

氟碳铈钡矿的电子衍射和晶格象研究

李 方 华 樊 汉 节

(中国科学院物理研究所)

1981年10月26日收到

提 要

氟碳铈钡矿 $\text{Ce}_2\text{Ba}_3(\text{CO}_3)_5\text{F}_2$ 是在我国发现的新矿物,其电子衍射斑点按强度可分为两大类:较强的一类是晶体亚结构的贡献;其余衍射斑点是超结构的贡献。晶体的亚结构与黄河矿的相类似,可以划出一个六角亚晶胞。亚晶胞参数为 $a_0 = 5.06 \text{ \AA}$, $c_0 = 9.63 \text{ \AA}$ 。超结构属单斜晶系,晶胞参数为 $a = 21.2 \text{ \AA}$, $b = 5.06 \text{ \AA}$, $c = 13.1 \text{ \AA}$, $\beta = 95^\circ$ 。晶体属空间群 $C2/m$ 、 Cm 或 $C2$,亚结构与超结构的基矢有如下关系:

$$\begin{pmatrix} a \\ b \\ c \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \frac{14}{3} & \frac{7}{3} & -\frac{2}{3} \\ 0 & 1 & 0 \\ \frac{2}{3} & \frac{1}{3} & \frac{4}{3} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} a_0 \\ b_0 \\ c_0 \end{pmatrix}$$

该矿 $h00$ 系统衍射形成的晶格象中,常夹有间距较小的条纹,或宽的黑带。本文对此进行了讨论,也讨论了该矿是否会有更大周期的超结构问题。

一、引 言

氟碳铈钡矿是在我国发现的一种新矿物^[1],化学式为 $\text{Ce}_2\text{Ba}_3(\text{CO}_3)_5\text{F}_2$ 。中国科学院地球化学研究所^[2]曾对其X射线粉晶衍射数据进行了指标化,求得六角晶胞参数 $a_0 = 4.959 \text{ \AA}$, $c_0 = 20.23 \text{ \AA}$ 。文献[3]认为氟碳铈钡矿可以象黄河矿一样^[4],用菱面体亚晶胞指标化其X射线粉晶衍射数据,并得出六角亚晶胞参数为 $a' = 5.07 \text{ \AA}$, $c' = 9.740 \text{ \AA}$,这与黄河矿的亚晶胞参数十分相近。他们还用X射线单晶衍射方法进一步研究了它的超结构,得出了有假单斜底心晶胞的一级超结构,晶胞参数为 $a'' = 13.22 \text{ \AA}$, $b'' = 5.11 \text{ \AA}$, $c'' = 12.3 \text{ \AA}$, $\beta'' = 118.9^\circ$ 。然后,又根据十分微弱的衍射点确定了二级超结构也有假单斜底心晶胞,晶胞参数为 $a''' = 21.4 \text{ \AA}$, $b''' = 5.11 \text{ \AA}$, $c''' = 13.22 \text{ \AA}$, $\beta''' = 93.5^\circ$ 。文献[3]还认为,氟碳铈钡矿的真结构是以上述二级超结构的假单斜底心晶胞为基础,所形成的一个十分臃肿复杂的有序化结构,它的真对称性可能为 $P1$ 。无论如何,该矿的真晶胞和真对称性还有待进一步研究确定。

组成氟碳铈钡矿的原子轻重相差悬殊。重原子钡和铈对X射线和电子的散射本领都相当强,而且这两种原子的散射本领相近,其余轻原子氟、氧、碳的散射本领则弱得多。如果在讨论晶体结构时,只考虑组成晶体的重原子钡和铈,并近似地认为它们呈无序分布,

忽略其他轻原子不计, 则此近似结构可称为亚结构. 相对地把考虑了全部原子的结构称为超结构. 显然, 对于氟碳铈钡矿而言, 亚结构的衍射贡献要比超结构的衍射贡献强得多. 这一点在 X 射线衍射的情形尤为显著. 文献[3]曾报道, 反映二级超结构的衍射点十分微弱, 在底片上几乎看不到. 在电子衍射情形下, 轻、重原子散射本领之比要较 X 射线衍射的情形大, 相形之下, 超结构衍射斑点应增强. 电子衍射动力学效应也会使超结构弱衍射点相对增强. 而且, 电子衍射又不要求大的单晶试样, 只要线性大小为千埃数量级的薄晶片便可以给出足够清晰的衍射花样. 因此, 对于研究这类矿物的晶体结构, 电子衍射是 X 射线衍射分析的一种有益辅助手段. 这已在我们研究黄河矿晶体结构的工作中得到证实^[5]. 此外, 如果氟碳铈钡矿的晶体结构确有很长的周期, 则晶格象将是对此进行直接观察的有力工具. 为此, 我们对该矿进行了电子衍射研究, 也作了晶格象观察.

二、实验方法

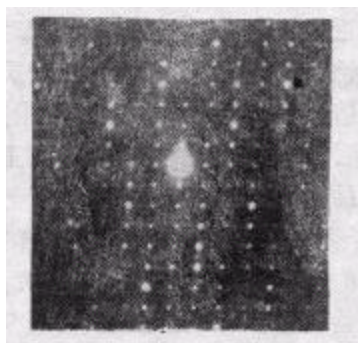
将氟碳铈钡矿置于玛瑙乳钵中研碎, 放在乙醇中悬浮分散, 取一滴悬浮液滴在有微孔支持膜的铜网上, 干后置于透射电子显微镜中观察选区电子衍射花样和晶格象. 电子的加速电压为 100kV. 用蒸发在微孔支持膜上的金膜来校准电子衍射照相机长度.

为了收集三维电子衍射信息, 把试样放在电子显微镜的旋转台上, 找一个有特征电子衍射花样. 如前述, 氟碳铈钡矿的晶体结构有较长的周期, 故可找一个有密排衍射斑点的衍射花样作为特征衍射花样. 然后从此衍射花样出发, 一面绕电子束旋转试样, 一面绕垂直于电子束的轴倾转试样, 使试样的倾转轴总平行于有密排衍射斑点的倒格直线. 如此可拍摄得一系列电子衍射花样, 每个衍射花样均包含了上述有密排衍射斑点的倒格直线, 由于试样的倾转角 ι 有限 ($-60^\circ \leq \iota \leq 60^\circ$), 只用这一系列电子衍射花样, 不可能收集到完整的三维衍射信息. 于是, 还需要再选择一至两个有特征的倒格直线作为新的倾转轴, 并重复上述实验, 直至得到足够的衍射资料为止.

氟碳铈钡矿极易与黄河矿、氟碳钡铈矿等其它也含钡和铈的氟碳酸盐矿物共生 (paragenesis). 即使经 X 射线物相分析后仔细挑选出的矿物试样, 研碎后在电子显微镜下仍可找到其它含钡和铈的氟碳酸盐矿物碎晶片, 有时还能观察到含有钙的同类矿物. 因此我们借助透射电子显微镜的 X 射线能谱分析附件来监视矿物的组分. 此时电子的加速电压为 80kV.

三、晶胞和对称性

在电子显微镜下常常观察到一个二维密排衍射花样(图 1(a)), 它应该属于晶体的某个主晶带轴. 设它属晶带轴 $[010]$, 亦即相应于倒格坐标平面 (a^*c^*) (图 1(b)). 当试样绕平行于 a^* 的轴倾转时, 在所拍摄得的一系列电子衍射花样中, 只有一张的对称类型为 C_{2v} (图 2(a)), 其余均为 C_2 . 于是, 不可能有任何对称轴或对称面通过 a^* , 但在对称类型为 C_{2v} 的衍射花样上, 垂直于 a^* 的倒格直线应代表某种对称轴或对称面. 令此倒格直线的指标为 $0k0$, 于是 $b^* \perp a^*$. 再令试样绕平行于 b^* 的轴倾转, 拍摄一系列电子衍射花



(a) 氟碳铈钨矿的[010]电子衍射花样

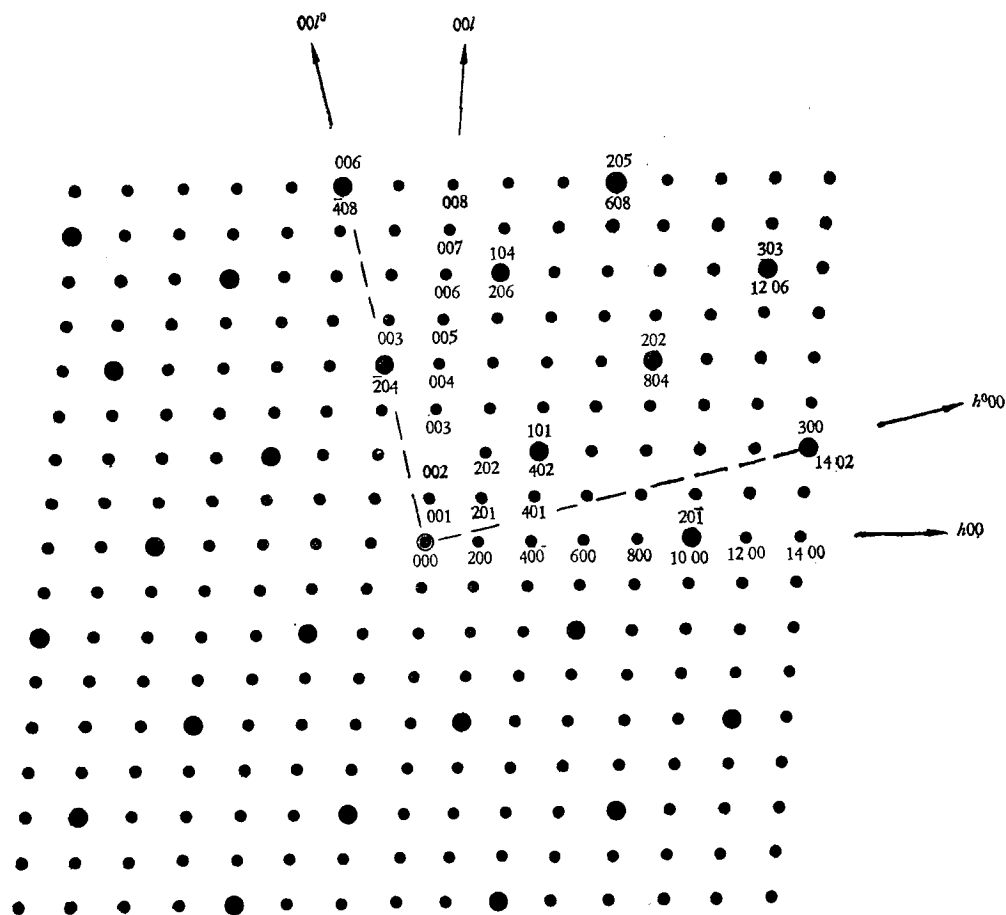
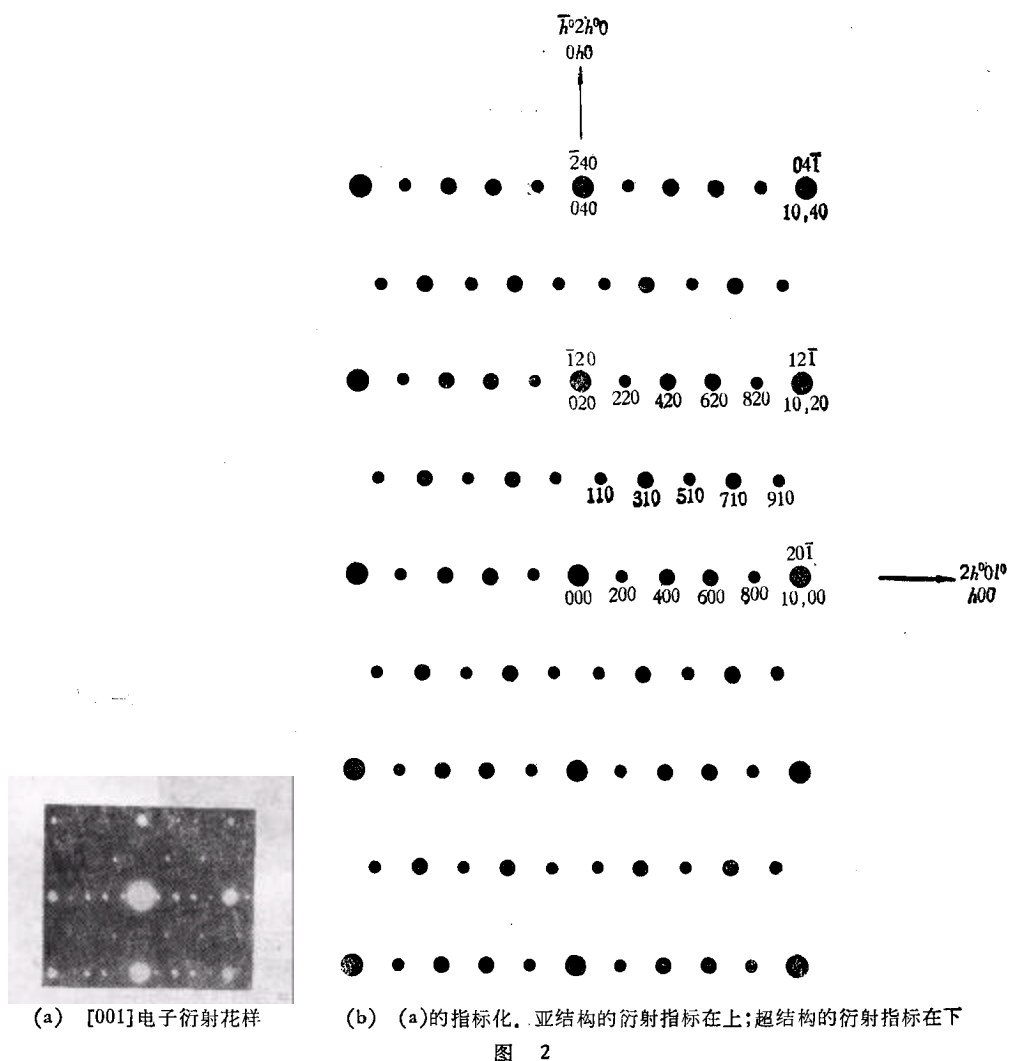
(b) (a)的指标化。亚结构的衍射指标 h^0l^0 在上;超结构的衍射指标 hol 在下

图 1

样。这一系列衍射花样都属对称类型 C_{2v} , 它们都有垂直于 b^* 的倒格直线, 而且这些倒格直线又都能在[010]电子衍射花样上找到其对应者。由此得知, 在如上所选取的倒易空间坐标系中, $b^* \perp a^*$, $b^* \perp c^*$, 但 a^* 不垂直于 c^* 。于是, 晶体可以取单斜晶胞。

上述两个系列电子衍射花样包含了两个倒格坐标平面, 即 (a^*b^*) 和 (a^*c^*) 。若令试样绕 c^* 或再绕 b^* 倾转, 则总是可以观察到第三个倒格坐标平面 (b^*c^*) 的。但是, 也可从



以 α^* 为倾轴所摄得的一系列衍射花样中(图 4),间接地找出倒格坐标平面 (b^*c^*)。图 3 中 D_0 表示 [001] 衍射花样与倒格平面 (b^*c^*) 相交的轨迹,它显然是与坐标轴 b^* 相重合的直线。 D_n 为试样从 [001] 取向出发,绕 α^* 倾转一个角度 t_n 后,所得衍射花样与倒格坐标

表 1 D_n 与 α^* 的夹角 φ_n 随倾转角 t_n 的变化

n	0	1	2	3	4	5
t_n	0°	9°	21°	31°	37°	62°
φ_n	90°	89°	88.5°	88°	87°	86°

平面 (b^*c^*) 相交的轨迹。当 t_n 不大时, D_n 与 α^* 的夹角 φ_n 很接近 90° (图 4)。当试样的倾转角不断增大时, φ_n 偏离 90° 的程度随之不断增大(表 1)。若在倒格平面 (b^*c^*) 上

通过某个倒格点 $0k0$ 作一条平行于 c^* 的直线 BB' , 它与 D_n 的交点 P_n 到倒格原点的距离 OP_n 应等于 $\sqrt{(kb^*)^2 + (l_n c^*)^2}$ (图 3), l_n 为倒格点 P_n 沿 c^* 轴的指标. 另一方面, 从衍射照片上可以求出 OP_n 的值. 于是可以用下式算出 l_n :

$$l_n^2 = \frac{OP_n^2 - k^2 b^{*2}}{c^{*2}}.$$

图 5(a) 就是用上述方法得到的倒格坐标平面

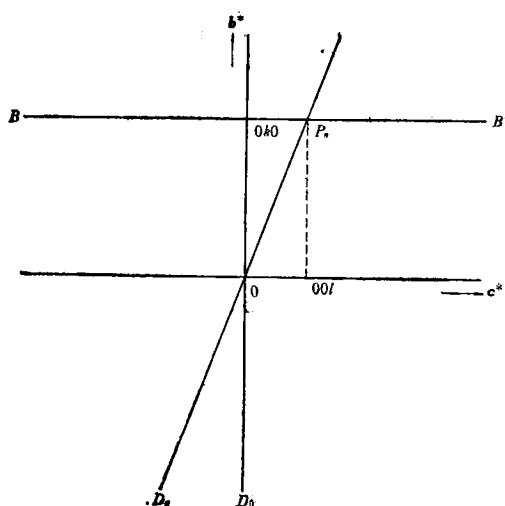


图 3 间接求得倒格坐标平面 (b^*c^*) 的原理图

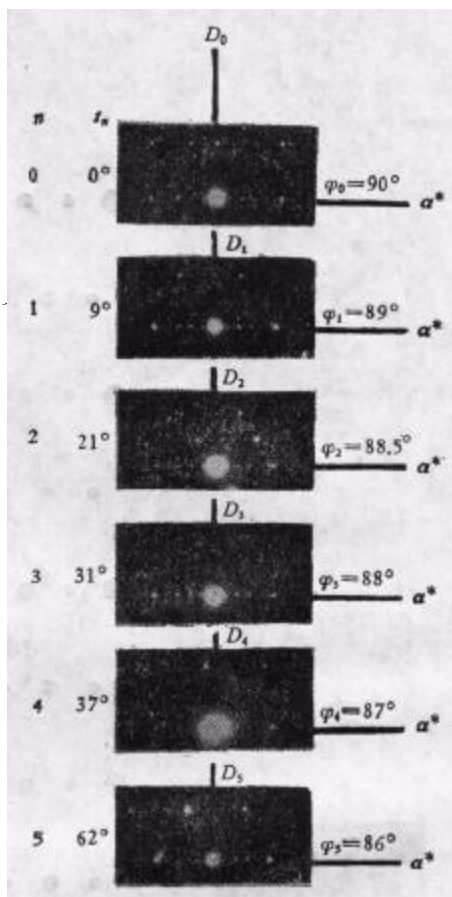


图 4 试样绕平行于 a^* 的轴倾转时拍摄的一系列电子衍射花样. φ_n 为倾转角; φ_n 为通过倒格坐标平面 (b^*c^*) 的倒格直线与 a^* 的夹角; n 为拍摄照片的序号

(b^*c^*). 图 5(b) 是用试样绕 b^* 轴倾转的方法, 拍摄的反映出 (b^*c^*) 倒格面的电子衍射花样, 衍射斑点的配置情形与图 5(a) 一致, 只是由于试样在观察过程中长期受电子辐照, 所以衍射花样上出现了多余的衍射斑点和衍射环.

分析所收集的三维电子衍射资料后, 求得晶体属单斜晶系, 晶胞参数为 $a = 21.2 \text{ \AA}$, $b = 5.06 \text{ \AA}$, $c = 13.1 \text{ \AA}$, $\beta = 95^\circ$. 衍射消光规律为

$$hkl \quad h + k = 2n; \quad h0l \quad h = 2n; \quad 0k0 \quad k = 2n.$$

于是, 晶体可能属空间群 $C2/m$, Cm 或 $C2$.

四、亚 结 构

氟碳铈钡矿的电子衍射斑点强度有明显的周期起伏. 衍射斑点按强度大体上可以分为两类, 强的一类独自构成一套格子, 可以认为它们是晶体亚结构的贡献. 亚结构的衍射斑点可以用与黄河矿等相近的六角亚晶胞来指标化. 在某些电子衍射花样中, 强衍射斑

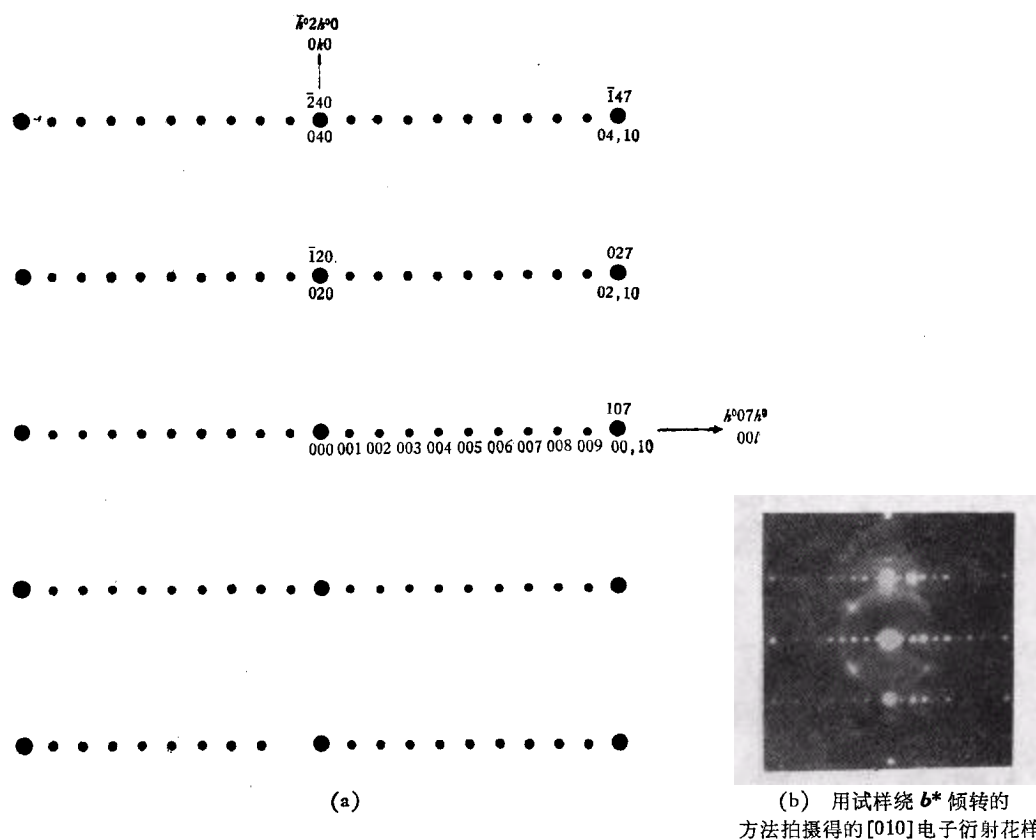


图 5

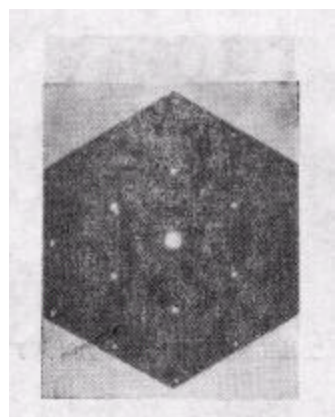
点相当直观地反映出有三角对称性晶体的衍射特征。例如,在 $[010]$ 电子衍射花样中(图 1),由强衍射点构成的图案和黄河矿 $[01\bar{1}0]$ 衍射花样中的亚结构贡献十分相似^[5]。可以认为,氟碳铈钡矿有和黄河矿相类似的亚结构^[4]。亚晶胞参数为 $a_0 = 5.06 \text{ \AA}$, $c_0 = 9.63 \text{ \AA}$ 。亚结构的 b_0 与超结构的 b 一致,亚结构的 a_0 和 c_0 位于由超结构的 $2a + b$ 和 c 构成的平面内。亚结构和超结构在倒易空间和正空间的基矢有如下关系:

$$\begin{pmatrix} a_0^* \\ b_0^* \\ c_0^* \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \frac{14}{3} & 0 & \frac{2}{3} \\ \frac{7}{3} & 1 & \frac{1}{3} \\ -\frac{2}{3} & 0 & \frac{4}{3} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} a^* \\ b^* \\ c^* \end{pmatrix},$$

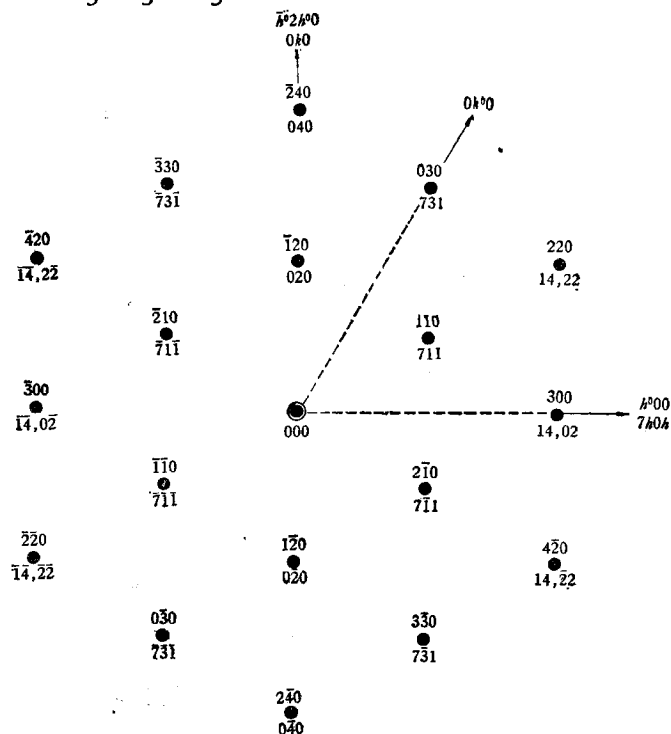
$$\begin{pmatrix} a \\ b \\ c \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \frac{14}{3} & \frac{7}{3} & -\frac{2}{3} \\ 0 & 1 & 0 \\ \frac{2}{3} & \frac{1}{3} & \frac{4}{3} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} a_0 \\ b_0 \\ c_0 \end{pmatrix}.$$

于是,超结构衍射指标 hkl 和亚结构衍射指标 $h^0k^0l^0$ 之间的关系为

$$\begin{pmatrix} h \\ k \\ l \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 14 & 7 & -2 \\ 3 & 3 & -3 \\ 0 & 1 & 0 \\ 2 & 1 & 4 \\ 3 & 3 & 3 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} h^0 \\ k^0 \\ l^0 \end{pmatrix}.$$



(a) $[10\bar{7}]$ 电子衍射花样, 又是亚结构的 $[0001]$ 电子衍射花样



(b) (a) 的指标化. 亚结构的指标在上; 超结构的指标在下

图 6

当试样绕 b^* 倾转时, 曾拍摄得 $[10\bar{7}]$ 电子衍射花样. 它只有亚结构的衍射斑点, 超结构衍射因消光而未能出现, 所以衍射花样有六角对称性, 无异于亚结构的 $[0001]$ 电子衍射花样 (图 6).

五、晶 格 象

图 7 是氟碳铈钡矿的一维晶格象, 成象的电子束为 $h00$ 系统衍射, 条纹间距为 $10.6 \text{ \AA}$, 它等于晶面间距 d_{200} . 图 7(a) 的条纹间距均等, 图 7(b) 中在间距为 $10.6 \text{ \AA}$ 的条纹里夹有较窄的间距, 图 7(c) 中夹有宽的黑带, 相应的电子衍射斑点沿 a^* 方向伸长. 图 8 是二维晶格象, 参与成象的衍射束为 $h0l$ (见图 1). 两组接近垂直的粗条纹间距为 $10.6 \text{ \AA}$ 和 $13.1 \text{ \AA}$, 它们分别等于晶面间距 d_{200} 和 d_{001} . 沿二维粗网格的对角线方向还有一组细条纹, 间距为 $4.03 \text{ \AA}$, 它们是透过电子束和 402 衍射束相干涉的结果. 402 衍射是亚结构的贡献, 其亚结构衍射指标为 101 . 正因为这一组条纹反映了亚结构的 (101) 晶面, 所以条纹间距虽然比较小, 但仍能显现出来.

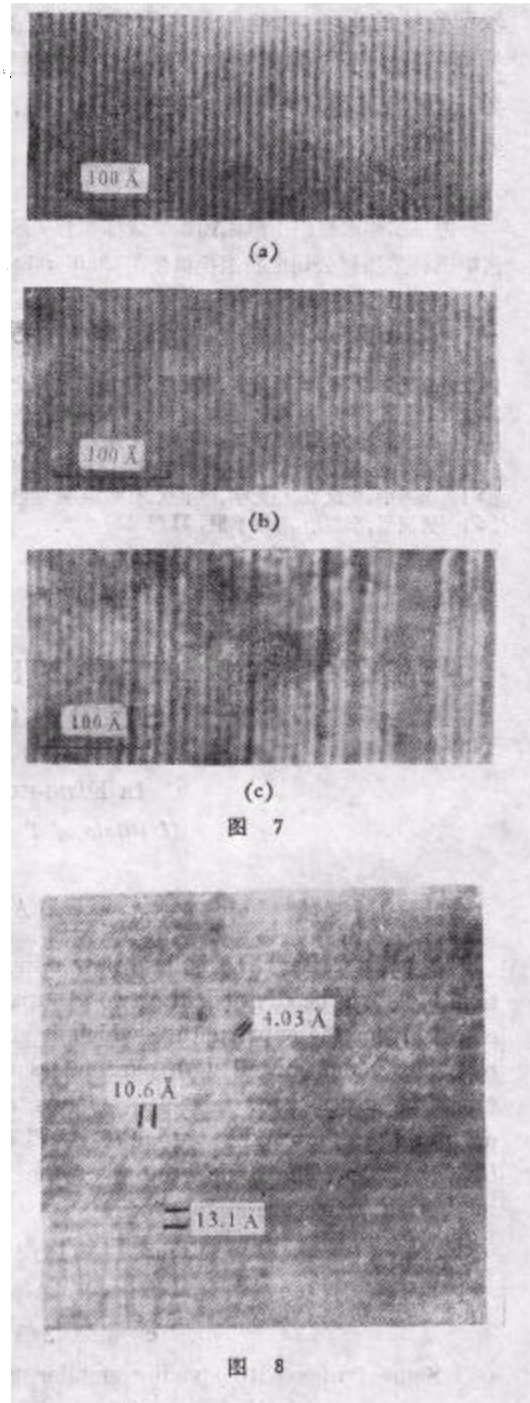
六、讨 论

1. 电子衍射和晶格象研究结果说明, 氟碳铈钡矿的晶体结构属单斜晶系, 其晶胞大小与文献[3]所给出的二级超结构假单斜底心晶胞基本一致, 也和傅平秋新近用X射线衍射方法得出的结果相符¹⁾。

从我们所收集的三维电子衍射信息看来, 尽管超结构的衍射斑点比亚结构的弱, 但都清晰可见。如果晶体沿 a 和 c 方向还有更大的周期, 而且是由于原子的有序排列所致, 则应能在电子衍射花样上有所反映。可是, 在[101]衍射花样中并未见有反映更大晶格周期的衍射斑点痕迹, 在相应晶格象上亦未见有更大的周期。不过, 我们在某些电子衍射花样上, 观察到一些很微弱的衍射斑点。如果孤立地分析一张衍射花样, 有时亦未尝不可把这些微弱的斑点当作存在更大晶格周期的见证。但是, 如果把全部衍射花样中的这类弱衍射统盘起来考虑, 则可以发现, 这些衍射点属于另一套格子, 它们是由另外一些不同取向的小晶体给出的。

2. 氟碳铈钡矿的衍射斑点有时沿 a^* 方向伸长, 相应的晶格条纹象中夹有间距不同的条纹和暗带(图 7(b) 和 (c)), 后者估计是由许多间距较小的条纹组成的, 由于象的分辨率不高而未能使之分开。

对于钡与铈的原子等于 1 的黄河矿, 用晶格象方法曾观察到沿垂直于 c 方向有间距不等于该矿 $\{000l\}$ 晶面面间距的条纹, 这是由于该矿中有氟碳钙铈矿的夹层所造成的^[5]。在同时含有钡和钙的铈氟碳酸盐矿物中, 沿垂直于 c 方向的堆垛更是五花八门, 经晶格象研究知道, 在该矿物中, 不同组分的钡-铈氟碳酸盐矿物和不同组分的钙-铈氟碳酸盐矿物的单层沿 c 方向无序地堆垛着^[6]。由此看来, 氟碳铈钡矿晶格象中沿 a 方向间距



1) 傅平秋, 私人信件。

较窄条纹的出现,可能也是由于局部地区的组分差异造成的,特别可能是夹杂了其他钡、铈原子比大于1的钡铈氟碳酸盐矿物单层。至于黑的宽带,则既可能是由于组分上的差异,也可能是存在有不同取向的晶畴之故。显然,对此矿很值得进行更高分辨本领的电子显微镜研究。

傅平秋同志提供了氟碳铈钡矿试样和有关晶体学资料,并进行了有益的讨论,作者深表感谢。并感谢中国科学器材公司电镜组提供使用 Philips EM-400 电子显微镜。

参 考 文 献

- [1] 王贤觉、苏贤泽、郭其伟、李绍柄、王中刚,地球化学, 1 (1973), 31.
- [2] 中国科学院贵阳地化所,矿物X射线粉末鉴定手册, (1978), 130.
- [3] 彭志忠、沈今川,国际交流地质学术论文集, (1979), 11~17.
- [4] 范海福、张荣英、赵国俊,物理学报, 19 (1963), 466.
- [5] 李方华、樊汉节、杨大宇、傅平秋、孔祐华,物理学报, 31 (1982), 571.
- [6] 樊汉节、李方华,物理学报, 31 (1982), 680.

ELECTRON DIFFRACTION AND LATTICE IMAGE STUDY ON CEBATE

LI FANG-HUA FAN HAN-JIE

(Institute of Physics, Academia Sinica)

ABSTRACT

Cebaite $\text{CeBa}(\text{CO}_3)_2\text{F}_2$ is a new mineral discovered in China. Its electron diffraction spots can be divided into two groups according to the intensity. The stronger one results from the substructure which is similar to that of Huanghoite and can be described by a hexagonal subcell with parameters $a_0=5.06\text{\AA}$, $c_0=9.63\text{\AA}$, while the other group comes from the superstructure which belongs to monoclinic system. The parameters of the real unit cell are $a=21.2\text{\AA}$ $b=5.06\text{\AA}$ $c=13.1\text{\AA}$ $\beta=95^\circ$. The possible space groups are $C2/m$, Cm and $C2$. The basic vectors of the substructure and those of the superstructure in the real space are as follows:

$$\begin{pmatrix} \mathbf{a} \\ \mathbf{b} \\ \mathbf{c} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 14/3 & 7/3 & -2/3 \\ 0 & 1 & 0 \\ 2/3 & 1/3 & 4/3 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \mathbf{a}_0 \\ \mathbf{b}_0 \\ \mathbf{c}_0 \end{pmatrix}.$$

Some fringes with spacing smaller than the original one and some broad black bands often appear in lattice images formed by $h00$ systematic reflexions. The cause of this is discussed. It is also discussed whether there is any superstructure with longer period in this mineral.