

从昇华的 NaCl 蒸汽生長單晶体*

章元龙**

(中国科学院地質研究所)

提 要

半个世紀以来,从 NaCl 的蒸汽生長其單晶体的企图并没有得到正面的結果,解理面上的取向性結晶也尚未有超过数个分子层者。对于从溶液結晶出来时 NaCl 晶面发展的順序,或者相对的重要性的研究已有肯定的結果。关于晶核或生長駝峯发端的位置从几率上看应在晶面何处的时尚理論未能从 NaCl 自溶液中結晶出来的实验加以証实或否定。

为探索从蒸汽相生長 NaCl 單晶体的規律,本实验初步获得較大尺度的單晶体,并同时使取向性晶面上結晶达到 1 毫米以上的厚度。

升华蒸汽来源于高純度的从熔融体結晶出来的單晶体,并使母晶和結晶基面保持在近于 NaCl 熔点的溫度。蒸发和結晶系在放置于兩相鄰接的电爐中的真空石英管内的不同溫度区域进行的。我們观察了結晶区域内各分区結晶的特征,以及管端造形对于晶体方位和粒度大小的影响。观察到晶面出現几率的順序为 $100 > 111 > 120 > 122 > 110$ 。其中 111 对于 120 的优势显然不如在溶液中結晶时那样肯定,但目前尚未得到足够的几率上的根据来倒易这个順序。122 为气成單晶上新发现的晶面。122 面可能在三种情况下出現:

- a) 以自然面的形式出現;
- b) 做为晶体与其載荷基底或載荷晶面的接触面;
- c) 在形成交互生長时与另一晶体的 100 面为共面。

本实验发見一种新的規律性的插生关系,它与自溶液中結晶出来的 NaCl 晶体的孪生关系,即以 111 为孪生面,不同之处在于以 100 与 122 的共面的法綫为軸,轉过 45° 。

观察証明,晶核或者生長駝峯的位置以出現于晶面角隅的几率为最大,这正符合时尚理論所預見的。

观察并及于层狀生長状态和阶梯的厚度,螺綫位錯和表面結構等。在表面結構的观察中,发现一种凸边凹方錐結構为矿物晶体表面結構中尚未見过者。

此外,初步观察了从一个圓柱形單晶因加热而升华时暴露晶面的过程。

一、緒 言

从 NaCl 的蒸汽来生長它的晶体早已在半个世紀以前就开始研究,但对于單晶体的生長还没有得到正面的結果。有的报告簡單地提到不論蒸汽压过饱和程度如何,只观察到了 100 晶面^[1,2],也有的仅做了一些关于树枝狀晶体形态上的描述^[3]。从若干低熔点金屬生長單晶体的工作已获得成功,但鹼金屬鹽类的單晶体还没有能够从气态以較大的

* 1959 年 1 月 13 日收到。

** 本文系作者在德意志民主共和国科学院光学及光譜研究所訪問研究时所写。

尺度生長出来。我們知道,單晶体是物質較近于理想的固體狀態,要从气态来生長原是一个飞跃的过程,它的晶体生長方法还需要做个别的研究。至于鹼金屬鹽类的蒸汽在同类或者同一种單晶体表面上的取向性晶体生長亦曾为若干研究的对象,但取向性排列迄今未曾有超过数个分子层者^[42]。實驗中觀察到的 NaCl 分子层在其同質單晶的解理面上的取向性晶体生長初步失序后所表現的層間孳生关系曾有人分析及解釋过^[62]。如今欲从气态获得較大尺度的 NaCl 單晶体,并欲使取向性晶面上結晶的厚度大为增加,必須重新考虑實驗条件,倘有所获,势必將如步入一个新园地。本文但求对于从升华的 NaCl 蒸汽生長單晶体作較全面的观察,容后当再就各別問題进行較更深入的研究。气成 NaCl 單晶体虽未必有何經濟价值,但本實驗所获得的一些結果和經驗將有助于檢查从溶液生長晶体时的成果;理論与實驗若干矛盾之处亦可能有助于以后对于气成矿物和气成其他晶体的研究。

二、研究範圍

当氯化鈉晶体磨制成球形后,从溶液中生長时;它的晶面发展和消失的过程已經有不少人做过慎密的研究。Arthemiev^[7] 早就报道 110 这个晶面几乎是沒有机会看到的,此点已为后来許多實驗^[8,9,10] 所証明。110 晶面以較最大的速度在生長着,因而首先自我消失,这是可以从 Brandes^[11] 的計算和 Stranski 的理論^[12] 加以解釋的。按 Bravais^[13] 或者 Donnay Harker^[14] 的假說,从結晶外形上衡量一个晶面的重要性,或者說現露几率的大小,可以从这个晶面上的原子密度来考虑,密度和重要性兩者間一般保持着正比的关系。如果这个假說是对的話,那么仅凭原子密度来推論 110 的重要性便應該仅次于 100。然而当 NaCl 从溶液中生長时,晶面重要性的程序已多次証明为: 100, 111, 120 乃至 110。倘若按晶面指数愈低重要性愈大的原則来推論,那么象 NaCl 类型的簡單立方点陣的晶面重要性便應該按照如下的排行了,即 100, 110, 111, 211, 221。

可以估計到, NaCl 晶体不論从溶液或者从气态生長起来,它的各晶面的重要性的排行大体上應該是一致的,鑑于兩种生長方式各有其环境上的特殊性,从實驗来檢查这个推論仍然不能說不重要。再者象 211 或者 221 这样晶面指数簡單的晶面,在从溶液中生長的 NaCl 晶体上固然沒有肯定地出現过,会不会在从气态生長的 NaCl 單晶体上肯定的出現,更應該是一个值得注意的問題。

Kossel^[5], Stranski^[6] 和 Brandes 同 Volmer^[7] 从理論上指出,至少凡屬离子型而具 NaCl 式結構的晶体,生長时是在表面上以层层相繼的方式累积起来的。如果假定在累积过程中往往存在着解放最大能量的优势趋向的話,他們的計算指出,新生层應該經常开始于晶面的邊緣或角际而不應該发端于其中央。

Bunn 和 Emmelt^[18] 曾觀察从溶液中生長 NaCl 晶体表面上分子层的扩展过程。但他們看到新生层次并不发端于邊緣或角际,相反地,却发端于面的中央。他們因此認為時尚的理論需要加以修改;或者尚有若干因素其所起的作用压倒了曾經加以考虑的一些因素。我們認為从蒸汽生長單晶体时,生長点位置的观察,那怕是尚未充分地决定其出現的几率以前,也將是值得重視的。

本實驗并觀察了插生双晶的生長,晶面上取向性的晶体生長,和表面結構包括螺綫位

錯等等。也初步地观察了从一个圆柱形晶体因加热升华而暴露晶面的过程。

三、实验方法

Lüdemann 和 Raether^[6] 指出, 为了让冲撞在 NaCl 解理面上的蒸汽分子能够固持于其上, 而不为后来加热时所移动, 则解理面的温度必需保持在 200°C 以下。然而取向性的分子排列是否易于形成在一定程度上可能决定于来到晶面的粒子的特性, 包括分子间的成羣的几何组合和结合键的存在等状况, 这一切又都可能转而取决于分子羣所出自的母体的状态, 包括其温度纯度和结晶完整程度等。为了尽量避免杂质或水分的干扰并保证母体结晶完整, NaCl 的蒸汽是从自熔融体制成的单晶体升华所得的。母晶体和结晶的基体间的间距或者它们之间的温度差都应该求其尽可能的小些, 以减少蒸汽的腾程和热变化。这些便是形成正规化单晶生长和晶面上取向性晶体生长的实验所依据的基本概念。

做为一个探索性的实验来寻求自气态生长 NaCl 的条件, 当然不能立即追求生成极大的晶体。因此, 大范围内均匀的温度是不太需要的。本实验利用了沿着两个相连接的管形电炉的中心线上的温度递变梯度。两炉相邻接处, 也就是整个加热系统的中央区域的温度递变梯度是利用调节一对可以移动的、插入炉体中央的加热管(图 III)的距离来控制的。

做为结晶场所, 特制一个熔融石英料的 T-型管。从中间管抽出内部的空气, 经过一个从石英通至玻璃的接头, 封上了一个玻璃制的放电管以指示真空程度。T-型管每次都抽到 10^{-2} 毫米汞柱真空度。这个数据是后来用可转型马克利奥真空计测定的。更高度的真空不难获得, 但不认为是有益的。因为剩余气体分子的运动将起着调和作用, 或可减免升华蒸汽次第结晶时晶面上温度分布不均的程度, 从而减少趋向于形成树枝晶的可能因素。

为了避免杂质点的干扰, 特以纯净的从熔融体结晶出来的单晶体作为 NaCl 的升华蒸汽源。先将这些晶体劈解成长方形, 然后保潔趁新导入 T-型管内。一经旁敲侧击便可将这些晶体的长轴都沿着石英管的轴向排列就序。特地把一部分晶体放置在晶体生长区域, 用以当作结晶基底, 以试验晶面上取向性的晶体生长。在这种情况下, 先把晶体本身按一定方向排列起来, 这样可以帮助观察者来鉴别最富于取向性晶体生长的晶面在管内所处的方位, 即使是已经把这些晶体倾倒出来以后, 也可能办到。

我们特地把 T-型管的一臂保持着一一定的长度, 有时改变它的臂的长度以及管端造型。以一个作为标准的热电偶接触于固定的管端, 另一热电偶则安置于 T-型管的中点。实验开始不久便找到了适于正常生长的一个优越条件, 那便是保持固定管端的温度于 780°C 。每次保持在这个温度进行实验的时间是 1—5 小时, 有时透明而又粗大的单晶体只要一小时处于恒温便已在管的中央部分结晶出来。加热系统的尺寸和温度梯度如图 I¹⁾ 所示。若干不同的管臂长度和相应的管端造型或称端形都分别在图上表示出来; 有平端、e 形端、Ω 形端和 C 形端等数种。沿管不同的结晶区域则划分为 A, B, C, D 和 E。各区域晶体生长的特征将描述于后。图 II 示电炉停电后的冷却曲线。

1) 本文所有插图均附在文末。

在个别的实验中,曾把一个 NaCl 的單晶体磨制成具有球形頂的圓柱体(其軸平行于 100 晶帶軸),安置在 T-型管的中央。圓柱下端引伸部分还保留几个解理面。这一端便固持在一个小石英管内,下接石英棒,可以通过磁场的联系在真空中轉动。后来并未利用这种方式来使这个單晶体做为种子来生長,因为所需要的时间太長不能等待。相反的,我們却利用它来观察了圓柱形晶体蒸发时晶面暴露的过程。为了这样,我們当然要保持这个柱形晶体在較高的温度。

生長后的晶体都曾用低倍显微镜加以观察,主要是用暗场,偶尔也用亮场,同时也在若干情况下作了干涉显微镜的观察,所用的是 Krug 和 Lau 設計的双光束干涉显微镜。

四、各区域晶体生長的全貌

在石英管各部分生成的晶体,就形状、大小、表面結構和透明程度来分別都是有所不同的。图 I 用拉丁字母标明的区域便是据此来划分的。近管兩端都划为 A 区,其余空間分为 B, C, D 和 E, C 系蒸发区, E 系表示中央部分。茲將各該区域結晶出来的晶体的概貌以及各种端形对于生長狀貌的影响簡要的說明于表 1:

表 1 NaCl 晶体沿石英管和在不同形的管端上概貌的区分

区域	端形	晶体的概貌及其特征	代表图号
A	平端和 C 形端	当形成一薄层晶体时,透明度极高,在較長时间的累积之后,便接近一个平准面。晶体大多接近正方形。当端形为平面时,晶体的 100 面接近这个平准面。层狀構造不常見,除非在特殊情况下,以厚阶梯或者方錐形梯面出現。	图 2, 1 图 3 图 25(a), (b)
	ε 形端	接近管端中心的晶体较为細小,接近边缘的晶体要大得多透明得多,其中有不少是立方体的一隅,以 111 或 122 为底面立在基底上。其中也有些晶体表面略呈弯曲。在方隅的侧面往往有平行条痕出現。	图 1 图 6
B		晶体极为透明并且比較小,往往呈更完整的立方形。它們稀疏地分布在基底上。看不出层狀結構。	图 2
C		母晶升华区。	
E		层狀生長結構显示得最为明确。晶体稍呈乳白色,对光綫起弥散作用。但若若干透明板条状晶体也时常出現,往往沿着 100 和 120 晶面的晶帶軸发展得很長。	图 4 (a), (b) 图 11 (a)

我們把 E 区晶体累积的厚度的变化夸张地表现在图 I 之中,这样便可看出这是决定于其与蒸汽源的距离同基体的温度的。

一般認為生長速率是蒸汽过饱和程度的函数,以致过饱和程度愈增加生長速率亦愈大。我們可以想象,在累积較厚的区域,蒸汽压亦較高,那應該是蒸汽源距离和基底温度相折衷的結果。累积的一般厚度虽然可以局部地用蒸汽密度和过饱和程度来解釋,但大不相同的晶体外貌出現于同一区域便不能这样順当的解釋了。例如,在 E 区呈現着层狀

構造的失序的交生晶羣中,在累积較厚的駝峯之上,时常出現近于平行或者近于垂直于管壁的板条狀單晶体。如果要解釋这种状态,势必考虑某种具有方向性的因素,如螺綫位錯等,而不能仅考虑到某些因素,如过饱和程度等。

五、层狀構造,螺綫位錯和生長核

晶体之层狀生長主要是在 E 区以极美丽的形态表現出来了。图 4 (a),(b)堪为示范。这好象把一本書加以切割并撕裂开来以示其組成的各頁。我們从而似可推測这样的組成方式直到分子或离子的排列状态皆然。有足够的表征足以說明这些阶层一般是以不連續的、或者以螺旋式的、或者以两种方式并行累积起来的。观察証明这样生長的程序仅在 100 面上演进着。图 5 示阶层的边緣并非都是帶直角隅的,但其角隅往往为 210 取而代之。在远較少的几率下,則为 110 所取代。与此迥異者, Bunn 和 Emmelt 所攝的一張放大倍数远較高 ($\times 300$) 的从溶液生長的 NaCl 晶面的照相則显示着八角形阶层,它的边緣除 100 外显然都是 110。

这一区别并不一定就意味着在三度空間的 NaCl 晶体上 111 面在气成晶体出現的几率較之由溶液結晶出来的將大为减少。因为大多数 111 面为紐結面 (K -面) 而非阶梯面 (S -面)。如果是 S -面便可想象到应是层层 110 所組成的了。Hartman 和 Perdok^[20], 做了一个假說性的图解來說明 F -面(平坦面) 100, 010 和 001; S -面 110, 101 和 011; 和 K -面 111 的形成。然而也不能否定这一現象暗示着 210 面的出現几率有增加的可能。

管端晶体的层狀結構是以平行阶梯的形式表現的,其边緣有时帶着 90° 的折角(图 3)。 D 区晶体小而透明,生長得最为完整,因此看不出层狀結構(图 2)。

在显而易見的层狀結構的晶体上,螺綫位錯也同样容易看到,显示得較为清晰的一例示于图 7 (b)。其中三个螺綫位錯的发展方向显然垂直于 111 晶面。按照 Frank^[21] 的見解,当这样的位錯存在时,晶面永远帶有暴露着的阶梯,晶体的生長便可从而繼續进行,也就不再需要有新的兩度空間的晶核为起端了。

有些晶体以立方体一隅的形狀出現,或者以 111 为底面如图 12, 或者以 122 为晶面如图 13, 屹立于石英管壁。这些晶体經常于 σ 形端的边緣部分出現。它們的透明度很高,可以从一張攝自石英管外的照相看得出来(图 1)。或者要問,这些晶体是依着它們所屹立的基面,即平行于 111 或 122 面层层地生長起来呢,还是仍然重复着傾斜于基底面的 100 面生長起来的? 通过較仔細的观察可以想象到,必然是按照后一方式生長起来的。立方一隅如图 6 所示者,其左侧面上帶有条痕平行于露在右侧的 100 面,这必需解釋为由 100 层面的边緣所組成的。形成方隅的程序可能是这样,作为方隅的基础的以 100 为层面的分子堆首先进入崗位站立在 111 或者 122 面上,然后繼續生長起来。也可以推想,基底的傾斜度可能在促使分子层的傾斜上起着一定的作用。

图 8 系双光束干涉显微照相,显示了阶梯层的厚度和晶核的形狀和位置。在基层以上的第一阶层的上右角有一个略微凸起的不完整的八边形的一部分,它的厚度比阶层的厚度要小得多,約 0.13μ ; 至于阶层的厚度則較厚的約 6μ , 較薄的約 2.5μ 。如果完整的話,該八边形应是以所有屬於同一晶帶的 210 晶面为边界的。这些狭矮的边界面可能是从兩度空間晶核生長和展开形成层面以后所殘存下来的。这样至少証明了晶体生長发端

于晶面角际的可能性是非常大的。这个八边形可能称作生长驼峰,它的方位已由模型图 30 决定,系与底下的晶体有三度空间的平行关系。另一形式的生长驼峰也同样发端于晶面的一隅,将于第七节图 5 (b)描述之。

值得注意的是各阶层的隅角几乎都是处在同一直线上的。从统计上看来,至少某一定少数层的总厚度是相当均匀的,阶梯面的稜边显然有接近于倾近面(ricinal faces)的趋向。在坡度较大的面上,阶梯稜在更显著的程度上接近于其倾近面。虽然这样,在较大的生长在 ε 型端的晶体上仍有不少面是略带一些弯曲的。

六、各晶面的相对重要性和 122 面的出现

从蒸汽生长的 NaCl 单晶体上,我们还没有见过 110 面以自然面的形式出现,而以阶梯状的近倾面出现则有之(将于第七节述及)。

图 10(a) 和图 11(a) 示生长于 E 区的两个板条状单晶体,前者几乎垂直,后者几乎平行于管壁。两晶体上除 100 之外只见 210 形面。图 10(a) 所示晶体的不整齐端切除后如图 10(b),它的横截面如图 10(c),于是 210 面便更清楚地显示出来了。图 9 示另一单晶突出地生长在相邻晶群之上,同时示 210 面的消失可能从形成阶梯的方式进行。图 11 的 210 面是这样地平坦,它的消失方式不太显著,如果继续形成微阶梯,则在效果上也可以和直接推进相等同了。

上述各晶体的共同性在于都具有引伸的长轴平行于 120 和 100 共同的晶带轴。这些图进一步指出了相邻的 210 面并不一定同时消失。就我们观察所得,有时两两相邻的 021 面和 012 面可能以狭条形式共同趋向消失,如理想模型图 31 所示。有时正交的 100 面相遇于看来对称的弧形稜,这也可以解释为由于一对原当以 120 为指数的倾近面尚且残存之故。但更常见的情况是可以图 IV 来说明,即 120 面单独存在而不成双。然而这并不意味着 120 面的消失或存在有如从图 IV 可能体会出来的那样一种规律性。

再者,当晶体为方隅形时 120 面看来常似倾近面,以其有愈近底面愈狭的趋势(图 12)。虽然难于辨别究竟 100 面或者 120 面为倾近面,或者两者都是倾近面,但鉴于变狭的方向从来没有倒易过,似乎指出至少 100 面为倾近面,这意味着它们的坡度不象真正的 100 面那样陡。

在观察过的许多晶体中,有些示 100 和 111 面(图 16 和图 18), 210 和 111 的并存见于图 14 和图 19,其中 111 往往是较为主要的。凡板条状晶体则除 100 面外肯定以 210 面为主,而非 111 面。甚至在生长得近似立方体的晶体上,亦有时发现 210 的重要性超过 111 [图 20 和图 24(d)],同时在方隅形晶体上也有同样情况(图 12 和 13)。

从气相结晶的 NaCl 晶体上 210 面的出现几率相对地增长这一事实可能与第 5 节图 5 所举事实有关。111 面的重要性之超越于 210 虽然已不似从溶液中结晶的那样肯定,但我们还没有足够的几率上的根据把这个秩序倒过来。

在气成 NaCl 单晶上一个新的重要的 122 面出现了。在某种情况下,它是 100 以外的唯一面型,如图 15, 17 和 22 所示。说明这种情况的模型如图 28。122 有时与 111 也有时与 111 和 120 并存,如图 21 及图 V 所示。事实上,122 面可能在三种情况下出现:

a) 以自然晶体面的形式出现;

- b) 做为晶体与其基体或与另一晶体間的接触面;
- c) 在形成交互生長时, 与另一晶体的 100 面为共面。

各晶面包括新发现的晶面在内的出现几率的排行如下:

100 111 210 122 110

七、傾近方錐面具凹、凸和綜合的复結構

图 29 示一个理想中的晶体的模型, 其各面属于同形, 譬如說都是 210 而且是均匀地发展了的。这个模型的頂部显然在严正的晶体学上的意义上来說是个方錐体。假若与此方錐体之底相遇的四个面各自伸展至彼此相遇, 便形成一个复方錐体, 它的坡度在通过一定平面时起了轉折。如果我們把这样一个模型倒向可塑体施压, 使陷入程度不超过这个平面, 便形成了一个簡單的凹方錐体, 如果超过了这个平面, 便形成了复凹方錐体。

在 NaCl 單晶体上所观察到的所謂凹的和凸的方錐或复方錐則并不完全是由一組或多組同形的四个坡面所組成的。图 25(a) 示一个凹方錐复化以后由錐面形成的邊緣凸起, 可算为凸边凹方錐。图 25(b) 显示了这个凸边凹方錐面的阶梯結構。同时及以看到一个板条狀隆起, 以 111 面为其端, 出现在立方晶体的錯断邊緣上。这可以看做是另一种形式的生長駝峯, 正如以前描述过的一样, 也是从晶面的角际发端的。这些晶体的照相是从石英管的 C 型端的大厚度累积上攝取的。

Seager^[22] 做了若干关于矿物晶体的表面結構观察和說明, 把同时具有凹与凸的表面結構称之为“复”。Seager 把这种情况分为两种: 一种是凹复, 另一种是凸复, 并認為二者出现的可能性都非常小, 而且在他所观察的矿物标本上沒有見到过。本实验中所看到的凸边复凹方錐結構便是超出 Seager 观察的矿物标本中所未曾遇到的一个例子。

图 27 示两个相鄰的梯台, 其阶层的厚度彼此迥然不同, 但兩者的坡面似皆为 110 面的傾近面, 这似乎意味着阶层的厚度并不与蒸汽密度密切地相关。倘欲加以解釋, 似应从構造上的不連續性来探尋。

图 26(a), (b) 示复凸方錐具三阶段的递减坡度, 平行于底面的橫截面为矩形而非正方形, 且各面皆非同形, 甚至相对的面亦非同形者。因此, 这是一个变了形的方錐。值得注意的是形变并非漫无規律, 而好象是朝着某一定方向滑移的結果。这并不是說在晶体生長之后由于塑性形变而再滑移, 但是相应的滑移可能在生長过程中均匀地次第进行着。

一个梯台狀方錐和一个凹方錐結構將留在下一节描述, 这只是为了便于說明相鄰的晶体的表面結構可以有凹与凸兩极端的差別。

八、挿生晶体和取向性晶面上晶体生長

一系列的显微鏡照相, 图 24(a), (b), (c), (d), (e), (f) 显示了 NaCl 晶体的插生的例子。尚有若干枝节生長特征, 使这一对插生的晶体显得更加复杂。这一切和週圍其他晶体都需要分別地加以描述。从照相上清楚地看得出, 这个插生是以其中較大的外包晶体的 100 面与内含晶体的 122 面相共面, 后者內在的 110 面平行于前者的 010 面所形成的。另外兩对晶体之間的这样一种联系見于图 18 和 19。不过那兩对晶体的关系似乎不是插生而是保持着这个特殊关系的触面共生。

100 和 122 面的这种相互位置已由其分子結構分別于具方位性的图 VI(a) 和 (b) 表現出来。图 VI(b) 示兩分子层, 黑圈白心和白圈黑点表示上一层。

Löffler^[23] 报道由溶液中結晶出来的 NaCl 孪生晶系以 111 面为孪生面的, 这說明本实验所見气成插生晶体間的相互位置尚需要以 100—面和 122 內在面的共面的法綫为軸轉 45° 才能和从溶液中結晶出的插生关系相同, 这个差別是值得注意的。以 111 为孪生面原是常見于許多种立方晶体的, 但从这羊一个关系轉 45° 是非常特殊的, 因此在确立一个一般性的規律以前尚需进行更多更精密的觀察。

在这一对插生晶体上, 枝节生長的特征是:

1) 一个具四側的平台生長在該外包晶体的頂面上, 其一側面为 120, 其他正交面各平行于外包晶体各相当的側面。

2) 在此平台上生長了一个立方隅, 其底面和頂面都以 111 为界。底的一边平行于平台的一个直交边。

在插生晶体之前有一个方錐式阶梯台, 以 100 为頂面具三个阶梯狀的坡面傾近于 110, 特殊的是第四个面为 001。阶梯的显著規律性是值得注意的。

在插生晶体右边有一个凹方錐結構。結構不同的晶体却生長在相鄰地处之事实, 不能說是由于它們之間有着多大的蒸汽压上的差別。然而这些生長特征似应由各晶体的内部結構来解釋, 而很难相信是与所謂週期性过饱和有多大关系。

應該着重指出, 插生的及其相鄰的一些晶体是生長在一个共同的 NaCl 解理面上的, 作为基体的單晶是放置在石英管 Ω 形端的, 基面則向着蒸发着的母晶。虽然該插生晶体是突出地高大于与之相鄰的晶羣, 但其中为基础的外包者和它周圍的晶羣保持着高度的平行关系。这說明在一般地取向性晶体生長之外, 个别的插生仍然可以出現。

一个更正常的取向性晶面上晶体生長見于图 23, 这是在放置于 E 区边缘上、面向着蒸发着的母晶的晶面上結晶出来的。結晶的厚度近于 1 毫米。图 26(a), (b) 的基层晶羣也同时表示一个高度整齐的取向性晶面上結晶。

九、圓柱形晶体蒸发时晶面的暴露

这一部分实验并未充分地做。图 32 示圓柱形晶体的原形, 图 33 为蒸发初期之外貌, 图 34 示两个晶面已因繼續蒸发而暴露出来, 較粗糙的面近于 010, 另一面近于 021。在此实验中, 曾將圓柱形晶体的温度提升到 695°C。

十、討 論

本实验所得較重要的結果似可归納如下:

1) 发现了新的重要的 122 面。由于面指数簡單, 它的存在是可以理解的。再者, 当立方的 NaCl 晶体以各种可能存在的面为界时, 倘包括 122 在內, 則晶面丰富的勻度和晶面法綫方向轉变的連續性, 沿着不同的晶帶軸来看是更为接近了。这一情况已为图 5 所說明。按 Goldschmidt^[24] 对于 NaCl 單晶外形总结出 12 种归为稀少和不肯定的晶面就有 122 在內。

2) 当 NaCl 自蒸汽結晶出来时, 晶核确系常常形成于晶面的角际, 正如时尚的理論

所期待的一样。在溶液中結晶时可能有其他复杂因素压倒了这个趋向。現在我們似乎并不一定要全如时尚所設想一样,把这种晶核說成是兩度空間的晶核。因为至少如图 25 上所示的一种类型的生長駝峯也很可能是一个三度空間的。我們不能否定这样一个可能性,也就是說这个駝峯可能屹立在那里好象一个樁柱,許多分子层可能由此生長,或者当某一层开始之后,后来居上,各层螺旋式的复迭过去。

3) 观察到了方位关系特殊的气成插生晶体。

4) 看到了粗大而又高度平行的定向性在晶面上的結晶,并可分为晶体大小发展平均与不平均两种。

5) 观察到多种表面結構,其中凸边复凹方錐是以前研究者在矿物晶体中未曾见过的。同时注意到各种相貌不同的晶体比鄰共生的事实,倘欲进一步研究晶体生長的机构上的理論这該是不可忽視的。

茲举出一些观察到的事实,由此可以推知升华蒸汽的凝聚除为載荷体本身温度所影响外,在相当显著的程度上是沿着温度梯度下降的方向进行的。

1) 不論石英管端形为弯曲的或者平面的,凝聚其上的晶体只要达到一定厚度便以垂直于管軸的平面为准面,也就是垂直于温度梯度。

2) 管之兩端凝聚显然最富,保持在勉能开始凝結的临界温度,或者移至較低温度区域皆然。在管的水平部分則除非在更低的温度条件下凝聚才会相当显著。

3) 在取向性晶面上結晶的观察中,經常看到位置在垂直于温度梯度的解理面才承受了显然較厚的凝聚。

致謝: 著者对于 E. Lau 教授, E. Ritschl 教授和 R. Seiwert 博士的关怀和有益的討論致以衷心的謝意。本实验是在德意志民主共和国科学院光学及光譜研究所所做,蒙該所提供以实验所需要的条件。我并向宏保大学岩石矿物研究所所長 W. Kleber 教授致謝,他曾和我討論过本文的文稿。C. Schreiber 先生建議了本研究中的一部分研究对象,并供給以从熔融体制成的 NaCl 單晶体。J. Rienits 先生在干涉显微鏡照相方面給我以帮助,有若干照相是在德意志民主共和国科学院仪器制造研究所的研究室进行的, E. Thalheim 先生帮助我使用 Nephth 大型显微鏡,均此致謝。

参 考 文 献

- [1] Groth, P., *Chemische Kristallographie*, 2 Teil (Leipzig), 1906.
- [2] Kern, R., *Bull. Soc. Franc. Miner.* 7 (1955), 349.
- [3] Gyulai, Z., *Zeits. Kryst.* 91 (1935), 142.
- [4] Schulz, L. G., *Acta Cryst.* 5 (1952), 130.
- [5] Lüdemann, H. and Raether, H., *Acta Cryst.* 9a (1953), 252.
- [6] Lüdemann, H., *Zeits. Kryst.* 108 (1957), 397.
- [7] Antemiev, D. M., *Zeits. Kryst.* 48 (1910), 415.
- [8] Neuhaus, A., *Zeits. Kryst.* 68 (1928), 10.
- [9] Ernst, E., *Zeits. Kryst.* 96 (1937), 38.
- [10] Morgenstern, H., *Zeits. Kryst.* 39 (1938), 221.
- [11] Brandes, H., *Z. Physik. Chem.* 142 (1929), 97.
- [12] Stranski, L. N., *Z. Physik. Chem.* 17 (1932), 127.
- [13] Bravais, A., *Etudes Crystallographiques*, Paris, Gauthier, 1866.
- [14] Donnay, I. D. H., *Bull. Soc. Franc. Min.* 69 (1947), 151; Harker, D., *Amer. Min.* 22 (1937), 446.

- [15] Kossel, W., Nach. Gas. Wiss. Göttingen, 1927, p. 135; *Metallwirtschaft*, 8 (1929), 877; *Naturwiss.*, 18 (1930), 901.
- [16] Stranski, L. N., *Z. Physik. Chem.* 136 (1928), 259
- [17] Brandes, H. and Volmer, M., *Z. Physik. Chem.* A115 (1931), 466.
- [18] Bunn, C. W. and Emmelt, H., *Discuss. Faraday Soc.* No. 5 (1948), 119.
- [19] Krug, W. and Lau, E., *Ann. d. Phys.* 8 (1951), 329.
- [20] Hartman, P. and Perdok, W. G., *Acta Cryst.* 8 (1955), 49.
- [21] Frank, F. C., *Discuss. Faraday Soc.* No. 5 (1949), 48.
- [22] Seager, A. F., *Min. Mag.* 30 (1952), 1.
- [23] Loffier, A. F., *Jb. Min. Beil.* 68 (1934), 125.
- [24] Dana, J. D., *System of Mineralogy* 11, 195, p. 7.

GROWTH OF NaCl CRYSTALS FROM SUBLIMED VAPOR

CHANG YUAN-LUNG

(*Institute of Geology, Academia Sinica*)

ABSTRACT

By sublimation of NaCl crystals of high purity in vacuum at a temperature near its melting point single NaCl crystals of macroscopic size were grown at zones of somewhat lower temperatures. Oriented overgrowths up to 1 mm thick were obtained over the whole cleavage faces of the crystals, but the deposition was much more effective on the faces normal to the temperature gradient.

The influence of zonal temperature differences and the geometric form of the substrate upon the size and orientation of the crystals have been investigated. The relative importance of faces observed was found of the following sequence: $100 > 111 > 120 > 122 > 110$. of these the form 122 has not been reported for NaCl crystals growing from the solution. But there is ample evidence from the present experiment that the dominance of 111 over 120 may not be as certain as observed for the crystals prepared from solution.

In accord with the theory generally held, initial deposition was found to take place statistically more often at the corners of cube faces than elsewhere. New patterns of interpenetration growth and surface structures have been observed and there are features indicating layer growth and screw dislocation.

Preliminary experiment was also made on evaporation of a cylindrical NaCl crystal resulting in the exposition of the faces (100) and (120).

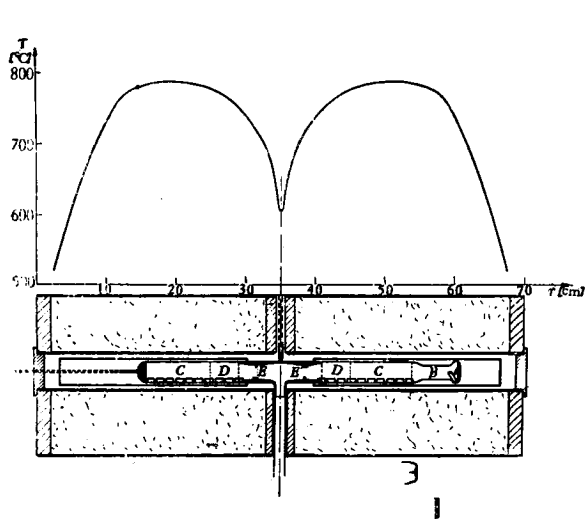


图 I

沿着一对电爐的温度梯度，T-型石英管具定長的左臂，其极端位置在温度曲綫上以黑点相应地指示出来。管的右臂长度和端形都有些改变如图所示。为了蒸发和作为凝聚面的晶体都以小长方形表示，管端及中部較厚的凝聚以影綫部分表示。虛綫分界表示蒸发区和不同的晶出区

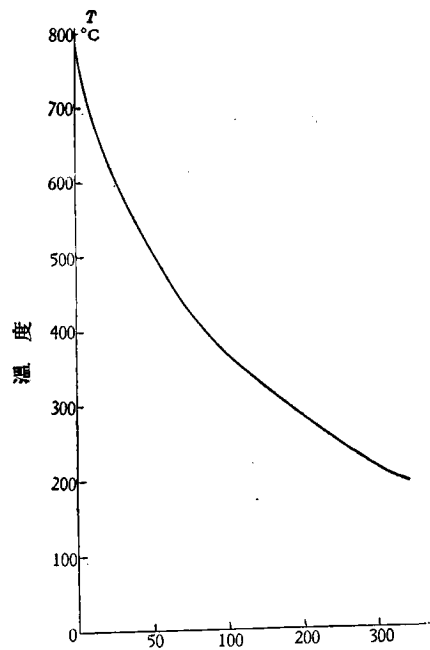


图 II

断电后双爐的冷却曲綫

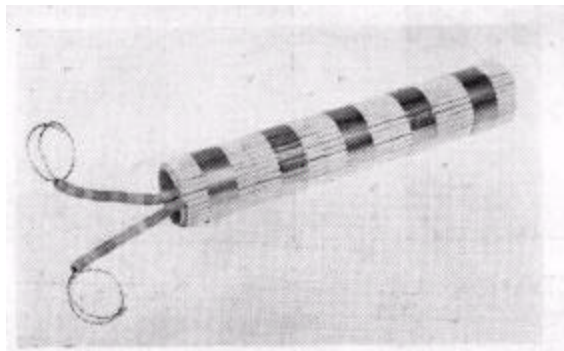


图 III

抵消磁场的加热管

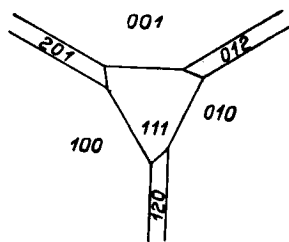


图 IV

环绕着 111 面的三个單独的 120 面的俯视图

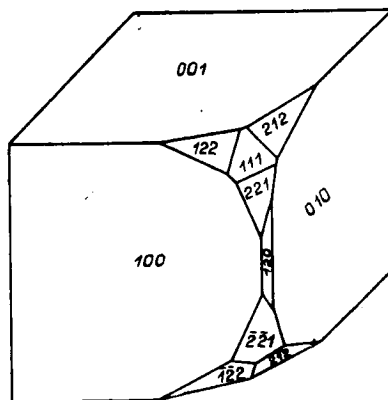


图 V

NaCl 气成多面單晶体，示除 110 外，各形晶面并存之狀，但并非所有同形各面皆出現

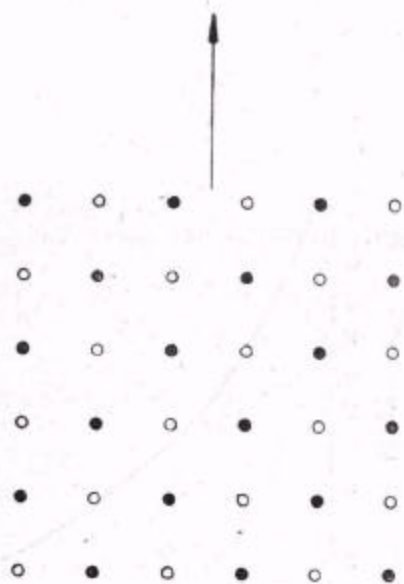


图 VI. (a)
平行于 100 的一个分子层;



图 VI. (b)
平行于 122 的兩相鄰分子层, 上层分子以白
圈黑点和黑圈白点表示出来, 而下层分子則以黑
点与白圈表示之。

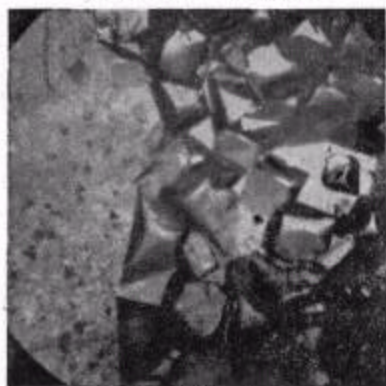


图 1
NaCl 晶羣生長在石英管的 e 型端的概觀,
其中不少晶体呈立方体之一隅竝立于 111 或 122
晶面, 照片攝自管外, 以示晶体透明程度 ($\times 5.5$)

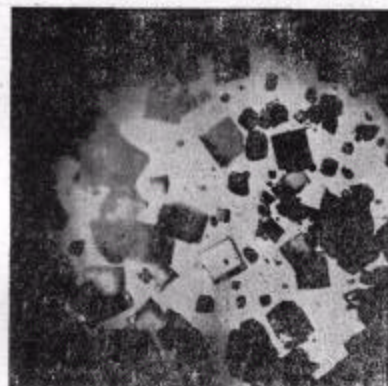


图 2
生長得非常完整、透明程度极高的立方形晶
体在 D 区稀散分布之狀 ($\times 40$)



图 3
C 形端上凝聚得較厚的晶体示厚阶层及部分曲折邊緣, 失序性的交互生
長但尚保持一定次序之狀大致如此 ($\times 100$)

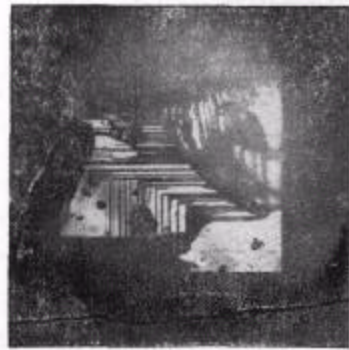


图 4 (a)

示层状结构及孪晶面的E区晶体

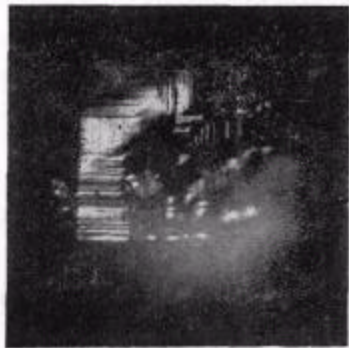


图 4 (b)

($\times 40$)



图 5

E区晶体示层状结构，最上一层以100, 210和110为边界，但以110边界的出现几率为最少 ($\times 45$)



图 6

若干生具在e端的NaCl晶体具有不同的形态，有些具略微弯曲的表面，右上方的一个显示了111, 210和221面，中下偏左的一个立方晶的右面具有平行于左晶面的条纹 ($\times 9$)

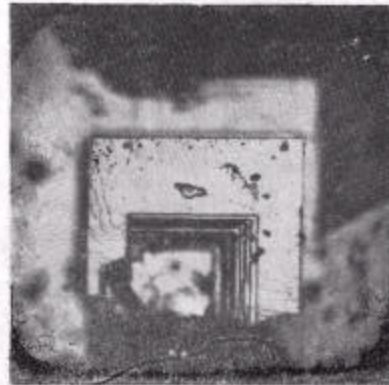


图 7 (a)

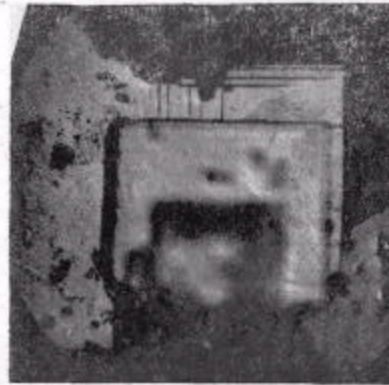


图 7 (b)

同一晶体在不同对光焦面上所摄之显微照相。(a) 层状结构；(b) 螺旋位错 ($\times 16$)

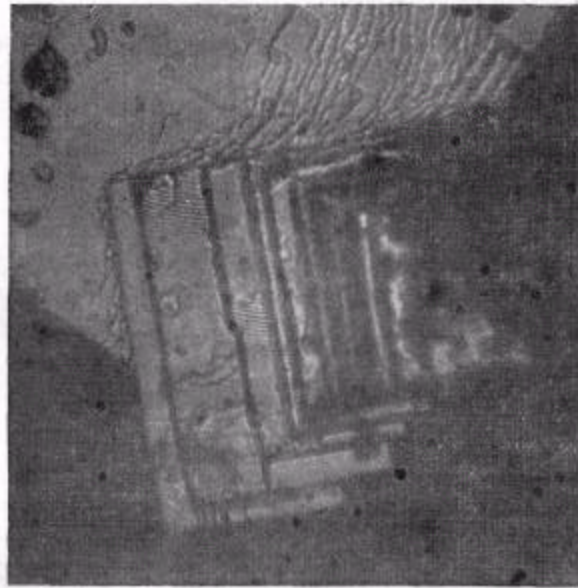


图 8

双光束干涉显微照相示层状结构和有一个有一定方位的以210为界的晶粒或者生具旋发端于晶面的角区(上右方)。其厚度约当 0.13μ ，较厚薄层的厚度约为 6μ ，较薄薄层的厚度约为 2.5μ 。

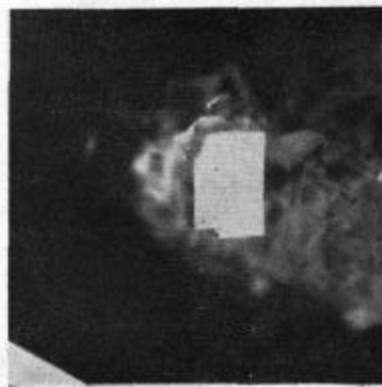


图 9

生长得突出晶体的单晶体,且示其210面将成棱层方式消灭 ($\times 6$)

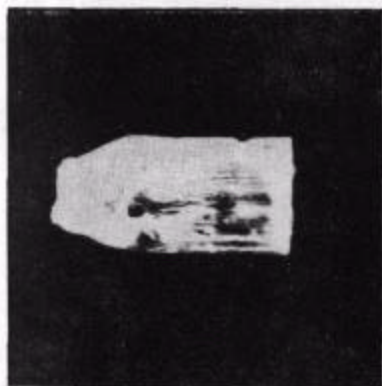


图 10 (a)



图 10 (b)

生长于E区的板条状单晶体略垂直于管壁, (a)示全晶; (b)一端切除; (c)端面视,以示010,001(很狭), 012,021,010和100 ($\times 16$)



图 10 (c)

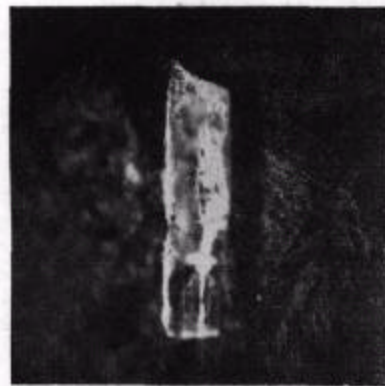


图 11 (a)

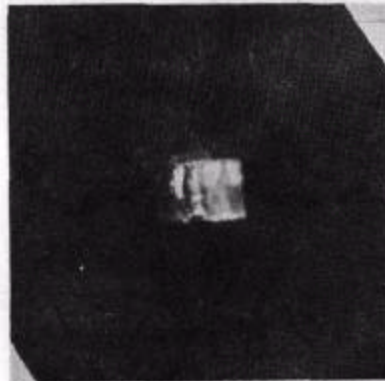


图 11 (b)

板条状单晶体生长于E区略与管平行
* a)侧面视, (b)端面视,示沿着一个平行于晶体长轴的晶带上的100和210诸面 ($\times 40$)

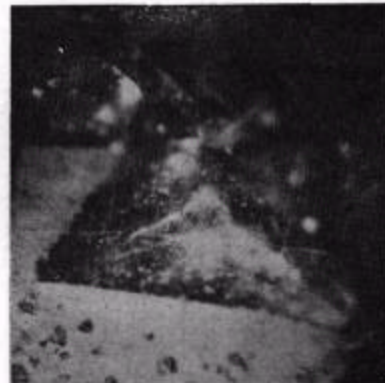


图 12

立方隅挖立于111,暴露面为010,100,001和120 ($\times 16$)



图 13

立方隅挖立于120面,暴露面为010,100,001,120和102 ($\times 16$)

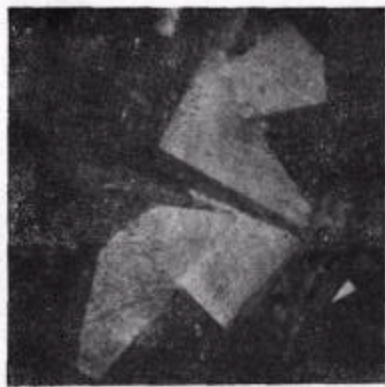


图 14
示 111 面与 120 面重合共存 ($\times 16$)

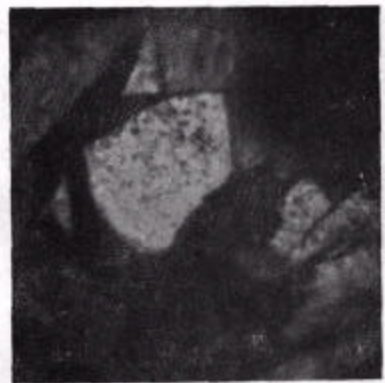


图 15
示 122 面 ($\times 16$)

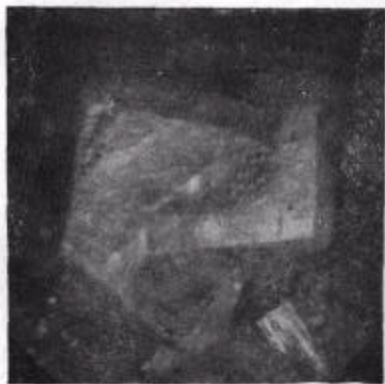


图 16
示 111 面 ($\times 16$)



图 17
示 122 面 ($\times 16$)



图 18
两单晶以在上晶体的 122 面与在下晶体的 100 面相接触, 且其接触面积等边三角形均对称线平行于在下晶体的立方边, 111 面露于层上的晶体 ($\times 16$)



图 19
两晶体以与图 18 所示者相同的相互位置接触面共生, 在层上的晶体上, 111 面与 012 面共存着 ($\times 16$)



图 20
示 210 形诸面 ($\times 16$)



图 21
示 111, 122 和 210 诸面, 亦见图 V ($\times 16$)



图 22 (a)
示100面 ($\times 16$)



图 23 (a)
NaCl 单晶定向性晶面上结晶的
一般状态, 平均厚度约为1毫米 ($\times 9$)

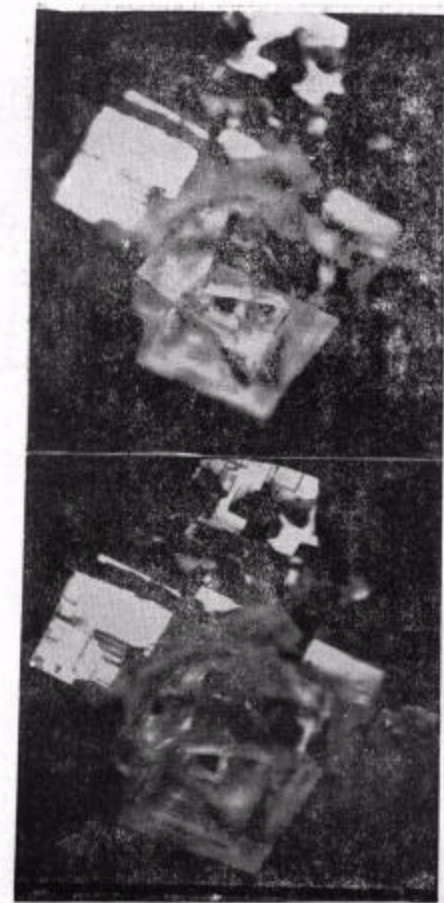


图 24 (a)



图 24 (b)

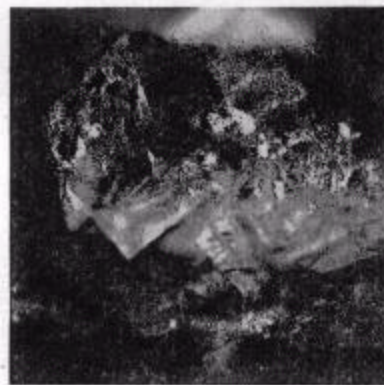


图 24 (c)

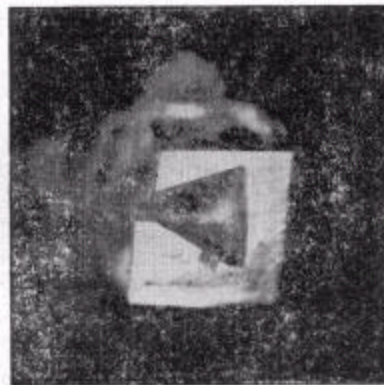


图 24 (d)



图 24 (e)

一对孪生晶体的多面体(a,b,c,d,e,f). (a)示与之相平的晶面皆相平行,并示凹的和凸的方锥形孪晶并存在. 所有各晶体共生于一NaCl单晶体的解理面上,位置于 Ω 形端 ($\times 16$)

图 24 (f)

图 24 (e)

图 24 (d)

图 24 (c)

图 24 (b)

图 24 (a)



图 26 (a)



图 26 (b)

复凸方锥具矩形底和三层递减着的坡度，它是向着一定方向形变的。(a)和(b)分别示照相相集于底和顶部部分，孪晶生长是在共同的NaCl解理面上，其相互平行之程度是值得注意的 ($\times 10$)

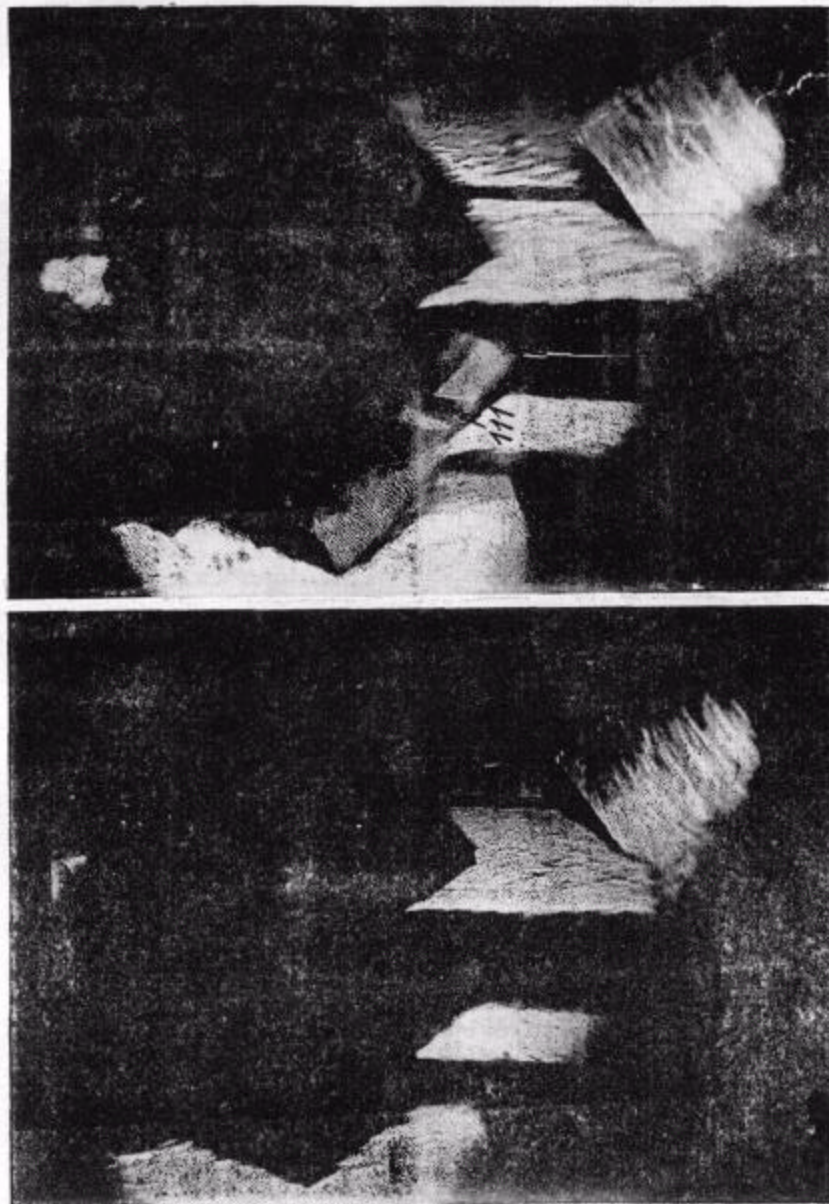


图 25 (b)

图 25 (a) 凸边复凹方锥带边缘隆起 l) 示复凹方锥面的阶梯结构，一个板条状的隆起(可能是一个生长驼峰)

以 111 为端示于立方晶体为斯哲边缘 ($\times 110$)

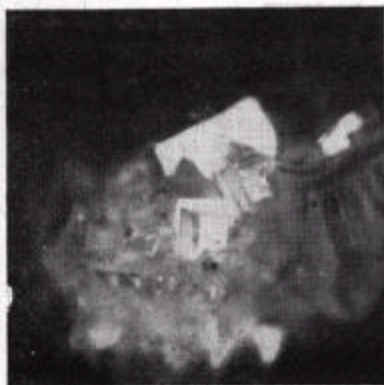


图 27

两个邻近的梯台,其一阶梯甚宽,
另一阶梯甚密 ($\times 10$)

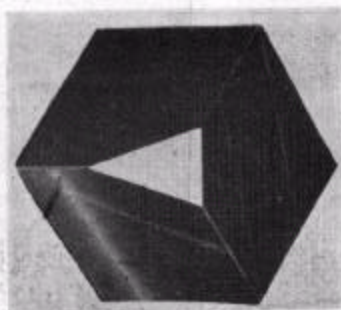


图 28
221 面的模型



图 29
由各可能的平均
发展的 210 形面为界,
组成理想晶体的模型



图 30

一个以 210 面为界的
并以此晶带轴垂直的
100 面为顶和底的梯台的
模型,用以示图 8 所指出的
晶核的形状和方位

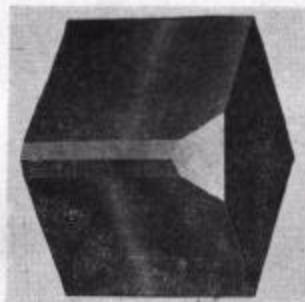


图 31
示一对共存的相邻的 210 面和一个 111 面

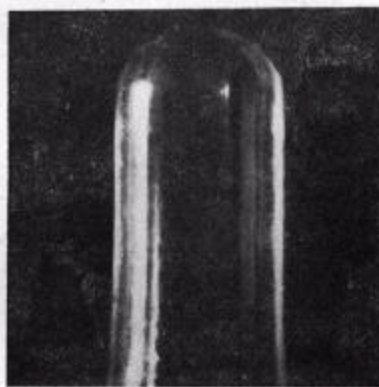


图 32
圆顶柱形 NaCl 单晶

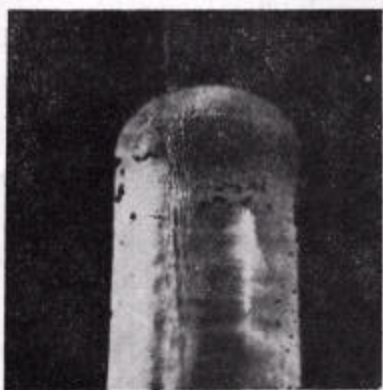


图 33
圆柱单晶蒸发初期

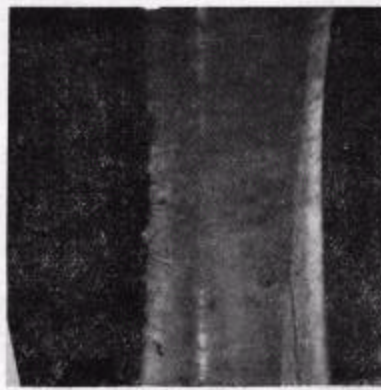


图 34
圆柱单晶蒸发后暴露晶面 010, 021

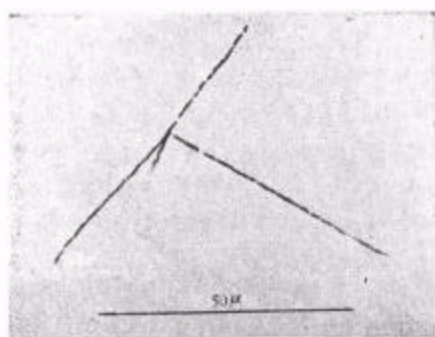


核-5

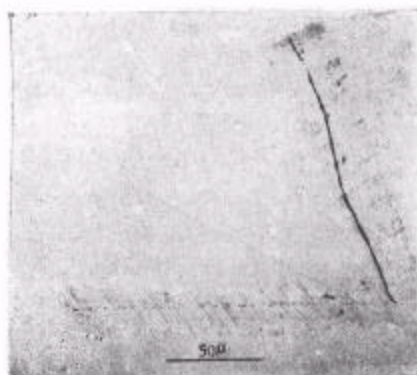
电子径迹

径迹长度 1100μ

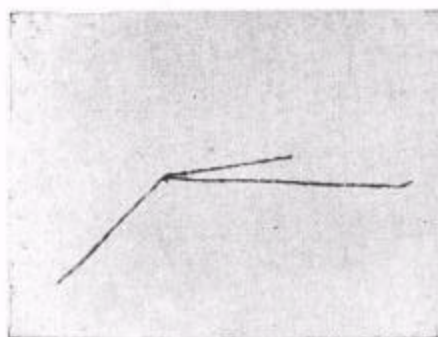
电子能量 0.7 Mev.



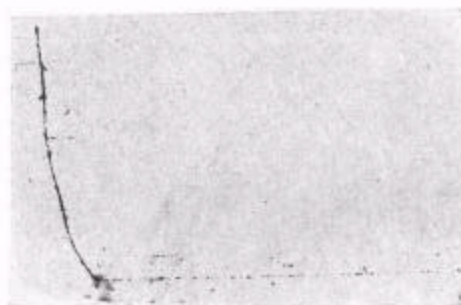
核-2
鈾系 α 粒子徑迹



核-4
 $\mu^+ - \beta^+$ 衰变



核-3
鈾系 α 粒子徑迹



核-5
 $\mu^+ - \beta^+$ 衰变



核-2 載硼
慢中子引起的核反应



核-2 載鋰
慢中子引起的核反应

中国科学院
原子能研究所
核物理研究室