

集成X射线、TEM和STM的晶体学教学尝试

马宏伟^{1,*}, 张芳^{1,*}, 艾惠^{1,*}, 张妞¹, 彭绍春¹, 李晖²

¹北京理工大学分析测试中心, 北京 122488

²北京理工大学化学化工学院, 北京 122488

摘要: 以Si晶体为例, 介绍了一种结合X-射线、电子显微学和扫描隧道显微技术进行晶体学教学的尝试。主要是从基本原理、实验技术、实验结果等方面建立不同方法之间的联系, 也说明其区别。目的是使学生能依据基本的晶体学原理、概念和数据, 理解不同的晶体结构分析和表征方法提供的晶体学信息之间的区别和联系, 达到融会贯通的效果。

关键词: 晶体学; 教学; X-射线; TEM; STM

中图分类号: G64; O641

Integrated Crystallographic Teaching with X-ray, TEM and STM

Hongwei Ma^{1,*}, Fang Zhang^{1,*}, Hui Ai^{1,*}, Niu Zhang¹, Shaochun Peng¹, Hui Li²

¹ Analysis and Testing Center, Beijing Institute of Technology, Beijing 122488, China.

² School of Chemistry and Chemical Engineering, Beijing Institute of Technology, Beijing 122488, China.

Abstract: Using Si crystals as an illustrative example, an integrated approach to teaching crystallography with X-ray/electron diffraction and TEM/STM imaging, including the principles, technologies and results, was presented to help students building up the links among different crystallographic methods and technologies for structure characterization, so that they have a complete and integrated understanding of crystallographic concepts, theories and the results from different technologies.

Key Words: Crystallography; Teaching; X-ray; TEM; STM

1 引言

晶体学是一门古老而成熟的学科, 能在原子水平上给出物质结构的信息, 在物理、化学、生物、地球科学、材料科学等学科中有重要而广泛的应用。晶体学作为一门科学, 自身也需要发展。诸多领域都需要高水平的晶体学工作者和晶体学家, 晶体学教育也因此一直是各领域的学者们十分关注的内容。

Glusker^[1]曾简要回顾了自1912年发现晶体对X-射线的衍射起至20世纪末国际上晶体学教育的历史。Grazulis等^[2]在2007年讨论了如何在21世纪开展晶体学教育的问题。其中介绍了支架式(scaffolding principles)教学法, 即通过搭梯子的方式, 帮助学生逐步建立课本知识和科学研究及交流技巧之间、不同知识之间、不同的学习资源之间的联系, 引导学生对此进行反思, 学会自己建立知识间的联系, 形成自主学习能力。国内也一直有学者关注晶体学教育教学并进行了有益的探索^[3,4]。

收稿: 2023-08-30; 录用: 2023-10-19; 网络发表: 2023-11-16

*通讯作者, Emails: hwma@bit.edu.cn (马宏伟); fangzhang@bit.edu.cn (张芳); hecibit@163.com (艾惠)

基金资助: 国家自然科学基金(21471017)

随着互联网和多媒体技术的发展, 晶体学的在线和远程教学取得了长足的发展^[5]。

近年来, 样品、方法和技术的发展大大拓展了晶体学的研究范围, 晶体结构的研究从三维发展到二维, 高分辨透射电镜(High Resolution Transmission Electron Microscope, HRTEM)和扫描隧道显微镜(Scanning Tunneling Microscope, STM)也成为表征晶体结构的重要手段。同时, 实验技术和软件的自动化也使研究者忽略了基本的晶体学知识。在这样一个变化的世界里, 如何进行晶体学教育, 确保晶体学的未来, 是十分值得思考的一个问题。多种晶体学方法和技术经常会在固体材料表征一类的课程中有简要介绍^[6], 但多数是作为独立的方法进行说明。从晶体学的角度看, 结合多种实验技术方法, 建立其间的联系, 说明方法之间的区别, 使学生从不同角度了解晶体学的发展, 理解晶体学基本的概念, 掌握相关的晶体学实验技术, 可能是一种值得尝试的做法。Grazulis等^[2]采用的支架式教学不仅可以搭建纵向支架使学生逐步加深对知识的掌握, 也可以搭建横向支架, 使学生建立不同知识间的联系。本文把X-射线衍射仪、电子显微镜、扫描隧道显微镜及其对应的结构分析或成像方法, 以及不同方法给出的晶体学信息之间的区别与联系结合起来, 期望学生能融会贯通晶体学的不同方面, 促进晶体学在不同领域的应用及晶体学本身的发展。

2 X-射线衍射

从成功分析第一个晶体结构起100多年来, X-射线衍射一直是分析晶体结构最为主要的手段。同时, 电子衍射和中子衍射也成为越来越重要的补充。X-射线单晶衍射和X-射线粉末衍射是X-射线衍射法分析晶体结构的两种重要方法。表面上看来二者区别甚多, 例如对样品的要求、实验方法、数据分析和直接给出的晶体学信息等。但是, 二者一定是密切关联的, 原因是其背后的基本原理是一致的, 都是X-射线与晶体物质相互作用而被衍射, 通过分析衍射信号得到晶体结构的信息。本小节从原理、实验和数据等几个方面, 说明二者的区别, 建立二者间的联系。

2.1 Laue方程和Bragg方程

不论在单晶衍射还是粉末衍射中, 都需要确定衍射线的方向。单晶衍射的衍射线方向由Laue方程(式(1))给出。其中, a , b , c 是晶体的点阵常数, s 是散射矢量, hkl 是衍射指标, 也是点阵面的Miller指数。

$$\begin{aligned} a \cdot s &= h \\ b \cdot s &= k \\ c \cdot s &= l \end{aligned} \quad (1)$$

散射矢量 s 定义为入射X-射线的波矢 S_0 与散射X-射线的波矢 S 之差, 即

$$s = S - S_0 \quad (2)$$

其中 $|S| = |S_0| = \frac{1}{\lambda}$ 。可以证明, s 具有如下形式:

$$s = ha^* + kb^* + lc^* \quad (3)$$

其中 a^* , b^* , c^* 是对应的倒易点阵常数。

以一维原子列为例, 可以比较直观地理解Laue方程的几何意义。设有如图1所示沿水平方向的一维原子列, 周期为 a 。X-射线沿CD方向入射, 与原子列成 α_0 角。散射线沿AB方向, 与原子列成 α_n 角。则在AB方向发生衍射的条件为:

$$AB - CD = h\lambda \quad (4)$$

其中 h 为任意整数, λ 是入射线的波长。用入射线和散射线的波矢可以将上式写为如下形式:

$$a \cdot S - a \cdot S_0 = h \quad (5)$$

即

$$a \cdot s = h \quad (6)$$

由于入射线、衍射线和原子列可以不共面, 因此对于一个指定的 h , 满足衍射条件的衍射线可以形成一个以原子列为轴线、以衍射线为母线的圆锥, 半锥角为 α_n 。如图2所示, 三个开口大小不同的

圆锥分别对应 $h = 0, 1, 2$ 时衍射线的允许方向。同样，在 b, c 方向也可以形成一系列这样的衍射圆锥。对于三维晶体的情况，需要同时满足3个Laue方程，这就要求 a, b, c 三个方向的衍射圆锥有公共母线，这条母线的方向就是一个允许的衍射线的方向。

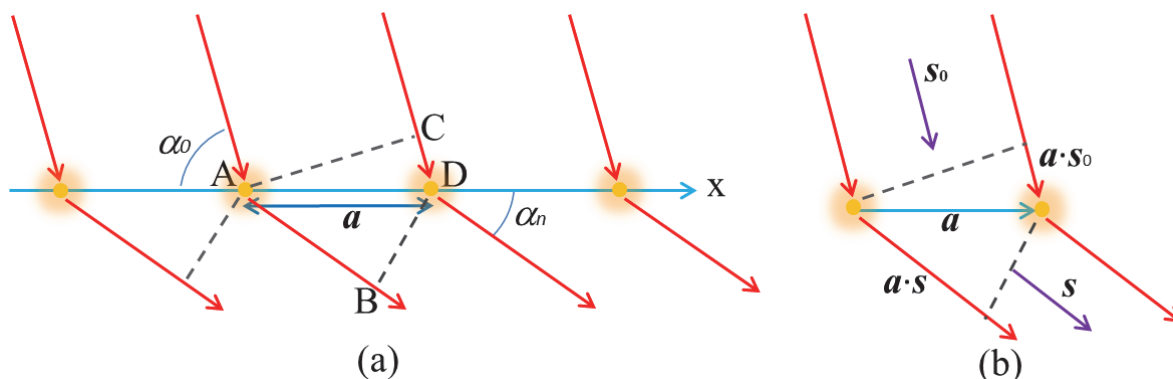


图1 (a) 一维原子列的衍射条件；(b) 以波矢形式表示的入射方向、衍射方向及波程差

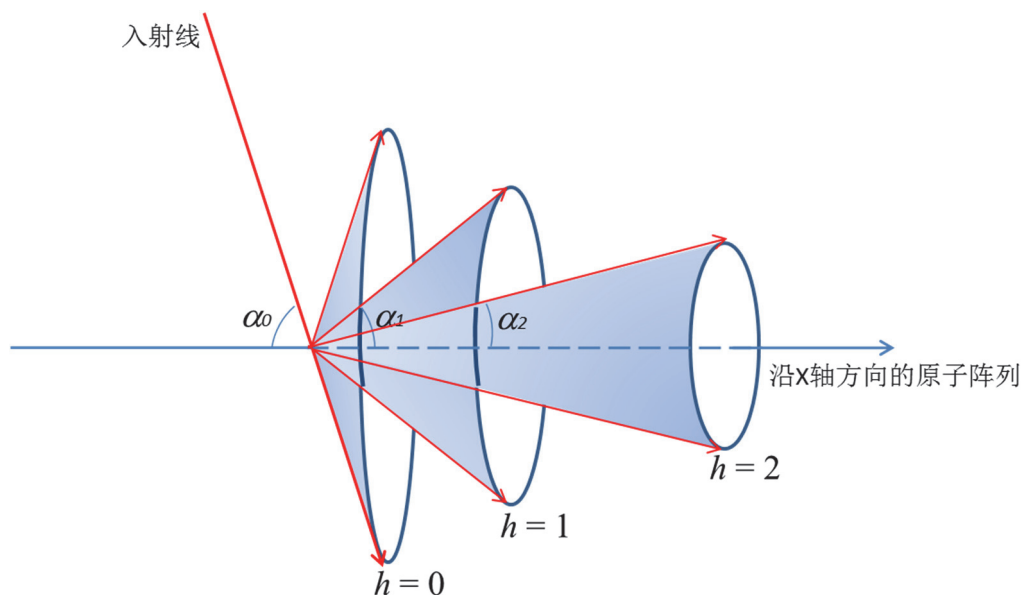


图2 $h = 0, 1, 2$ 时的Laue锥

在粉末衍射中，衍射线的方向由Bragg方程(式(7))给出，

$$\lambda = 2d_{hkl}\sin\theta_{hkl} \tag{7}$$

其中 λ 是实验所用波长， d_{hkl} 是点阵平面族 (hkl) 的面间距， θ_{hkl} 是与 d_{hkl} 对应的Bragg角。

如图3所示，一束平行的X-射线入射到一组平行点阵平面上，点阵平面间距为 d_{hkl} ，入射X-射线沿 BA' 方向，衍射线沿 $A'C$ 方向，与点阵平面的夹角均为 θ_{hkl} 。显然，在 θ_{hkl} 方向发生衍射的条件为

$$BA' + A'C = n\lambda \tag{8}$$

即

$$2d_{hkl}\sin\theta_{hkl} = n\lambda \quad (n\text{通常取}1) \tag{9}$$

Laue方程和Bragg方程从形式和几何解释上看，似乎关联不大。实际上，它们给出的都是在特定方向上发生衍射的条件，也很容易建立它们之间的联系。一方面，根据晶体几何学知识不难证明，

$$\mathbf{a} \cdot \frac{\mathbf{d}_{hkl}}{d_{hkl}^2} = h \quad (10)$$

其中, d_{hkl} 是Miller指数为 (hkl) 的点阵面的面间距, \mathbf{d}_{hkl} 是 (hkl) 法线方向的矢量, 长度等于 d_{hkl} 。比较式(1)和式(10)可知, \mathbf{s} 与 $\mathbf{d}_{hkl}/d_{hkl}^2$ 是同一个矢量。于是 \mathbf{s} 具有如下两个性质: 一是 \mathbf{s} 垂直于点阵平面族 (hkl) , 二是其长度与点阵平面族 (hkl) 的面间距 d_{hkl} 成倒易关系:

$$|\mathbf{s}| = \frac{1}{d_{hkl}} \quad (11)$$

另一方面, 若令 \mathbf{S} 和 \mathbf{S}_0 之间的夹角为 $2\theta_{hkl}$, 由图4很容易看出,

$$|\mathbf{s}| = |\mathbf{S}_0| \sin\theta_{hkl} + |\mathbf{S}| \sin\theta_{hkl} = \frac{2\sin\theta_{hkl}}{\lambda} \quad (12)$$

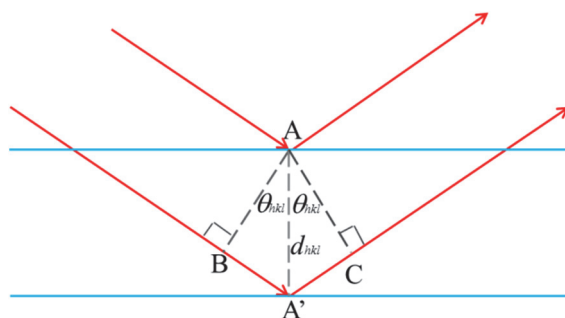


图3 X射线被平行点阵平面衍射的条件

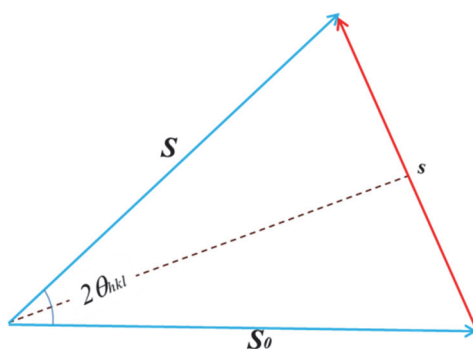


图4 入射波矢 \mathbf{S}_0 , 散射波矢 \mathbf{S} , 散射矢量 \mathbf{s} 和Bragg角 $2\theta_{hkl}$ 的关系

于是,

$$\frac{2\sin\theta_{hkl}}{\lambda} = \frac{1}{d_{hkl}} \quad (13)$$

即

$$\lambda = 2d_{hkl}\sin\theta_{hkl} \quad (14)$$

此式即为Bragg方程(式(7))。

这说明, 确定单晶衍射方向的Laue方程和确定粉末衍射方向的Bragg方程, 虽然在形式上看起来不同, 但本质上是相同的, 可以很容易地从Laue方程推导出Bragg方程, 反之亦然。

2.2 单晶衍射图和粉末衍射图

如上所述, 单晶衍射和粉末衍射在原理上, 看起来有所不同而实际上是一致的。在实验数据的表现形式上, 也有类似的情况。图5是一张单晶硅的X射线衍射图, 其最明显的特征是图中有很多明

锐、分立、亮度不同的斑点。这些点的位置就是衍射线和探测器平面的交点，图中A位置是入射线和探测器平面的交点。根据点的位置和仪器参数，可以计算出入射线 S_0 和衍射线 S 的夹角 $2\theta_{hkl}$ 。这里 $2\theta_{hkl}$ 的定义和粉末衍射中的定义相同，都是入射线和衍射线的夹角。例如，图中的 $2\theta_{hkl}$ 是衍射点E的Bragg角， $2\theta_{hkl} = 49.81^\circ$ 。衍射点B, C, D对应的 2θ 角分别是 60.65° , 46.40° 和 37.67° 。

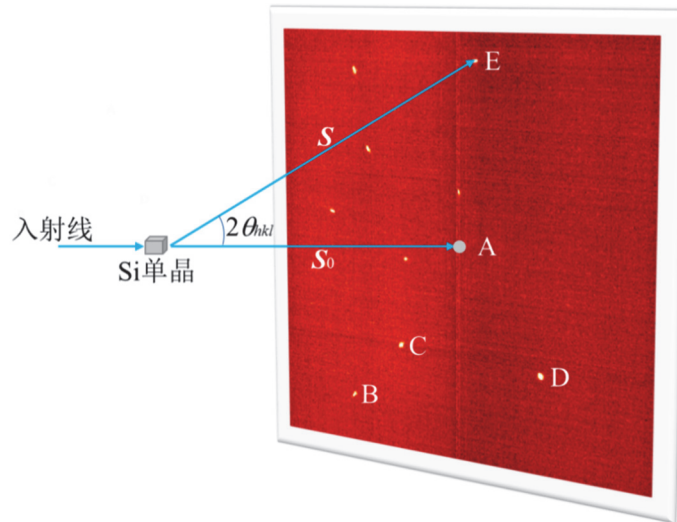


图5 单晶硅的X-射线衍射图

图6是多晶硅的粉末衍射图，其横坐标是Bragg角 2θ ，纵坐标是对应的衍射强度。最明显的特征是有多个分立、强度不同的衍射峰。

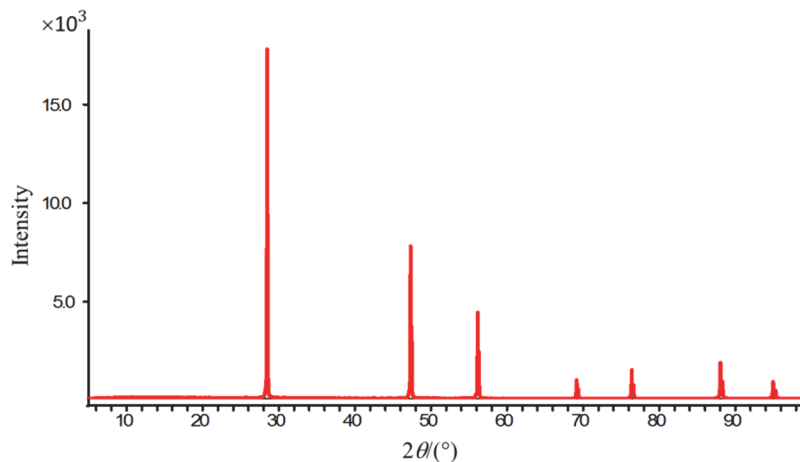


图6 多晶硅的粉末X-射线衍射图

图5和图6都是由晶体硅衍射X-射线产生的，而且从硅的晶体结构既可以计算其单晶衍射的图像，也可以计算其粉末衍射的图像，因此两张图像间必然存在紧密联系。如图7所示，如果放1颗单晶在X射线束中，假定产生3个衍射点，由于每个点的位置不同，可知其对应的 2θ 角不同(图7a)。如果放4颗单晶在X射线束中，则产生12个衍射点，由于4颗晶体的取向不同，因此这12个点一般不重合。但是，这12个点会分为3组，每组4个点具有相同的 2θ 角，在衍射图像上会位于3个半径不同的同心圆环(德拜环)上(图7b)。当晶体数目不断增加接近无限且取向随机，衍射点在德拜环上的分布就会

是均匀连续的, 形成3个半径不同的德拜环(图7c)。每个德拜环半径不同, 对应的 2θ 角也不同。若取德拜环的一部分(或全部)沿圆环积分, 则在与德拜环对应的 2θ 角会出现峰值, 其他位置为背景, 这就是常见的粉末衍射图(图7d)。这是一种比较直观的解释, 更为本质的解释可以从反射球和倒易点阵的关系进行说明。图8是多晶硅的二维X-射线衍射图及对应的一维衍射曲线。

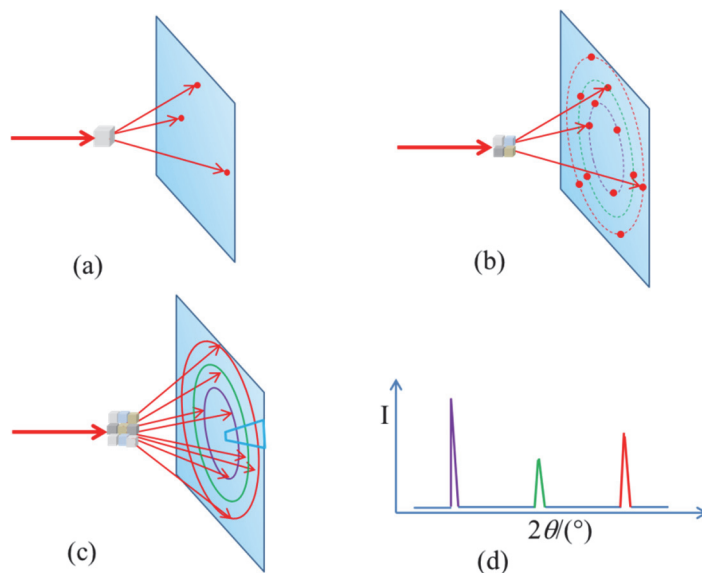


图7 多晶X-射线衍射图的形成示意图

- (a) 1颗单晶形成的衍射图; (b) 4颗同样的单晶形成的衍射图;
(c) 无数颗单晶形成的衍射图; (d) 常见的X-射线粉末衍射图

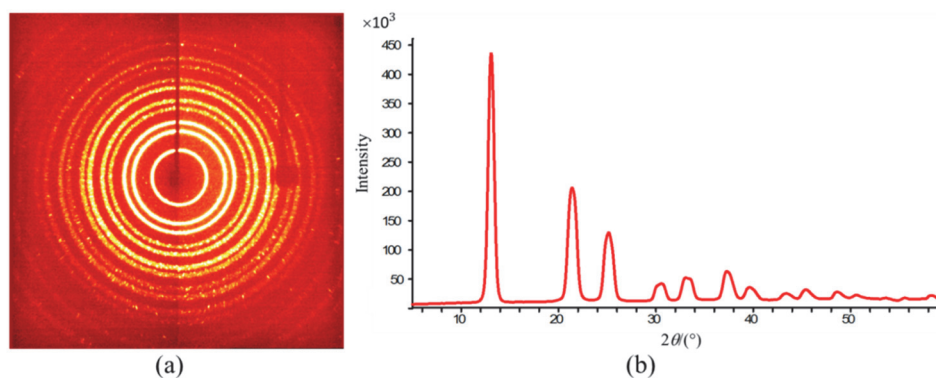


图8 (a) 多晶硅的二维衍射图; (b) 图(a)对应的一维衍射图

2.3 单晶和多晶结构分析

晶体是其内部的原子、分子、离子等在三维空间做周期性排列形成的固体, 最本质的特征是其平移对称性。在用单晶衍射法进行晶体结构分析时, 就是用这样的观点来看待晶体的。基于这样的观点, 可以计算任一可能方向上的结构因子,

$$F_{hkl} = \sum_{j=1}^N f_j \exp[2\pi i \mathbf{s} \cdot \mathbf{r}_j] \quad (15)$$

其中, \mathbf{s} 是式(2)、式(3)中定义的散射矢量, \mathbf{r}_j 是原子 j 的位置矢量, 求和范围为整个晶胞。这些结构因子的振幅 $|F_{hkl}|$ 可以通过衍射实验观测到, 其相位则可以通过直接法、Patterson法等来确定。有了振幅和相位, 就可以通过傅立叶逆变换得到晶胞中电子密度的分布, 从而得到分子结构和晶体结构。

$$\rho(\mathbf{r}) = V^{-1} \sum_{hkl} F_{hkl} \exp[-2\pi i \mathbf{s} \cdot \mathbf{r}] \quad (16)$$

其中, $\rho(\mathbf{r})$ 是晶胞中 \mathbf{r} 处的电子密度。

在用粉末法进行晶体结构分析时, 主要依据是Bragg方程。由于Bragg方程能提供的结构信息主要是点阵面间距, 这时就需要把晶体点阵看成点阵面的平行堆积。图9为一个二维点阵, 可以看成方向和间距都不同的4组点阵平面的堆积。如果我们能够把这4组点阵面的方向和间距都确定下来, 同时能记录每组点阵面的反射强度, 晶体结构也就可以确定。实验中, 可以根据Bragg定律, 测定每个衍射峰对应的 2θ 角, 从而计算出点阵面间距, 同时记录衍射强度。根据这组点阵面间距, 可以通过适当的方法进行指标化, 求出每个面间距(即衍射峰)对应的衍射指标(hkl), 即得到了衍射方向, 然后就能采用和单晶类似的方法进行晶体结构分析。

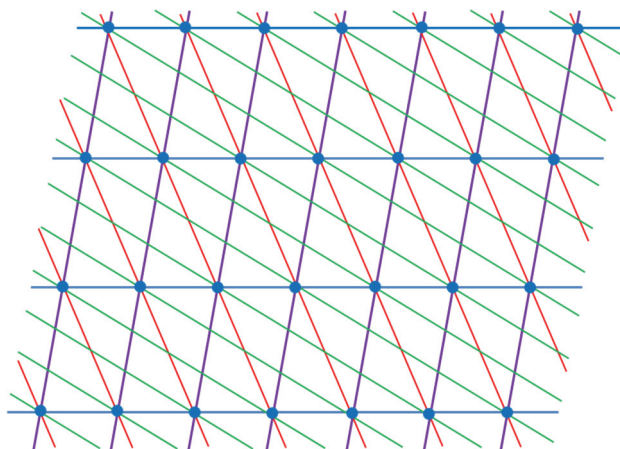


图9 一个二维点阵可以看成方向和面间距均不同的4组点阵面平行堆积而成

由此可见, 虽然单晶衍射和粉末衍射对晶体结构的看法有所区别, 数据形式也大不相同, 但最终仍然归结到特定的衍射方向及此方向上的衍射强度。有了这些信息, 就可以进行晶体结构分析, 二者又殊途同归。

粉末衍射结构分析本质上与单晶结构分析是一致的, 但是由于其衍射数据由三维退化为一维, 造成很多特殊困难, 也发展了一些特殊方法来解决这些困难。关于用粉末衍射数据进行晶体结构分析, 将另文阐述。

2.4 单晶和多晶结构修正

进行晶体结构分析时, 为使结构模型与衍射数据尽可能好地匹配, 需要对结构模型进行修正。用单晶衍射数据进行结构修正时, 先根据结构模型计算每个衍射点的结构因子模量 $|F_c|$, 将其与对应的观测值 $|F_o|$ 进行比较, 并计算总体残差因子, 衡量匹配的好坏。经常用到的两个残差因子是:

$$R1 = \frac{\sum ||F_o| - |F_c||}{\sum |F_o|} \quad (17)$$

$$wR2 = \left\{ \frac{\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2}{\sum w(F_o^2)^2} \right\}^{1/2} \quad (18)$$

粉末衍射结构修正则使用Rietveld方法进行全谱拟合。根据结构模型和仪器参数, 计算一个粉末衍射图, 将计算的衍射图与实验观测到的衍射图进行比较, 判断符合程度。符合的好坏也用残差因子衡量,

$$R_F = \frac{\sum |I_o^{1/2} - I_c^{1/2}|}{\sum I_o^{1/2}} \quad (19)$$

$$R_{wp} = \left\{ \frac{\sum w_i (y_{i,o} - y_{i,c})^2}{\sum w_i y_{i,o}^2} \right\}^{1/2} \quad (20)$$

其中, $I_{o,H}^{1/2}$ 和 $I_{c,H}^{1/2}$ 分别是衍射 H 的观测结构因子振幅和计算结构因子振幅, 即式(16)中的 $|F_o|$ 和 $|F_c|$ 。 $y_{i,o}$ 和 $y_{i,c}$ 分别是衍射曲线上 i 点处的观测强度和计算强度。因此, R_F 称为结构因子残差, R_{wp} 称为加权图形残差。图10是多晶硅的Rietveld拟合图谱, 其中红色曲线是实验观测图谱, 蓝色曲线是计算图谱, 底部的灰色曲线是二者之差。当结构模型与实验数据符合较好时, 差值曲线应该比较平坦。

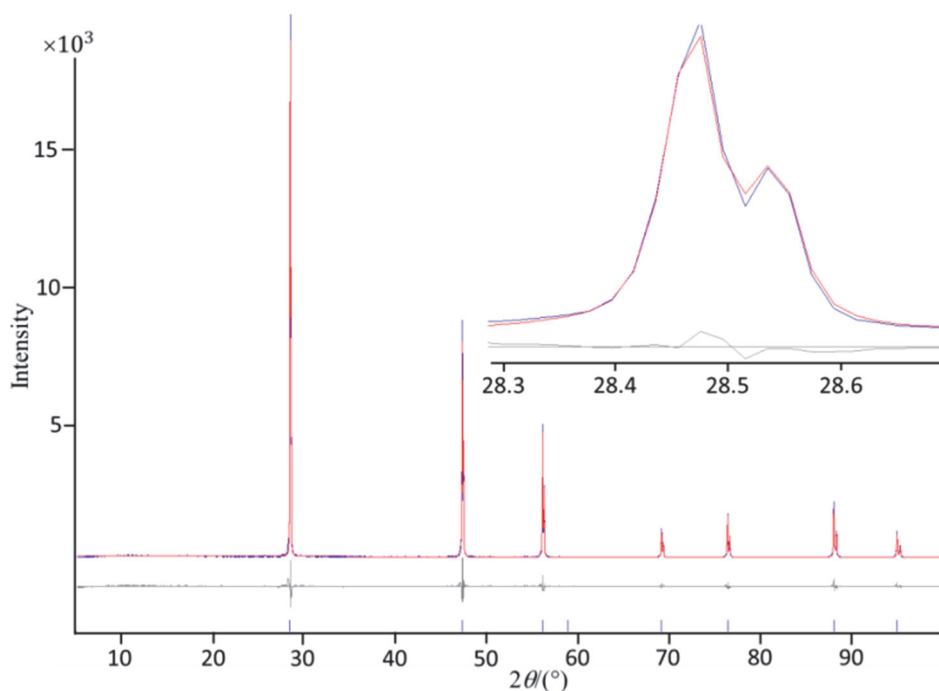


图10 多晶Si的Rietveld拟合图谱

电子版为彩图

表面看起来, 粉末衍射的Rietveld拟合与单晶衍射结构修正差别甚大, 实际却仍然是紧密关联的。一旦有了一个合理的结构模型, 就可以计算每个衍射的结构因子, 这与单晶衍射是完全相同的。粉末衍射中, 会由于样品颗粒的大小、内部应力以及仪器等原因引起衍射峰宽化, 因此需要给每个结构因子匹配一个合理的峰形函数。把这些衍射峰以 2θ 为横坐标进行叠加得到计算的粉末衍射图, 再与实验所得的衍射图进行比较。比较的结果也用类似于单晶衍射的残差因子衡量, 并可以显示二者的差值曲线。整个过程的核心仍然是根据已有的结构模型, 计算每个衍射的结构因子, 并与实验数据比较。

3 电子衍射图和高分辨像

3.1 电子衍射图

晶体对电子的衍射与对X射线的衍射是类似的。当用电子束照射单晶时, 会得到单晶电子衍射图。图11a是单晶硅[110]晶带的电子衍射图, 上面有尖锐、分立、强度不同的衍射斑点, 与X-射线单晶衍射图5十分类似, 但是衍射点的分布看起来更有规律。当用电子束照射多晶体时, 会得到多晶电子衍射图, 主要特征也是上面有半径不同的德拜环。图11b是硅的多晶电子衍射图, 与多晶X-射线衍射图8a也十分类似。

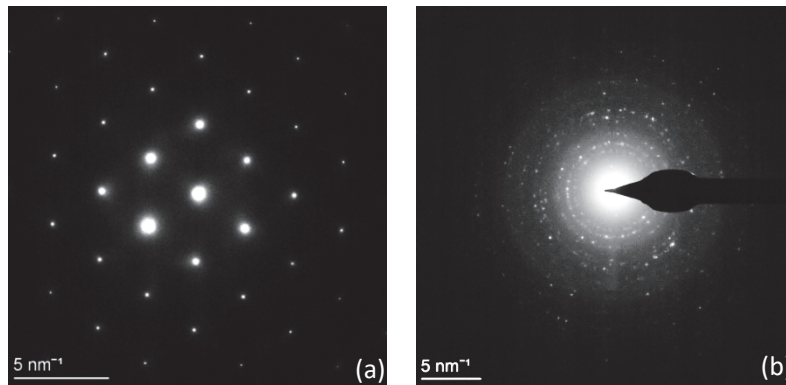


图11 (a) 单晶硅的电子衍射图; (b) 多晶硅的电子衍射图

但是电子衍射图与X-射线衍射图也有明显区别，电子衍射图上衍射点的分布更为规律，点阵特征更为明显。为了说明这种差别产生的原因，需要先了解Ewald球和衍射激发的条件。Bragg方程(式(7))可以改写为如下形式：

$$\sin\theta_{hkl} = \frac{1/d_{hkl}}{2/\lambda} \quad (21)$$

此式可以用几何图形表示如图12。晶体位于A点处，入射线沿水平方向从左向右，衍射线沿AB方向。沿入射线方向，以 $1/\lambda$ 为半径，A点为圆心做球面，此球面称为反射球。将倒易点阵原点选在球面上O点处，则散射矢量 s 的端点恰好位于反射球面上，即满足Bragg方程的衍射点 hkl 恰好位于反射球的球面上。于是可以把衍射激发的条件归结为：当倒易点阵与反射球面相截，某个倒易点阵点恰好位于反射球球面上时，此衍射就会被激发。

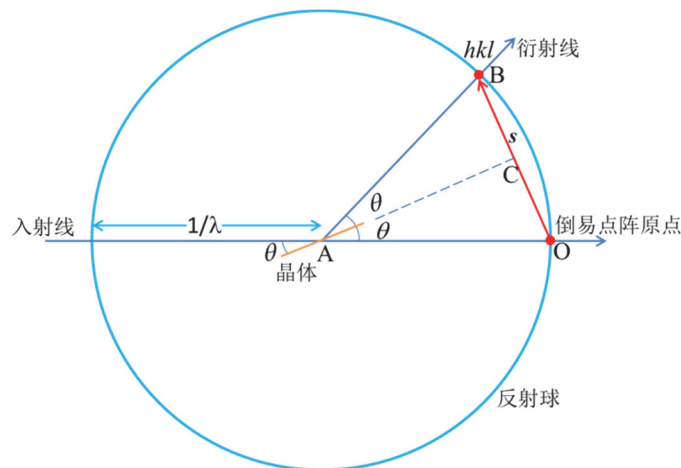


图12 Ewald球和衍射发生的条件

在X-射线衍射中，射线的波长约100–200 pm，反射球面曲率较大，能同时激发的衍射点一般不位于同一倒易点阵平面上，因此X射线单晶衍射拍摄的衍射图是变形的倒易点阵的截面。若要拍摄不变形的倒易点阵截面，则需要采取特殊的方法如旋进法。电子衍射则不同，由于入射电子束波长较短，一般小于3 pm，反射球球面曲率较小，反射球面与倒易点阵的截面几乎为一平面，因此拍摄到的倒易点阵面是不变形的。故单晶电子衍射图看起来比X射线衍射图更有规律。从电子衍射图上，可以直接测量倒易点阵参数，观察倒易点阵的对称性等，这是普通的X射线单晶衍射无法做到的。电子衍射用于结构分析，不利的地方在于电子散射的动力学效应明显，衍射强度误差较大。

3.2 高分辨像

电子显微镜的另一个好处是可以直接观察到原子在样品表面的分布情况，从而可以更直观地理解二维点阵。

图13a是单晶硅[110]方向，即(110)面的高分辨像，图13b是部分图像的放大。从图中可以看到成对的硅原子，其间的距离为136 pm (图13b)，这张图经常用于标定电子显微镜的分辨率。我们知道，单晶硅中Si原子之间的键长为235 pm，该如何理解高分辨像上间距为136 pm的原子对呢？显然，可以根据X-射线衍射结构分析的结果，画出单晶硅的晶体结构图，观察(110)平面上原子分布的情况。Si晶胞中(110)面上原子分布情况如图13c，若沿[110]方向画出三层Si的堆积，会发现第一层和第二层互相错开，第一层和第三层重叠。此时，若沿[110]方向看，会得到如图13d的图像。仔细观察可以发现，第一层的一个Si原子(蓝色)和第二层的一个Si原子(灰色)恰好形成一个原子对。原子对的排列方式与高分辨像完全一致。图13e是表面三层Si原子排列的侧视图。原子对形成的Si-Si键长235 pm。在Si晶体结构中，Si为四面体配位，Si-Si-Si键角为109.5°，于是Si-Si原子对之间的距离在(110)面上的投影为：

$$235 \times \cos(109.5^\circ/2) = 136 \text{ pm}$$

与实验观测到的距离一致。这样，我们就从X-射线单晶结构分析的结果解释了电子显微镜高分辨像的特点。

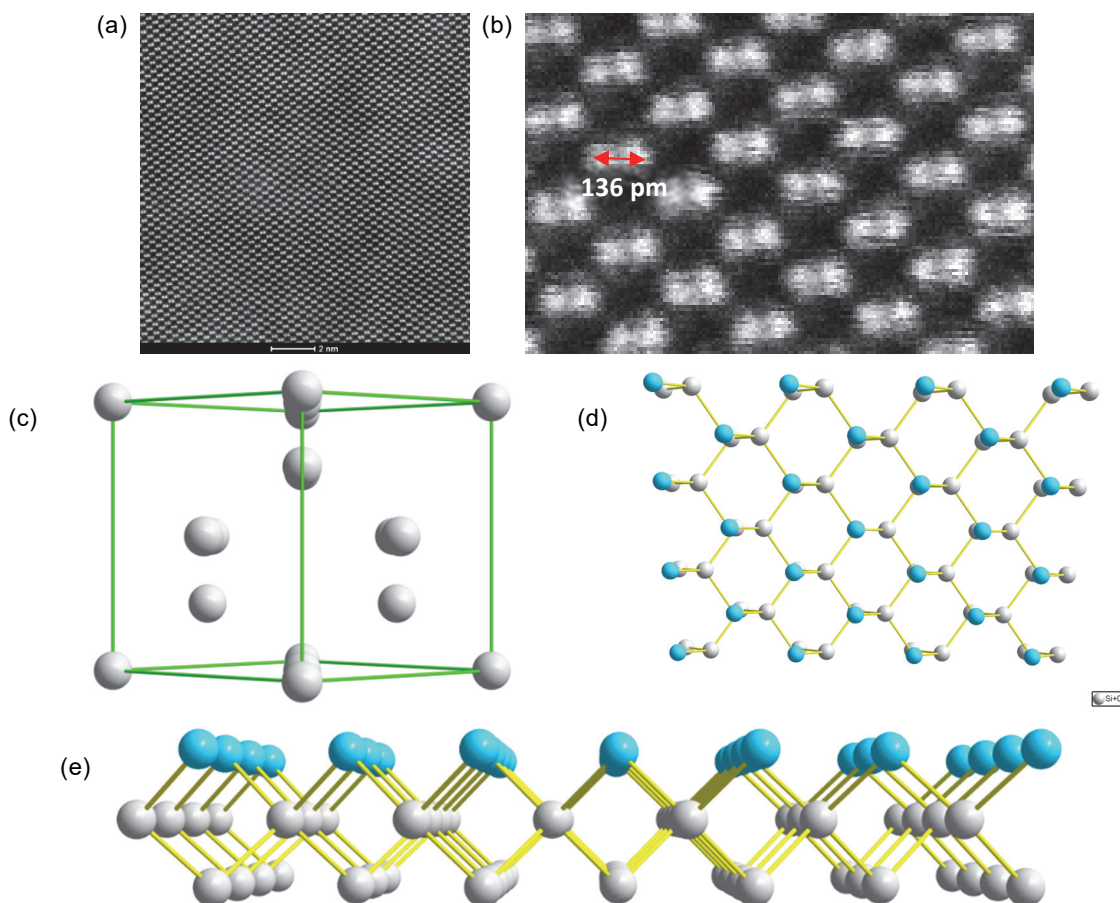


图13 单晶硅(110)面的高分辨像及对应的晶体结构

- (a) 单晶硅(110)面的高分辨像；(b) 部分高分辨像的放大；(c) 一个晶胞内Si原子在(110)面上的分布；
(d) 晶体中Si原子在(110)面上的分布，蓝色为第一层，灰色为第二层，蓝色小球正下方的原子为第三层；(e) 侧视图
电子版为彩图

X-射线衍射是一种建立在晶体结构模型基础上的分析方法，而且X-射线很难聚焦，其分析最小区域在微米至毫米量级，无法对纳米级的微观区域进行选择性的分析。此外，XRD不能对样品进行高分辨率的显微成像，因此也无法将形貌与晶体结构进行纳米级微区的同位分析。电子显微镜分辨率通常可达50–200 pm，放大倍数可达 10^6 倍。透射电子显微镜通过高能电子束透过薄试样后形成的透射束和衍射束进行成像来获取样品形貌和内部结构信息，因此适用于在观察纳米级样品微观形态的同时对纳米级特定微区进行晶体结构同位分析。通过透射电子显微镜透射束成像可以表征纳米材料的微观形貌、尺寸、孔分布以及分散状态等信息，在原子级分辨条件下可得到微区同位的原子排列结构，配合同位微区的电子衍射花样，可以进行纳米样品晶体结构和对称性分析、取向生长分析以及缺陷及界面的结构分析等。当联合使用能谱仪及电子能量损失谱仪附件时，透射电镜还可以进一步得到纳米级样品特定微区同位的成分及电子结构等信息，甚至达到原子级分辨。

4 STM和表面晶体学

晶体表面的原子排列方式可以和体相相同，也可以不同。直接观察晶体材料表面原子排列周期性的另一种实验手段是扫描隧道显微镜(STM)。其原理是利用隧穿效应和隧道电流探测物质表面结构的起伏。测量时用一个针尖去接近样品表面，当距离小于1 nm时，样品表面电子云和针尖的电子云会有部分重合。若在它们之间施加电压，则在针尖和材料表面之间会产生电流，这就是隧穿效应和隧道电流。隧道电流的大小与针尖到样品表面的距离呈指数关系，对探针与样品表面之间的距离极为敏感。因此，可以通过控制针尖扫描样品表面，记录隧道电流的变化，来表征样品表面细微的起伏，直接观察到样品表面原子的分布情况^[7]。如图14所示，当探针在沿XY方向扫描过程中，它会遇到不同高度的样品特征，从而导致隧道电流发生指数级变化，通过使用控制器电子设备使测量系统维持恒定的隧道电流，记录每个坐标点Z方向扫描器移动的位置，最终观测到材料表面原子排列的方式及周期性。

图15是高定向热解石墨(HOPG) (0001)面的表面原子排列情况。每一个凸起代表一个C原子，从图上可以看到C原子的排列具有严格的周期性。在Y方向，图像的周期是259 pm，与石墨(0001)面上C原子排布的周期247 pm是一致的。因此，图15就是石墨(0001)平面上原子排列二维周期性的直接反映。

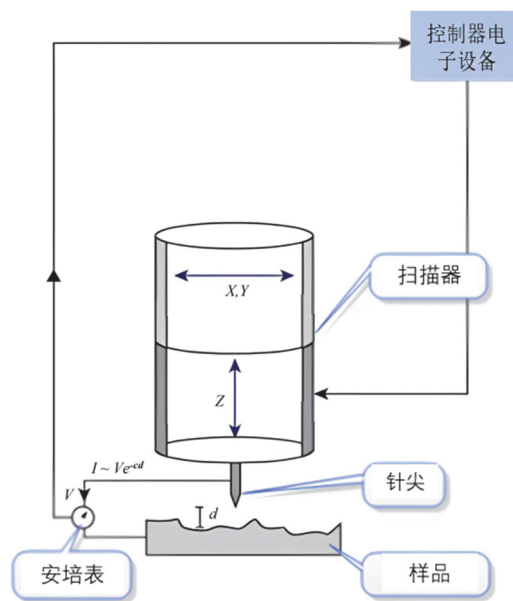


图14 扫描隧道显微镜基本原理示意图

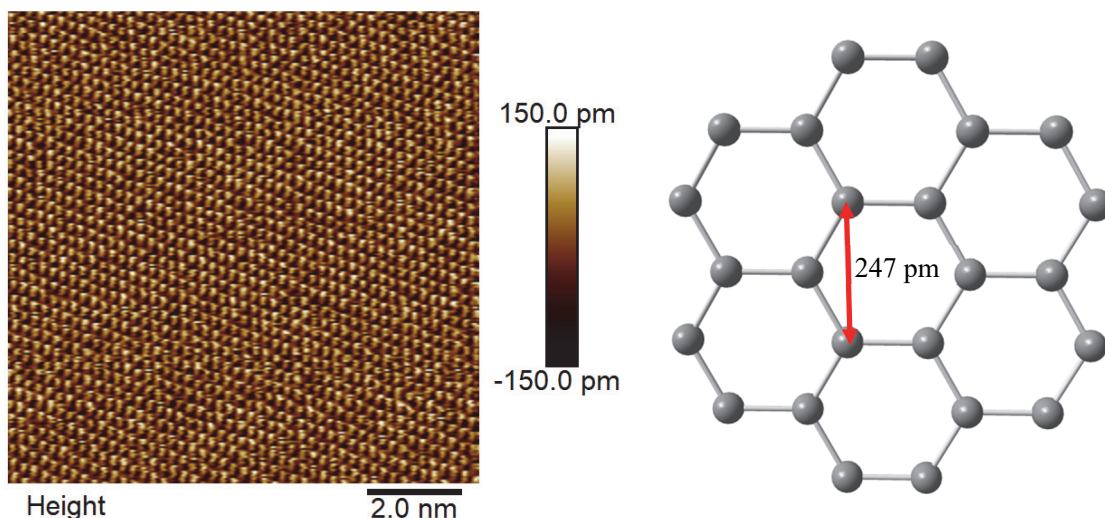
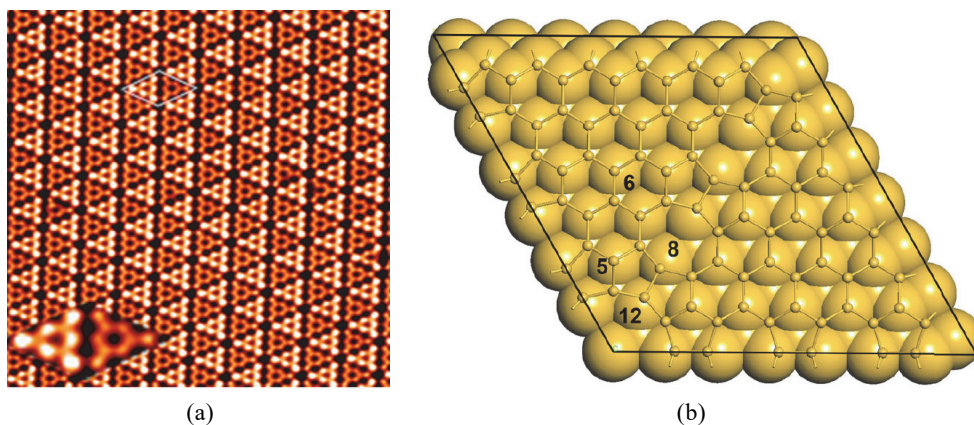


图15 高定向热解石墨(HOPG)的STM图像和石墨的(0001)表面的原子排列

另一种常见的情况是材料表面的原子重新排列成不同于体相的稳定结构，称为表面重构。表面重构也可以用STM观测。图16是Si(111)- 7×7 重构表面的STM图像及晶胞内的原子排列情况^[8,9]。图16a中的菱形是表面重构后的一个晶胞，插图是一个放大后的菱形晶胞，每个亮点代表一个悬空键。图16b中共画出5层原子，上面两层用球棍模型表示，下面三层用紧密堆积模型表示。环内的数字5, 6, 8, 12代表形成该环的原子数。可以看出，Si(111)重构表面的原子排列方式与体相结构明显不同，除六元环外还存在五元环，八元环和十二元环，*a*和*b*方向的周期都变为体相晶胞的7倍。虽然与体相结构不同，但是表面结构仍然具有严格的二维的平移周期性。根据STM、HRTEM、SXRD等表面结构表征技术的测试结果，结合材料的三维体相结构，可以更好地理解表面结构和表面晶体学。

图16 Si(111)- 7×7 表面重构(a) Si(111)- 7×7 表面重构的STM图像; (b) 7×7 晶胞内的原子排列

5 结语

本文以硅晶体为例，介绍了一种晶体学教学的尝试。主要是用衍射的基本理论，统一理解了X-射线和电子的单晶衍射和多晶衍射，包括确定衍射方向的方程、衍射数据的表现形式，说明了X-射线单晶衍射和粉末衍射晶体结构分析和修正的一致性及其区别。同时，用晶体结构解释了单晶硅的电子显微镜高分辨像以及高定向氧化石墨(HOPG)和Si(111)- 7×7 表面结构的STM图像。目的是通过在教

学中结合不同的晶体结构分析方法和表征技术,将相关的原理、技术、数据的分析处理等方面进行分析、比较,建立其间的联系,使学生能依据基本的晶体学原理、概念和数据,理解不同的晶体结构分析和表征方法所能提供的晶体学信息之间的区别和联系,达到融会贯通的效果。

参 考 文 献

- [1] Glusker, J. P. *Acta Cryst.* **1998**, *A54*, 707.
- [2] Grazulis, S.; Sarjeant, A. A.; Moeck, P.; StoneSundberg, J.; Snyder, T. J.; Kaminsky, W.; Oliver, A. G.; Stern, C. L.; Dawe, L. N.; Rychkov, D. A.; *et al.* *J. Appl. Cryst.* **2015**, *48*, 1964.
- [3] Kennard, C. H. L. 邵美成, 译. 大学化学, **1989**, *4* (4), 58.
- [4] 马宏伟, 李晖. 大学化学, **2019**, *34* (5), 73.
- [5] 李晖. 国家级精品视频公开课《走进晶体世界》. [2023-11-13].
<http://www.icourses.cn/web/sword/portal/videoDetail?courseId=ff80808148abfc560148b08cb5af017f#/?resId=ff80808148abfc560148b08e07de0181>
- [6] Pinto, A. H. *J. Chem. Edu.* **2018**, *95* (10), 1717.
- [7] 张钰, 何林. 物理实验, **2020**, *40* (11), 1.
- [8] Guo, H. M.; Wang, Y. L.; Du, S. X.; Gao, H.-J. *J. Phys.: Condes. Matter* **2014**, *26*, 394001.
- [9] Osiecki, J. R.; Suto, S.; Chutia, A. *Nat. Commun.* **2022**, *13*, 2973.