

晶体学与“四个现代化”*

陆学善

(中国科学院物理研究所)

晶体学是一门边缘科学,它牵涉到物理学、化学、冶金学、矿物学、土壤学以至于近代的分子生物学。我们可以说,晶体学是研究晶体的结构和缺陷与物理性质之间的关系的一门科学,晶体学是研究晶体在成分、温度、压力或其它物理条件的变更下结构变化的一门科学,晶体学又是研究晶体的发生和发展的一门科学。在X射线衍射现象发现以前的晶体学叫做经典晶体学,而用X射线分析晶体的微观结构和组织的叫做X射线晶体学。

自从劳厄(von Laue)发现X射线的衍射现象而布喇格(Bragg)父子奠定了这一学科的基础之后,到现在已有六十六年的历史了。这六十多年,在历史的长河中还是短短的岁月,但晶体学已在各方面发生了不可估量的影响,而且这种影响还不断在扩大。

我们可以回顾一下它在各方面所发生的影响:

在物理学中,晶体学是固体物理学的基础,固体物理学的发展和晶体学的发展分不开的。近年来,固体物理学在物理学中占据着十分重要的地位。很难设想,任何一项固体物理的课题能离开晶体学的基础知识。固体物理的任何一部门应该有晶体结构的问题,应该有晶体缺陷的问题,也应该有晶体生长的问题。半导体材料是如此磁性材料、超导体材料、铁电体材料、固体发光材料、激光基质材料等都是如此。

在化学中,自从X射线衍射成为晶体学研究的主要手段后,晶体学对化学的某些基本概念产生了根本性的影响。例如,在离子性晶体中,离子是晶体中存在的实体,并不是进入水中后才成为离子的。而且必须指出,在离子性晶

体中,并不存在“分子”这样的东西。

十八世纪末,化学中的定比定律由于普劳斯特(Proust)的坚决主张,已被认为金科玉律,成为不可动摇的准则,但自从晶体学进入化学领域后,人们在一系列的平衡图研究中发现,有些化合物可能存在于宽广的成分范围内,于是我们又回复到十九世纪初叶贝陀立(Berthollet)的观点上来。现在我们把这些不符合定比定律的化合物叫做贝陀立体,而把成分一定的化合物叫做道尔顿体,道尔顿体有时又叫线化合物。固体的许多性质在很大程度上是和晶体内点阵缺陷的存在及对理想配比成分的偏离有关的。“非理想配比成分”这个概念也是有了晶体学的研究才引入化学中来的。

现在有一个新兴的化学分支叫固态化学,主要就是研究固体中的无序态和物理性质之间的关系。有许多物理性质来源于晶体中的一些简单的缺陷,这是指孤立的杂质原子以及点缺陷、空位和填隙子而言的。以力学性质而论,则位错的影响是主要的。位错是线缺陷。控制固体中的缺陷是在实际固体中控制物理性质的钥匙。近代化学有三个主要问题,这就是结构问题、动力学问题和合成问题。固态化学就是结合着这些问题而对固体的无序态进行研究的。毫无疑问,晶体学是它的核心。

矿物学和土壤学对晶体学的关系是非常明显的。所有的矿物都是晶体,土壤是地壳表层矿物风化后的产物,因此土壤的颗粒也都是晶体。人类认识晶体是先从矿物外形的规律性开始的。在经典晶体学时代,这方面已做了大量

* 1978年9月18日在北京召开的“近完整晶体X射线衍射讨论会”开幕式上的发言。

的观察和总结工作。角度不变定律是在这个时期中发现的，有理指数定律也是在这个时期中发现的，其它如生长习性以及同形性、左右对形性等概念，也是在这个时期中建立起来的。但只有当 X 射线衍射作为晶体学的主要手段后，矿物学才有突飞猛进的发展。应该指出，大部分矿物是离子性晶体，“离子半径”这个新概念是有了 X 射线分析之后才建立起来的，泡令 (Pauling) 定理是 1928 年提出来的，到现在还是决定大部分矿物结构的指导原则。矿物中“同形置换”这个概念也是有了 X 射线衍射之后才建立起来的。对每一种类型的矿物，我们可给予一“理想化合式”，实际碰到的矿物，则只是在这个理想化合式的一定结构位置上进行同形置换而已。

值得指出，从本世纪二十年代开始，晶体学工作者对矿物的相平衡研究工作结合着野外观察，奠定了近代地球化学的基础。关于地球化学，晶体学有许多话可说。以地壳而论，最常见的元素有八种，其中以硅和氧占据绝对优势。我们可以说，地壳主要是由硅酸盐和氧化硅构成的。

由于布喇格学派所开创的工作，我们现在对硅酸盐的结构已有充分的了解。在任何结构中，氧原子位于四面体的角上，而硅原子位于四面体的中心。这些四面体可以作为独立的原子群而存在，也可以和其它四面体共有一个、两个、三个或四个氧原子。因而这些原子群依照其共有氧原子的数目可以形成环、链、片或无穷的三维骨架。至于较小的金属离子，则填充在氧原子所形成的间隙内，这样就把整个结构稳定在一起。由此可见，金属离子只要离子半径相仿，就可替代另一金属离子，即使原子价不同的情形也是如此。这就是为什么矿物的化学成分可以千变万化的原因。

用这个观点来看地壳的组成，我们可以说，地壳只是堆积着大量的氧原子，在氧原子的空隙，填充着金属原子和硅原子。

至于晶体学对冶金学的影响，特别是对物理冶金学或金属学的影响，那就更显然了。我

们知道，虽然人类对于金属的应用，从青铜时期算起，已经有几千年的历史，但是把冶金学作为一门科学来对待，却是非常近代的事。这是从上一世纪的末期才开始的。可以说，要等到热力学定律已系统地发展，而吉布斯相律已建立之后，人们才有可能充分明瞭控制复相平衡的原理，才使罗泽朋有可能讨论盐类及合金系统的平衡图。

显微镜的发明扩大了我们的眼界。索耳拜 (Solby) 在 1849 年用透射显微镜首先观察岩石切片，从而奠定了岩石学的基础；而也就是他，在 1886 年首先应用反射显微镜研究了钢的侵蚀面，从而建立了显微金相学。但是金相学的真正取得本质上的飞跃，即用原子观点来解释金相的本质，是从 X 射线衍射这一工具引入金相学范围内才开始的，这已是本世纪二十年代的事了。在这方面最值得提出的是布喇德雷 (A. J. Bradley) 的工作，他杰出地利用了 X 射线粉末法来探讨金属和合金的结构，并用这个方法测定合金的相图。他的工作集中地表现在 γ 黄铜的复杂晶体结构上，这个结构成为以后琼斯 (Jones) 的合金相结构的量子力学理论的实验基础。

由于这些在晶体学方面的基础工作，合金的晶体化学获得了辉煌的成就。最值得提出的是休谟-饶塞里 (Hume-Rothery) 的贡献。他在 1926 年指出，有一大部分合金结构是由电子浓度的规律控制着的。所谓电子浓度是指晶胞中价电子数对原子数的比值，价电子数是指原子内最后一个满壳层之外的电子数。例如，在 Cu-Zn 合金系中， β 相的理想配比成分是 CuZn，而 γ 相的理想配比成分是 Cu_5Zn_8 。凡 β 结构的电子浓度为 $3/2$ ，而凡属 γ 结构的电子浓度为 $21/13$ 。可以看到，这些成分是无无论如何也不能用普通的原子价理论来解释的。

1966 年 3 月在日内瓦曾举行过一次材料科学讨论会，题目是“金属和合金的相稳定性问题”。会上，休谟-饶塞里作了自传式的发言。他说：“我所能表达的是所有 β 黄铜结构的相都相当于一个不变的电子对原子的比值，其值为

1.5. 这是向合金结构理论跨出的第一步, 这一步是我走的. 这个概念后来由韦斯特格伦(Westgren) 和布喇德雷接替下去; 把这个概念应用到 γ 黄铜相上去的是他们的功绩.”这个讨论会后来出版了一本专集, 在这专集的扉页上写着: “献给威廉·休谟-饶塞里教授. 由于他的工作, 冶金学才得以从一种艺术变为一种科学.”从这里我们也可以看出晶体学对冶金学所发生的巨大影响.

晶体学非但对一切物理科学发挥它应有的作用, 而且对生物科学, 特别是分子生物学, 也日渐显示其重要性. 人们对有机固体的探索, 发端于本世纪的二十年代. 纤维素的结构是波拉尼(Polanyi) 首先研究出来的. 他所得到的第一张丝缕结构图, 证明晶体颗粒的取向与纤维轴平行, 而在其它方向则是紊乱的. 其它研究过的高分子有机物包括橡皮、头发和羊毛等.

在无数参与生物化学反应的物质中, 有两种物质占有特殊地位, 这就是蛋白质与核酸. 蛋白质是形成动物组织的主要物质, 其中有些控制着细胞内的化学过程, 有些组成肌肉和腱, 因而控制着运动, 而还有一些则组成哺乳动物的毛发或鸟类的羽毛. 所有这些蛋白质, 虽然存在着细节上的差异, 但它们的化学结构都是大致相同的. 核酸是细胞核内部的物质, 担负着个性物质从亲体遗传到子体的功能. 核酸在化学结构上是和蛋白质完全不同的, 但各种生物的核酸却彼此非常相似, 虽然它们也有细节上的差别.

这两种物质的分子都非常大, 每个分子包含着成千上万甚至是几万个原子. 二者在化学上虽截然不同, 但其分子结构却有一主要的共同点, 即二者都由一非常长的原子链所组成, 我们叫它作主链; 主链两旁, 有规则地排列着由几个原子所组成的侧基.

在蛋白质内, 每三个主链原子和一个侧基所组成的单位叫作一个氨基酸单位. 这些由氨基酸单位所组成的主链是蛋白质结构的初级结构. 1954年, 泡令 and 科里(Pauling & Corey) 结

合了晶体学的衍射研究提出了两种蛋白质的次级结构: 一种是有褶皱的片状结构, 另一种是单螺旋结构, 两种结构都是以氢键联系着的.

核酸可分成两大类: 第一类叫作脱氧核糖核酸, 简称 DNA; 第二类叫作核糖核酸, 简称 RNA. DNA 主要存在于细胞核中, 而 RNA 则主要存在于细胞核外的细胞质内.

DNA 和 RNA 都是多核苷酸. 象蛋白质一样, 核酸分子都是由很长的链所组成的. DNA 分子的长链是一连串磷酸基及糖基的交替排列, 每一个糖基上带着一个侧基, 侧基的类别只有四种, 通常用 A, C, T, G 来代表. 这四种侧基的顺序及比例决定着这一生物的性质. 至于 RNA, 则它的糖基和 DNA 中的糖基略有不同, 而且以其侧基而论, 有另一个侧基 U 代替了 DNA 中的侧基 T.

DNA 的晶体结构现在已得到初步解决. 1953年, 沃森和克里克(Watson & Crick) 根据了威尔金斯(Wilkins) 的 X 射线衍射研究, 提出了 DNA 的双螺旋结构. 这个结构按照现在的形式, 已能解释不少生物学上的问题. 多年来所积累的间接证据表明, 遗传信息的密码是由存储于 DNA 螺旋内的核苷酸顺序来决定的, 这些核苷酸的顺序构成了对细胞生物化学机构的一整套指令. 遗传学上的突变是一种核苷酸取代另一种核苷酸的结果. 在正常细胞分裂中, DNA 结构是照样复制的, 而在产生生殖细胞的细胞分裂中, 则 DNA 结构只是部分地复制的. DNA 结构中的信息密码通过 RNA 来控制细胞质中的化学过程.

本文之所以不厌其烦地介绍一些分子生物学的现状, 目的在于说明: 晶体学不但统摄着无生命世界的物质研究, 而且在有生命世界的物质研究中, 在探讨生命起源问题的研究中, 也日渐显示其重要作用. 顺便提到, 一些重要的蛋白质结构, 例如肌红蛋白、血红蛋白和胰岛素等的结构, 都是用 X 射线衍射的方法获得的.

上面简略地介绍了晶体学这门科学在过去几十年中对其它一些科学所发生的影响. 总结过去并展望将来是我们传统的工作方法. 在我

们国家正开始进行新长征的时候，让我们讨论一下，我们晶体学工作者在这个光荣的任务面前可做些什么？换句话说，在实现“四个现代化”的过程中，晶体学的重要性在哪里？

现在多数人已同意这样的看法：即一个国家要解决其工业发展问题，必须同时解决两个重大的课题，一个就是能源问题，另一个是材料问题。能源问题是显而易见的，世界上正展开一场石油争夺战，而且正从传统能源进而寻求新能源。材料问题可分两方面来讲：一方面是工农业建设所必需的一般传统材料，这部分材料的重要性是大家都知道的，包括钢铁、特种合金以及塑料等等，一切机械、造船、桥梁、铁道、建筑、钻探等等工业都需要它，今后希望在质量和品种方面能满足日益严格的要求。应该指出，即使是这部分材料也不是没有问题的，必须进一步提高它们的质量，扩大它们的品种。第二方面是一些特种材料。这部分材料虽则比较起来数量并不很多，但在一些现代技术、诸如自动化技术、激光技术、计算机技术以及遥感及空间技术等方面都有它应用的特殊范围。可以说，就是这些材料的质量决定着技术的水平，而且只有在材料方面有所突破，才能希望技术本身有所突破。

本世纪的六十年代，在西方兴起了一门新兴的学科，这门学科就叫《材料科学》。当时鉴于各种材料都有它的“共性”，这是说，都有它共同相关的问题，例如，都有内部原子及电子的微观结构问题，都有物相的组成和分布问题，也都有缺陷的发生与发展问题。而且由于当时各种新材料的风起云涌，单纯的《物理冶金学》已不足以驾驭一切了。因此在欧美，从那时起，大学中的《物理冶金学》专业都改成了《材料科学》专业，而且同时并建立了许多《材料科学》的研究中心，这可以看到“材料”这个问题的迫切重要性。这里要郑重指出，材料科学的核心问题是《晶体学》问题，或者说，《晶体学》是《材料科学》的基础。

我们正处在一个非常的时代，我们正处在一次新长征的起点。“我们要坚持无产阶级专

政下的继续革命，开展阶级斗争、生产斗争和科学实验三大革命运动，在本世纪内把我国建设成为农业、工业、国防和科学技术现代化的伟大的社会主义强国。”当然，这样一次长征并不是轻而易举的。正如邓副主席在科学大会上所说的：“四个现代化，关键是科学技术的现代化。没有现代科学技术，就不可能建设现代农业、现代工业、现代国防。”这就牵涉到材料问题上来了，没有足够的合格的传统材料，没有合乎要求的并不断在发展中的特种材料是不可能建设现代农业、现代工业和现代国防的。

方毅副总理在科学大会的报告中指出，八年科学规划纲要中，“要求把农业、能源、材料、电子计算机、激光、空间、高能物理、遗传工程等八个影响全局的综合性科学技术领域、重大新兴技术领域，放在突出的地位，集中力量，做出显著成绩，以推动整个科学技术和整个国民经济高速度发展。”他还指出，“大力研究材料科学技术，对全面实现农业、工业、国防和科学技术现代化具有极其重要的作用。”

这就清楚地说明，《材料科学》这门新兴学科对实现“四个现代化”所起的作用，同时也说明，作为材料科学的基础的《晶体学》对实现“四个现代化”所起的重要作用。

总的来说，晶体学是通过“材料”的研究来担负起实现四个现代化的任务的。下面将提出几点意见，并举几个例子来加以说明，以加深对这个问题的理解。

要对某一材料进行分析，当然首先要知道它的化学成分。我们可利用各种化学分析方法；需要的话，我们还可加上一些物理化学方法，例如光谱分析、X射线荧光分析，这样我们就可准确无误地确定它的成分。但是对固体而论，我们非但需要知道它的成分，还必须知道它的晶体结构，换句话说，我们还必须知道在这一固体内原子或分子的排列情形。必须指出，同一成分的固体，即使在同一温度也不一定有同一的晶体结构，这在矿物世界中是屡见不鲜的。我们非但需要知道它的晶体结构，还必须知道它是单相晶体还是复相晶体。如果是单相晶

体,那末我们还必须知道它是单晶还是多晶.如果是单晶,我们还必须知道,这一材料存在着什么缺陷,包括点缺陷与线缺陷;是单畴晶体还是多畴晶体.如果是复相晶体,我们还必须知道各相颗粒的大小与分布状况,等等.这些都和材料的物理性质分不开的.

晶体学是通过对材料的系统研究而为生产服务的.必须指出,也只有通过这样一些研究,才能阐明物质的组成规律,才能有目的地探求所需要的材料.

我们的物质世界是由一百零几种元素所组成的,但是在这一百零几种元素中,只有少数几种是人类把它作为材料使用的.我们的祖先经过了漫长的石器时代才进入青铜时代.历史记载和地下发掘都证明,商朝(约公元前16—11世纪)的生产工具已不是石器而是金属了.我们在殷墟中发掘出来的许多铜器是青铜器.青铜已不是纯元素而是铜锡合金了.现在用纯元素作材料的除金、银、铜、铁、锡五金外,还有铅和铝,到近来还有锗和硅.“五金”这个称呼初见于《吴越春秋》,可见铁和锡这两个元素单独作为材料使用已是后来的事了.从出土的器物来看,春秋到战国初期是我国铁器的兴起时期,而战国中、后期是冶铁技术的大发展时期.应该指出,从铜器时期进入铁器时期是社会的一种飞跃,这正证明新材料的引用可开创一个新时代.

由于纯元素不能满足需要,人们就想方设法制造许多合金、许多化合物,其中包括氧化物、硫化物等等.这些化合物有些是自然界中以矿石的形式存在的,有些是自然界中并不存在的.合金是把两种或两种以上的金属熔在一起的意思,在中国古代叫做“齐”.

在什么样的成分和温度条件下,形成什么样的结构,有什么样的性能,这是晶体化学的主要任务.我们习惯于把每一种结构称作“相”,而在平面上画出成分对温度的相平衡关系,这就是平衡图.有了平衡图,人们便可按图索骥,在什么成分,在什么温度,应该出现什么相,就是说,应该出现什么晶体结构,便了如指掌;而

且同时也告诉我们,应该进行什么样的热处理,才能得到所需要的材料.我们可以说,铁-碳平衡图是钢铁工业的理论基础,而且也是实践的指南.这一平衡图的成分范围只到6% C重量百分比,但已经花了五六十年时间才把它搞清楚.在完成这个相图的工作中,晶体学起了不可磨灭的作用.

这里应强调指出,合金系统中的金属互化物和氧化物系统或硫化物系统中的一些线化合物或贝陀立体是我们探索新材料的广阔天地;应该用晶体学的方法寻求其成分、结构和性能之间的关系,这是看上去很慢而实际上是最有效的方法.

下面将在几个领域内举几个典型例子.

1. 磁性材料

先谈谈永磁材料.关于永磁体,我想大家都很清楚,最早知道的永磁体就是磁石,我国在公元前400年已经提到了磁石的吸铁性及指极性.如《吕氏春秋·精通篇》说:“慈石召铁,或引之也.”《韩非子·有度篇》说:“先王立司南以端朝夕.”这里的慈石用现代的术语说就是磁铁矿,就是铁氧体的一种,最原始的指南针——司南,就是用它来做成的.

磁铁矿当然不是理想的永磁材料.理想的永磁材料应该能产生比较大的磁场,而且要在长期的各种干扰因素影响下能保持这个磁场.能产生大磁场这种本领意味着这种材料必须有一比较大的最大磁能积 $(BH)_m$.要维持磁场而不受反向磁场的影响,则这种材料必须有一比较大的矫顽磁力.除此之外,这种材料还必须有一比较高的居里点,以便应用于比较高的温度.居里点是材料从铁磁性变到非铁磁性的温度.

从本世纪初期开始,人们一直不断在努力改进和发展永磁材料.从合金钢阶段走向吕泉古阶段似乎已达到了不能改进的顶点.实验室样品的磁能积已达到 12×10^6 高斯·奥斯忒.但这一类合金之所以能成为优良的永磁材料,其原因还不十分清楚.

从六十年代初期开始,人们找到了一系列稀土元素和钴的合金,可作为理想的永磁材料,这是靠晶体学的研究而完成的.这种新永磁材料是一种金属互化物,其成分为 RCo_5 ,R是稀土元素.晶体结构的研究表明, RCo_5 属六角晶系,和 $CaCu_5$ 同型,结构中的每一稀土元素,由六个钴原子包围着.以 $SmCo_5$ 为例,则如颗粒大小为4—10微米,矫顽力可达9000 奥斯忒,最大磁能积可达 20.2×10^6 高斯·奥斯忒,居里温度为 $747^\circ C$,性质显然要比吕泉古好多了.这部分工作还方兴未艾,有广阔的发展前途,正等待着我们去开辟.

最近二十年来,由于电子工业的迅速发展,人们对永磁材料在品种与质量的要求愈来愈多.我国是稀土元素的丰产国家,正需要我们用晶体学的方法,利用这些元素,研究出可推进整个工业发展的材料.

其次,谈谈磁泡晶体的重要性.我们知道,电子计算机的性能在很大程度上是由其存储系统的速度、容量和可靠性来决定的.目前正在发展的一种存储系统是磁泡系统.所谓磁泡是指在某些磁性氧化物薄片中所存在的磁畴,这些磁畴的形状为直立圆柱形.柱轴和薄片表面垂直.如用法拉第(Faraday)效应来观察,则可看到这些微磁畴很象一些小泡泡,这就是“泡畴”这个形象化名词的来由.

能形成泡畴的材料,主要有两种.一种是原铁酸盐,可以用 $RFeO_3$ 的一般公式来代表,这里R是具有反铁磁性的任何稀土离子.原铁酸盐属正交晶系.作为存储材料,原铁酸盐的存储密度太小,只能达到25000 单元/吋².第二种泡畴材料是稀土铁石榴石,可用 $R_3Fe_5O_{12}$ 来代表,这里R是稀土离子.稀土铁石榴石属立方晶系,稀土离子占据着十二面体位置,铁离子占据着四面体位置和八面体位置.十二面体位置还可由几种不同的稀土离子占据着,而四面体位置和八面体位置上的铁离子也部分地可为铝离子或镓离子所代替.例如, $Gd_{0.94}Tb_{0.75}Er_{1.31}Al_{0.5}Fe_{4.5}O_{12}$ 石榴石就是一种比较理想的泡畴材料.在最佳的情形,磁泡的直径可小至3微米,这是

说,存储密度可达到每平方英寸一百万单元.移动磁泡所需要的能量是很低的,操作 10^{12} 次开关所需要的功率只要40毫瓦;而在晶体管的情形,则操作 10^{12} 次开关的功率需要10瓦.

配制石榴石磁泡材料的最理想方法是在非磁性单晶的衬底上生长厚度约为千分之三到十微米的取向附生膜.要得到理想的附生膜,稀土铁石榴石的点阵常数必须和衬底材料的点阵常数相匹配,用钐石榴石或其它稀土铁石榴石作衬底材料,刚好符合这个条件.

应该指出,恰恰就在这里,晶体生长工作对电子计算机存储系统材料起着无比重要的作用.首先要生长出符合理想配比成分而缺陷密度很低的稀土铁石榴石单晶,然后在此衬底材料上用液相取向附生(LPE)或化学汽相淀积(CVD)的方法附生缺陷密度很低而无硬磁泡形成的稀土铁石榴石薄膜.这是先进的电子计算机存储系统的关键问题.如果磁泡石榴石能取得大规模应用,那末在今后的年月里,它一定会成为用量最大的一种单晶.

2. 半导体材料

首先来讨论一下半导体性质和晶体结构的关系.很明显,结构所能决定的是晶体的能带模型,而恰恰就是能带模型决定着半导体的性质.在元素内,周期表中第IV族A有四种元素碳、硅、锗和灰锡具有同一的晶体结构,这就是金刚石型结构.在这个结构中,碳原子占据着两组相互交插的面心立方点阵上,每一原子处于其它一组原子所组成的正四面体的中心,原子间是靠同极键联系着的.在这四种元素中,以金刚石晶体中碳原子间的结合力为最强,其次是硅,再其次是锗,上面讲过,灰锡是只能在 $13.2^\circ C$ 以下稳定存在的.能带宽度的情形也是一样,金刚石的禁区宽度为7.0电子伏,硅的禁区宽度为1.09电子伏,而锗的禁区宽度为0.72电子伏.很有趣地指出,这一情形也反映到晶体的点阵常数上来.由于键联的渐次变弱以及原子有效半径的递增,点阵常数从金刚石的3.56埃增加到锗的5.62埃.由此可见,结构数

据决定着物质的性质,金刚石本身是绝缘体,而硅和锗是半导体。

由于工业上对半导体提出更多的要求,人们的注意力便集中到金属互化物上来。在金属互化物中,有一些是金刚石型的衍生结构,研究得最广泛的是 III-V 族的闪锌矿型化合物。在闪锌矿型结构中,金刚石结构中的两种交插面心立方点阵各由两种不同的原子占据着,每个原子的配位数为 4,而且可以这样认为,每个原子平均有 4 个价电子。这就告诉我们,III-V 族化合物非但在能带模型方面和锗与硅相似,而且在其它一些性质方面也有相似之处。以 GaAs 为例,则点阵常数为 5.63 埃而禁区宽度为 1.35 电子伏,这就和锗与硅相去不远了。

近年来这项研究工作又推广到三元系方面去,最明显的例子是 $\text{GaAs}_{1-x}\text{P}_x$, $\text{Ga}_x\text{Al}_{1-x}\text{As}$ 等等,这些化合物主要用于数字显示系统的发光二极管以及注入式激光器方面。这方面应该还有许多工作可做,正期待着晶体学工作者去完成。

下面还想指出一点,这就是,半导体技术的发展,其主要方面实际上取决于晶体生长工作的发展。第一是向着难度较大的材料方面发展。从锗到硅的过渡,使半导体器件在性能方面发生了一次革命,这一过渡是由于晶体生长工作者掌握了如何处理反应性较强而熔点较高的硅而完成的。下一个半导体材料是 GaAs,这里存在着熔点和理想配比问题。

半导体发展的第二方面是生长大面积高完整性的单晶。在我国八年规划纲要中,电子计算机技术已成为当前的重点课题之一。正如方毅副总理所指出的,计算机的科学技术水平、生产规模和应用程度已成为衡量一个国家现代化水平的显著标志。我们知道,电子计算机的最主要部件是大规模集成电路,而大规模集成电路的主要部件是大面积、高完整性的硅单晶。当微电子学这个术语开始出现的时候,一片 0.10×0.10 吋的硅单晶片能包含 10-20 个晶体管,带着几个二极管、电容器和电阻器。在七十年代初期,一片单晶片上有 4000 个晶体管已成

物理 8

为很普通的事了。现在,每平方英寸的单晶片中有 5—10 万个元件的大面积集成电路已处于工艺阶段。所以,提高计算机的科学技术水平,关键之一还是在晶体生长方面。今后大面积集成电路在密度和失效率方面的改进,部分取决于所用晶体的质量。由此可见,了解在生长过程中引入缺陷的起因,应该是今后的主攻方向。

要举的例子到此为止,其它一些固体材料,包括超导材料、铁电材料、电光材料、激光材料等等,情形也莫不如此。

缅怀既往,X射线晶体学已走过了半个世纪的历程。在这半个世纪中,它加深了我们认识物质运动的能力,因此改变了这个世界的面貌。但晶体学本身也在发展,近十年来就有惊人的飞跃。应该承认,任何一门科学都不是停滞不前的。

我们认识自然的能力决定于观测手段和方法的进步。X射线衍射是晶体学研究工作的主要手段,当然还应加上电子衍射和中子衍射。除衍射这一主要手段外,还应加上电子显微术、X射线拓扑术以及电子探针荧光分析等。仅以衍射这方面的技术而论,由计算机控制的衍射仪,今日已可在几小时内测定一个成分未知的晶胞,准确度可达 0.005 埃,并可在一天内测定 1000—2000 线条的累积强度而把它们换算成结构因数,这样就大大节省了在测定晶体结构方面的繁重劳动。除通常的角散衍射术外,这是说,除用单色 X 射线作为入射线而转动晶体本身以获得按角度分布的各衍射线外,还发明了能散衍射术。在能散衍射术中,我们利用的是 X 射线的连续辐射部分,固定掠射角位置,而从连续辐射中自动选取适当的波长,从而获得一系列不同晶面的衍射线。用能散衍射术测定点阵常数,其准确度可达 10^{-4} 。

以 X 射线的强度而论,近十年来的进步也是惊人的。从转靶 X 射线管所产生的 X 射线,其强度比通常的封闭管大 100 倍。从同步加速器所发生的 X 射线,那强度就更大了,要比普通封闭管所发射的韧致辐射大 10^5 倍。加速器辐

射的波长范围为 0.3—1000 埃,而且发散度小,这样就为小角散射以及其它需要高分辨率和高速度的实验创造了更有利的条件。

在电子显微术方面,近十年来也有很大的进展。日本制造的 500 千伏透射电子显微镜,其分辨率已达到 2 埃,已有可能看到许多氧化物和矿物晶体晶胞中原子群的排列,已有可能清晰地看到有序结构和缺陷的形状。只要能进一步把分辨率提高到 1.7 埃,则应该有可能真正看到在简单金属及半导体中紧密地排列着的一个一个的原子。美国芝加哥大学正计划建立一架 1 兆电子伏的电子显微镜,希望分辨率可达到 1 埃。在另一方面,近年来扫描电子显微镜 (SEM) 的出现,在材料研究中提供了广泛的用途。

在表面物理学方面,固体表面的结构是主要靠电子衍射的技术来研究的。在反射型高能电子衍射 (RHEED) 这一方法中,电子是通过 10—100 千伏的电场来加速的。因此表面层和固体本身或衬底材料以及二者间的反应可同时作为衍射体而把衍射图样记录下来。在低能电子衍射 (LEED) 中,电子是通过 10—100 千伏的电场来加速的,因此只有固体表面的头几层原子起着衍射的作用。有人曾联合运用了反射型高能电子衍射、质谱分析以及分子束技术等测定了表面结构,并研究了表面热力学和成核动力学等,从单原子层一直到比较厚的淀积层。

在晶体生长方面,现在已用计算机程序控制提拉法生长。

从上面的一些讨论,已可看到晶体学这门科学对我们实现四个现代化的重要性。我们看到,它是这样一门科学,通过对固态物质的内部结构及各种缺陷的系统研究,可以了解到这些

结构和缺陷对各种物理性质的关系。它又是这样一门科学,通过研究在各种物理条件下晶体生长的规律,从而有可能生长出按指定性能设计的单晶体,有可能在激光材料、半导体材料、磁性材料、铁电体材料、电光材料以及其它一切传感及显示材料等领域内来一个突破。上面说过,改进已有材料和发展新材料是实现四个现代化的必要条件。晶体学是材料科学的基础,其重要性就在此!

美国的《今日的物理学》杂志在 1976 年 11 月出版过一期有关材料研究的专刊,这里面有一篇是谈到晶体学在材料科学中的位置的,这篇文章的结尾说:

“现代技术的发展是和材料研究的发展分不开的,有许多未来计划的实现有待于有关材料问题的圆满解决。我们从宽广的晶体学领域得到充分的知识,首先是材料的基本结构,然后是晶体的不完整性、点阵振动以及磁矩分布等等。我们正进入一个新时代,有可能接近于实际看到固体内的原子,有可能了解表面反应、相转变和原子的协作运动。我们呼吁美国政府能对这方面的新技术有更充分的投资,我们也呼吁我国大学的材料科学部门能进一步加强晶体学的分量,使有可能培养出足够的专家,能解决摆在我们面前的任务。”

这是美国方面的情形。至于在中国,则我们遗憾地看到,长久以来晶体学就处于被忽视的地位。为了实现“四个现代化”的需要,我们同样要呼吁晶体学的重要性,我们也同样要呼吁各方面的研究部门在人力和物力方面能得到应有的支持,我们也同样要呼吁我们的大学教育部门能充分认识晶体学在现代科学技术中的位置。