

超微粒子的多重孪晶结构

金 寿 日

(沈阳工业大学基础部)

超微粒子(粒子半径几十一几千 Å) 具有和通常物质不同的许多重要性质。从晶体学角度看,最有意思的例子之一是具有五次对称性的多重孪晶粒子,而这在通常晶体学中是没有的。本文介绍多重孪晶粒子的结构及有关实验事实。

一、多重孪晶粒子模型

多重孪晶粒子模型是 Ino (井野)^[1,2] 在研究真空蒸发膜时首先提出的。利用超高真空装置,在 NaCl 或 KCl 的解理面上蒸发生成 Au 薄膜时,蒸发的最初阶段会出现这种粒子。Kimoto 等人^[3,4]用“气体蒸发法”在 Ar 等稀有气体中蒸发金属来生成超微粒子时,也发现多重孪晶粒子。目前已经知道,在所有的 fcc 金属超微粒子 (Al 等个别元素除外) 以及具有金刚石结构的 Ge, Si 和 C 超微粒子中,都会出现多重孪晶粒子。

所谓多重孪晶粒子 (multiply twinned particle, 以下简称为 MT 粒子) 是指具有五角十面体 (pentagonal decahedron) 和二十面体 (icosahedron) 结晶习性的粒子。MT 粒子的构成单元是由四个 {111} 面围成的四面体单晶 [图 1(a)]。五角十面体 MT 粒子是由五个四面体共有一个棱 $\langle 110 \rangle$ 并以 {111} 面为孪晶界面稠密地堆积而成 [图 1(b)], 共有棱 OA 是粒子的五次对称轴。二十面体 MT 粒子是由二十个四面体共有一个顶点并以 {111} 面为孪晶界面稠密地堆积而成 [图 1(c)], 共有点 O 是粒子中心。二十面体 MT 粒子有十二个棱锥角, 有六个通过对角的五次对称轴。因为结晶学中没有五次对称性, 有人曾把 MT 粒子称为大的金属分子。

物理

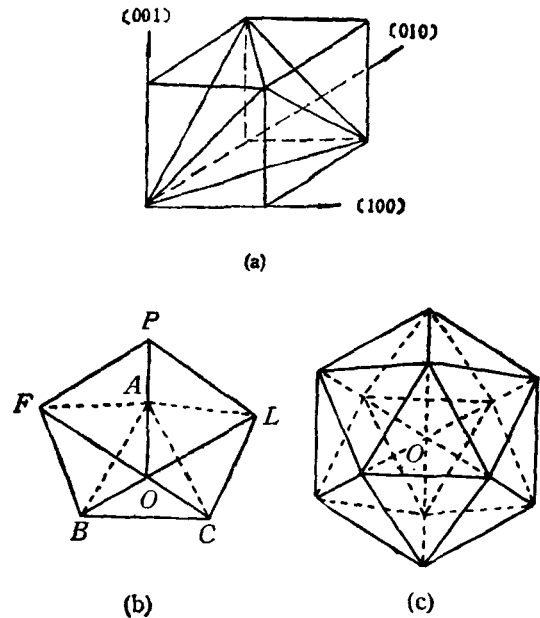


图 1 多重孪晶粒子模型
(a) 由 {111} 面围成的四面体; (b) 五角十面体;
(c) 二十面体

应当指出, 当五个或二十个正四面体以 {111} 面为孪晶面稠密地堆积在一起时, 不能给出理想的五角十面体或二十面体。下面以五角十面体为例来加以说明。图 2 给出了五个理想的正四面体堆积在一起的结构模型。从结构上看, 这个模型可用如下方法得到: 由 {111} 面围成的四面体核 $OABC$ 的一面 ABC 与基面平行, 在其两个面 OAB 和 OCA 上, 分别堆放四面体 $FOAB$ 和 $LOCA$, 使它们和核之

间通过 {111} 面形成孪晶关系, 暂称它们为“第一”孪晶; 接着在第一孪晶的 FOA 和 LOA 两个面上分别堆放四面体 EFOA 和 DLOA, 形成“第二”孪晶。这样得到的五角十面体的两个 {111} 面 EOA 和 DOA 之间就会出现一个间隙(见图 2)。由于每个四面体角为 70.5° , 五个四面体角的总和为 352.5° , 所以出现 7.5° 的失配角。在二十面体的情况下, 也出现类似的失配角。但在实际粒子中, 能观察到没有间隙的具有五次对称性的 MT 粒子。

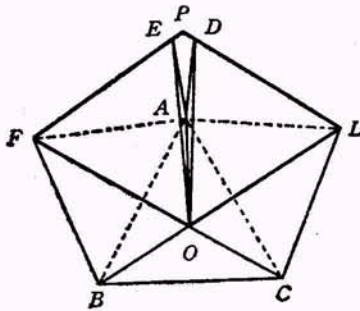


图 2 有间隙的五角十面体

实验指出, MT 粒子在 fcc 结构的金属超微粒子 (Al 等个别元素除外) 中普遍存在, 而且出现得也很频繁。图 3 给出 Kimoto 等人^[3] 观测的五角十面体 Ag 粒子的电子显微镜象和相应的电子衍射花样。Ag 粒子是在 Ar 气体中用蒸发的方法制备的。Kimoto 证明了粒子是由五个四面体组成的, 它们以 {111} 面为界面彼此形成孪晶关系。四面体的共有棱通过图 3(a) 的中心并垂直于图面。在图 3(b) 所示的衍射花样中, 由中心向外第一环的十个衍射斑点由 {111} 晶面组产生, 第二环的十个斑点和第三环的十个斑点分别对应 {002} 晶面组和 {220} 晶面组。从衍射花样可以看出粒子具有五次对称性。如果五角十面体粒子是由五个理想的四面体组成, 那末应该看到图 2 所示的间隙, 但实际粒子中没有出现。Komoda^[5] 用高分辨率电子显微镜观察了岩盐解理面上生成的五角十面体 Au 粒子的 {111} 点阵象, 但没有观察到间隙或为填充间隙而出现的位错, 却观察到 {111} 点阵面不严格平行, 由粒子的中心向外, 面间隔

逐渐增大, 展成扇形。这个事实表明, 粒子内部的各四面体点阵都发生了畸变, 使得图 2 中 7.5° 的角间隙均匀分布于各四面体中。

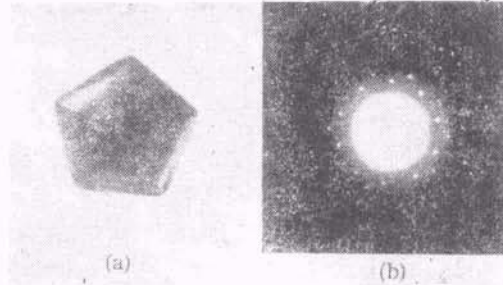


图 3 五角十面体 Ag 粒子
(a) 电子显微镜象; (b) 电子衍射花样

除了 Ag, Au 以外, 在具有 fcc 结构的 Pd, Cu, Ni, Co (高温相) 及 Fe (γ 相) 金属超微粒子中, 也观察到多重孪晶粒子。目前认为 MT 结构是 fcc 金属超微粒子的重要特征。但是, 在金刚石结构的 Ge, Si 和 C 超微粒子中也出现少量的 (甚至是微量的) MT 粒子。有趣的是在金刚石结构的 MT 粒子中, 还能观察到具有明显缺陷 (对应于图 2 中的角间隙) 的粒子。图 4 给出 Saito 等人^[6] 发现的具有裂缝的五角十面体 Ge 粒子的照片和衍射花样。粒子是在高纯 Ar 气体中用蒸发法制备的。图 4(a) 表示用 {311} 面截角的五角十面体, 沿着一个 {111} 孪晶面出现裂缝 (如箭号所示)。裂缝的角度可由相应的衍射花样测出。图 4(b) 的一对 111 点 (用小圆圈标出) 都分裂为相互靠近的两个点, 两点间的角距离为 7° , 这与图 2 所示的角间隙 (7.5°) 一致。

Iijima^[7,8] 研究了外形为球形的五角十面体 Si 超微粒子, 观察到 7.5° 的角间隙可通过插入小角晶界来缓和。图 5 表示呈现球形的五角十面体 Si 粒子, 粒子是用电弧作热源的气体蒸发法制备的。粒子由五个四面体组成, 其中四个是完整的单晶, 没有发生点阵畸变, 但第五个四面体 (图中用箭号表示) 发生范性形变, 在靠近其中的一个 {111} 界面上, 出现约 7° 的小角晶界, 其中规则地分布着刃位错。然而在五个四面体相遇的中心附近直径约为 4nm 的范围内,

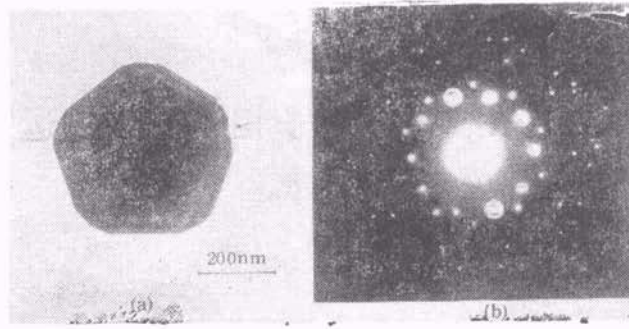


图4 具有裂缝的五角十面体 Ge 粒子

未出现任何位错,表明粒子中心附近发生弹性形变。

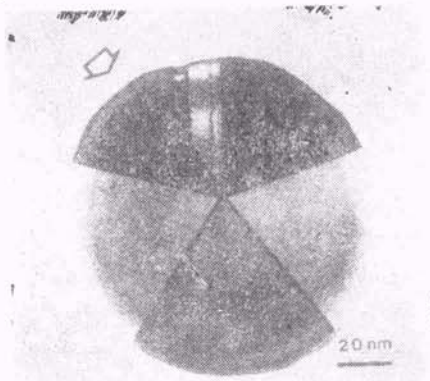


图5 五角十面体 Si 粒子的象
(入射电子束方向和 $\langle 110 \rangle$ 方向平行)

二、多重孪晶粒子的成长机理

一般认为 MT 结构是在粒子生成的最初阶段形成的,而不大可能通过四面体的连续不断的孪晶化来形成。

对具有多面体外形的 MT 粒子, Komoda^[9] 提出如下的成长模型: 首先形成 MT 结构的最小单元, 然后按照层生长机理成长。具体地说, 首先由四个原子形成最小的四面体单元(类似于四个相同小球的密堆积模型), 然后成长为由七个原子构成的五角十面体最小单元(由七个相同小球密堆积而成的模型), 或成长为由十三个原子构成的二十面体最小单元(由十三个相同小球密堆积而成的模型), 接着在保持外形的同时在 $\{111\}$ 面上相继形成最密堆积单原子层。当第三个原子层形成时, 粒子直径约为 20 Å 和正常晶体不同的是原子间距离。同一层内

原子间距离随原子层由中心向外逐渐增大。这种点阵畸变均匀分布于各四面体内, 因此粒子能保持五次对称性。由于原子的位置和通常晶体不同, 粒子的成长将引起内能增加。当粒子增长到内能增加的影响超过表面能时, 粒子被迫改变原来的 MT 结构。因此, MT 粒子一般不能长成大的粒子。例如, 在 Ar 气体中蒸发生成的五角十面体 Ag 粒子的最大尺寸为 340 nm, Au 粒子为 120 nm, 而二十面体 Ag 粒子的最大尺寸为 150 nm, Au 粒子为 40 nm^[3,9]。Komoda 考察真空蒸发膜形成的最初阶段出现的 Au MT 粒子时, 观察到粒径小于 20 Å 时, 粒子已经具有 MT 结构, 而当粒径大于 150 Å 时, 粒子的外形和内部结构都有所改变, 与他提出的模型符合。

Iijima^[7,10] 提出了球形五角十面体粒子的气体-液体-固体的成长模型。用电弧作加热源的气体蒸发法生长的 Si 超微粒子都呈球形(其中含有微量的五角十面体 MT 粒子), 实验表明, 它们是在非平衡状态下生成的。球形五角十面体 Si 粒子的共同特点是面缺陷都平行于同一个 $\langle 110 \rangle$ 方向, 具有平移对称性。这是 Iijima 模型的出发点。图 6 给出该模型示意图。首先 Si 蒸气凝结成液滴, 然后开始结晶化。由于粒子的五次对称轴是在一个 $\langle 110 \rangle$ 轴上, 故液滴的结晶化方向应该平行于或垂直于该轴。结晶核生成有两个可能位置, 一个是在 $\langle 110 \rangle$ 轴的两端, 另一个是在轴的中间部位。由于液滴的冷却是从表面开始, 所以结晶核的位置在

(下转第 635 页)