

关于矿物晶体中缺陷的 X 射线形貌研究

周 衡 南

(南京大学固体物理研究所)

近十余年来,各种 X 射线、中子射线形貌技术及激光散射层析形貌技术,并结合电子显微镜与电子探针微区分析等近代测试技术在矿物晶体研究中的广泛应用,引起了人们浓厚的兴趣。有关矿物晶体中范性形变与相变的研究,联系到矿物中各种缺陷的产生和运动,以及地壳或地幔演变历史的探索等都取得了许多崭新的进展。

众所周知,矿物晶体和其它近完整晶体一样,在经受漫长地质年代的变迁和某种偶然的范性形变或相变后,总会在晶体内残留不同形式与组态的缺陷痕迹,诸如位错、生长层、孪晶、沉淀相或包裹物等。如果对这些缺陷进行某种有效观察与分析,一定能推断出在某种地质条件下矿物的范性形变信息^[1,2],特别是有关形变机制的讨论将会是有益的。因此,有关矿物中缺陷的研究将是一很有意义的课题。有人对涉及地壳板块运动中与地幔缓慢形变过程的讨论就是利用橄榄石晶体的研究推测的^[3]。同样,对矿物晶体中残留的某些相变痕迹也会告诉人们关于矿物在冷却过程所经历的某些信息,如利用钙长石中反相畴尺寸的测量,将获悉火山岩快速冷却与缓慢冷却时岩浆变迁的信息^[4]。

长期以来,人们对矿物中多面体外形以及结晶习性的观察,从一个侧面来了解晶体在不同生长条件下生长速率的差异,而在生长过程中由于偏离平衡状态的不同,将形成完整性迥然不同的习性。特别是天然矿物晶体,由于地质条件错综复杂,在漫长地质年代的生长过程中,总会受矿液多阶段性干扰,各种应力状态、杂质的吸附以及包裹物的形成和出溶作用等影

响都很敏感。因此,通过矿物中缺陷观察结合表面微观形貌分析,一定能比较确切得出矿物生长与演变的详细历程,甚至追溯矿物的生长历史。因此,有人把它称为“来自地球内部的信息”是毫不夸大的^[5]。

一、有关矿物晶体中缺陷的 X 射线形貌观察

首先让我们简单回顾一下 X 射线形貌技术发展的历史。早在 1944 年,印度人 Ramachandran^[6] 对天然金刚石中解理面的 X 射线衍射强度变化进行了观察,并以此作为晶体完整性的一种标志,可说是当今 X 射线形貌技术的雏型。但从真正能分辨单个位错以来的二十多年中,除发展不同功能的形貌方法外,主要是发展各种缺陷的成象理论。由此可推测矿物的生长机制。有人对通常生长的金刚石中观察到位错密度一般较低,且多数呈“浑圆状”惯态面结晶习性;但有时观察到在一些完整性差的金刚石中经常出现包裹物成核与层错四面体;Lang 曾专门对照研究了天然与人工合成金刚石中缺陷的不同组态,找到了金刚石晶体的某些成矿规律^[7]。当然,这些往往会与所用实验装置及实验记录手段有着密切关系。如缺陷分辨率不够高,曝光时间过长,特别是对形貌相上衬度的辨析较麻烦。由于众多矿物晶体属低对称性晶类,形貌相上的衬度来自晶体内各种不完整性的局域变化,如点阵参数或取向上变化引起的偏离正常状态的统计性位移,杂质或其它单个缺陷引起的应变场,即应变梯度或应变张量分量上局部变化,以及由点阵弛豫所引起的结构因子

的位相变化等.因此,有关衬度分析多半限于高对称性晶类,何况X射线又是一种球面波,晶体的消光距离比一般电子显微镜结果要大得多,故其回摆曲线宽度小得多,致使在晶体出射面上的Borrmann扇形不能象电子显微镜那样用简单的柱体近似来处理,故求解X射线波场的动力学基本方程要复杂得多.只有少数情况存在解析解,多数要借助于计算机模拟,以求得衬度分布与晶体内应变梯度的统计分布规律^[8,9].

鉴于X射线形貌技术本身的上述局限性,后来发展的高功率X射线源,特别是电子同步辐射X射线源的崛起与广泛应用,不仅使形貌相曝光的时间大为缩短,而且还提高了形貌相的分辨率.同时,随着试样与底片间空间的拓宽,增加了样品附近添加附属装置的可能性,为提供研究晶体在不同条件下动态瞬息变化,甚至跟踪在特定条件下的模拟试验^[10]创造了条件.另外,由于电视显示等各种光电转换与瞬息成像技术在X射线形貌研究中的应用,又把这种非破坏性检测手段直接运用于生产工艺流程,通过它对大块晶体中缺陷的观察而扩大了样品的视野,这在矿物研究中有深远影响^[11].目前形貌观察的时间分辨率已由几秒提高到20ms^[12],在此基础上用三个或多个晶体单色器可获得比较理想的单色平面波.因此,将已经建立的平面波形貌技术对诸如位错等核心结构进行深入细致研究,也是人们非常感兴趣的问题.毫无疑问,利用计算机模拟办法对某些低对称矿物中缺陷的观察,将会得到更多、更确切的有用信息^[13].

大量的研究表明,对于众多矿物表面微观貌相的观察,如能结合内部缺陷观察来阐明矿物的生长与演变是非常有效的.而将矿物与人工晶体对比,不同成因的同一矿物显示出不同的缺陷特征^[13,14],而同一成因的不同矿物却往往具有相似的缺陷组态.据此,可有效地分析矿物的成因条件^[15,16].有人应用X射线形貌术研究天然矿物中缺陷形态去追溯整个生长过程,重建矿物的部分或全部生长史,并如实地由生长层记录矿物在其形成瞬间一直到长成

全过程所留下的痕迹.由生长层勾划的任一时刻的形态,标志着不同晶面的相对生长速率.甚至,由溶液浓度变迁与温度起伏可判断矿液流动方向.所以,有人将此称为“来自地球内部信息的密码直译与编写矿物履历卡”办法.这将给人们许多启示,表明作为缺陷研究的X射线形貌方法对矿物研究将是非常有用的工具.典型的实例要算Frank与Lang^[6]对天然与人工金刚石所做的大量研究工作,结果表明,以{111}生长的金刚石有呈八面体生长习性,也叫正常生长金刚石;但偶而亦发现{100}生长,这就是反常生长或病态金刚石.追究其生长过程,发现其八面体顶角有时在生长时被部分溶解,此时往往有十二面体外形生长习性(见图1).而浑圆状的菱形十二面体金刚石的成因正是其八面体面{111}在生长后遭受明显溶解后的形态.Lang以充分的实验证据和令人信服的论点揭示了这种混合型惯态面便是{111}+{100}生长关系.他运用不同实验方法,观察到生长层痕迹在初期沿{100}生长,后再沿{111}生长,在到达{111}+{100}两种晶面生长时,相互抗争使{100}被完全淘汰.X射线形貌还观察到与其位错露头点之间确实存在着——对应关系,从

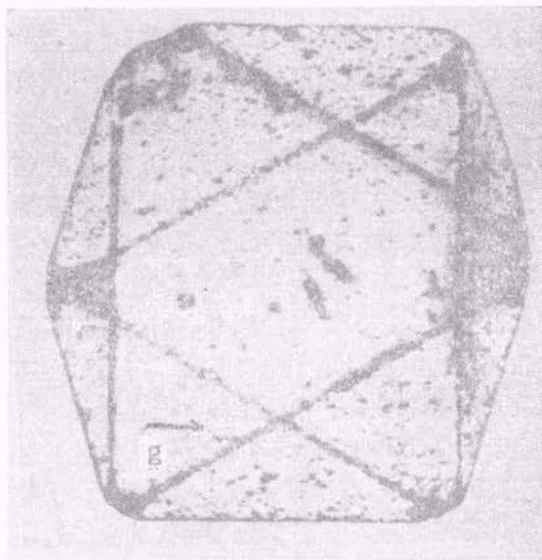


图1 正常生长金刚石中八面体状的X射线形貌相
MoK_α 辐射, $g = \{111\}$

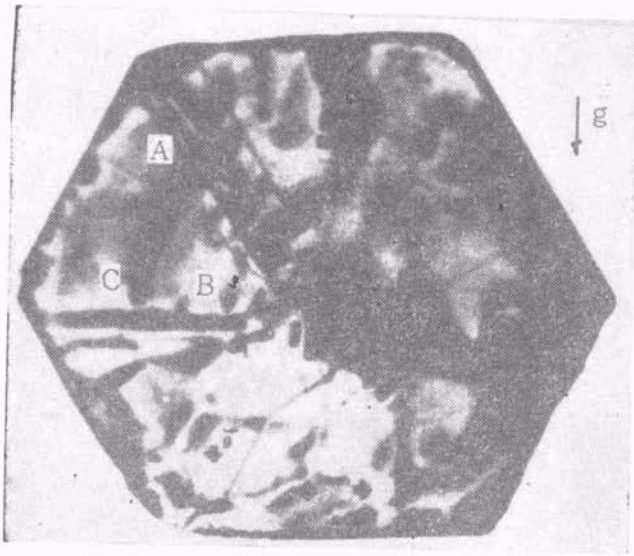


图2 绿柱石晶体C面晶片上的一个X射线形貌相上, 显示的生长层 A,B,C
MoK α_1 辐射, $g = \{110\}$

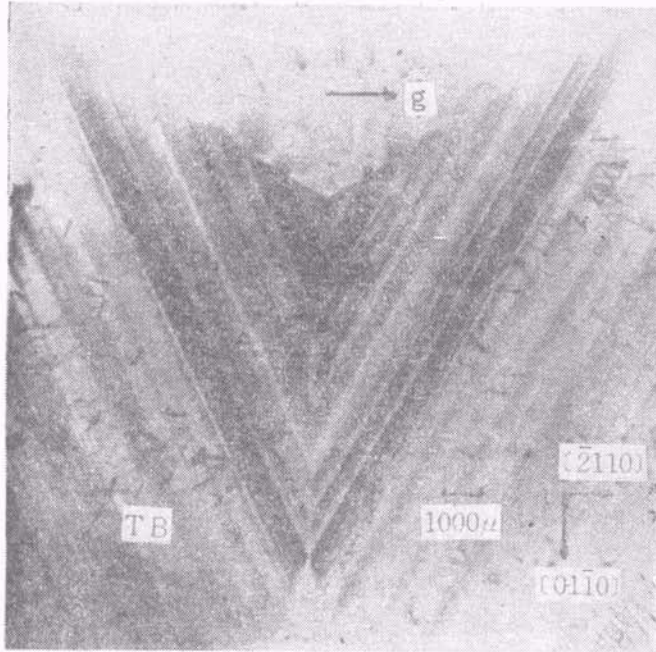


图3 天然石英晶体中一组相互重叠的巴西孪晶的衍衬干涉条纹象
MoK α_1 辐射, $g = (10\bar{1}0)$

而澄清了地质界一个长期争论不休的问题。大量的实验还发现少数生长习性呈“板状”的金刚石,它妨碍晶体发育成八面体,甚至还会呈“被壳状”金刚石。这是一种在完整内核上附生的纤维状“被壳”,正是正常内核生长与壳层间存在急剧转变的区域,其外壳非常不完整而且由彼此错动很大的纤维层组成,生长方向大致与

物理

{100}平行。另一种是生长更差的八面体呈“星形”的金刚石,它是早期立方面体生长后的{111}生长,再掘起与{100}生长抗争的结果,所以被挤压为{100}生长的“星形”。这类矿物在生长过程同时发生溶解的现象是十分普遍的,如钾明矾^[27]、绿柱石^[28]中均观察到过类似的生长层变化图象(如图2)。

有关矿物晶体中缺陷的X射线形貌研究,在Tanner所著《X射线形貌学》或Tanner, Bowen合写的《晶体生长中缺陷的X射线方法鉴定》等书^[24]中均有详细介绍。据不完全统计,已有三十多种矿物先后不同程度地被人们研究过,尤以金刚石和石英卓见成效,包括对天然和人工晶体间的对比观察,矿物成因的研究及其在地质上的应用。以天然石英中观察到的包裹物生长的成核机制为例,据此可对生长条件进行模拟,并由生长层勾划晶体在某一时刻的生长形态和速率,并由溶液浓度或温度涨落判断溶液迁移等。应用石英晶体中各种孪晶界面等面缺陷研究,还可直接或间接推测范性形变机制^[27]。另外,由石英中巴西孪晶和道芬孪晶界面在形貌相上的衬度变化,可获得孪晶引起的点阵弛豫附加位相因子 α ^[28]以及位移矢量 R 。有如下关系:

$$\alpha = 2\pi g \cdot R + \theta_{LH} - \theta_{RH},$$

其中 g 为所用衍射矢量, θ_{LH} , θ_{RH} 分别是左旋、右旋石英晶体的结构因子的

位相角。当 $\alpha = 2\pi n$ 时(n 为整数),形貌相上将呈现由孪晶界面引起的衍衬干涉条纹(见图3)。其中TB便是一组相互略有重叠的巴西孪晶界面衍衬象。据此可进一步确定不同孪晶的性质和 R 矢量的大小;同时也可测定晶体的消光距离 ξ_g ,结果与电子显微镜观察的基本一致。在我们^[29]的实验结果中,还显示了由正负

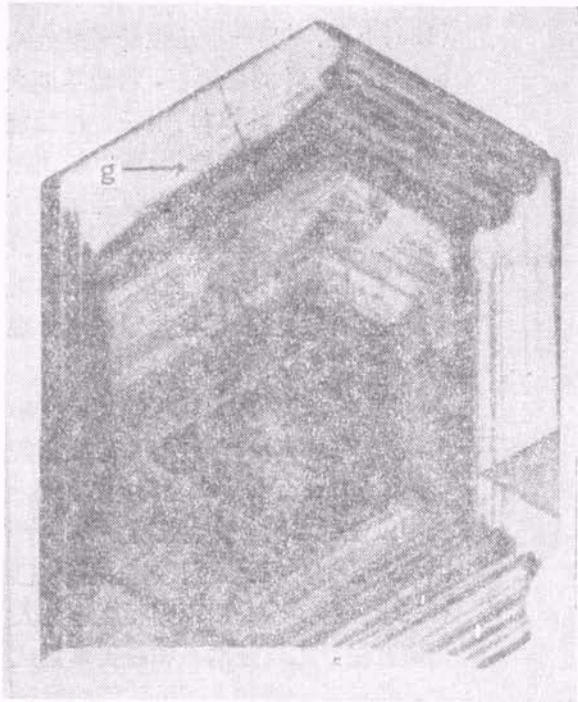


图4 天然 α -石英晶体中生长界面的衍衬象
MoK α_1 辐射, $g = (2\bar{1}\bar{1}0)$

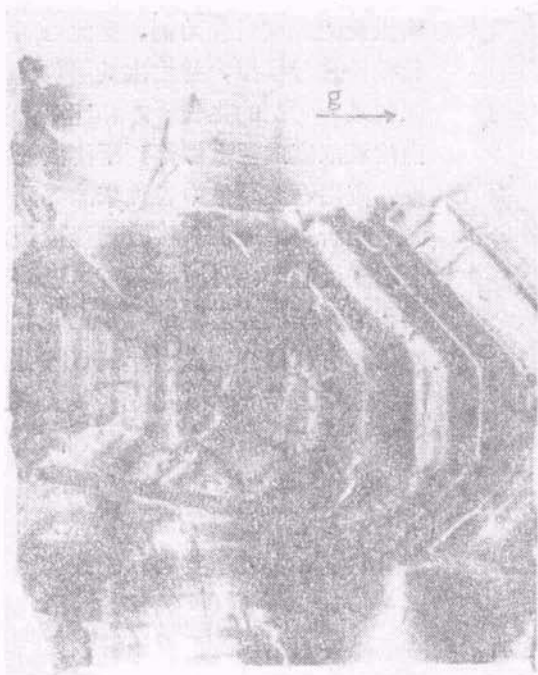


图5 天然 α -石英中 $m\{10\bar{1}0\}$ 晶片上生长界面的
X射线形貌相
MoK α_1 辐射, $g = (\bar{1}2\bar{1}1)$

菱面的不同生长速率, 以及生长界面的形状变化(见图4, 图5), 由此可确定矿液供给的液流

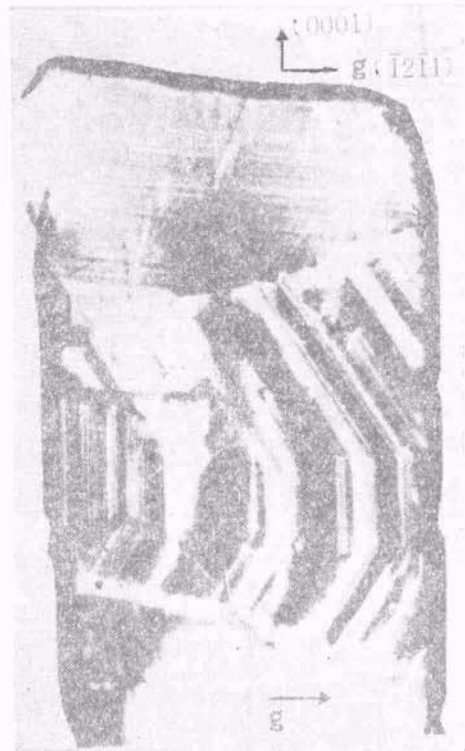


图6 由CuK α_1 辐射显示的生长界面及生长条纹在形貌相上衬度反转的情况

方向。为证实液流方向正确, 可以用改变X射线波长来显示由此而引起的应变向指, 对比图5, 图6两张形貌相上显示的黑白衬度反转, 充分说明其凹侧是对着液流方向进行。这种生长锥的改变在矿物中是非常普遍的。如在天然萤石中不同生长方向的生长界面(GSB)的X射线形貌相上还观察到 $[0\bar{1}0]$ 和 $[001]$ 生长方向间夹着一片层错的干涉条纹的现象, 见图7。

Zarka等^[20,21]在天然黄玉或绿柱石中观察到光学性质的边缘反常效应, 它被认为是一些高位错密度区或杂质富集区。这是矿物中缺陷观察与物理性能间联系的另一典型例子。这种位错密度的突然增大正是黄玉在生长层中局部应力增加的结果, 见图8中A, B处显示的不同位错密度。这表明黄玉中位错成核, 是由于生长时杂质浓度的突然增加。早期曾用蚀坑方法讨论过这类问题, 发现其尖底坑与旋底坑是一种螺位错生长机制。联系到黄玉晶体的复杂生长史, 认为这是由于晶体内 Fe^{+++} 含量的增高,



图7 天然萤石中不同生长方向的生长界面 GSB 的形貌相上显示的其间夹着一片层错衍衬象
MoK α_1 , $g = (1\bar{1}1)$

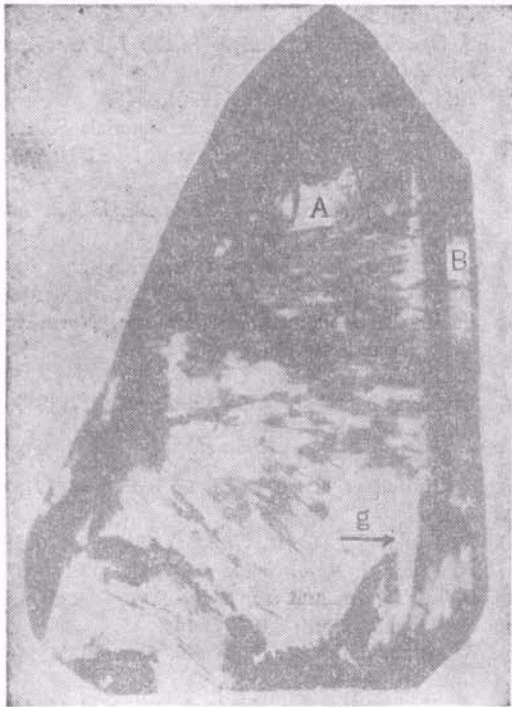


图8 黄玉晶体中边缘反常效应,显示的高位错密度的形貌相
MoK α_1 , $g = (111)$

或者在置换Al⁺⁺⁺时产生光学反常现象所致。由此可见,黄玉中缺陷的演变将预示生长初始阶段很快,晶体将按不规则或不平坦平台出现,然后再在{001},{110}和{111}...等方向进行“层状”生长。由于是螺位错生长机制,因此不平整平台将发育成为“板状”,最后由{120}和{020}

物理

包围成“短柱状”,并中断生长,如图9所示的G₁, G₂, G₃...。另一典型的例子是方解石,它在生长过程中由于压力降低会导致由二维成核而转为螺位错生长机制,故可明显观察到一系列平行于{100}的生长层,在减压后由于某种外来“吸附”而引入应力,并显示螺位错。由此不难看出,晶体的不同生长机制是非常有意义的。

以橄榄石为主要原料的地幔矿物,其X射线形貌研究结果同样表明,一种富钙包裹物是晶体中位错的一种起因。图10是X射线形貌方法与光学浸蚀、激光散射层析形貌观察的结果。由此可见,在橄榄石中呈现的(0k \bar{l})[100]滑移系统是否与它在1000℃以上高温时就已形成有关呢?这里将涉及橄榄石在低温时的滑移系统(100)[001]与高温时的



图9 黄玉中 $g = (120)$ 的透射形貌相上“短柱状”G₁G₂G₃... 处中断生长的显示
MoK α_1 辐射

(0k \bar{l})[001]之间究竟有何联系? 这有待进一步探讨,并将是人们感到兴趣的新课题。同样也充分显示了作为缺陷观察的X射线形貌技术在矿物研究中的巨大潜力与价值。

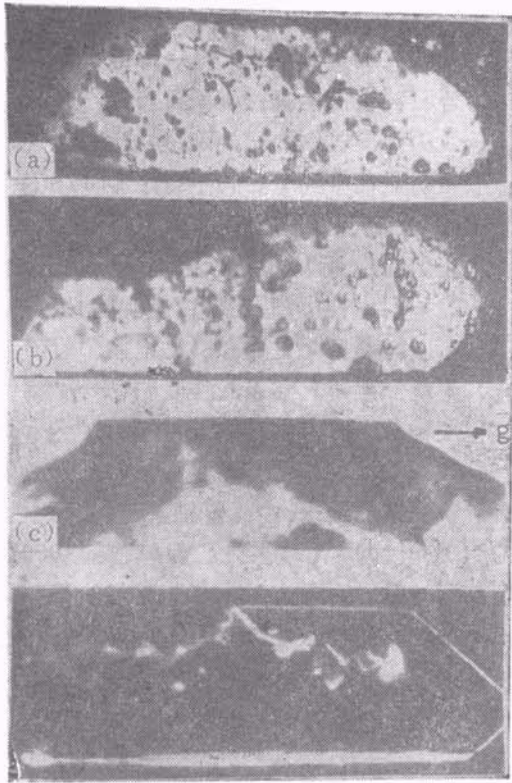


图 10 在榭榄石中显示的缺陷对应关系
(a),(b) 分别为 $m\{110\}$ 面上的蚀象; (c) 为 $g = (112)$ 的 X 射线形貌相; (d) 为 Ar^+ 激光散射层析形貌相

二、结 束 语

可以预料,随着 X 射线形貌技术本身的发展与完善,联系有关矿物成因与成矿机制的讨论必将取得更有意义的结果,甚至期待在矿物研究方面给出一些新的概念。据此,对某些矿物生长史及范性形变、相变过程的了解,进而可以推测成矿地质条件,这方面的工作将会引起从事 X 射线技术与地质矿物研究工作者更大的关注与兴趣。目前在国外已有许多实验室,如在英国 Bristol 大学内,由 Lang 教授领导的实验室所开展的一系列形貌研究工作,大部分就是对矿物晶体中缺陷的研究,特别是在金刚石和石英方面取得的巨大成就是举世公认的,而在法国第六巴黎大学内,由 Authier 教授领导

的实验室开展的大量矿物晶体中缺陷的研究从实验到理论方面取得的丰硕成果受到了物理学界与地质界的广泛重视。这些均值得我国同行们借鉴与效仿,只要我们重视并认真组织,将这种物理学与地质矿物方面跨学科的研究引向深入,使得某些物理学成就不断向地质矿物的研究的工作渗透,为探索地质奥秘作出我们应有的贡献。

本文是在冯端教授直接指导下进行的一种探索性讨论,在此谨表衷心感谢。

参 考 文 献

- [1] G. Grazian et al., *J. Appl. Cryst.*, 14 (1981), 241—246.
- [2] J. J. Slind and H. Søren, *J. Appl. Cryst.*, 9 (1976), 39.
- [3] S. Ogawa and H. Moriya, *Indian J. Pure Appl. Phys.*, 15(1977), 481.
- [4] A. R. Lang, *Nature*, 226(1970), 345.
- [5] A. Authier, *Current Topics in Materials Science*, Vol. 2, Ed. by Kalels and Scheel, North-Holland, Amsterdam. (1976), 256.
- [6] G. Ramachandran. *Proc. Indian Acad. Sci.*, A19 (1944), 280.
- [7] A. R. Lang, *IN Modern Diffraction and Imaging Techniques in Materials sci.*, Ed. by S. Amelinckx, R. Gevers and G. Remauryt, North-Holland, Amsterdam, (1978), 407.
- [8] A. R. Lang, *J. Cryst. Growth*, 42(1977), 625.
- [9] E. Scandale, et al., *J. Appl. Cryst.*, 12(1979), 70.
- [10] S. H. Emara et al., *Phil. Mag.*, 19(1967), 7.
- [11] S. Git-lean et al., *J. Cryst. Growth*, 44(1978), 345.
- [12] A. Authier, *J. Cryst. Growth*, 48(1980), 683.
- [13] H. Ishida, *J. Appl. Cryst.*, 13(1980), 58.
- [14] B. K. Tanner, *X-ray Diffraction Topography*, Pergamon, Oxford, (1976), 145.
- [15] A. Zarka, *Bull. Soc. Fr. Miner. Crist.*, 92(1969), 180.
- [16] M. Yoshimatsu, *Jap. J. Appl. Phys.*, 4 (1965), 619.
- [17] J. B. Patel, *J. Cryst. Growth*, 43 (1978), 876.
- [18] P. Phakey, *Phys. Stat. Sol.*, 34(1969), 105.
- [19] 周衡南, *矿物学报*, 5 (1985), 391—398.
- [20] A. Zarka, *J. Appl. Cryst.*, 7 (1974), 453.
- [21] C. Giacobazza et al., *J. Appl. Cryst.*, 8(1975), 315.