

(2) 1127-1133

六方 $Al_{14.2}(Fe, V)_{3.0}Si_{1.3}$ 准晶近似晶体相的电子衍射分析*

金头男^{1,2)} 尹志民¹⁾ 李斗星¹⁾

1) 中国科学院金属研究所固体原子像开放研究实验室, 沈阳 110015

2) 中南大学材料科学与工程系, 长沙 410083

摘 要 利用选区电子衍射和会聚束衍射研究了喷射沉积 Al-Fe-V-Si 合金中一种六方相的晶体结构, 其点阵常数为: $a=2.52$ nm, $c=1.26$ nm, 空间群为 $P6/mmm$. 该六方相与立方相具有固定取向关系, 且 EDS 分析表明, 两相成分相近. 系统对比分析 SAED 花样发现, 六方相的某些带轴衍射谱具有立方相的二十面体结构单元表现出的衍射特征, 表明六方相也是一种准晶近似晶体相, 其结构构架可能由 (Fe+V) 和 (Al+Si) 双层二十面体结构单元以 3 种不同取向堆砌而成.

关键词 六方 Al-(Fe, V)-Si 相, 电子衍射, 二十面体结构单元

中图分类号 O753.3, O766.4

文献标识码 A

文章编号 0412-1961(2000)11-1127-07

准晶, 结构单元

ELECTRON DIFFRACTION STUDY OF A HEXAGONAL $Al_{14.2}(Fe, V)_{3.0}Si_{1.3}$ APPROXIMANT

JIN Tounan^{1,2)}, YIN Zhimin²⁾, LI Douxing¹⁾

1) Laboratory of Atomic Imaging of Solids, Institute of Metal Research, The Chinese Academy of Sciences, Shenyang 110015

2) Department of Material Science and Engineering, Central-South University, Changsha 410083

Correspondent: LI Douxing, Tel: (024)23843531-55243, E-mail: lais@imr.ac.cn

Manuscript received 2000-04-25, in revised form 2000-07-24

1127
0766-4

ABSTRACT The crystal structure of a new hexagonal $Al_{14.2}(Fe, V)_{3.0}Si_{1.3}$ approximant ($a=2.52$ nm, $c=1.26$ nm, $P6/mmm$) in the spray-cast Al-8.5Fe-1.3V-1.7Si alloy has been determined by selected-area electron diffraction and convergent beam electron diffraction. The crystallographic orientation relationship and the potential structural interrelationship between the hexagonal approximant and the bcc α -Al(Fe, V)Si phase are investigated through a systematic study of the electron diffraction behaviour. The similarity between the icosahedral patterns of the hexagonal and bcc phases implies the presence of the double (Fe+V) and (Al+Si) icosahedral clusters in both phases, but with different stacking arrangements.

KEY WORDS hexagonal Al-(Fe, V)-Si approximant, electron diffraction, icosahedral cluster

随着准晶的发现^[1], 人们重新认识到可以利用二十面体多面配位体来研究复杂结构 Al-TM(过渡金属)化合物的晶体结构^[2-5]. 二十面体及其衍生的复合多面体是三维二十面体准晶及二维十次准晶的结构单元, 它们的准周期排列给出准晶结构, 而它们的周期排列则给出化学成分及晶体结构都与准晶近似的金属间化合物, 即准晶近似晶体相 (crystalline approximant)^[6]. 由于受三维周期性条件的约束, 在晶体中理想二十面体的对称性将受到破坏, 因而, 在近似相中的二十面体结构单元都会有不同程度的畸变.

立方 α -AlMnSi($Pm\bar{3}$) 或 α -AlFeSi($Im\bar{3}$) 相是 Al-Mn-Si 或 Al-Fe-Si 二十面体准晶的近似相^[6-8], 其主要结构单元是同心双层二十面体, 即由 12 个 Mn(Fe) 原子构成大的二十面体, 而 12 个 Al 原子分别占据 12 个 Mn(Fe) 原子位置矢量的一半处, 形成小的二十面体. 在这种近似相中 (Al 和 Si 原子不区分), 9 个双二十面体按同一取向占据体心立方点阵位置, 而且 Al 二十面体间还通过 3 个共享三角面的畸变 Al 八面体链沿 3 次轴方向连接. 快速凝固 Al-Fe-V-Si 合金中的主要强化相就是这种结构的化合物, 只不过其中的 Fe 原子被 V 原子部分替代而已.

* 收到初稿日期: 2000-04-25, 收到修改稿日期: 2000-07-24

作者简介: 金头男, 男, 1965 年生, 朝鲜族, 博士生

最近, Koh 等人^[9] 在甩带 Al-Fe-V-Si 合金中发现了一种新的复杂结构六方相 ($a=2.514$ nm, $c=1.257$ nm,

空间群为 $P6/mmm$). 因为无法获取 X 射线衍射样品, 该相的结构尚未完全确定. 本文主要通过电子衍射观察并结合 EDS 成分分析, 来证明这种六方相与立方 α -Al(Fe, V)Si 相在结构上具有一定的关系, 进而提出该相可能的结构框架.

1 α -Al(Fe, V)Si 的结构基元与 SAED 谱

一般地, 由多个散射体组成的散射物体的结构因子可表示为

$$S(\vec{q}) = \sum_j f_j \exp(2\pi i \vec{q} \cdot \vec{r}_j) \quad (1)$$

其中, \vec{q} 是倒易矢量, \vec{r}_j 是第 j 个散射体的位置矢量, f_j 是第 j 个散射体的形式散射因子. 表达式 (1) 具有普遍意义, 其中的散射体可以是电子、原子、原子簇团以及价键等. 假设某一种结构由一种原子簇团 (即结构基元) 以 α 种取向堆砌而成, 而且原子簇团之间以同一种价键方式连接, 那么表达式 (1) 可以写成^[10]

$$S(\vec{q}) = \sum_{\alpha} \sum_{N_{\alpha}} f_{\alpha} \exp(2\pi i \vec{q} \cdot \vec{r}_{N_{\alpha}}) \pm \sum_{\beta} \sum_{N_{\beta}} f_{\beta} \exp(2\pi i \vec{q} \cdot \vec{r}_{N_{\beta}}) \quad (2)$$

其中 f_{α} 是原子簇团在第 α 种取向上的形式散射因子, f_{β} 是原子簇团间第 β 个价键的形式散射因子, $\vec{r}_{N_{\alpha}}$ 和 $\vec{r}_{N_{\beta}}$ 分别为第 N_{α} 个原子团和第 N_{β} 个价键中心的位置矢量. 如果所讨论的是具有周期性的晶体结构, 则指数项 $\exp(2\pi i \vec{q} \cdot \vec{r}_N)$ 就是 (或正比于) Bravais 点阵阵点的 Bragg 峰位散射, 散射峰位位于: $\sum_Q \delta(\vec{q} - \vec{Q})$, 其中 \vec{Q}

为倒易 Bravais 点阵. 因此, 可以将散射物体 (晶体相) 的结构因子 $S(\vec{q})$ 看成是这种等强度本征结构因子 (倒易点阵的结构因子) 的 Bragg 反射受到与结构基元有关的形式散射因子 f_{α} 和 f_{β} 调制的结果. 由于价键的多种取向及低对称性, 可以认为 f_{β} 对结构因子即衍射强度的调制贡献不大; 而结构基元由于具有较强的局域散射, 在其高对称方向上对衍射强度的调制作用会很显著. 在结构基元的取向数 α 不太大, 而晶体的单胞较大的条件下, 结构基元的结构及取向将通过衍射图中强度的分布体现出来^[11].

立方 α -Al(Fe, V)Si 相属于 $\alpha=1$ 的最简单情形. 在 α -Al(Fe, V)Si 晶体中, Fe 和 Al 双二十面体原子簇团均以其 2 次轴平行于立方单胞的轴向, 以其 3 次轴平行于单胞的 $\langle 111 \rangle$ 方向, 因而其 5 次轴近似平行于 $\langle 230 \rangle$ 方向 (理想二十面体的 5 次轴为无理数方向 $[1\tau 0]$, $\tau = (\sqrt{5}+1)/2$). 所以, 在立方 α -Al(Fe, V)Si 相的 $[001]$, $[111]$ 和 $[230]$ 带轴电子衍射花样中分别会出现反映双二十面体结构基元的伪 2 次、伪 3 次以及伪 5 次对称的衍射特征^[6-8], 这里各类伪轴次对称是指衍射花样中那些强衍射斑的分布特征相比于理想二十面体相产生

的衍射对称性而言. 以上只是一种简单的说明, 更精确的分析需要用 Patterson 函数方法给出倒易空间中强度分布与实空间原子对矢量之间的关系.

2 实验结果与分析

用喷射沉积加热挤压固结法制取实验用合金, 名义成分 (质量分数, %, 下同) 为 Al-8.5Fe-1.3V-1.7Si. 透射电镜观察及能谱分析在 JEM 2010 电镜上完成, 操作电压为 200 kV. 薄膜样品采用离子薄化法制备.

2.1 Al(Fe, V)Si 六方相晶体结构

在喷射沉积 Al-Fe-V-Si 合金中, 除了大量尺寸为几十纳米左右的立方 α -Al(Fe, V)Si 弥散颗粒外, 还可观察到少量的形状近似正六角形的粗大相, 如图 1 所示. EDS 分析表明, 这种六角形状的相成分为 $Al_{14.2}(Fe, V)_{3.0}Si_{1.3}$, 与立方 α 相的成分 $Al_{13.4}(Fe, V)_{3.0}Si_{1.1}$ 十分接近.

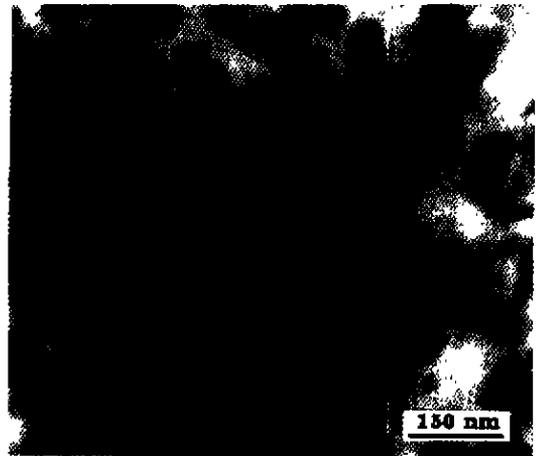


图 1 六方 Al-(Fe,V)-Si 相的典型形貌
Fig.1 Morphology of hexagonal Al-(Fe,V)-Si phase

图 2 为六角形相的选区电子衍射 (SAED) 和会聚束衍射 (CBED) 图. 对 SAED 花样及 CBED 图中高阶 Laue 环进行测算, 可知该相属于六方结构, 晶格参数为 $a=2.52$ nm, $c=1.26$ nm, 轴比 $c/a=0.5$. 由于单胞尺寸较大导致衍射盘严重重叠, CBED 全图中未能得到明场及 0 阶衍射的对称信息, 但这并不妨碍读取全图 (WP) 的对称性 (因为明场和 0 阶衍射的对称性等于或高于高阶衍射的对称性). $[0001]$ 带轴 WP 的对称性为 $6mm$ (见图 2b), 对应于 $6mm$ 或 $6/mmm$ 衍射群, 由此得出的点群分别是 $6mm$ 和 $6mm1R$. $[11\bar{2}0]$ 和 $[10\bar{1}0]$ 两带轴的 WP 对称性都是 $2mm$ (见图 2c 和 d), 对应 $2mm$ 或 $2mm1R$ 衍射群, 因而导出的点群有: $mm2$, $6m2$ 或 mmm , $4/mmm$, $6/mmm$, $m3$, $m3m$. 以上推导过程详见表 1. 由各带轴 CBED 图的对称性导出的点群中都会包含所测晶体点群, 根据 Steeds 的交叉排除法^[12], 用几

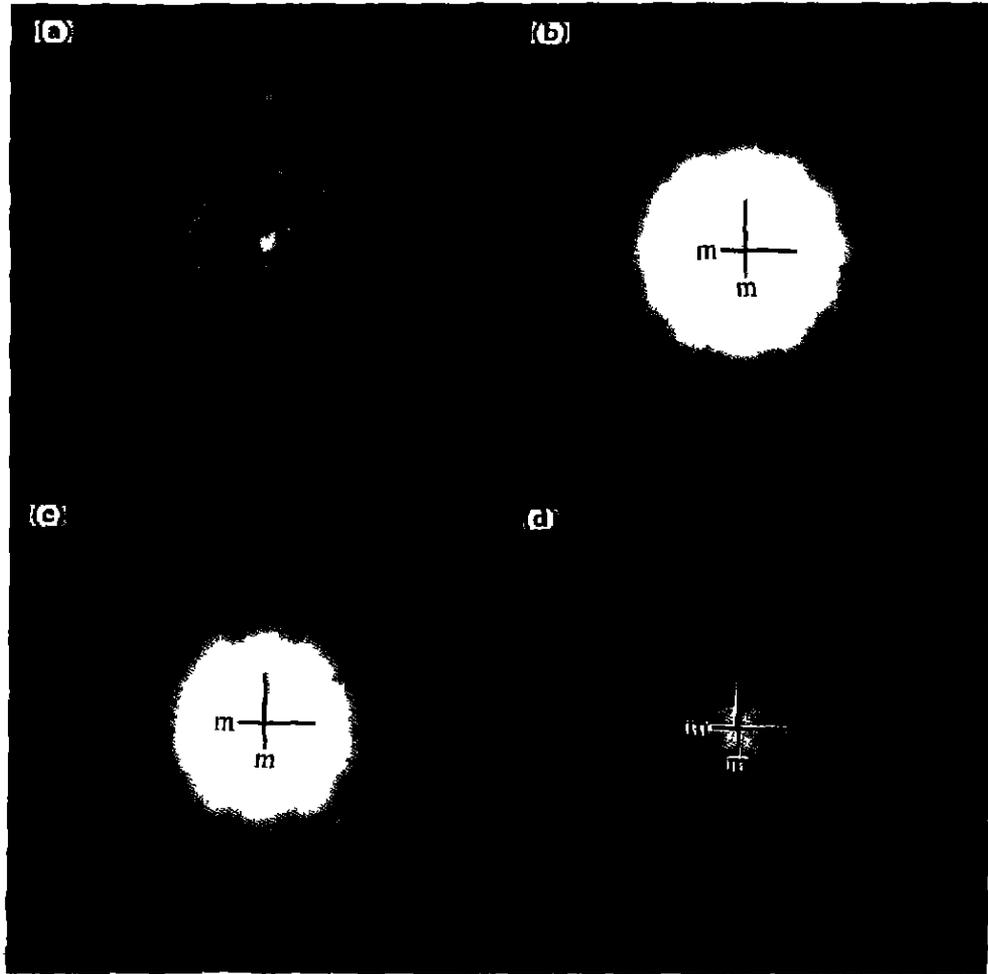


图 2 六方相的选区电子衍射和会聚束衍射图

Fig.2 SAED along [0001] (a) and CBED patterns along [0001] (b), [11 $\bar{2}$ 0] (c) and [10 $\bar{1}$ 0] (d) zone axes of the hexagonal phase

表 1 六方 Al-(Fe, V)-Si 相晶体点群推导

Table 1 Possible point groups corresponding to diffraction groups of the hexagonal phase

Zone axis	WP symmetry	Diffraction group	Possible point group
[0001]	6mm	6mm	6mm
		6mm1 _R	6/mmm
[11 $\bar{2}$ 0], [10 $\bar{1}$ 0]	2mm	2mm	mm2, 6m2
		2mm1 _R	mmm, 4/mmm, 6/mmm, m3, m3m

个有时甚至一个带轴就可唯一确定点群。显然，由表 1 可看出该六方相的点群只能是 6/mmm。进一步的倾转实验没有发现任何系统消光，表明此六方晶体的空间群是 P6/mmm。上述结果说明这种相与 Koh 等人^[9]新近在甩带 Al-Fe-V-Si 合金中发现的六方相相同。

2.2 六方相和立方相之间的取向关系

图 3 为六方 Al-(Fe,V)-Si 相和立方 α -Al (Fe, V) Si 相相邻生长的形貌相。这里很难判断六方相和立方相是共生的，还是六方相属于亚稳相、在合金的后续处理过程中再辉导致向立方相转变。图中显示立方相在六方相的

6 个棱柱面上择优长大，表明两相之间存在着一定的晶体学取向关系。图 4 为两相复合电子衍射谱及其注释图。从图 4c 中，可直接得出如下取向关系

$$\{0001\}_{hex} \parallel \{001\}_{bcc}$$

$$(1\bar{1}00)_{hex} \parallel (100)_{bcc}$$

$$(11\bar{2}0)_{hex} \parallel (010)_{bcc}$$

图 4b 是另一视场的衍射，标定结果表明、与图 4a 反映的取向关系相同，经大量的观察表明，两相之间具有上

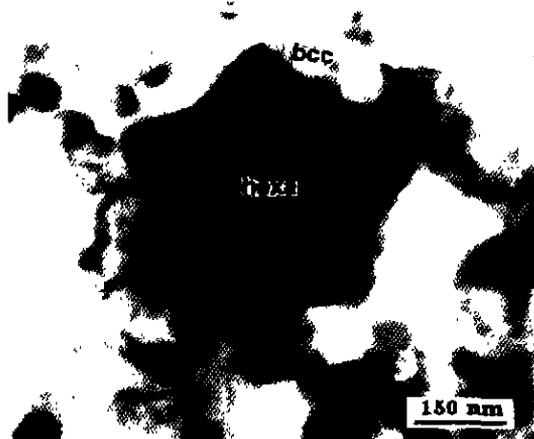


图3 毗邻生长的六方 Al-(Fe, V)-Si 相和立方 α -Al(Fe, V)Si 相
Fig.3 Adjacent hexagonal Al-(Fe, V)-Si and cubic α -Al(Fe, V)Si phases

述唯一的取向关系. 从 $(020)_{\text{bcc}}$ 与 $(22\bar{4}0)_{\text{hex}}$ 斑点重合可知, 六方相 a 轴是立方相 a 轴的 2 倍, 从 $(01\bar{1})_{\text{bcc}}$ 与 $(11\bar{2}1)_{\text{hex}}$ 斑点相重可知, 六方相的 c 轴与立方相 a 轴长度相等. 这就再一次证明该六方相的轴比 $c/a=0.5$, 同

时, 也预示着六方相与立方相在结构上存在某种关联.

2.3 六方相的结构单元

通过倾转实验观察大量六方 Al-(Fe, V)-Si 相的电子衍射谱, 发现某些带轴的衍射也表现出在立方 α -Al(Fe, V)Si 相的 $[001]$, $[111]$ 及 $[230]$ 带轴中出现的二十面体结构的衍射特征, 也就是在衍射花样中某些强斑点表现为伪 5 次、3 次以及 2 次对称分布.

图 5 为两相的伪 5 次对称衍射花样比较. 可以看出, 六方相 $[\bar{1}2\bar{1}0]$ 带轴 (见图 5b) 和 $[11\bar{2}3]$ 带轴 (见图 5c) 中呈伪 5 次对称的 10 个强衍射斑点 (箭头所示) 与立方相 $[230]$ 带轴 (见图 5a) 中的伪 5 次对称斑点位置相近, 而且距中心斑点的距离相同. 类似的情形也出现在两相的 3 次和 2 次对称衍射花样中, 如图 6 和 7 所示, 表明六方相中也存在二十面体原子簇团. 如果再考虑到六方和立方相之间具有固定的取向关系且成分相近, 以及六方相的 c 轴长度几乎与立方相的晶胞常数相等, 而且轴比 $c/a=0.5$, 有理由推断六方相具有与立方相相同的或接近相同的二十面体结构单元.

2.4 六方相的结构构架

在立方相中, 二十面体结构单元的取向数 $\alpha=1$. 然而, 在六方相中, 为了与六方晶体的点群相匹配, 二十面

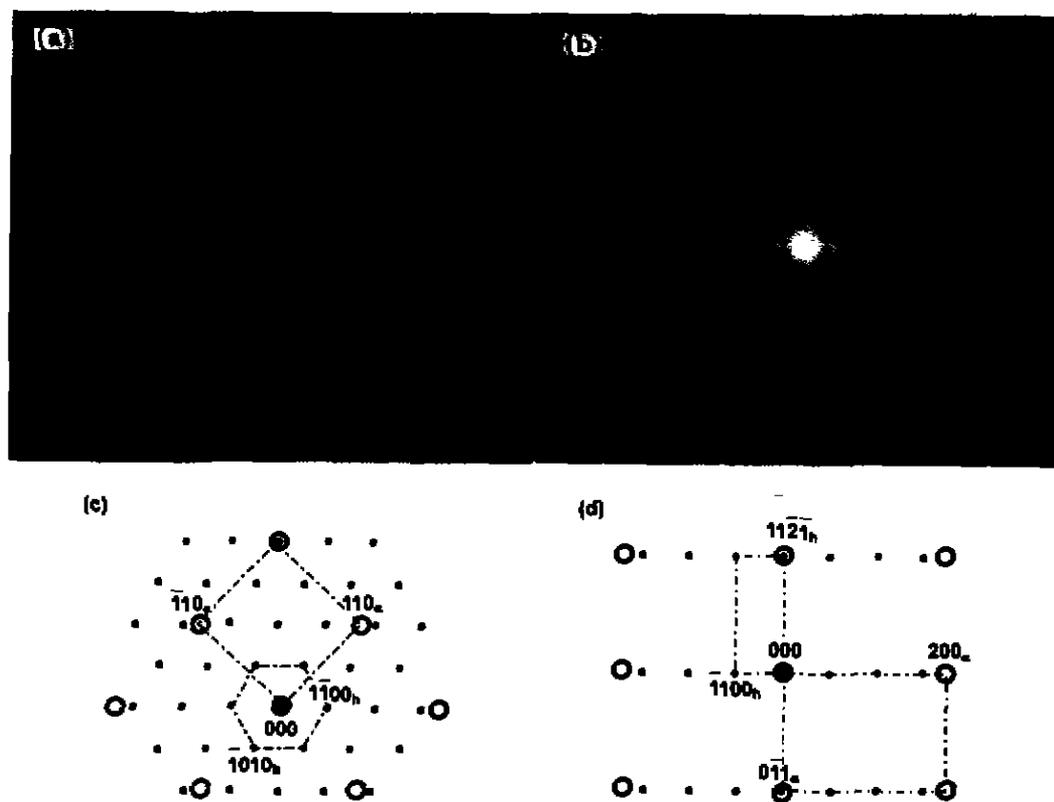


图4 毗邻生长的六方相和立方相的复合衍射谱
Fig.4 Composite SAED patterns of adjacent hexagonal and bcc phases (a, b) and their indexing patterns (c, d)

(a), (c) $[0001]_{\text{hex}} // [001]_{\text{bcc}}$ (b), (d) $[11\bar{2}6]_{\text{hex}} // [011]_{\text{bcc}}$

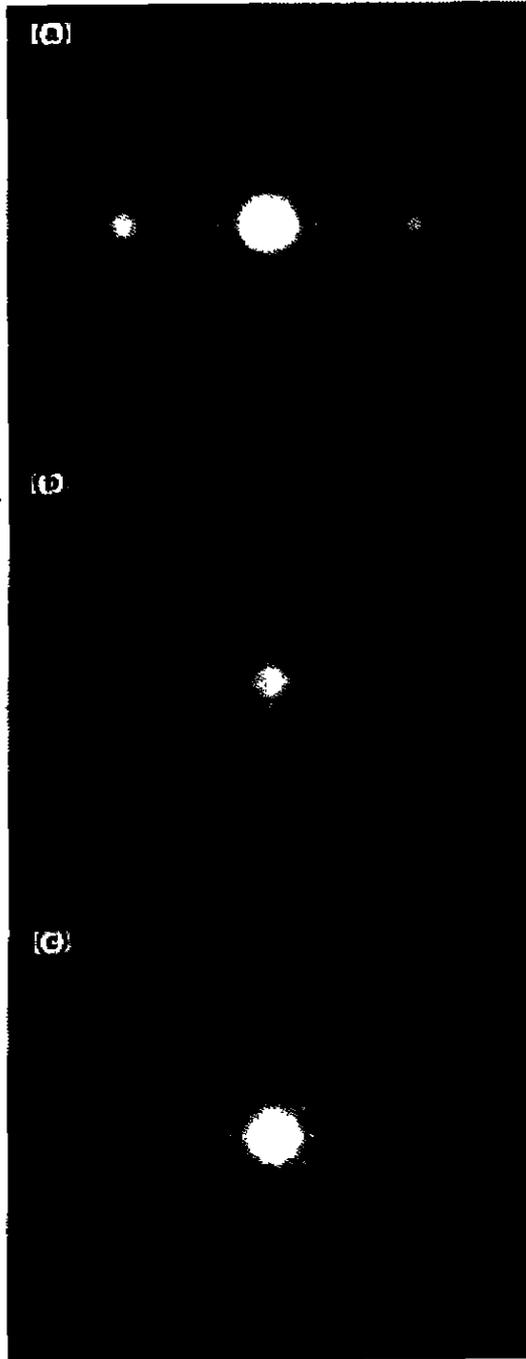


图 5 六方相和立方相的伪 5 次对称衍射花样比较

Fig.5 Comparison between pseudo-5-fold symmetry diffraction patterns of bcc and hexagonal phases
(a) $[230]$ zone axis of bcc phase (b) $[\bar{1}2\bar{1}0]$ of hexagonal phase (c) $[11\bar{2}3]$ of hexagonal phase

体基元的取向肯定不只一种。为了弄清在六方相中结构基元的排布方式，首先来分析六方相的极射赤面投影。图 8 示出了六方相的伪 5 次对称轴在 $(11\bar{2}0)$ 面上的极射投影分布，其中 A 和 B 为实验观察到的伪 5 次轴（图 5），C 和 D 分别为实验观察到的 3 次轴（见图 6）和 2 次轴（见

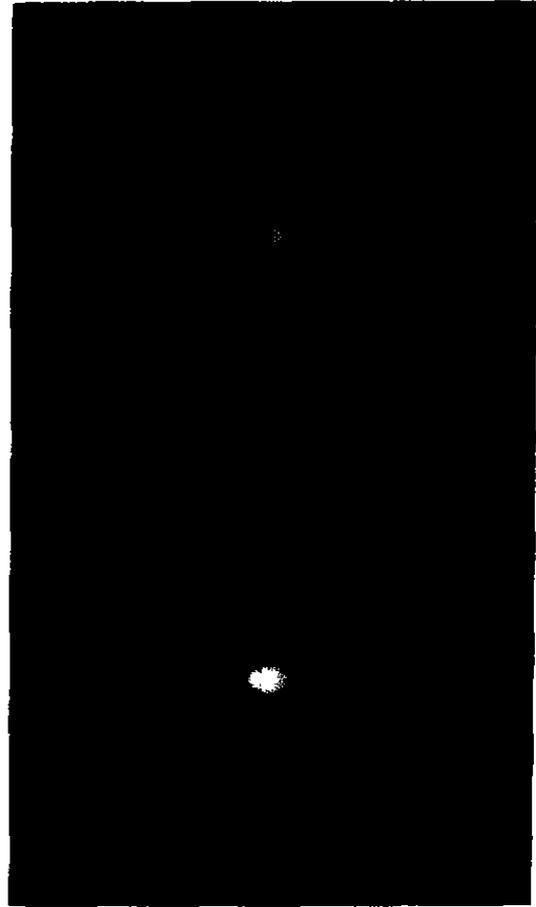


图 6 六方相和立方相的 3 次对称衍射花样比较

Fig.6 Comparison of 3-fold symmetry diffraction patterns between bcc and hexagonal phases
(a) $[111]$ zone axis of bcc phase
(b) $[11\bar{2}15]$ zone axis of hexagonal phase

图 7)。空心五角形和黑点为实施 $6/mmm$ 点群操作后衍生出的伪 5 次轴位置。A 轴和 B 轴间的夹角为 63.43° ，与二十面体中两个 5 次轴间夹角相等。同样，A 与 C 间夹角 79.3° 以及 A 与 D 间夹角 30° ，也分别与二十面体中 5 次轴与 3 次轴间夹角 79.2° 及 5 次轴与 2 次轴间夹角 31.7° 接近，表明 A、B、C 和 D 伪次轴均属于同一取向的二十面体，这种取向的二十面体在六方晶体中以其两个正交的 2 次轴分别平行于 $[0001]$ 和 $[11\bar{2}0]$ 方向。

图 9 为一个理想二十面体在其 2 次轴垂面（纸面）上的极射投影图。其中黑五角形标记为此取向二十面体（这里称为第一种取向）的 5 次轴投影位置，空心点为由点群 $6/mmm$ 衍生（以投影面上的一个 2 次轴为 6 次轴）出的 5 次轴投影点，根据它们之间的夹角关系，空心点分别属于另外两种取向二十面体的 5 次轴。由于 5 次轴间夹角 (116.58°) 与 6 次旋转 (60°) 不匹配， (0001) 面上的两个 5 次轴经 $6/mmm$ 点群操作后将衍生出无数个 5 次轴

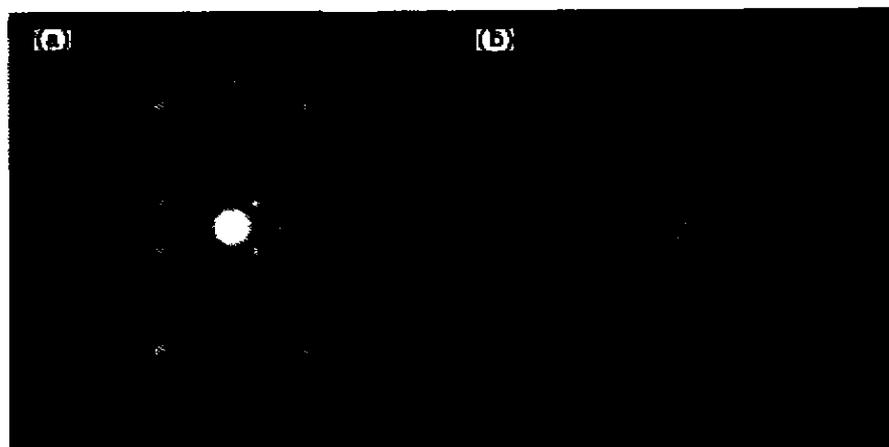


图7 六方相和立方相的2次对称衍射花样比较
 Fig.7 Comparison of 2-fold symmetry diffraction patterns between hcc and hexagonal phases
 (a) [001] zone axis of hcc phase (b) $[\bar{1}10]$ zone axis of hexagonal phase

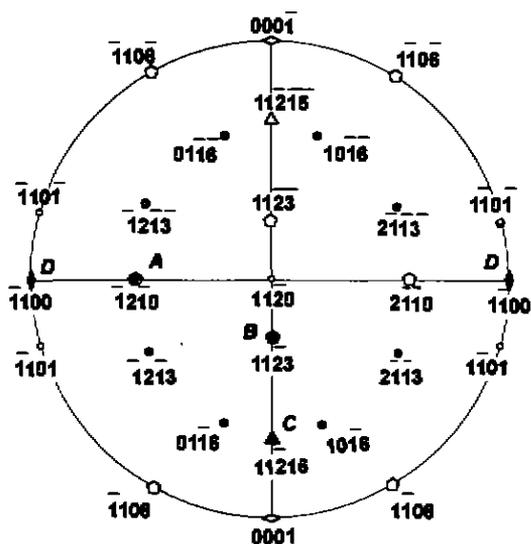


图8 六方相的(1120)面极射赤面投影

Fig.8 Stereographic projection of the hexagonal phase (positions of the pseudo-5-fold axes are shown and poles A—D were observed experimentally)

(图9中阴影带所示). 与图8比较可以看出, 图8中五角形(空、实心)代表的伪5次轴属于第一种取向的二十面体, 而其余伪5次轴(黑点位置)则属于另外两种取向. 因为在晶体结构中二十面体有些畸变, 而且不同取向二十面体由点群 $6/mmm$ 关联, 导致伪5次轴间夹角不完全相同. 同样的方法可讨论3次和2次轴的分布特征, 图8中的2次轴和3次轴属于第一种取向二十面体. 从以上分析可知, 在六方 Al-(Fe, V)-Si 相中共存在3种取向的二十面体结构基元.

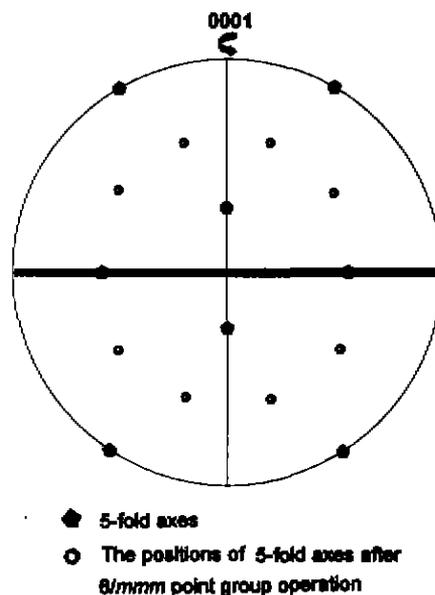


图9 二十面体在其2次轴垂面(纸面)上的极射赤面投影

Fig.9 Stereographic projection of the icosahedron along its 2-fold axis

图10为六方 Al-(Fe, V)-Si 近似相中结构基元在(0001)面上的排布. 每个空的(Fe+V)二十面体中包含一个小的空(Al+Si)二十面体, 此种双二十面体基元处于正三角形三个边的中点位置, 并以其二个正交的2次轴分别平行于所处的边和[0001]方向. 这种排布的(0001)面沿其法向(c轴)方向以半个三角形边长(a轴)间距平移, 可构筑出与空间群 $P6/mmm$ 相匹配的六方结构晶体. 此构架模型满足二十面体基元取向数 $\alpha=3$, 而且与实验观察到的各类伪次轴方向很好符合. 至于结构基元之间以何种方式连接, 乃至该六方近似相精确的晶体结构仍有

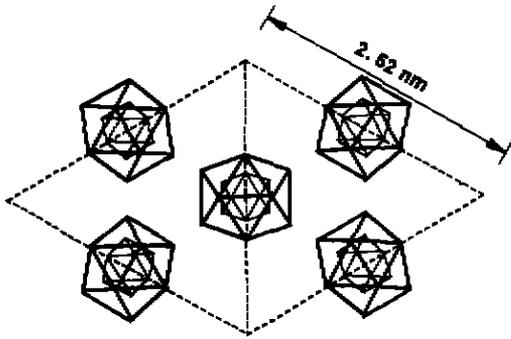


图 10 六方近似相 (0001) 面的结构基元排布

Fig.10 Schematic representation of icosahedra clusters on the (0001) plane of the hexagonal approximant

待进一步深入的研究。

3 结论

(1) 在喷射沉积的 Al-Fe-V-Si 合金中形成六方 $\text{Al}_{14.2}(\text{Fe}, \text{V})_{3.0}\text{Si}_{1.3}$ 准晶近似晶体相, 其点阵参数为: $a=2.52 \text{ nm}$, $c=1.26 \text{ nm}$, 空间群为 $P6/mmm$ 。

(2) 六方 Al-(Fe, V)-Si 相和立方 $\alpha\text{-Al}(\text{Fe}, \text{V})\text{Si}$ 相之间具有如下严格的晶体学取向关系:

$$[0001]_{\text{hex}} \parallel [001]_{\text{bcc}}$$

$$(1\bar{1}00)_{\text{hex}} \parallel (100)_{\text{bcc}}$$

$$(11\bar{2}0)_{\text{hex}} \parallel (010)_{\text{bcc}}$$

(3) 电子衍射和极图分析表明, 六方相中具有与立方相中相同的二十面体结构基元。这种结构基元以 3 种取向堆砌可构筑出与空间群 $P6/mmm$ 相匹配的六方近似相的结构框架。

参考文献

- [1] Schechtman D, Blech I, Gratias D, Cahn J W. *Phys Rev Lett*, 1984; 53: 1951
- [2] Kuo K H, Ye H Q, Li D X. *J Mater Sci*, 1986; 21: 2597
- [3] Shoemaker D P, Shoemaker C B. *Mater Sci Forum*, 1987; 22-24: 67
- [4] Kreiner G, Franzen H F. *J Alloy Compd*, 1995; 221: 67
- [5] Li X Z, Hirago K, Yamamoto A. *Philos Mag*, 1997; A76: 657
- [6] Elsler V, Henley L. *Phys Rev Lett*, 1985; 55: 2883
- [7] Guyot P, Audier M. *Philos Mag*, 1985; B52: L15
- [8] Audier M and Guyot P. *Philos Mag*, 1986; B53: L43
- [9] Koh H J, Park W J, Kim N J. *Mater Trans JIM*, 1998; 39: 982
- [10] Bendersky L. *J Microsc*, 1987; 146: 303
- [11] Yang Q B, Kuo K H. *Philos Mag*, 1986; B53: L115
- [12] Steeds J W, Vincent R. *J Appl Crystallogr*, 1983; 16: 317