

安康矿一维无公度调制结构的 电子衍射研究

吴晓京 李方华¹⁾

中国科学院物理研究所, 北京, 100089

中国科学院北京电子显微镜实验室, 北京, 100080

马喆生 施倪承

中国地质大学, 北京, 100083

1989 年 3 月 17 日收到

用电子衍射方法研究了我国新发现的矿物安康矿 ($\text{Ba}_{0.827}(\text{Ti}_{5.827}\text{V}_{2.294}\text{Cr}_{0.053})\text{O}_{16}$) 的一维无公度调制结构. 确定了其平均结构属四方晶系, 平均结构的晶胞参数为 $a = 10.2 \text{ \AA}$, $c = 2.96 \text{ \AA}$. 沿 c 方向的调制波长为 $\lambda = 2.30c$. 详细分析了安康矿电子衍射花样的特征, 讨论了安康矿无公度调制结构的可能机制, 提出一个空位-位移型调制结构的模型, 并讨论了因位移函数初始位相各处不一而引起的无序结构问题.

PACC: 6114F

一、引 言

安康矿是近年在我国发现的新矿物, 其化学成分为 $\text{Ba}_{0.827}(\text{Ti}_{5.827}\text{V}_{2.294}\text{Cr}_{0.053})\text{O}_{16}$. 周健和马喆生^[1]认为安康矿的晶体结构与柱红石相似. 柱红石具有锰钒矿 (hollandite) 结构, 属四方晶系. 图 1 为锰钒矿晶体结构沿 c 方向的投影图^[2](见图版 I). 在锰钒矿中 MO_6 (M 代表 Mn 及其他置换 Mn 的元素) 八面体沿 c 方向共棱相接成链, 链与链间的八面体共棱或共顶构成四方通道, 通道中充填大阳离子. 因为锰钒矿中大阳离子数目远少于四方通道中阳离子位置的数目, 四方通道中必然有许多空位. Dryden 和 Wadsley^[3]用 X 射线单晶衍射方法研究了组分为 $\text{Ba}_x\text{Mg}_x\text{Ti}_{8-x}\text{O}_{16}$ ($0.67 < x < 1.14$) 的锰钒矿, 他们提出在四方通道中 Ba 原子与空位相间排列, 沿 c 轴形成 Ba-空位-Ba-空位串. 在某些通道中还可能有空位串, 甚至整个通道都是空的. 他们观察到了弥散的衍射线, 认为这是由于相邻 Ba 原子串互不相干所致. Beyeler^[4]也在锰钒矿的 X 射线单晶衍射图上发现了弥散衍射线, 他认为这一方面是由于四方通道中的阳离子以一定的规律沿 c 轴排列, 而另一方面它们又偏离其标准位置, 且其偏离量有随机性, 随不同通道而异. Sinclair 等人^[5]和 Post 等人^[6]也都讨论过阳离子沿 c 轴的位移. Post 等人^[7]认为其它原子也有位

1) 中国高等科学技术中心(世界实验室).

移,从而使锰钡矿的对称性从四方降为单斜. Bursill 和 Grzinic^[8] 用电子衍射和高分辨电子显微术研究了锰钡矿样品 $\text{Ba}_x\text{Ti}_{8-2x}\text{Mg}_x\text{O}_{16}$ 和 $\text{Ba}_x\text{Ti}_{8-2x}\text{Ga}_{2x}\text{O}_{16}$. 他们在衍射花样中观察到很锐的卫星衍射斑, 并认为随着 x 的变化在锰钡矿中有可能形成公度相或无公度调制相, 调制结构的周期与 x 值有直接关系. 他们提出了一个 Ba 原子短程有序的交生模型来解释调制结构的机制.

周健和马喆生^[3] 在安康矿的单晶衍射花样中观察到类似于锰钡矿的卫星衍射斑, 据此认为安康矿的结构在平行于 c 轴方向上, 存在一维的不相称超晶格有序. 他们报道了借助衍射所测得的安康矿亚晶胞参数 $a = 10.118 \text{ \AA}$, $c = 2.956 \text{ \AA}$ 和可能的空间群 I_4 , I_4 和 $I_{4/m}$, 并参照 Dryden 和 Wadsley^[9] 以及 Bursill 和 Grzinic^[8] 所给出的锰钡矿结构模型讨论了安康矿的晶体结构.

本文报道用电子衍射方法进一步研究安康矿结构的结果, 讨论了安康矿无公度调制结构的可能机制以及电子衍射中的弥散衍射现象.

二、实 验

将安康矿放在玛瑙乳钵中研碎, 然后用酒精分散, 滴在微栅上, 即可制成供电子显微镜观察用的粉末样品. 微栅上蒸镀了金膜, 用来校正电子衍射照相机常数.

使用了 JEM-200CX 和 EM-420 透射电子显微镜, 加速电压分别为 200kV 和 100 kV. 前者配有顶插双倾样品台, 最大倾角为 $\pm 10^\circ$. 后者配有侧插双倾样品台, 两个互相垂直的倾转方向最大倾角分别为 $\pm 45^\circ$ 和 $\pm 30^\circ$.

三、电子衍射图与消光规律

图 2(a), (b), (c) 分别为沿安康矿 $[001]$, $[100]$ 和 $[1\bar{1}0]$ 带轴的电子衍射图(见图版 I). 图 2(a) 的衍射点和图 2(b), 图 2(c) 的强衍射点可以根据 X 射线衍射给出的平均结构晶胞参数指标化, 而且测得 $a = 10.2 \text{ \AA}$, $c = 2.96 \text{ \AA}$. 图 2(b), 图 2(c) 中的弱点为卫星衍射点. 例如斑点 a 和斑点 b 分别为 000 主衍射的一阶和二阶卫星斑; 图 2(c) 中的 A, B, C 三个斑点分别是 002 主衍射的一、二、三阶卫星斑. 由此可知调制波矢平行于 c^* , 测量主衍射点与其卫星点之间的距离, 可以求得无公度调制波基矢 $q = c^*/2.30$. 将安康矿晶体绕 b 轴倾转, 可以得到多张沿不同带轴的电子衍射图, 如图 3 所示(见图版 II). 根据所出现的主衍射斑的指标, 发现只出现 $h + k + l = 2n$ 的主衍射点. 于是平均结构的可能空间群为 I_4, I_4 和 $I_{4/m}$. 以上有关平均结构的结果与 X 射线衍射相一致. 用四指数 $hklm$ 对全部衍射斑可以进行指标化^[9], 其中第四个指数不为零的衍射属卫星衍射. 图 3(a), 图 3(c) 的卫星衍射点沿 b^* 方向有弱衍射线相连, 如箭头 R, S 所示. 其余几张衍射图虽无卫星点出现, 但均有相应的弱衍射线. 每张衍射图上都出现这种衍射线意味着在三维倒易空间中, 通过卫星衍射点且平行于 a^*b^* 平面有权重处处均不为零的倒易衍射面. 图 4 为倒易空间的 (a^*, c^*) 截面示意图(见图版 II), 图 4 中实圆点表示主衍射点, 圆圈表示一阶 ($m = \pm 1$) 卫星衍射点. 例如 200 的两个卫星衍射点位于空心箭

头所示处。通过卫星点的虚线表示上述倒易衍射面。 a, b, c, d, e 五条直线表示电子束分别沿 $[100], [10\bar{1}], [10\bar{2}], [10\bar{3}]$ 和 $[10\bar{4}]$ 带轴入射时反射球面与 (a^*, c^*) 面的截线。当电子束沿 $[100]$ 入射时,反射球与002点及其卫星点相交,同时也与各衍射面相交而得到上述衍射线。透射斑到最近邻两条衍射线的距离分别为 S_1 和 R_1 。当样品倾转,电子束沿 $[10\bar{1}]$ 入射,反射球与101点相交,同样也与各衍射面相交。此时透射斑到最近邻两条衍射线的距离为 S_2 和 R_2 。显然

$$R_1/S_1 = R_2/S_2.$$

当样品继续绕 b 轴倾转时,总有

$$R_x/S_x = \text{常数}. \quad (1)$$

对图3上五组 R_x/S_x 的计算结果列于表1。这组结果与(1)式符合得很好。这表明在倒易空间中确实存在着一些平行于 (a^*, b^*) 面的倒易衍射平面,它们是由卫星点沿平行于 (a^*, b^*) 平面的各个方向扩展而成的。

表1 图3中从透射束至衍射线距离R与S之比

	a	b	c	d	e
R_x/S_x	1.31	1.30	1.29	1.31	1.32

在电子束沿 $[10\bar{2}]$ 带轴入射时的衍射图3(c)上出现了很弱的卫星衍射点 $101\bar{1}$ 。由图4可知,此时反射球并不与倒易点阵中的 $101\bar{1}$ 卫星点相交,只不过由于薄晶体的形状因子使倒易空间中的全部阵点均延伸为倒易杆,反射球与倒易卫星杆的边缘相交而产生较弱的卫星衍射。

四、空位引起的位移型无公度调制结构

无公度调制结构主要有两种机制,即组份调制和位移调制。以下根据卫星衍射斑的强度规律来讨论安康矿一维无公度调制结构的机制。

在四维空间中组份调制结构的结构因子可表为^[9]

$$F(hklm) = \sum_i \exp[2\pi i(hx_i + ky_i + lz_i)] \cdot \int_0^1 f_i(u) \exp(2\pi i mu) du, \quad (2)$$

式中 $f_i(u)$ 为第四维空间中的连续周期函数, i 为原子标号。这意味着在第四维空间中原子呈连续分布。

安康矿中 Ba 离子的数目远少于四方通道中留给大阳离子的位置数目。在理想结构中 Ba 离子的配位数为 8, 从 Ba 离子到邻近 O 离子的距离为 3.00 \AA , 可是 Ba 离子与 O 离子的半径和为 2.78 \AA 。因此处于四方通道中的 Ba 离子有可能在一定范围内产生移动。姑且认为一维无公度调制结构只与 Ba 离子的填充方式有关。于是可以把安康矿的结构因子分成两部分,一部分为 $F_1(hklm)$, 它只与 Ba 原子有关,另一部分为 $F_2(hkl)$, 它与 Ba 以外的其他原子有关。当 $m \neq 0$, 即对于卫星衍射有

$$\begin{aligned}
 F(hklm) &= F_1(hklm) \\
 &= f_{Ba} \sum_i \exp[2\pi i(hx_i + ky_i + lz_i)] \\
 &\quad \cdot \int_0^1 T(u) \exp(2\pi i mu) du = \mathcal{F}_m F_1(hkl0).
 \end{aligned}$$

此处 $T(u)$ 为一归一化周期因子,

$$\mathcal{F}_m = \int_0^1 T(u) \exp(2\pi i mu) du$$

只与 m 有关. 因此

$$F(hklm)/F(000m) = F_1(hkl0)/F_1(0000). \quad (3)$$

因为 $F(000)$ 总大于 $F(hkl)$, 且在多数情形下 $F(000)$ 远大于 $F(hkl)$, (3) 式意味着透射束的卫星斑强于或远强于衍射束的同级卫星斑. 可是安康矿的电子衍射花样图 2(c) 和图 3(c) 显然不具备这一特征.

如果 Ba 离子在四方通道中偏离其平均位置, 且其偏离量形成一定的变化周期, 就产生了位移调制结构.

位移调制结构中的原子位置可表示为

$$\mathbf{r}_j = \mathbf{r}_{0j} + \mathbf{u}_j,$$

式中 \mathbf{r}_{0j} 为第 j 个原子的平均位置, \mathbf{u}_j 为周期性位移函数. 位移调制结构的结构因子为^[10,11]

$$F(hklm) = \sum_j f_j \exp(2\pi i \mathbf{g} \cdot \mathbf{r}_j), \quad (4)$$

式中 $\mathbf{g} = h\mathbf{a}^* + k\mathbf{b}^* + l\mathbf{c}^* + m\mathbf{q} = \mathbf{H} + m\mathbf{q}$. 如果位移函数是正弦波, 即

$$\mathbf{u}_j = u_{0j} \sin(2\pi \mathbf{q} \cdot \mathbf{v} + \alpha), \quad (5)$$

式中 \mathbf{v} 为对应于波矢 \mathbf{q} 的正空间矢量. 把(5)式代入(4)式, 可以得到

$$F(hklm) = A_m \sum_j f_j \exp[2\pi i(hx_{0j} + ky_{0j} + lz_{0j})] \cdot J_m(2\pi \mathbf{g} \cdot \mathbf{u}_{0j}), \quad (6)$$

式中 $J_m(w)$ 为 m 阶 Bessel 函数, A_m 为一相位因子.

从(6)式可以看出, 如果 $F(hkl0) = 0$, 则必有 $F(hklm) = 0 (m \neq 0)$, 即如果某主衍射消光, 则其相应的卫星衍射也消光. 显然, 图 2 和图 3 中卫星衍射点的强度与(6)式不矛盾. 看来安康矿很可能属于位移型无公度调制结构. 安康矿平均结构中每个晶胞不足一个 Ba 原子, 而四方通道中可容纳两个大阳离子. 于是, 四方通道中的空位数目要大于 Ba 离子的数目. 从调制结构来看, 假设在理想情形下, Ba 离子与空位相间排列, 形成 Ba-空位-Ba-空位串, 额外的空位将使 Ba 离子偏离其理想位置, 从而破坏了晶体沿 \mathbf{c} 方向的平均周期. 卫星衍射斑的出现说明 Ba 离子的位移在整体上又具有一定的周期, 从而形成了位移型调制结构. 姑且称这类由空位所引起的位移型调制结构为空位-位移型无公度调制结构.

位移调制有两种方式, 一种是纵波调制, 此时原子对平均位置的偏移与调制波的波矢平行, 即 $\mathbf{u}_{0j} // \mathbf{q}$; 另一种是横波调制, 此时原子对平均位置的位移与调制波的波矢垂直, 即 $\mathbf{u}_{0j} \perp \mathbf{q}$.

如果是横波调制,对于安康矿 $q // c^*$, 此时若 $g = lc^* + mq$, 则因为

$$J_m[2\pi g \cdot u_{0j}] = J_m[2\pi u_{0j} \cdot (lc^* + mq)] = J_m(0) = 0 \quad (m \neq 0), \quad (7)$$

代入(6)式,可有

$$F_i(00lm) = 0.$$

这表明对于安康矿而言,如果是横波调制,则全部(00l)主衍射均无卫星斑.这与电子衍射的结果(图2(b),图2(c))明显不符.

如果是纵波调制,则可发现在 $m = \pm 1, \pm 2, \dots$ 中必有

$$J_m(2\pi g \cdot u_{0j}) = J_m[2\pi u_{0j} \cdot (H + mq)] \neq 0. \quad (8)$$

实际上此时 $J_m(2\pi g \cdot u_{0j}) = 0$ 的条件是 $2\pi g \cdot u_{0j}$ 恰为 m 阶 Bessel 函数的零点. 但 $2\pi u_{0j} \cdot (H + mq)$ 不可能同时是各阶 Bessel 函数的零点. 把(8)式代入(6)式,即可知此时每一个不消光的主衍射点都一定伴有卫星斑. 这显然与图2和图3相符合. 同时,从空位-位移型调制结构的角度考虑纵波调制也更为合理,也就是说 Ba 离子应是沿 c 轴方向偏离其平均位置.

这里所讨论的空位-位移型调制结构与 Bursill 和 Grzinic^[8] 就锰钡矿提出的局域交生模型完全不同. 我们认为明锐的卫星衍射斑无法用交生模型来解释.

五、邻近 Ba 离子串的独立性

如上所述,在安康矿晶体的倒易空间中存在着平行于 (a^*, b^*) 面的倒易衍射面. 这些衍射面恰是卫星衍射点所在的平面. 因为倒易空间衍射斑点形状与正空间晶体外形之间互为倒易,所以这些衍射面的出现表明有互不相干的 Ba 原子柱存在,也就是说不同通道中的 Ba 原子柱沿 a 与 b 方向呈无序排列,平均位置处于同一 (a, b) 面上的 Ba 原子沿 c 方向的偏离量不同. 这时同一通道中的 Ba 原子保持着较强的相互作用,形成沿 c 轴有严格位移调制周期的原子柱,而原子柱之间的相互作用极弱,因此各原子柱是近独立的. 也可以说对于不同的通道而言, Ba 原子位移函数的初始相位 α (见(5)式)可以不同, α 的取值有随机性. 不过明锐的卫星衍射斑的出现说明在晶体的某些区域,不同 Ba 原子柱的位移是同相位的.

- [1] 周 健、马喆生,现代地质,1(1987),77.
- [2] A. Bystrom and A. M. Bystrom, *Acta Cryst.*, 3(1950), 146.
- [3] J. S. Dryden and A. D. Wadsley, *Trans. Faraday Soc.*, 54(1958), 1574.
- [4] H. U. Beyeler, *Phys. Rev. Lett.*, 37(1976), 1557.
- [5] W. Sinclair, G. M. McLaughlin and A. E. Ringwood, *Acta Cryst.*, B36(1980), 2913.
- [6] J. E. Post and C. W. Burnham, *Am. Mineral.*, 71(1986), 1178.
- [7] J. E. Post, R. B. Von Dreele and P. R. Buseck, *Acta Cryst.*, B38(1982), 1056.
- [8] L. A. Bursill and G. Grzinic, *Acta Cryst.*, B36(1980), 2902.
- [9] P. M. de Wolff, *Acta Cryst.*, A30(1974), 777.
- [10] J. W. Steeds, D. M. Bird, D. J. Eaglesham, S. Mckernan, R. Vincent and R. Withers, *Ultramicroscopy*, 18(1985), 97.
- [11] J. D. Axe, *Phys. Rev.*, B21(1980), 4181.

ELECTRON DIFFRACTION STUDY OF THE ONE-DIMENSIONAL INCOMMENSURATE MODULATED STRUCTURE IN ANKANGITE

WU XIAO-JING LI FANG-HUA

Institute of Physics, Academia Sinica, Beijing, 100080

MA ZHE-SHENG SHI NI-CHENG

China University of Geoscience, Beijing, 100083

(Received 17 March 1989)

ABSTRACT

The one-dimensional incommensurate modulated structure of ankangite ($\text{Ba}_{0.827}(\text{Ti}_{5.827}\text{V}_{2.294}\text{Cr}_{0.053})\text{O}_{16}$), a mineral recently discovered in China, has been studied by electron diffraction. Its average structure belongs to tetragonal system and unit cell parameters of the average structure are $a = 10.2 \text{ \AA}$, $c = 2.96 \text{ \AA}$. The modulated wave spreading along direction c has the wave length of $\lambda = 2.30c$. The features of electron diffraction patterns are analysed in detail. The possible mechanism of the incommensurate modulated structure in ankangite is discussed and a modulated structure model of vacancy-displacive type is proposed. The disorder structure caused by the difference among initial phases for displacement functions from place to place is discussed.

PACC:6114F