

四川白云母薄膜的结构特性

薛增泉 张存珪 刘惟敏 吴全德

(北京大学无线电电子学系)

1982年10月11日收到

提 要

本文介绍了使用透射式电子显微镜和扫描电子显微镜研究厚度约为 $300-1000 \text{ \AA}$ 的四川甲级白云母薄膜的结构和成分组成. 结论是这种白云母薄膜具有相当完善的单晶结构特性, 没有检测到存在什么杂质. 但在某些区域存在图 2—4 所表明的缺陷.

云母薄膜可以作为基底材料, 在其上沉积或生长具有较大晶粒的其他薄膜.

一、引 言

云母是碱金属和碱土金属的硅铝酸盐, 属于单斜晶系的晶体^[1]. 它有很好的化学稳定性和热稳定性, 是良好的绝缘体, 因此很早被应用于各种电真空器件中, 作为支架和绝缘材料. 云母很容易在(001)面自然解理成片状材料. (001)面是排列规则的近似六角结构. 因此一些材料沉积在云母基底上很容易形成结晶薄膜, 甚至较大单晶晶粒组成的准单晶薄膜. 所以云母薄膜目前被一些研究薄膜特性的人作为基底材料应用^[2]. 我们曾将四川天然甲级白云母作为多碱光电阴极的基底, 制得的阴极与在同样条件下制备在玻璃基底上的阴极有不同的特性.

沉积在云母基底上的薄膜, 其结构和特性受到基底结构的影响. 为了了解产生这些影响的原因, 有必要研究所用云母基底的结构和组分, 这是本文的目的. 我们将四川甲级天然白云母剥离成普通电子显微镜电子束能够穿透的薄膜, 放在 JEM-6C 和 JEM-200CX 电子显微镜中观察其结构. 发现这种云母薄膜有很好的结晶特性. 在 S4-10 扫描电子显微镜上, 进行了能谱分析, 发现它的质地很纯, 杂质较少.

二、样品制备和观察结果

1. 样品制备

1) 透射式电子显微镜样品

将天然白云母片进行剥离, 使其沿(001)面自然解理成为 $300-1000 \text{ \AA}$ 的薄膜样品, 选择合适的薄膜将其捞在 $\phi 3\text{mm}$ 的电子显微镜载物网上. 送进电子显微镜中进行形貌观察和选区衍射分析.

2) 扫描电子显微镜样品

将上述透射电子显微镜样品,蒸碳以后,送入扫描电子显微镜,用能谱附件进行分析。此外还采用较大块样品(体积约为 $15 \times 15 \times 1 \text{ mm}^3$),对剥离出来的新表面进行能谱分析。

2. 观察结果

1) 一般结构

图 1(a) 为云母薄膜的形貌图。图中较大面积呈现平滑透明,没有粒子结构。此照片

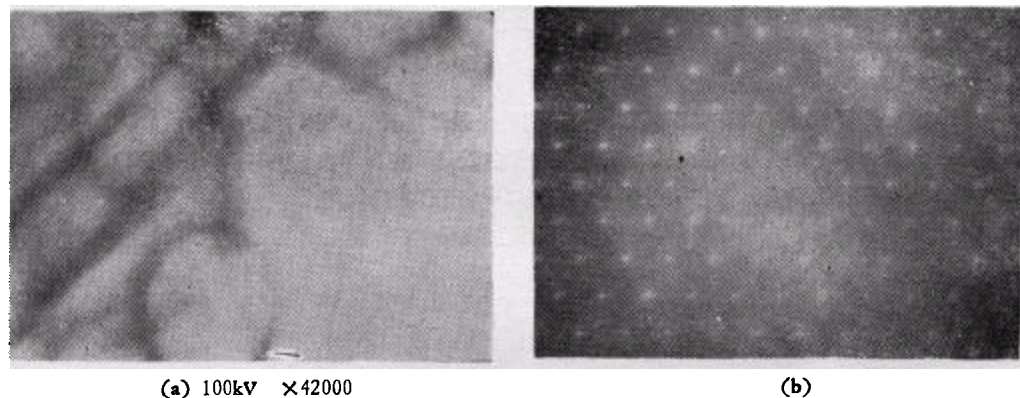


图 1

是选缺陷较多的区域,在照片的左半部分存在一些条状和圆环状结构。图 1(b) 为选择(a)中右下角看不到有结构区的电子衍射图。表明白云母自然解理的薄膜是比较完整的晶体薄膜,其沿(001)面是近似六角排列的单晶薄膜。

2) 某些缺陷

图 1(a) 中所见的线条,在某些极少数区域比较密集。由图 2(a) 可看到一簇近似平

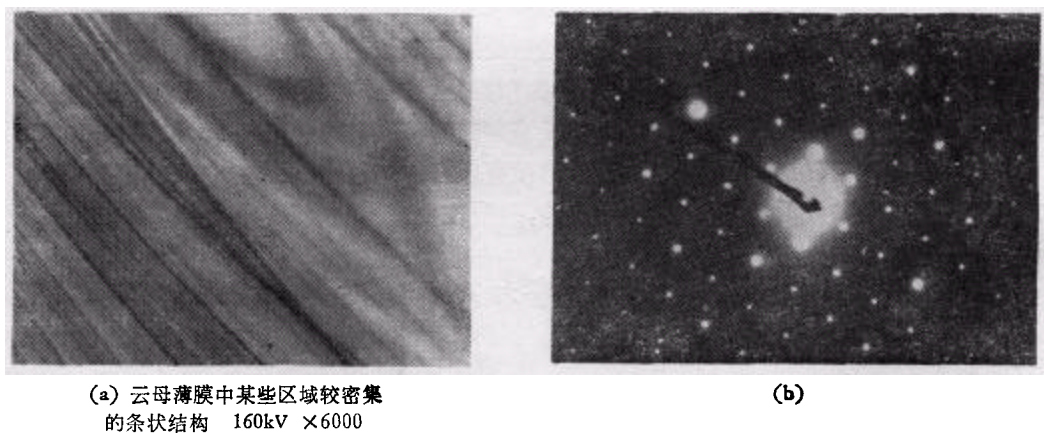


图 2

行线条,在某些线条下面还有些环状结构。图 2(b) 为选在平行线区的电子衍射图,它表明这种形貌相的云母薄膜仍是排列完整的单晶膜。

图 3 (a) 为两组平行线条，两组线条的交角约为 70° 。图 3 (b) 为 (a) 的电子衍射图。

图 4 (a) 为云母薄膜中环状结构较集中的区域。这是一群类似于细胞结构的圆环，在每个环内部好象是一条或几条纤维线多层团绕构造。我们称它为“胞状”缺陷。(b) 为正

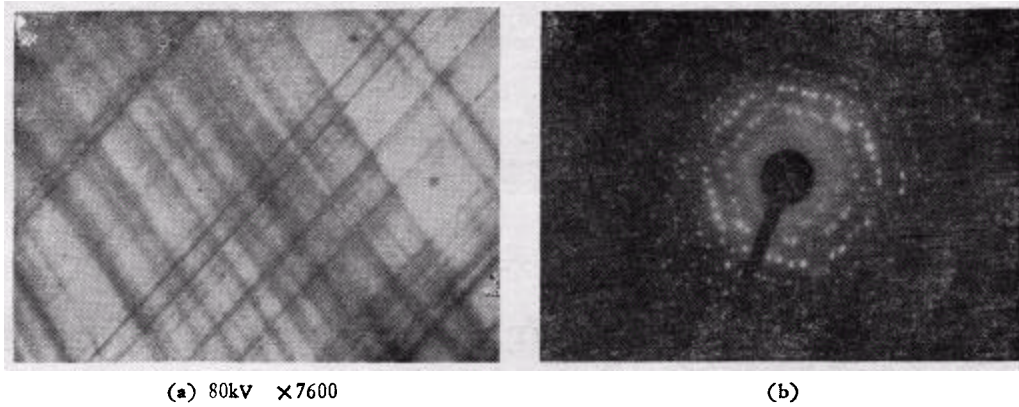


图 3

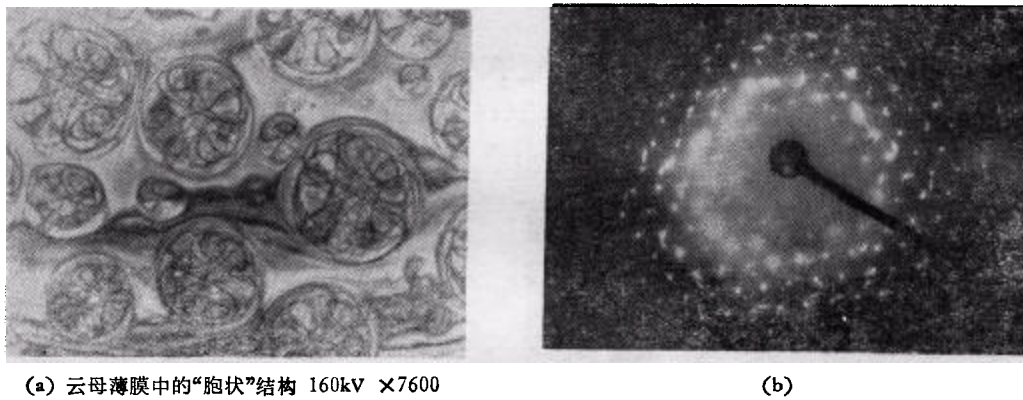
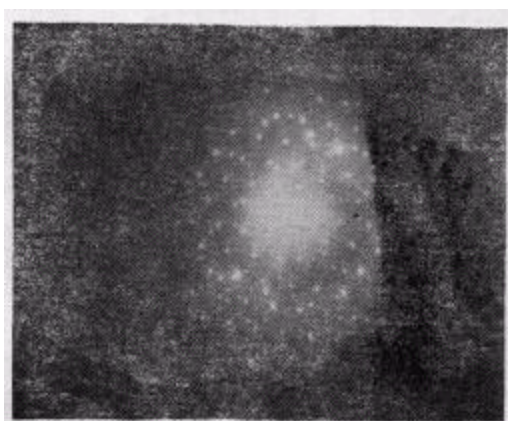
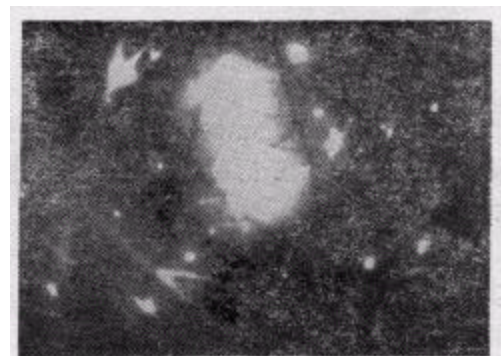


图 4

图 5
80kV图 6
80kV

对一个胞状缺陷的选区电子衍射图,“胞状”缺陷在电子束轰击下会发生线条移动以至大小的变化.

3) 云母薄膜的其它衍射现象

在云母薄膜的某些区域可以看到如图 5 所示的“花朵”状的衍射花样. 每个“花瓣”是由中心一点和衍射最强点组成. 围绕入射束点周围对称排布六个“花瓣”;在这六个“花瓣”的中心,还有一个同样的圆,成为“花心”. 整体构成一朵对称性很好的花朵图样.

图 6 为云母薄膜的电子衍射菊池线图. 只要选取合适的角度,在稍厚一点的云母薄膜中很容易观察到菊池线,有些很强,有些较弱.

三、结 果 分 析

白云母属于单斜晶系六角结构,通常容易在(001)面自然解理. 由图 1(b)和图 2(b)可见,所得到的二维衍射图是近似六角的网络点阵. 为测定白云母晶胞的晶格常数,我们在白云母薄膜上蒸积 Au 的多晶标样.

1. 云母(001)面的晶格常数

图 7 为云母薄膜基底上的 Au 薄膜的电子衍射环. 这个衍射图给出了单晶云母薄膜和多晶的 Au 薄膜倒易空间的点阵结构,它表明了两种薄膜的某些晶面间距及其夹角的集合.

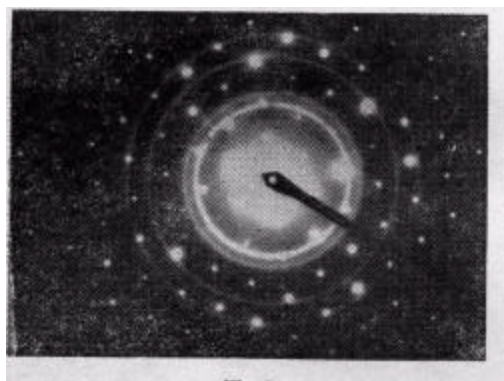


图 7

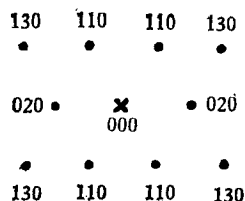


图 8

我们可由图 7 给出的 Au 膜电子衍射环定出所用电子显微镜在固定条件下的仪器常数 $L\lambda$. 图 7 的电子衍射电压是 160kV,画出入射斑附近衍射所对应的晶面如图 8. 计算得到仪器常数

$$L\lambda = rd = 18.29\text{mm} \cdot \text{\AA}, \quad (1)$$

其中 L 为样品到底片的等效距离, λ 为电子波长, r 为倒易矢量在底片上的投影, d 为晶面间距. 从图 7 和图 8 测量单晶衍射图中倒格矢量 $r_{020} \approx r_{110}$, 得到 $2r=8.12\text{mm}$. 代入(1)式可求得(020)晶面间距 d 为 $4.50\text{\AA}$.

单斜晶系的晶面间距与晶格常数关系公式^[3]为

$$\frac{1}{d^2} = \frac{1}{a^2} \cdot \frac{h^2}{\sin^2 \beta} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{1}{c^2} \cdot \frac{l^2}{\sin^2 \beta} - \frac{2hl \cos \beta}{ac \sin^2 \beta}. \quad (2)$$

利用(2)式,通过样品倾斜旋转台系统,我们测得四川白云母的晶格常数为 $a = 5.3 \text{ \AA}$, $b = 9.2 \text{ \AA}$, $c = 10.2 \text{ \AA}$, $\alpha = 90^\circ$, $\beta = 100^\circ$, $\gamma = 90^\circ$,与文献[4]所给出的白云母参数相近。

2. 白云母薄膜的某些缺陷

图2和图3表明了白云母薄膜中的某些缺陷。条状线簇可能是消光线簇,它是因为沿(001)面有紧密严格的排列,而垂直于(001)面方向的结构松弛,电子在这种“缝隙”的上下面的同族晶面发生反射,满足消光条件,就出现了形貌图中的黑线。所以黑线条簇即是云母薄膜的“缺陷”的标志,也是晶格在某方向严格排列的表现。

图3(a)为两组平行直线簇相交,其交角约为 70° (或 110°)。这可能是两种取向的薄膜交迭的结果。这个取向的交角约为 70° ,这使我们想到这种膜层的“缝隙”可能与白云母的生长阶有关^[5]。生长阶是在(001)面上单晶胞(厚度约 $20 \text{ \AA}$)排列的边缘直线,这是一种堆垛层错。正因为这种堆垛层错的存在,才容易造成(001)面之间的“缝隙”,因此出现了消光反射产生的黑线条。

图3(b)是(a)的电子衍射图。这是两组衍射点阵迭加的结果,它可看成两组衍射点阵相对平移一距离再转动某一角度重迭的结果,是一双层单晶薄膜重迭衍射现象。

图4(a)的胞状结构,是云母薄膜中的空洞形成的。在空洞的上下面某晶面族发生电子反射而产生消光现象,构成了在凸凹不平的空洞中纤维线围绕结构。我们得到的结果与 Rang^[6]研究 PbJ_2 薄膜结构的结果相似。他给出了这种胞状结构形成原因的解釋,并计算了空洞的高度。由图4(a)可估算出白云母薄膜的空洞大小约为 1.3×10^4 到 $3.2 \times 10^4 \text{ \AA}$,按文献[6]估计较大空洞的高度约为 $450-550 \text{ \AA}$ 。图4(b)是(a)的胞状结构的选区电子衍射。它与图3(b)相似,也是方向有一定夹角的双层单晶膜的衍射图。

若两层单晶膜相对转动 30° ,这时两层膜的倒易点投影只有某些相重合,这些点得到加强,其他不重合的点较弱。这样就出现了“花朵”状的衍射花样。

综上所述,四川甲级天然白云母薄膜中,存在两种主要缺陷:与生长阶位错有关的(001)面之间的层间“缝隙”和空洞形成的胞状结构。胞状结构可能是由于层中存在杂质,气泡或生长缺陷造成凸凹不平,形成层间的扁圆形空洞,也可能是由解理薄膜时机械力造成的空洞。

3. 云母薄膜的菊池线

只要适当调节入射电子束或样品台,很容易看到四川白云母薄膜的菊池线。图6是其菊池线衍射花样,存在很多菊池线对。云母薄膜容易产生菊池线对,说明四川白云母是很完善的单晶薄膜。利用它可以校正电子显微镜样品台的倾角,也可以用来测定衍射点偏离布拉格位置的偏矢量 S ,详见文献[7]。

4. 白云母的成分

将上述透射电子显微镜的样品,喷碳以后再送入 SE-10 扫描电子显微镜中进行能谱

分析. 做了面扫和线扫的全谱分析. 元素的组成是均匀的, 除组成云母的主要元素外, 没有发现其他较重元素. 说明此种白云母的杂质较少, 质地很纯. 图 9 是这个样品的能谱图之一. 由左至右的主要峰分别为

Al: K_{α} ——1.487keV;

Si: K_{α} ——1.740keV;

K: K_{α} ——3.313keV;

Cu: K_{α} ——8.047keV, K_{β} ——8.904keV, (L_{α} ——0.928keV).

其中谱峰所表明的铜元素是来自样品的支撑铜网. 我们做了另一个样品, 取白云母大小为 $15 \times 15 \times 1\text{mm}^3$, 涂碳后, 送入扫描电子显微镜中进行能谱分析, 得到图 10 所示的谱图. 其谱峰结构与图 9 相似, 只是没有出现铜的峰.

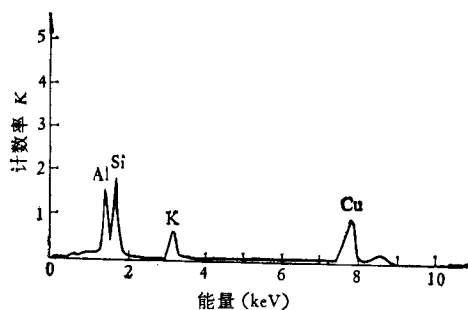


图 9

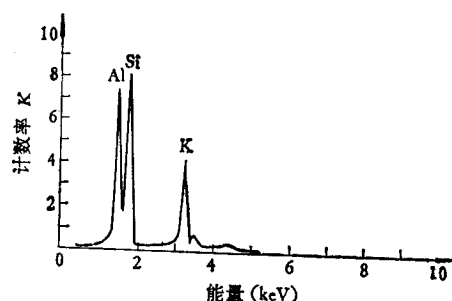


图 10

由于不能分析原子序数 $z < 11$ 的元素, 所以对四川白云母所含有的轻元素的情况不清楚.

5. 白云母的结构

这里研究的云母薄膜是甲级天然白云母. 根据电子衍射图和成分的分析, 参阅文献 [1, 4, 5, 8], 可以认为甲级天然白云母是以 SiO_4 四面体中心含有 Si 原子为基础, 其中 Si 的 1/4 被 Al 取代, 见图 11(a). O_A 是排在上一层的氧原子, O_B 是排在下一层的氧原子. (b) 是 SiO_4 四面体排成的六角结构, 在六角结构的中心是氢氧根 OH. 这样两层, O_A

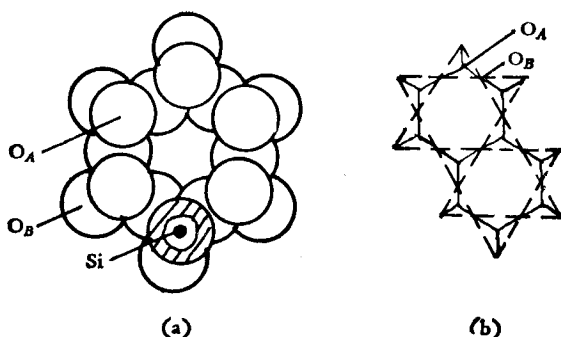


图 11

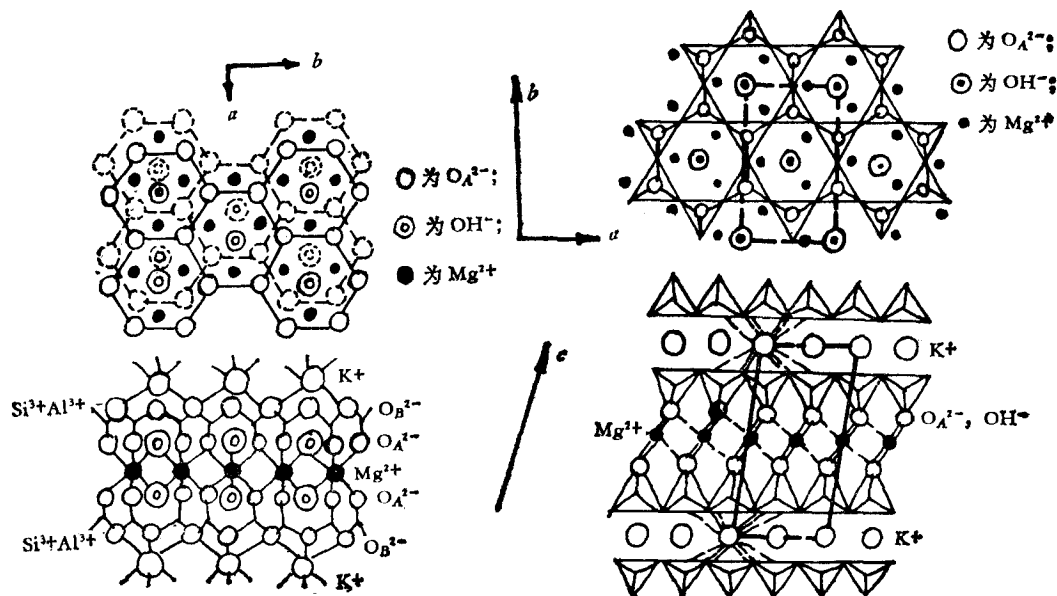


图 12

图 13

面对接处靠 Mg^{2+} 连接起来,构成一层. 这样的层与层之间再靠 K^+ 结合,即 O_B 对 O_B 层间是靠 K^+ 接连的. 这种层间的结合力是很弱的,所以容易沿此层间解理. 我们前面所讨论产生消光线的“缝隙”也发生在此层间. 白云母的上述原子排列示于图 12. 图 13 画出了白云母的晶胞结构. 在我们的实验中测出了四川天然白云母的晶格常数 $a=5.3 \text{ \AA}$, $b=9.2 \text{ \AA}$; $c=10.2 \text{ \AA}$ $\alpha=90^\circ$, $\beta=100^\circ$, $\gamma=90^\circ$.

四、结 论

1. 四川甲级天然白云母可以剥离出很薄的薄膜,其厚度约为几百至 $1000 \text{ \AA}$. 能够作为各种材料的支持膜,蒸积或生长所要研究的材料后,放入普通透射式电子显微镜中,进行观察、分析.

2. 这种白云母薄膜在普通电子显微镜中分析的结果表明,它的较大面积结构完整,缺陷较少,其自然解理的(001)面是较规则的近似六角结构. 它是相当好的单晶薄膜. 扫描电子显微镜分析表明,较大面积材料纯净,所含有重元素的杂质没有被检测到.

3. 四川白云母薄膜在普通透射电子显微镜中,很容易找到电子衍射的菊池线. 它可以用来校正电子显微镜样品台的倾角. 它的较大面积规则的衍射点阵,可以作为衍射图样的已知坐标,便于对薄膜衍射图样的研究.

4. 四川天然白云母的缺陷主要有两种,一种是层间“缝隙”,另一种是“胞状”结构.

此项工作是在严瑞芳、盖秀珍、张晓萍等同志的帮助下完成的,在此深表感谢.

参 考 文 献

- [1] 唐有祺, 结晶化学, 高等教育出版社, 156—159页(1957).
- [2] K. L. Chopra *et al.*, *J. Appl. Phys.*, **34**(1963), 1699.
- [3] 伊·维·亚沃尔斯基, 倒易晶格空间构造, 地质出版社, 22页(1959).
- [4] S. L. Bragg *et al.*, *The Crystalline State*, (1976).
- [5] 张克从等, 晶体生长, 科学出版社, 500—562(1981).
- [6] Won O. Rang, *Optik*, **10**(1953), 90.
- [7] M. H. 洛雷托, 分析晶体缺陷的电子显微技术, 上海科学技术出版社, 12—28页(1979).
- [8] L. Pauling, *Proc. Nat. Acad. Sci.*, **16**(1930), 123.

STRUCTURAL CHARACTERISTICS OF THIN FILMS OF WHITE MICA

XUE ZENG-QUAN ZHANG CUN-GUI LIU WEI-MIN WU QUAN-DE

(Department of Radio-Electronics, Peking University)

ABSTRACT

In this work, the structure and chemical composition of thin films of white mica found in Si-Chuan Province are studied by transmission electron microscopy and scanning electron microscopy. The thickness is in the range of 300—1000Å. It is concluded that the sample is nearly perfectly crystalline and contains no detectable impurities, however some defects are discovered in certain regions as shown in the text (Fig. 2—4).

Thin mica film can be used as a substrate on which other thin film can deposit or grow into large crystalline grains.