的基础上的。而实际晶体上普遍具有各种各样的缺陷,可以说并没有完善的理想晶体。弗朗克(1949)在研究了晶体生长的各种可能性之后,提出螺旋位错的生长理论,成功地解决了这一矛盾。

如图1-10所示,晶体的螺旋位错在晶体表面上形成阶梯。它从位错中心向外到晶体边缘位移逐渐增加。这种阶梯和阶梯中的扭曲位置,亦与层状生长模式一样,是优先吸附质点在晶格上就位的地方。因之,阶梯亦是以二维方式发育前进,但又与层状生长的情况有所不同,阶梯并不是均匀前进覆盖整个晶体表面,而是以位错线为轴,这样的螺旋状阶梯,吸附介质体系中

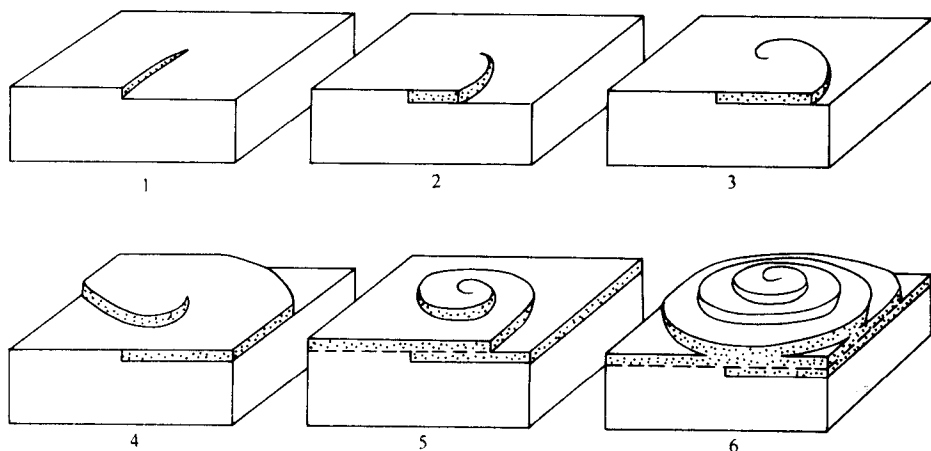


图1-10 晶体的螺旋生长过程图解

的质点呈螺旋生长,永不消失。因此,晶体不需要在光滑表面上形成二维核,在低的过饱和度下也能生长。这就是弗朗克 1949 年在法国法拉地协会所主办的晶体生长讨论会上所发表的螺旋生长理论。所以说,至今尚没有比它更完善的晶体生长理论提出。

按照层状生长理论和螺旋生长理论,晶体生长速度与过饱和度之间的关系,分别为曲线 A 和 B 的情况(图 1-11)。

螺旋生长理论发表不到一年,就开始得到证实。从年轻的大学研究生格里芬 1950 年在绿柱石 $\{10\bar{1}0\}$ 面上观察到螺旋生长纹开始,弗尔马、阿梅林克斯等人陆续在各种晶体上都观察到美丽的花纹,并证明生长层的阶梯高度相当于单位晶格以及其小的整倍数。

螺旋生长理论所以能够这样迅速地得到证实,主要是在于理论与一系列的实验方法及时地配合起来。正好在这时候,能够有效地观察晶体表面上纳米级细微高低差,并且定量测定的相衬显微镜和多光束干涉测量方法的仪器问世了。早期的螺旋生长层的观察与测量所用的都是这类仪器。

根据弗朗克的理论,一般螺旋生长层的高度为一个或一个晶格以及它的小倍数。但实际上在反射显微镜下观察晶面时,经常可以看到厚度在 1 000 nm 以上的阶梯。如此厚的生长层如果是从单一螺旋位错发育成的话,则这样的大的位错是很不稳定的。弗朗克在 1958 年比较详细地解释过这种厚生长层的形成机制,称之为束合理论(bunching theory)。

从螺旋生长机制来看,条件如果不变,则按当时的过饱和度,就应该产生等间距的螺旋花纹。但如果从螺旋中心向外,过饱和度发生变化时,或在生长中有杂质被阶梯吸附时,则一部分阶梯的前进速度就变得迟缓。这样,后面的阶梯就会赶上前一个,形成生长层的重叠。重叠起来的阶梯的前进速度比薄的阶梯要慢,阶梯的厚度就会层层加大,形成在普通显微镜下能够看到的厚生长层,这亦与马路上由于交通事故引起车辆拥挤、交通堵塞的情况一样。

弗朗克的螺旋生长理论从根本上说,是根据气相中晶体生长所提出的。事实上,从气相中生长的晶体亦大都无例外地在晶面上可以观察到螺旋花纹,说明这一理论的正确性。同时,这一理论是以固-液界面光滑的低指数面为前提建立起来的,因而它主要适用于具有这种固-液界面性质的气相或溶液相的晶体生长。在固-液界面粗糙的熔浆相或固相间,晶粒边界移动的固相晶体生长中,结晶微粒在绝大多数情况下是直接进入晶体结构内的,根本没有借助于螺旋位错而生长的必要。因之螺旋生长理论并不适用于这类晶体的生长。

第三节 螺旋生长层的几何形态及其相互作用

晶体表面微形貌的主要特征就是螺旋生长机制在晶面上所形成的各种螺旋纹,它们对生长条件非常敏感。所以分析天然矿物和人工晶体上螺旋纹的形态特征、影响因素,及其与晶体结构和环境条件的关系是研究晶体生长过程的重要途径。这亦就是为什么自从关于晶体生长的 BCF 理论出现以后,人们结合着使用新仪器对晶体表面微形貌做了大量的工作,把晶体生长机制的研究推到了新的高度。下面从螺旋纹的理想形态开始,逐渐探讨其变化规律。

一、阿基米德螺旋线——理想的螺旋纹

根据 BCF 理论,以及其他人的研究,在晶体生长过程中,由孤立的单个螺旋位错形成

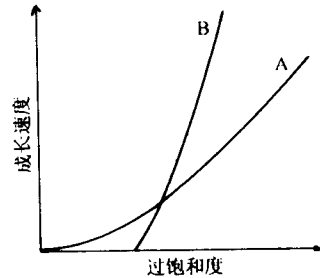


图 1-11 过饱和度与生长速度的关系

A. 螺旋生长曲线; B. 层状生长曲线

的一种生长螺旋纹,当生长条件稳定并且不受其他螺旋纹干扰时,是阿基米德式的形态,即在第一圈以外的螺旋间距都相等的螺旋纹。图 1-12a 为计算机模拟的理想阿基米德螺旋 (Archimedean spiral)。由于螺旋纹中心扩散区域的重叠,第一圈的螺距(λ_0)与以后其他螺旋圈的间距稍不同,所以整个理想螺旋纹的横断面就是图 1-12b 的样子。

在实际晶体上并不是能经常看到理想螺旋纹的,只是偶尔可以碰到近似于理想的阿基米德螺旋纹。图 1-13 就是在阿克森(Acheson)法合成的 SiC 晶体上所看到的近似阿基米德式的螺旋纹,一个是圆形(图 1-13(a)),一个是多角形(图 1-13(b))。一般来说,这种由单位螺旋位错形成的阿基米德螺距极小,在 0.1 mm 以下。整个晶面完全是由一个单螺旋位错所形成的理想螺旋纹覆盖着的情况十分罕见。

虽然在实际晶体上能够观察到近似于阿基米德式的螺旋纹,而绝大多数由单个螺旋位错形成的螺旋纹,常常是在一定程度上偏离理想状态的形状。最简单的情况是在螺距中心的螺距与阿基米德式螺旋不同。即使在中心以外的螺距近于相等的螺旋上,也常常看到中心的螺距比中心以外的螺距不是宽得多就是窄得多。图 1-14 是两个实例。图 1-14(a)是人工晶体上经常看到的中心距较窄的现象。这是由于在晶体生长的最后阶段温度骤然降低,过饱和度骤然升高所产生的结果。在天然矿物晶体上更经常看到

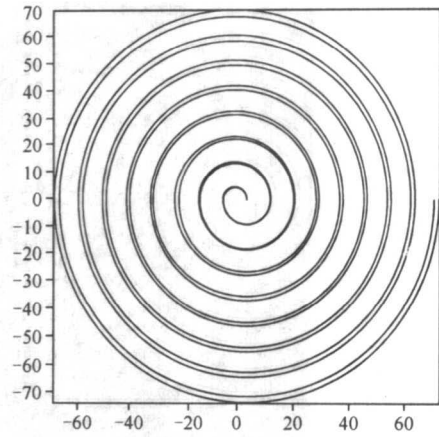


图 1-12a 计算机画的阿基米德螺线
外部阶梯间距相当于 $19r^\circ$, 内部阶梯相当于 $4\pi r^\circ$

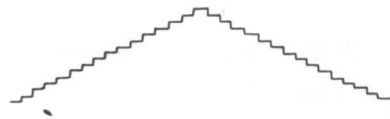


图 1-12b 阿基米德螺旋剖面示意图

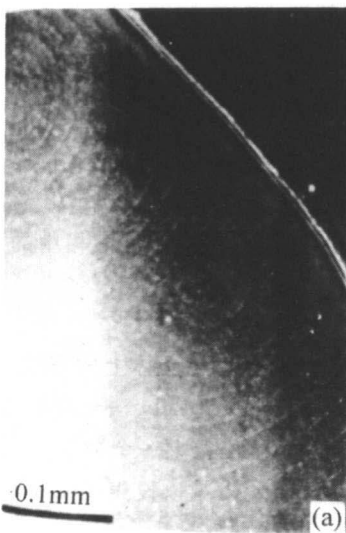


图 1-13 SiC 晶体(0001)面上近似于阿基米德式的螺旋
(a) 圆形;(b) 多角形螺旋

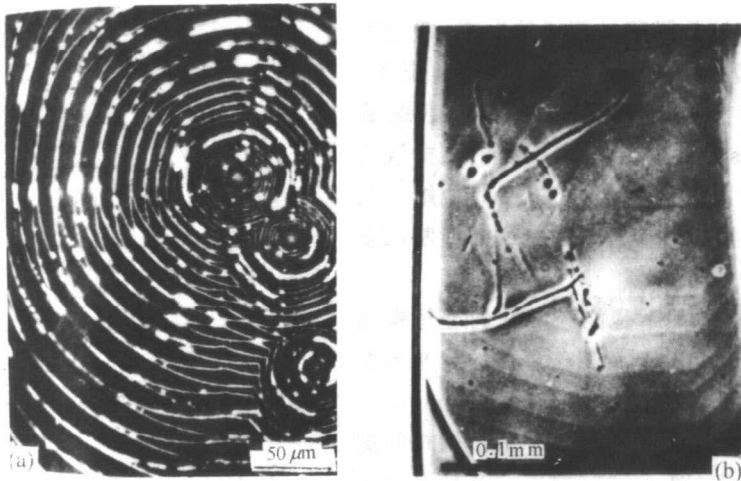


图 1-14 螺旋纹中心的阶梯间距

(a) 较窄; (b) 较宽

图 1-14(b)螺旋纹中心的阶梯间距较宽的现象。

1. 阶梯间距 λ_0

晶体的螺旋生长理论(BCF)指出一个理想圆形生长螺旋的阶梯间距是 $4\pi r^*$ 。后来米勒等人(1977)利用电子计算机计算的结果是,在不考虑表面扩散作用时,圆形螺旋纹的间距是 $19r^*$,多角形螺旋纹的间距是 $5.4r^*$ 。如果考虑表面扩散作用,则螺旋纹的间距 λ_0 就减小了。 r^* 是临界二维核的半径,它与一个阶梯中每一生长单位棱自由能 γ 以及大致与过饱和度相当的固-液之间化学位能差 $\Delta\mu$ 二者的关系如下:

$$r^* = \frac{\gamma}{\Delta\mu} \cdot a \quad (1.1)$$

式中: γ 为每一生长单位的阶梯边棱的自由能, a 是相邻的生长单位之间的距离。这样 λ_0 就与螺旋阶梯的高度、固相与液相之间的反应 ϕ_{st} ,包括杂质的影响等有关。根据这些关系我们可以推测阶梯间距 λ_0 的变化情况如下:

① γ 愈大, λ_0 愈大。

② 固-液间的作用愈强(即 ϕ_{st} 值愈大)、 γ 愈小时, λ_0 就愈小。

③ 过饱和度愈低, λ_0 愈大。亦即液相的过饱和度愈大,螺旋纹间距 λ_0 愈小,螺旋纹愈密。如果过饱和度的大小不变时,则阶梯边棱自由能 γ 愈小, λ_0 就愈小。一般,溶液相中的 λ_0 约为气相中的几分之一。

④ 阶梯高度大, λ_0 亦大。

砂川的研究证明,在固-液间的作用(ϕ_{st})小得多的气相中生长晶体上的螺旋纹,比 ϕ_{st} 大得多的溶液相中生长晶体上的螺旋纹间距 λ_0 大一或两个数量级。所以用 Lely 法合成的 SiC 晶体上的 λ_0 比用 Acheson 法(固-液间的作用较强)合成的 SiC 晶体上的 λ_0 大一个数量级。因为气相生长晶体的 λ_0 都比液相生长晶体的 λ_0 大两个或三个数量级,所以难以设想在气相和液相生长条件下的 $\Delta\mu$ 会有这样大的差别。这可能与 γ 值急剧降低有关。

第③点是定性的推论,没有试验资料证明 λ_0 与过饱和度的关系,只有比较天然晶体与人工晶体如金云母或石英时得出这种认识。