

晶体科学新进展

Б. К. Вайнштейн

(苏联科学院)

物质结构和性能的科学概念的不断深化是科学技术进步的一种最有效的推动力。最近几十年中,晶体结构、合成和特性这一领域内的研究工作发展得特别迅速。

现代晶体学的进展不仅表现在对所研究的对象——晶体的认识更加深入和详细,它还表现在晶体学概念和方法在相邻学科中明显的渗透。它已经成为一门不仅阐明晶体而且阐明一般凝聚态物质的原子结构的学科。晶体学方法在研究物质结构的所有领域中的渗透都很显著而且富有成果。

晶体研究的重要性的客观标志是:晶体在许多技术领域中的应用十分广泛和日益增多。半导体单晶(首先是硅单晶)保证了电子学和信息技术的迅速发展。激光晶体(如红宝石、石榴石等等)不仅用来解决通信、测距、定位等任务,而且在材料加工、医学、生物工程等领域发挥了重大的作用。压电、铁电、电光、声光、光电和光敏晶体以及液晶的实际应用正在不断扩展。金刚石和其他超硬晶体已被材料加工技术广泛采用。

显然,技术的需要强烈地推动着晶体学的进一步发展,推动着发展具有珍贵物理性能的晶体的探索工作。生长和合成晶体的研究具有特别重要的意义,因为现在已利用的晶体的99%是在实验室和尖端工业中合成和生产的。

研究晶体理想原子结构和实际的有缺陷原子结构的意义不仅限于晶体学的技术应用领域。在这些研究的基础上已发展了各种类型材料(金属和合金,水泥和混凝土,矿物,抗辐射材料,陶瓷和复合材料,高分子材料,有机材料,非晶态电介质和非晶态合金)的工程材料学。

一、晶体的原子结构

理解晶体性质的关键是研究清楚它的原子结构。晶体中原子的排列具有三维周期性,任何晶体结构都可用费多洛夫(E. С. Федоров)和熊夫利发现的空间群理论进行具体分类(1991年将是费多洛夫对称群发现的一百周年)。数学晶体学 and 对称群理论在苏联得到了广泛的发展。揭示晶体对称理论的物理内容,根据原子组成、晶体化学规律和固体理论预言晶体结构是当前的紧迫任务。

目前,世界上已测定了约十万个晶体结构,包括各种不同的天然的和人工的无机、金属和有机晶体。这一庞大的知识宝库正被用来解决某一晶体的具体课题,用来进行晶体物理和晶体化学的概括,用来有意识地寻找具有珍贵和极端性质的新晶体,特别是在较宽的工作温度和压力范围内,以及在不同的光频和声频频段等条件下使用的新晶体。晶体结构的国际数据库已经建立。

不间断地和高效率地测定晶体原子结构的方法是X射线衍射结构分析法、中子衍射和电子衍射结构分析法。

结构分析的数学工具——确定X射线衍射相位的直接法理论,可用于研究晶胞内原子数达到100—150的复杂结构,但它不能用于如生物晶体那样的更复杂的结构,因此建立更复杂结构的直接法理论是迫切的任务。

目前的实验已完全自动化了。例如,单道自动X射线或中子衍射仪,它仍可以按照规定的程序依次测定相对于入射束转动的晶体的衍

射。最近几年，在苏联、美国和英国的衍射仪上装上了位置灵敏的二维探测器阵列，它可以同时测量单晶或其他样品的衍射图样，并且将数据直接输入电子计算机，使实验过程加快了30—50倍。

处理实验数据后可得到晶格中原子的空间位置。15—20年前，结构测定就已经达到应有的精确度，所有原子(除氢以外)中心坐标以及原子间的距离都可以知道。由此得出了化学性质不同的原子的配位(原子间的近邻环境)的晶体化学规律，建立了原子“半径”理论。

现代精密结构研究又向前发展了一大步，结构骨架——原子坐标的测定(精确度达0.00001nm，甚至更好)只是第一步。已经可以仔细分析原子中电子云的分布，确定外层电子的分布以及由它们决定的化学键(图1)；测定电子的电离度(实验量子化学)并把这些结果和理论量子化学计算结果进行比较。由电子密度分布可以直接计算出电子的能量以及晶体的许多物理性质。中子衍射给出自旋密度分布，电子衍射给出电势分布。还可以用衍射方法获得晶体结构的动力学行为，如原子的热振动椭球(图2)等，并进而研究这些振动的非简谐性。精密地研究原子动力学和温度的关系常常可以在相变点前约100度处预言晶体“未来”的结构。

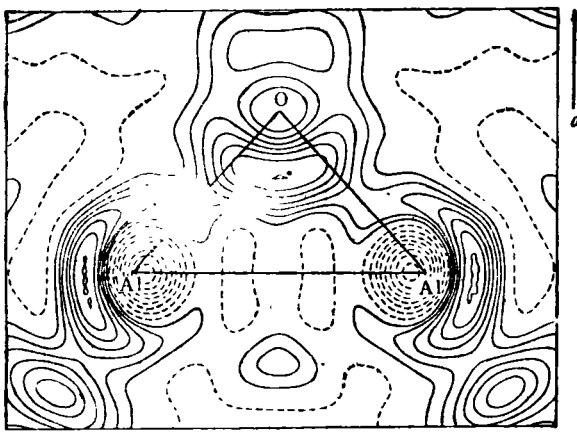


图1 红宝石($\text{Al}_2\text{O}_3 + 0.46\% \text{Cr}$)中决定化学键或原子位移的电子密度分布
原子的理想位置是三角形顶点；因铬替代铝(铬离理想位置0.013nm)引起Al电子密度极大值(虚线)位移

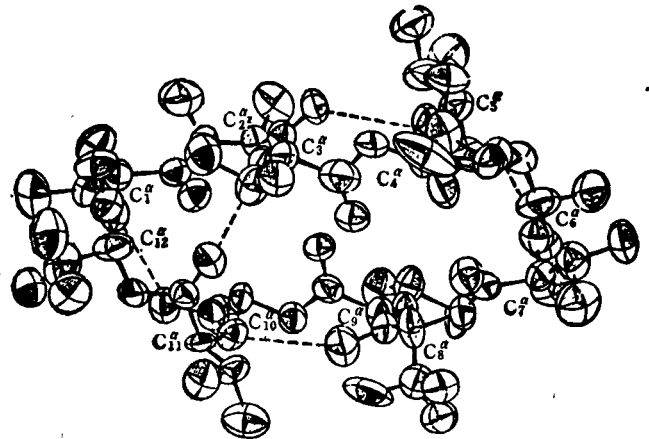


图2 晶体中离子载体型抗生素(真菌毒素十二环缩肽)分子各向异性热振动椭球、半轴和该方向上原子均方根位移成正比

结构和晶体化学信息已被用来寻找和合成新材料，典型的例子是快离子导体。快离子导体中传导电流的不是电子，而是在晶体结构内部通道中迁移的离子。离子迁移通道上势能的起伏可以由结构研究直接确定(图3)。

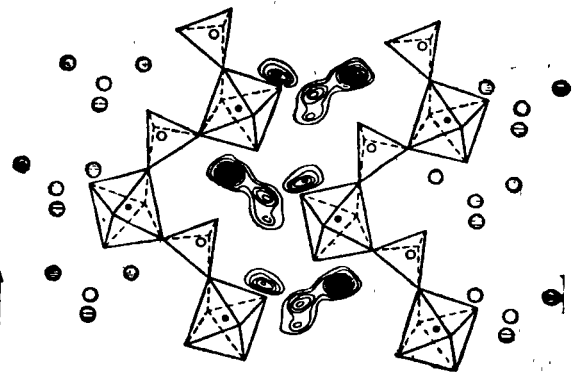


图3 固体电解质 $\text{Li, Sc, (PO}_4)_3$ 的原子结构
结构骨架由多面体表示；圆圈和相应的电子密度分布分别表示锂以及锂在多面体间通道中迁移

激光晶体中激活杂质的位置和它对基体结构参量(包括动力学特征)的影响的精密研究具有重大的意义。在较宽温度和压力范围(几十以至几百 kbar) 内用衍射法进行的结构研究，使我们对各种类型物质(包括有机超导体)的相变物理学有了更深的了解。

在原子层次上确立了晶体电、磁、光、半导体和激光性质的机制，这使我们在实验室中寻

找和合成具有特殊性质的新材料的工作水平显著提高。经过直觉的或模拟式的探索,经过有价值的和长期的努力,结构晶体学已揭示了结构和性能的联系,为制备具有所需性能的材料起到了指导作用。

在地质学中,尽管已经有了一些基本的结论,但仍需继续研究矿物,以便发展地壳和地核的结构、进化的新假设。

X射线分析是测定新合成物质的分子结构的基本方法,它比有机化学中许多化学方法和物理方法更有力,因为可以在相应的晶体结构中直接“看到”分子的空间结构,包括氢原子的位置(图2)。这将有助于判别分子的反应能力和分子中构形的转变,并且能对生物化学、生物有机化学中有机材料和聚合物的结构做出直接的结论。目前,药物的X射线结构分析已成常规,因为分析的结果有助于确定药物和机体生物大分子之间的药理模型。

蛋白质、核酸、核蛋白分子的X射线晶体学发挥了很大的作用。这些分子的晶体具有非常巨大的晶胞,内含数百氨基酸。为此,需要测定 10^3-10^5 个原子的位置以及它们的热运动参量。相位测定问题已有经典解决办法,但这种重原子替代方法应用起来还有一定的困难,因此对上述复杂结构来说特别需要寻找到直接方法。高速衍射仪或自动光密度计为实验上测量 10^5-10^6 个反射提供了保证。更有效的方法是利用同步辐射强X射线源。

利用X射线结构分析数据,目前已弄清楚了200多个蛋白质的结构,苏联测定了其中的20多个。此外,还测定了一些核甙酸和病毒的结构。

二、晶体的实际结构

在晶体的理想三维周期原子结构中,实际上存在多种缺陷:点缺陷、异类原子、位错、异相微沉淀等等。近年来实际晶体的实验和理论研究获得了新的重大成果。

位错理论已经在考虑各种晶体的各向异性物理

和具体结构。对位错芯、包括杂质附近位错芯原子组态的研究,阐明了晶体的掺杂塑性和低温异常塑性的机制。自由表面、界面、外延位错和晶粒边界位错的作用,是当前理论研究的新课题,它们形成实际表面的二维晶体学。

借助于原子分辨率电子显微术,获得了各种晶体原子结构的直接图象,显示了孪晶、畴、嵌镶块、堆垛层错、外延层的精细结构。

扫描电子显微术、低能电子衍射和俄歇电子显微术也给出了许多重要结果。

在衍射分析中,动力学散射理论得到了真正的再生,发展迅速,为实际结构研究提供了新的方法。

最近若干年来,已经建立了用X射线、电子和中子布洛赫波描述的准粒子几何光学和衍射光学。从理论上和实验上研究了几何和衍射聚焦效应,新波场的产生,内全反射和外全反射,沟道效应和二次电子、X射线、 γ 射线的产生。

单晶、双晶和三晶干涉装置,实验方法都已建立。由晶体发出的X射线干涉图象给出了弹性畸变场丰富而且定量的信息。已经证明,晶体内缺陷处产生的新波场可以用经过整个样品的布洛赫波进行全息描述。

X射线貌相术不仅可以对实际晶体的缺陷进行静态观察,还可以对晶体生长或相变进行动态观察,然后提出转变模型(图4)。

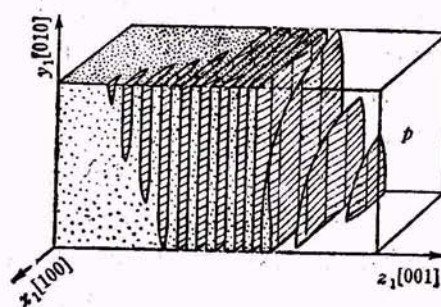


图4 由磷酸二氢钾铁电-顺电相变过程貌相观察得出的层状转变模型

窄准直束(发散度0.1或更小)平面波貌相学很有发展前途。用这种束可以在样品的准确反射位置上得到微缺陷近旁畸变场的象,而这是通常X射线貌相方法不能分辨的。这种方法

对集成电路和其他器件上用的特别完整晶体的质量控制有重要意义。复杂的衍射仪方法已应用于晶体表面层完整性的研究，它包括渐近布喇格反射法和记录二次电子发射的X射线驻波法。后者可以用于薄表面层的逐层分析，用于原子位移或原子层位移测量的精度已达到原子间距的百分之几(图5)。

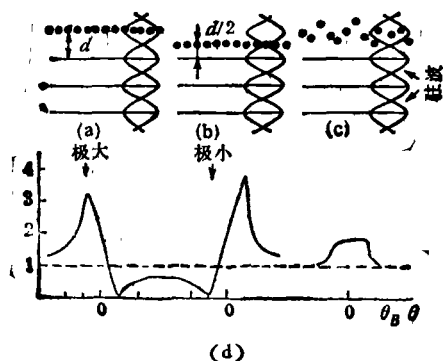


图5 X射线驻波法

(a),(b)测定0.001nm量级的微小位移;(c)测定原子排列的无序程度;(d)是二次发射(光发射或荧光)产率的角度依赖关系

工业界已将三晶X射线衍射仪用于微缺陷和薄表面层的研究。利用这种仪器可以精密测定微缺陷引起的漫散射，通过对远离布喇格反射处漫散射的分析，可得到点缺陷的具体原子组态。

研究实际晶体的非衍射方法也得到了新生。发展了超显微原子簇和夹杂物的选择腐蚀法，用微晶或液晶缀饰法可以研究表面几何的、电的和磁的起伏。各种偏光方法已成功地用来研究位错、畴壁和布洛赫线等。

从晶格的基本缺陷角度对晶体所作的分析，对现代材料学有革命性的影响。愈来愈多的事实说明：半导体材料，铁电和铁磁材料，磁性材料以及超导材料的特性和它们的实际结构有关。特别要提到的是，高度完整的半导体晶体是微电子学的基础。

研究单晶元件实际结构在运行过程中的变化以及研究它们的持久性，已成为日益紧迫的任务。这对微电子学、压电技术、激光技术和金刚石工具的运用都很重要。

三、晶体的物理性质

理想晶体和实际晶体的全部知识是理解和预言晶体物理性质的基础。解决经典晶体物理的常规问题只需要晶体对称性知识。现代晶体学要考虑晶体中全部物理现象，正愈益依靠固体理论和实际晶体理论方法。依靠广义的对称性。

经典张量理论的基础是诺埃曼对称性原理和居里对称性原理。根据前者，晶体任一物理性质的对称素应该包含在它的点群对称素之中。更普遍的居里原理断言：物理现象的亚对称性应该出现在产生它的原理的同一亚对称性中。这一对称性原理是普适的，由它可引出所有晶体物理现象，如霍尔效应、法拉第效应、光偏振面的磁旋转等。从点对称性出发，可以预言由相应阶数张量描述的晶体的电的、磁的、机械的和光学的性质。

晶体物理的新进展是沿着考虑固体中准粒子(电子、声子、光子等)互作用的道路前进的。另一方面，新的有力的实验方法的发展(激光、波谱、 γ 谱、高压技术的利用等)提供出全新的研究手段，开辟了晶体物理学的新方向。

激光和晶体的互作用的研究发展了新的非线性光学。一些过去不知道的晶体物理现象如光整流、谐波发生、光的极化激元(参量)散射等，都可用非中心对称晶体的非线性介电系数张量不等于零进行说明。通过对这些晶体的研究，苏联学者发现了体光生伏打效应，它来源于非中心对称晶体中非平衡电子细致平衡原理遭到了破坏。用线偏振或圆偏振光均匀地照射均匀晶体，会产生恒定电流或比禁带宽度高许多倍的光电压(在铌酸锂晶体中可产生 10^4-10^5 V高压)。

一些经典的研究方向如压电、铁电、热电性等，在苏联得到了新的发展。铁电晶体在电光学中得到广泛的应用，例如在激光调制器中有重要应用。发现了电回转现象，它来源于外场感生的晶体的旋光性。二阶相变理论的推广导

致新极性晶体的发现和研究,它和铁电体类似,被称为非本征铁电体、铁弹体。二阶相变理论还推动了无公度相的研究,这种相中实际原胞的尺寸不是理想晶体结构原胞的整数倍。在上述研究的基础上,建立了晶体物理新分支——结构相变物理。近几年来获得了新的多种多样的铁电晶体,其中有聚合物铁电体(聚偏氟乙烯)、铁电液晶、铁电——铁磁体。铁弹体可用作高效率微电机和其他微机械装置。

发现了一系列固体电解质(即所谓的快离子导体)如磷酸盐和质子导体等。研究了光折射晶体,其中最突出的是铌酸锂,利用这种晶体可以高密度地书写和保存光信息。有些材料在红外区的灵敏度很高。由压电效应发展而来的声光学,是研究电子和声学声子的相互作用的新学科。

晶体物理的发展前景既和已知现象的应用有关,也和新现象和新晶体的探索有关。在非线性光学和电光学范围内将会研制出用于紫外和X射线区的高效率晶体频率转换器和光闸等。与此有关,新聚合物铁电和压电材料将由于它们优越的工艺性能而获得发展。

晶态高压物理研究的业绩显著。金刚石钻技术的发展使晶体结构和性质研究可以至1Mbar甚至更高的压缩条件下进行。这就开创了研究密堆积晶体(碱卤化物、稀有气体晶体等)金属性转变的可能性。CsI中吸收边-压力关系的研究证明:它在约1Mbar压力下转变为金属态。在同样条件下对Xe和CsI二个绝缘体状态方程进行的研究也得到了很有意思的结果,如图6所示。它们的等温压缩曲线的重合说明了离子晶体中库仑作用对耐压的贡献已经消失,并证实物质会发生特定的化学属性的简并。

激光晶体物理发展迅猛。大家知道,第一块激光晶体(含 Cr^{3+} 红宝石)是四分之一世纪前发明的。现在已经有了350种激光晶体,其中一半以上是苏联科学家制成的。晶体中的活性离子主要是三价的镧系和铁系离子。它们可以在不同的范围内激活,可以连续发光,也可以

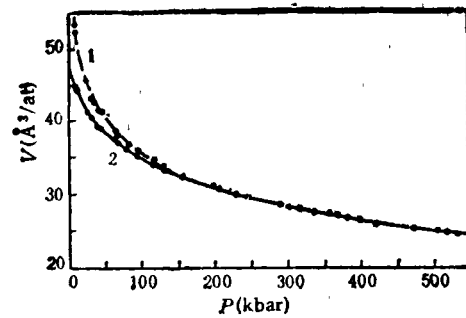


图6 Xe(曲线1)和CsI(曲线2)的室温压缩曲线(它们在约150kbar处重合)

发出 10^{-12} s脉冲,波长从真空紫外($\sim 0.17\mu\text{m}$)到中红外光($\sim 5\mu\text{m}$)。

在激光技术中应用最广的晶体是钇铝石榴石($\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$)、含钆的菱性铝酸钇(YAlO_3 ,苏联学者发明)和含钆的四方氟化钇。在某些领域经典的红宝石还没有被取代。正在研究的可使波长改变的晶体有含铬 BeAl_2O_4 、含钆石榴石型化合物(如钆钪钽石榴石)和含钛 Al_2O_3 等等。

从理论上和实验上研究活性中心的物理结构和能带结构;研究它们的吸收、荧光和受激发射的强度和偏振特征,研究基体声子态和电子-声子互作用的各种现象,研究激光离子基态和激发态谱,所有这些将为更有意识地探索新激光器奠定基础。现在已经制定了一系列激发受激发射的新原理。

激光晶体物理研究的主要目的是扩大晶体激光器在国民经济中的应用,为此要提高激光的输出能量、效率、有效性和适应性。在生物医学上的应用要求扩大发生激光的范围。研制连续或准连续晶体激光器势在必行。

液晶结构和性质的研究已归入晶体学领域。近年来液晶结构研究的重点已从传统的向列、胆甾、近晶液晶转移到更有序的奇异的中介相。首先应该提到的是准二维近晶相,它的特点是在层中没有真正的平移有序,而只有分子间键的取向长程有序。在这种所谓六角结构中,相邻层位形间没有相关性,从而引起特殊的滞弹性。对胆甾型液晶浅蓝相结构的理解已大

为加深了,这种相可描述为胆甾螺旋片段组成的缺陷的立方晶格。在考虑极性分子间特殊相互作用后,可以说明不可逆多型性转变的机制,即可说明温度升高或成分改变后比较无序的近晶相转化为比较有序的近晶相的机制。

以梳状和硬环状聚合物为基的液晶的合成和对结构、性能的研究,已取得特别重大的进展。首先,它们为仪器中各向异性光学器件的建立提供了条件,其次它们现在已在高强度人造纤维工艺中得到了应用。热电、压电液晶薄膜材料已经有了制备的可能。

对外场作用下液晶中各种不稳定性机制的了解已经深化了一大步。人们对取向效应和电流体力学不稳定性进行了综合的理论和实验研究。近年来还出现了液晶非线性光学,这类液晶的非线性系数比固态晶体相应的值高九个量级。

液晶在各种仪器中的应用的范围已经相当广泛,而且无疑地会更加广泛。实际上,以光导体-液晶结构为基础的光的空-时调制器、显示技术和液晶材料制备已形成新的产业部门。

可以预见的是液晶显示将应用于交通、大型信号板、平面电视屏幕、个人使用的计算机、静电复印机、光调制器和新光信息处理装置。

四、晶体生长

晶体物理的最重要环节是:晶体形核和长大,晶体的合成过程和晶体生长技术。

众所周知,结晶由二种过程决定,其一是界面上的元过程,其二是近邻物相中质量和热量的输运。晶体晶格的建立需要通过界面上各种原子组态中原子的大量裂解和连结。

实用晶体的绝大多数要求组分特别均匀和缺陷少。近年来的研究说明:高度均匀晶体的生长要靠分子动力学和唯象理论,这些理论一定要考虑到实际复杂系统的物理-化学特点。

合成单晶的首要任务是阻止各种缺陷的发生,或通过进一步处理去消除它们。例如,硅中的点缺陷簇是特别有害的。

晶体生长的研究大多数已达到原子-分子层次。近年来发现了在宏观晶态相形成之前存在有二十面体堆垛,其单元是气相中的单个原子直至几十个原子。在分子束外延装置中不仅记录到台阶的二维形核和扩展,而且利用它自动地制备半导体超晶格。

在特别纯的金属、半导体(锗)中达到了实际的均匀形核(而不是在外来粒子和器壁上的非均匀形核)。均匀形核可用来测定晶体-熔体界面能。这就开辟了精细研究晶体上粒子堆垛机制的前景。这一任务的完成还和熔体中和近界面层中液态结构的研究有关。不久前得出:在熔点下 $10-15^{\circ}$ 时二苯基和玻璃界面上出现液态膜,液态膜在离熔点 1° 时达到 $10-20\text{nm}$ 厚(不同界面处有所不同),并且从各方面看具有液晶结构。

晶体中缺陷的产生和分布决定于结晶时的温度场和物质的输运过程。离子晶体的实际结构和性质依赖于熔体中复杂氧化物的化学结构和结晶过程中许多物理化学参量。从低温溶液、热流动溶液、高温溶液中结晶的情形也一样,生长速度及其涨落(可达 $2-3$ 个量级)决定于晶体的位错结构。反过来,晶体的不完整性会引起晶体生长的失控。晶体生长中的这些现象已用X射线照相术记录下来。

尽管溶液中晶体生长的研究历史悠久,但只是在不久前才定量地确定了一些基本参量:台阶处结晶的自由能和动力学系数。看来,几个量级的不同面上生长速度的差别,决定于原子在台阶上堆积的分子过程和杂质的作用。

学者们已取得了生长出技术上很贵重的大单晶的丰硕成果,在难熔氧化物单晶生成方法上也取得了显著进展。这些晶体如白宝石(光学中用)、激活钇铝石榴石(激光技术中用)等等,都具有非常好的光学性质和其他物理性质。加热中由于“冷”容器的采用,解决了一系列特别难熔电介质的合成问题,生长出了钼酸盐、氧化锌、复杂半导体、压电体等单晶。

新的实验室用和生产用单晶生长精密装置已经建立,目前一般生长过程都已自动控制,但

是这些装置都比较复杂。

研制成了用直拉法、基洛波罗斯法、斯托克巴盖法、水平结晶的凡内尔法和区熔法等从熔体中生长单晶的装置。斯捷潘诺夫法得到了新的发展。主要是用来生长给定形态的难熔电介质单晶。

从高温和低温溶液中生长单晶的装置已得到更新。

在某些场合需要获得尺寸比原始单晶还大的晶体元件，化合物单晶热压法可以完成这一任务。

微电子学促进了一系列外延生长薄膜的先进方法。首先，可以在伴随化学反应的气相中生长，也可以从溶液中的溶质生长。目前汽相外延的衬底和薄膜的取向关系可以用新的经验规律进行成功的描述，即要求衬底和薄膜中的不共面原子链在三维上匹配。现代化的分子束外延装置可提供新一代超高速计算机所需的高完整薄膜。

苏联科学家首先提出的在非晶衬底上人工外延生长单晶薄膜，引起了人们广泛的兴趣。这一方法的实质是：固态非晶衬底上生长的单晶取向可以由衬底上对称的微观凹凸来控制。用这种方法不仅可生长单层薄膜，还可以生长不

同材料组成的多层结构等等。

理论和实验研究的进展以及合成单晶的新方法和设备的建立，为许多技术部门提供了大块高完整单晶和微小的单晶薄膜。

总之，结构-性质-晶体合成三位一体，保证了晶体学及其交叉学科基础研究的迅速发展，推动了晶体在许多技术领域中的广泛应用。

本世纪末晶体学将促进材料科学的进展，提供新材料和新工艺方法。理想和实际结构的分析技术将变得更加快速和准确，并直接参与工艺过程的控制。晶体中新物理现象将得到研究，在各种仪器和新工艺中，晶体的应用将不断扩展。与此同时，需要增大或尽量缩小晶体的尺寸，或者制备给定形状样品。这就要求进一步完善生长方法，需要增加合成晶体的均匀性和完整性。仪器的微型化将要求提供单原子层晶体和元件的三维堆积，要求广泛利用异质结构。直接利用晶格的元缺陷，利用液晶组织中单个分子作为元件将成为可能。

晶态物质基础研究的进展将保证晶体的独特性能在技术、工艺以及在人们的日常生活中得到进一步的十分广泛的应用。

(吴自勤根据 Вестник Академии Наук СССР 1986 年第 9 期第 38 页编译)

一种新的快中子探测器

美国新墨西哥州的 Sandia 国家实验室的科学家们已经发明了一种新型快中子探测器。这种探测器是通过一步过程直接探测快中子。它可以用来监测由裂变堆和将来的聚变堆发射出的快中子。

中子的探测通常是困难的。因为中子不带电，故与物质的作用较弱。所以，大多数中子探测器都采用一种转换材料将中子转换成带电粒子，然后再探测这些带电粒子。

然而，Sandia 的快中子探测器所使用的材料，在受到中子轰击时，电阻会发生变化。因此，测量该材料的电阻的变化就可以探测中子。

这种探测器是由夹在金属电极之间的有机

导体薄膜组成的。经密封后焊上电极，用以测量薄膜导电性的变化。这种装置本身是很柔韧的，它可以做成平板型、棒型、球型和其它许多不规则形状。薄膜可以做成很大的面积。如果需要的话，还可以一块一块地粘接起来。而电极可以固定在薄膜表面的任何位置上，用以测量某一位置的局部导电性能，从而以很高的空间分辨本领给出某一个横断面上中子的积分通量。

美国能源部已经为此种探测器申请了专利。

(李业祥根据 Nuclear News 1987 年 3 月号编译)