

人工水晶的结晶习性与缺陷*

仲 维 卓

(中国科学院上海硅酸盐化学与工学研究所)

提 要

本文从晶体结构入手研究了水晶的结晶习性与生长时物理、化学条件之间的关系,提出三方偏方面体单形在水晶生长过程中具有重要作用的论点。通过对水晶结晶习性的剖析,使表面结构与内部结构得到由表及里的联系。从籽晶取向(z 切, y 棒, x 棒与 z 轴相交 55° 切型等)研究了三方偏方面体结晶习性与晶体缺陷之间的关系。结果表明:人工水晶中的缺陷主要是三方偏方面体晶面的生长痕迹,称之为“子面缺陷”;在 y 棒和 x 棒晶体中还有各族晶面之间形成的“生长锥界面缺陷”。

一、前 言

过去对天然和人工水晶的结晶习性、表面结构等方面曾做过不少工作。特别是对天然水晶结晶学的研究则更为细致。利用天然水晶菱面 $R\{1\bar{1}01\} \cdot r\{10\bar{1}1\}$ 上三方微斜面的结晶方位来鉴定晶体左右型的方法早已被人们所采用^[1]。但是对这些单形生长时物理、化学条件和三方微斜面结构形态上的多变性至今尚未得到统一的认识。水晶表面结构与晶体内部结构的联系则研究得更少。自人工水晶问世以来,通过对水晶生长规律的逐步掌握,为水晶结晶习性的研究提供了有利的条件。国外对人工水晶表面结构进行过许多研究,他们比较注意表面结构上的蜷线花纹,企图用螺位错的理论来解释水晶生长机制^[2-4]。

我们注意了水晶表面结构花纹的形态,结晶方位与晶体内部结构的联系。通过剖析发现三方偏方面体单形在水晶生长过程中顽强地表现其结晶习性,而水晶缺陷的形成与三方偏方面体的发育是密切相关的。

Lang^[5], McLaren^[6], Homma^[7], 岩崎、高木^[8]等人用X射线形貌方法对水晶中缺陷进行了研究。根据 $\mathbf{g} \cdot \mathbf{b} = 0$ 时位错没有衬度的公式可求得柏格斯矢量($\mathbf{g}$ 是衍射面的倒易点阵矢量, $\mathbf{b}$ 是柏格斯矢量)。值得注意的是,该理论对于研究高对称性和弹性各向同性的晶体是适用的。而对其他晶系的一些晶体材料用这个公式也能解释一些现象,但不可避免地会出现一些解释不了的矛盾。水晶属于三方晶系,具各向异性特征,是半共价键、半离子键型晶体,具有一定脆性。因此,对不同质的矛盾要用不同质的方法去解决。我们从水晶的结晶习性与生长时物理、化学条件的关系出发,研究了水晶缺陷的形成机理。

* 1978年7月3日收到。

二、三方偏方面体单形的结晶习性

1. 底面 $c(0001)$ 上的偏三方结构

人工水晶底面 c 上具明显的三方结构, 由于生长时物理、化学条件的不同, 其形态也不完全相同, 如呈三方丘或三棱锥等见图 1(a) 和 (b). 在溶液中 SiO_2 过饱和度较高的情况下显三方丘结构, 当过饱和度较低时则显三棱锥结构, 此时晶体中缺陷亦比较发育. 有时尚可见到沿锥面形成的与晶轴 c 相交 $9-16^\circ$ 的交叉状裂纹. 当籽晶面与 z 轴斜交时三方结构常呈椭圆形或半月形. 此刻在底面 c 的一侧常见到突起较高的边齿结构和沿着齿面的裂纹, 其方位与沿三方锥面形成的裂纹方位是一致的. 虽然底面 c 上的三方结构形态和方位在一定程度上受生长时物理、化学条件的影响, 但三方结构的三根棱线都是指向晶轴 $-x$ 端, 其偏斜方向始终与晶体的左右型相对应, 左型晶体的棱线顺时针偏转一个角度, 在右型水晶中偏转方向相反. 经 X 光劳厄定向确定, 此交角为 $10-16^\circ$. 从其结晶形态来看, 作者曾提出属三方偏方面体类¹⁾, 其锥面指数为 $\{6\bar{2}41\}$, 故其生长速度快、不稳定, 有向邻近菱面 ($R \cdot r$) 过渡的趋势. 在低过饱和溶液中随着生长阶段的推移, 三方锥棱线与 x 轴间夹角逐渐增大, 有时可达 30° , 此时三棱锥三组晶面消失被菱面 ($R \cdot r$) 所代替. 它表明了三方偏方面体在不同生长阶段和不同的物理、化学条件下结晶方位的多变性. (本文图 1—14, 18 见图版 I—IV)

2. 异形籽晶生长实验

为进一步揭示三方偏方面体的结晶习性, 我们进行了异形籽晶生长实验.

(1) 在厚 3 厘米 z 切籽晶上, 雕刻有两层圆形台阶, 经一定生长阶段后圆形台阶已三方化, 见图 2. 第一层台阶已部分过渡为菱面 ($R \cdot r$). 上部圆台显偏三方结构, 其结晶方位与该面上三方丘(或锥)的结晶方位基本一致, 仅三角形的角平分线与 x 轴的夹角增大(可达 23°). 两层台阶的交界处是有利的生长基底, 同时 $-x$ 轴方向又是三方偏方面体两组锥面相交的棱线方向, 故该方向生长速率较快, 这就促使圆形台阶产生偏三方化. 而在三角形的顶部还可以见到三方偏方面体锥面所形成的齿状结构.

(2) 取厚 2 厘米的 z 切籽晶, 在中央打一圆孔. 经生长后显示出电轴 x 的极性作用, $+x(\bar{1}\bar{1}20)$ 面生长速度快, $-x(11\bar{2}0)$ 生长速度慢. 由于生长速度的差异使圆孔变为三方结构, 同时也出现了三方偏方面体的三个锥面 x_1, x_2, x_3 . 见图 3.

3. y 棒晶体 $+x(\bar{1}\bar{1}20)$, $-x(11\bar{2}0)$ 表面结构

y 棒晶体 $+x, -x$ 面生长速度差异甚大, $+x$ 方向生长速度较 $-x$ 方向快(3 至 5 倍). 这个差异可通过在溶液中掺入金属离子和改变溶液中 SiO_2 过饱和度来调节, $+x$ 面为粗糙斜纹, 斜纹方向与晶体的左右型有关. 左型水晶中斜纹向右倾斜而在右型水晶中斜纹向左倾斜. $-x$ 面上为平滑的细纹, 其倾斜方向与 $+x$ 面恰好相反. $+x, -x$ 面生长纹方位表明它是三方偏方面体锥面的生长轨迹, 故其方位能反映出晶体的左右型.

1) 1962 年全国晶体生长会议报告.

三、水晶中缺陷的观察

自五十年代后期, Lang 和 Borrmann 先后提出投影形貌和异常透射的实验方法以来, 利用 X 射线在晶体中的动力学和运动学衍射成像原理, 能够在不破坏晶体的情况下观测到晶体中的微观缺陷, 如位错、层错、杂质偏析等. 能够测定出位错的柏格斯矢量、层错矢量和其它应变矢量. Lang 用 X 射线形貌法对 z 向生长的水晶进行研究后指出: 位错线的方向与晶轴 c 相交 10° 时, 则为 $\mathbf{b} = \mathbf{a}$ 的刃位错和大部分 $\mathbf{b} = \mathbf{a} + \mathbf{c}$ 的螺位错所组成的混合位错. McLaren 等对水晶也进行过研究, 获得的结论基本上与 Lang 是相同的. 他们认为在底面 c 上的突起丘具有明显的螺位错特征. 但他们认为有些缺陷线不符合位错消光规律, 并提出 c 面上胞状结构的胞壁是否是由位错形成的问题. 岩崎和高木对 y 棒水晶进行研究后指出: 水晶中大部分位错是由于晶体中包裹物(与晶体折光率相近的溶液)所引起的. 并指出天然水晶中的位错与人工水晶中螺位错和刃位错的比例是不等的. 天然水晶中螺位错 $\mathbf{b} = \mathbf{c}$. 从上述资料不难看出, 国外研究者一般认为用形貌法显示的水晶缺陷(宏观疵病除外)主要是螺位错、刃位错和混合位错构成的.

我们对不同取向(y 棒, z 切, x 棒和与 z 轴相交 55° 切向等)的籽晶和取向相同而籽晶形状不同的晶体用 X 光形貌照相、腐蚀和激光干涉等方法进行对比研究.

1. X 光形貌法

采用 Lang 法, 辐射为钼靶 (K_{α_1}), 试样厚 0.3 毫米, 抛光后经 HF 酸腐蚀.

1) z 切(垂直 z 轴)籽晶所生长的晶体中缺陷的分布 该切型籽晶的生长以 $z[0001]$ 方向为主. 取平行于生长方向的 $m(10\bar{1}0)$ 样片进行 $(\bar{1}2\bar{1}0)$ 面衍射, 在形貌图中可见到两组交叉状缺陷线, 缺陷线与 z 轴相交 $10-15^\circ$. 同时尚可观察到有的缺陷线起源于生长层, 有的被生长层所切断, 见图 4.

取具三方丘结构的 (0001) 样片进行 $(\bar{1}\bar{1}20)$ 面衍射, 在形貌图中观察到三组缺陷线, 见图 5(a). 把三组缺陷线绘集起来就构成三角形, 见图 5(b). 它的结晶方位与 $c(0001)$ 面上三方结构(丘或锥)的方位一致, 同样反映了水晶的左右型.

取 $R(\bar{1}\bar{1}01) \cdot r(\bar{1}101)$ 样片进行 $(11\bar{2}0)$ 面衍射, 在形貌图中见到与表面结构一致的三角形缺陷.

晶体的缺陷和结晶习性与生长时物理、化学条件之间的关系极为密切. 我们从以下几方面进行了研究.

(1) 温度变化对缺陷的影响

晶体生长过程中温度发生波动时, 往往在相应的生长阶段出现生长层, 见图 4 和 12. 有时亦可见到由生长层起源的交叉状缺陷线. 当温度变化幅度较大时缺陷更易发育, 而且会使某组缺陷发育得更加显著, 见图 6. 同时可见到缺陷线与 c 面上三方丘沟槽直接相连的情况. 由于籽晶与 z 轴之间偏斜一个角度, 故籽晶上下缺陷线的衍射衬度有明显的不同, 这与 55° 切型籽晶所生长的晶体中的缺陷衬度特征是一致的(见后面 55° 切型籽晶晶体中缺陷分布图 10).

(2) 溶液中 SiO_2 过饱和度与缺陷的关系

在过饱和度较低的情况下所生长的水晶中,底面 $c(0001)$ 显三棱锥结构.取 $m(10\bar{1}0)$ 样片进行 $(\bar{1}2\bar{1}0)$ 面衍射,在形貌图中可见到三组衬度很强的缺陷线,见图 7. 其 b, c 两组缺陷直接与三棱锥的锥面相连,而 a 组缺陷则沿沟槽分布与 z 轴平行.

2) y 棒籽晶所生长的晶体中缺陷的分布 在水晶柱面上切取 $(10\bar{1}0)$ 样片拍摄 $(\bar{1}2\bar{1}0)$ 面衍射形貌图见图 8. 由图可见,在不同的生长区域中缺陷线的分布各不相同. 在 z 生长区与 z 切籽晶所生长的晶体缺陷相同. 而在 $z, +x, -x$ 和 s 生长区间出现三组衬度较强的扇形缺陷线 A, B 和 C , 它们与晶轴 z 的交角除受生长时物理、化学条件的影响之外,籽晶的取向和形状也有一定的关系. 我们用 $(10\bar{1}0)$ 面形状不同的 y 棒籽晶进行实验,籽晶的来源相同晶体的生长条件亦基本一致. (均悬挂在同一高压釜中部),选择取向相同的样片在相同的衍射方位拍摄形貌图,可以观察到不同形状的籽晶所生长的晶体中不仅各个晶区($z, s, +x, -x$)生长速率不同,而且 A, B, C 三组缺陷线与 z 轴的交角有明显的差别. 尽管籽晶形状在一定程度上影响着缺陷的方位,但缺陷的分布确有一定的规律性. 它们都是以 x 轴为二次对称,这与晶体的对称关系是一致的.

选图 8 所用过的样片,进行三方柱面 $+x(\bar{1}2\bar{1}0)$ 、柱面 $m(01\bar{1}0) \cdot (1\bar{1}00)$ 、菱面 $R(10\bar{1}1)$ 和底面 $c(0003)$ 各晶面衍射所得到的 X 射线形貌图中缺陷线的分布,随各晶面的衍射方位而改变,各组缺陷线的衍射衬度也有相应的变化. 例如: z 生长区交叉状缺陷线在用菱面 $R(10\bar{1}1)$ 和底面 $c(0003)$ 衍射时衬度明显减弱,甚至未见显示. 而用柱面 $m(01\bar{1}0) \cdot (1\bar{1}00)$ 和 $-x(\bar{1}2\bar{1}0)$ 面衍射时,其衬度基本上是相同的. 扇形缺陷线 A, B, C 和 $+x, -x$ 区缺陷线的衬度在不同的衍射形貌图中都是比较清晰的,但与 z 轴的交角有所差异. 而与 z 轴平行的缺陷线用 (0003) 面衍射得到了清晰的显示.

3) x 棒籽晶所生长的晶体中缺陷的分布 在长轴方向平行于 x 轴的圆棒形籽晶所生长的晶体上切取 $+x(\bar{1}2\bar{1}0)$ 样片拍摄 $(10\bar{1}0)$ 面衍射形貌图,其籽晶部位出现两组缺陷线,一组与晶轴 z 近于平行,另一组与 z 轴相交,两组缺陷线组成菱形结构,见图 9. $a-b, c-d$ 倾斜方向与该向表面结构中粗斜纹方向一致. 在晶体的 z 区主要为两组交叉状的缺陷线和一组不甚明显的平行于 z 轴的缺陷线. 当大菱面 $R(1\bar{1}01)$ 和小菱面 $r(10\bar{1}1)$ 出现后缺陷线方位就明显改变,一组与 R 面近于垂直与 z 轴相交 $\angle\alpha$,另一组与 z 轴相交 $\angle\beta$,与小 r 面近于垂直. 两者虽方位不同,但都是以 x 轴为二次对称轴分布. 另外,尚可见到平行于 $R \cdot r$ 面生长层的缺陷线 f_1, f_2 .

4) 55° 切型籽晶所生长的晶体中缺陷的分布 55° 切型系指晶片与 x 轴平行而与 z 轴相交 55° ,其晶面法线指向菱面 R . 55° 型籽晶所生长的晶体中缺陷线的分布与 z 切, y 棒和 x 棒籽晶生长的晶体截然不同,见图 10. 在形貌图中可见到三类缺陷线:一类沿 z 向垂直于籽晶表面,随着 s_1 和 s_2 形成后缺陷线方位则明显地变为两组,分别与 s_1, s_2 斜交,与 z 轴相交 $\angle\alpha$ 和 $\angle\beta$; 另一类为 $+x[\bar{1}2\bar{1}0]$ 方向的缺陷线,它与 z 生长区相似,随着晶面 s_3, s_4 的出现,缺陷线的方位也相应变为与 x 轴相交 $\angle\gamma$ 并在 x 轴两侧对称分布;第三类为 $-x(\bar{1}2\bar{1}0)$ 缺陷线与 y 棒晶体有些相似,呈放射状分布. 值得注意的是 $+z(0001)$ 区的缺陷和 $-z(0001)$ 区的缺陷衬度显著不同,而将该样片用 (0003) 面衍射,其形貌图中 $+z$ 区和 $-z$ 区的缺陷衬度完全相同.

2. 腐蚀像法

采用与生长条件相似的温度、压力在碱溶液中进行腐蚀(温度 350℃, 压力 1800 大气压)。

1) 底面 $c(0001)$ 蚀相 取表面具三方结构的试样进行溶蚀, 蚀坑沿着三方丘顶部或边缘分布。在透光显微镜下见到缺陷线一般沿三方丘边缘分布与 z 轴斜交。按其倾斜方向可分为三组, 当提升或降低物镜时, 可见到明显的相对移动, 显示了面缺陷特征, 其走向分别与三方丘(锥)三个边相互平行。

2) 柱面 $m(10\bar{1}0)$ 面蚀像 于透光显微镜下观察到两组交叉状的缺陷线, 其交角为 14—18°, 与 z 轴交角 7—9°, 和 X 光形貌图中所揭露的缺陷方位是一致的, 见图 11。提高或降低物镜可以见到两组缺陷线有相对位移, 交角也相应上下移动, 显示面缺陷特征, 并可见到两组面缺陷与底面生长丘直接相连, 这与 X 光形貌图 6 和 7 是一致的, 有时提高或降低镜筒一组缺陷消失, 或者两组同时消失, 因为在生长过程中排除杂质的多寡以及物理、化学条件的变化等都会影响到三方偏方面体的发育。

3. 激光阴影图

用垂直 x 轴厚一厘米的晶片做试样, 经过表面抛光后用 He-Ne 激光在暗场下进行观察。当平行光束透过晶体时, 在阴影图中可见到两组缺陷线, 一组是垂直于晶轴 z 而平行于生长面的生长层 (f_1, f_2), 见图 12。一组是与 z 轴相交 8—12° 的交叉状缺陷线, 与 X 光形貌图和蚀像阴影图中所见到的缺陷方位相互对应。γ 棒晶体激光阴影图中可以清楚地见到与 X 光形貌图相似的缺陷线, 见图 13。

四、讨 论

1. 三方偏方面体结晶方位与晶体结构的关系

这种关系见图 14 所示。图中 T 是右型三方偏方面体在晶体中的结晶方位。晶面 $T-1-2-3$ 与柱面 m 上的 x 面对应。Si—O 四面体 $A-B-C-D-E-F$ 构成了沿 x 轴向的六边倾斜褶皱螺旋环, 螺旋环倾斜方向与三方偏方面体 x 面是一致的。笔者对水晶在不同温度下进行了 X 光分析, 其结果表明: 水晶中 Si—O 四面体的结晶方位随温度而变化。高温型 (β) 水晶在 573℃ 以上时 Si—O 四面体为正四面体, 其中的三个二次对称轴 (g_2) 分别与 x, y, z 相平行。随着温度的降低, 正四面体变为偏四面体, 与晶轴 z 平行的一个 g_2 绕晶轴 x 转动, 而与晶轴 z 形成了交角。在 360℃ (水晶生长温度) 交角为 12°30', 常温下交角为 17°。随着温度的升高, 晶面 x 与 z 轴交角逐渐减小, 至 573℃ 时夹角变为零度。此刻三方偏方面体消失, x 面过渡为大菱面 (R), 为了形象地说明晶体结构与温度变化的关系可通过拉动把手 (B) 至不同距离来表演水晶 α - β 的相变过程。拉动距离是根据 Si 原子在不同温度条件下的水平位移而决定的。Young 比较详细的研究过水晶中 Si—O 四面体方位随温度而变化的情况。他认为: 在不同温度下 Si—O 四面体中的一个 g_2 与晶

轴 $a(x)$ 的倾斜角 (tilt angle ϕ) 在常温下是 15.6° , 450°C 时是 11.3° , 570°C 时是 3.5° , 573°C 时则为 0° (根据 Megaw 所引用的资料)^[9].

在 z 轴方向可以见到三方偏方面体与共轭螺旋结构的关系 (见图 15). 三方偏方面体三组晶面 $T-A-B-C$, $T-C-D-E$, $T-E-F-A$ 是由两对共轭螺旋组成的 (1-2-3, 4-5-6; $A-B-C$, $D-E-F$), 故三方偏方面体的左右型反映了晶体的左右型特征, 但与晶胞维度内的螺旋 ($D-2-3$) 方向相反.

共轭螺旋结构决定了底面 $c(0001)$ 为一个粗糙界面, 有利于生长基元绕共轭螺旋轴攀移, 这就决定了三方偏方面体在该方向的生长活跃性. 由于三方偏方面体在各族晶面上都力图顽强地表现其结晶习性, 所以各族晶面上的生长花纹方位都反映出水晶的左右型特征.

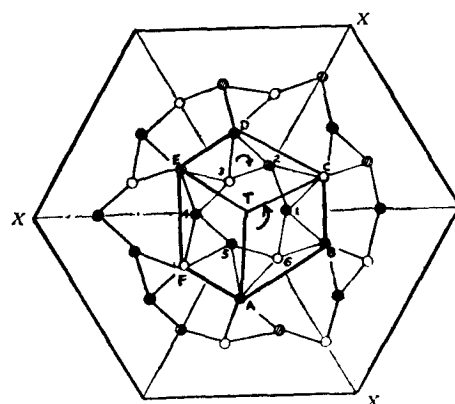


图 15 晶体中 Si 原子共轭螺旋链与三方偏方面体单形的关系
2-6-B-C 为一个晶胞

2. 三方偏方面体的结晶习性与缺陷的形成

从籽晶取向和晶体结晶习性的关系以及缺陷在晶体中的分布规律可以看出, 三方偏方面体的发育与缺陷的形成有密切关系. 如图 4 所示, 缺陷线呈交叉状, 且籽晶上下的衬度基本相同. 这是因为籽晶片垂直于三方偏方面体的三次对称轴, 所以三组锥面对称发育. 当籽晶平面斜切 (55°) 三方偏方面体时三组锥面的发育是不等的, 见图 16. 其中两组锥面比较发育, 在籽晶上下锥面并非对称发育, 而是以 x 轴为二次对称轴分布的. 图 16 中 $T-A-B-C$ 和 $T-C-D$ 优先发育, 其生长轨迹为 a_1-a_2 和 a_2-a_3 , 所形成缺陷的方位为 $a'_1-a'_2$ 和 a'_3-c' , 它们与 z 轴交角不等. 因为在籽晶上部三方偏方面体锥面 $T-A-B-C$ 和 $T-C-D$ 和下部 $T'-A-B$, $T'-A-D$ 方位不同, 所以取 $(10\bar{1}0)$ 样片用 $(\bar{1}2\bar{1}0)$ 面衍射其倒易点阵矢量 ($\mathbf{g}$) 也就不同, 衍射衬度也有差异. 该试样用 (0003) 面衍射时籽晶上下的缺陷衬度基本一致. 这是因为籽晶上下所发育的锥面应变矢量 ($\mathbf{n}$) 与晶面衍射倒易矢量 ($\mathbf{g}$) 方向夹角基本相同, 因而都能得到显示的缘故. 由于缺陷具有三方偏方面体的方位特征, 故该面缺陷用柱面 $\{10\bar{1}0\} \cdot \{11\bar{2}0\}$, 菱面 $\{10\bar{1}1\} \cdot \{\bar{1}011\}$ 衍射都可产生衬度容易用混合型位错进行解释. x 棒晶体中的缺陷亦是以 x 轴为二次对称轴分布的, 而且也显示出三方偏方面体的方位特征.

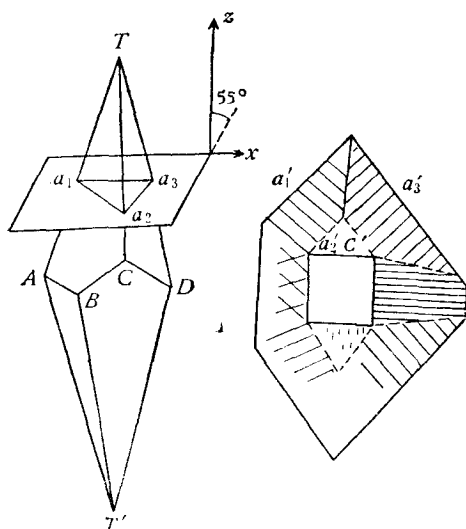


图 16 55° 切晶种生长的晶体中缺陷线 $a'_1-a'_2$, $c-a'_3$ 与三方偏方面体 a_1-a_2 , a_2-a_3 相对应

三方偏方面体的结晶习性除受晶体内部结构控制外与生长时物理、化学条件也有一

定关系。当生长温度发生波动时,溶液中 SiO_2 超过饱和状态,形成了胶体分子团。这时生长过程中的杂质得不到排除而被捕获于晶体之中,甚至沿着生长界面成层状分布。杂质的凝聚促使 SiO_2 共轭螺旋链之间结合松弛甚至断开,此时容易形成以某一组共轭螺旋链为主的多中心生长。其结晶形态为三方丘(锥),故缺陷线往往是从生长层和包裹体颗粒开始出现。当溶液中 SiO_2 过饱和度降低后对生长界面供不应求时,由于共轭螺旋对生长的促进,使螺旋环之间结合遭到破坏也会形成多中心生长,故三方偏方面体结晶习性异常显著,在底面 c 上显三棱锥结构,见图 1(b) 而晶体中的缺陷也相应发育,见图 7。三方偏方面体的发育有助于杂质在两组锥面之间的沟槽中浓集,这与 Homma 用电子探针分析水晶杂质时所提出的 Fe^{++} , Al^{+++} , Na^+ 浓集于 $c(0001)$ 面突起的沟槽中的结论是相符合的。

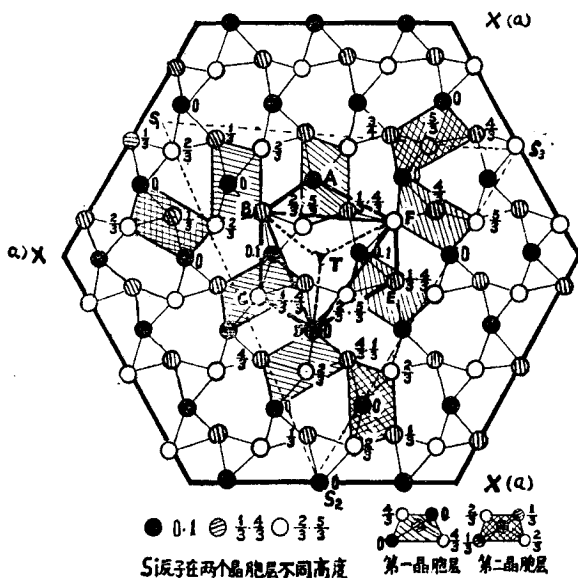
从缺陷线的衍射衬度来看,存在于共轭螺旋孔道中的杂质所形成的缺陷其消光规律与柏格斯矢量 $\mathbf{b} = \mathbf{c}$ 方向上的螺位错相似,用 (0003) 面衍射其衬度是比较清晰的。

γ 棒晶体中的扇状缺陷线是在各族晶面生长时,由于晶格匹配不良而沿生长锥界面所产生的结构缺陷。晶体生长过程中各族晶面都向周围排除杂质,并使之浓集于结构缺陷部位,加深缺陷的应变强度。

3. 水晶生长机制与缺陷模型

关于水晶生长机制曾有过不少报道^[10-13]。笔者认为水晶生长溶液中主要是以晶胞级五联分子 $\text{Si}_5\text{O}_4(\text{OH})_{12}$ 四面体结构形式为生长基元,从化学键角度分析,溶液中两个

$\text{Si}(\text{OH})_4$ 四面体结合体与第三个四面体结合时,中间的四面体产生极化形变,立即与溶液中四面体结合形成稳定的 $\text{Si}_5\text{O}_4(\text{OH})_{12}$ 该基元具紧密堆积特点,从其维度来看,已具有晶胞锥型。用这个基元可便于解释晶体中螺旋轴和极轴对水晶各向异速生长所起的促进作用。五联分子绕共轭螺旋结合时所需的能量最小,故易沿共轭螺旋轴叠合,从而决定了三方偏方面体生长的活跃性。如图 17 所示。六个晶胞级五联分子 $A-B-C-D-E-F$ 绕共轭螺旋轴按三次对称旋转叠合就组成两对共轭螺旋,构成了三方偏方面体 $T-A-B-C-D-E-F$, 其晶面走向为 $B-D$, $D-F$, $F-B$ 。按同样方式于第二层



转移,就沿着五联分子叠合的边缘浓集,其分布的轨迹具有三方偏方面体的形态特征。因此,取(0001)样片进行($\bar{1}\bar{1}20$)面衍射,形貌图中缺陷线的方位反映了晶体的左右型特征,它在柱面 m 上的投影呈交叉状见图 18。其形成机制见图 19。 F 为 $c(0001)$ 面上生长丘界面, A_1-A_2 , B_1-B_2 为三方丘 T 生长轨迹。当 A_1-A_2 和 B_1-B_2 相交时生长丘 T' 又开始成核发育。随着 T' 的增大,生长丘 s 则逐渐减小,其生长轨迹与晶体中的缺陷分布方位是互相对应的。据此,可以解释人工水晶与天然水晶中缺陷的差异。因为自然界水晶是以点成核为主,人工水晶则以 z 切及 y 棒籽晶生长晶体为主,故天然水晶中三方偏方面体单形得不到充分的发育,与此单形有关的“子面缺陷”也就少见。

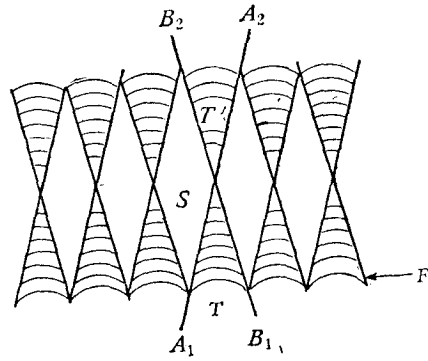


图 19 z 切籽晶晶体中缺陷形成机制模型
图 18 缺陷分布的方位与 $c(0001)$ 面上三方丘生长轨迹的对应关系

另外, y 棒晶体中 $+x(\bar{1}2\bar{1}0)$ 和 $-x(1\bar{2}10)$ 面生长速度的差异表明生长过程中 x 轴的极轴作用。由于溶液中五联分子周围四个 Si 原子表面各有三个顶角带 OH', OH' 之间的相斥使 Si 原子间距相等, O—Si—O 键角亦相同($\angle\alpha_1 = \angle\alpha_2$), 构成以 Si 原子为中心对称的正四面体, 见图 20。当五联分子叠合到生长界面上时, 正四面体结构就产生变形脱水, 变为偏四面体结构, 此刻对称中心消失, 中间的 Si 原子向 $+x$ 极方向移动, $\angle\alpha_2 > \angle\alpha_1$, 伴随着键角的变化产生了偶极矩, 出现与生长界面符号相同的正、负两极。极性的作用不仅使 $+x$ 方向生长速度加快, 而且有助于对一些阴离子(OH')等的吸附。由于杂质的集聚和生长较快而容易引起五联分子的错排, 这就

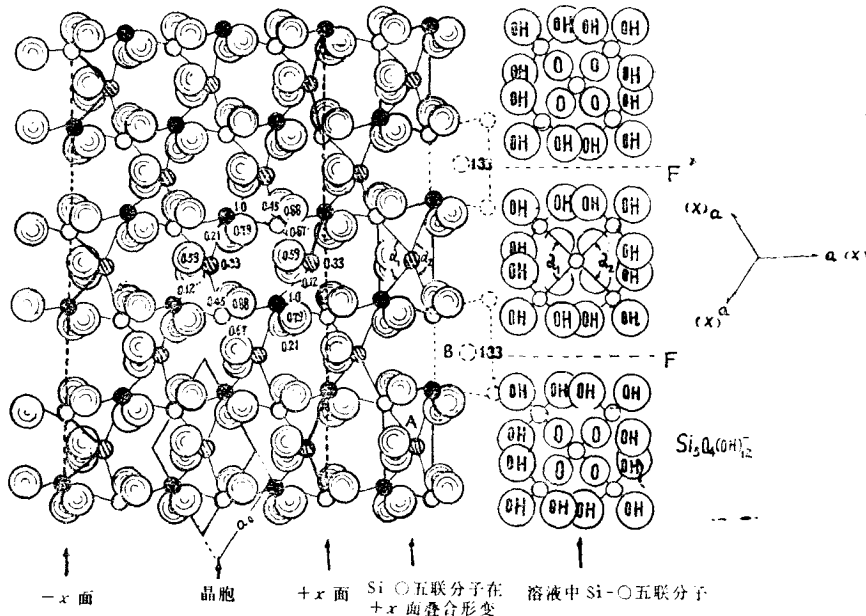


图 20 $+x(1\bar{2}10)$, $-x(\bar{1}210)$ 面 Si—O 原子的排列和五联分子 $\text{Si}_5\text{O}_4(\text{OH})_{12}$ 往 $+x(\bar{1}210)$ 面的叠合形变

促使了晶体中缺陷的形成,所以 γ 棒晶体中 $+x$ 端的缺陷线方向 F 与 x 轴基本一致。若单从五联分子考虑, $-x$ 方向不利于生长。虽然该向生长界面显负极性,但由于它对阳离子(Na^+ 、 Al^{+++} 、 $\text{Fe}^{++}\cdots$)的吸附,而且该方向是三方偏方面体的棱线方向,以及共轭螺旋的促进作用,该面仍可慢速生长,故可以用在溶液中掺入杂质的办法来调节 $+x$ 和 $-x$ 方向生长速度的比率。如果从两个生长界面原子的排列形式和表面能来解释两个方向生长速率的差异和变化是比较困难的。

五、结 语

很多研究者认为水晶的缺陷是由螺位错、刃位错和混合位错构成的。通过X光形貌分析、蚀像和激光阴影图所揭露的结果来看,人工水晶中的缺陷主要是沿着三方偏方面体锥面形成的。蚀像的显微观察显示了面缺陷特征,X光形貌图中所见到的缺陷线方位与晶体的左右型是相互对应的,见图5(a)和图9。从水晶缺陷的对称分布和消光规律分析,缺陷与籽晶取向和三方偏方面体的结晶习性紧密相关。另外,也见到有的缺陷线被生长层切断而终止于晶体中,有的则由生长层开始发育。当然,也可以认为是螺位错沿三方偏方面体面分布。如果那样,螺位错的分布方向必然是杂乱不一,否则按消光规律不易解释。另外,由于水晶中“子面缺陷”比较发育,在一定程度上对少量螺形位错会起掩盖作用,笔者未再进一步研究,但J. Yoshimura等人的研究曾指出:水晶中位错缺陷是比较少的^[14]。

实验样品是由本所水晶组及苏州合成晶体厂生长的。本文蒙许顺生、冯端、贾寿泉等同志提了许多宝贵意见。杨传铮、钱正英帮助拍摄了部分X光形貌照片与张绶庆、李德宇、章元龙、薛志麟同志进行了有益的讨论,在此一并致谢。

参 考 文 献

- [1] E. S. Dana, The System of Mineralogy, Vol. III, Ed. 7 (1962).
- [2] A. A. Chernov and V. E. Khadzi, *J. Crystal Growth*, **3—4** (1968), 641.
- [3] F. Augustine and D. R. Hale, *J. Phys. Chem. Solids*, **13** (1960), 344.
- [4] 武田秋津, 小林理学研究报告, 3—4, 1960, 25.
- [5] A. R. Lang and V. F. Miuseov, *J. Appl. Phys.*, **38** (1967), 2447.
- [6] A. C. McLaren, C. F. Osborne and L. A. Sannders, *J. Phys. Stat. Sol.*, (a)**4** (1971), 235.
- [7] S. Homma and M. Iwata, *J. Crystal. Growth*, **19** (1973), 125.
- [8] 高野幸南, 井上直久, 非金属结晶トホ“クラフイ”, 日本结晶学会, 13卷6号(1971, 12).
- [9] H. D. Megaw, *Mat. Res. Bull.*, **6** (1971), 1007.
- [10] R. A. Laudise, Hydrothermal Synthesis of Single Crystals. F. Albort Cotton, “progress in Inorganic chemistry”, Vol. III (1962).
- [11] R. A. Laudise and E. D. Kolb, Hydrothermal Synthesis of Single Crystals. Endeavour, **28** (105), 114—117 (1969).
- [12] L. Riecheri una K. L. Weiner, Structurebestimmung der nich-Kristallinen Phase Si_2O_3 durch Rontgenbeugung. Ber. Bunsenges. Physik. Chem. band. 72(3), 74—80 (1968).
- [13] 章元龙、张惠芬, 物理学报, **21** (1965), 329.
- [14] J. Yoshimura *et al.*, *J. Crystal growth*, **33** (1976), 311.

THE CRYSTALLIZATION HABIT AND DEFECTS OF SYNTHETIC QUARTZ

ZHONG WEI-ZHUO

(Shanghai Institute of Chemistry and Technology of Silicates, Academia Sinica)

ABSTRACT

In this article, starting with the depiction of the crystal structure, the relationship between the crystallization habit of the synthetic quartz and the physical and chemical conditions for its growth is described. The author puts forward a viewpoint that the simple form of the trigonal trapezohedron plays an important role during the growing period. By means of analysing the crystallization habit, an outer to inner relation between the external and the internal structures of the synthetic quartz has been established. Moreover, a correlation between the crystallization habit of the trigonal trapezohedron and the crystal defects has been studied for various seed orientations, namely the *Z*-cut, *Y*-cut, *X*-cut and the cut which intersects the *Z*-axis at 55° . The results of the experimental investigations show that the defects of synthetic quartz, usually called "facet defects", arise mainly from the growth traces of the crystal faces of the trigonal trapezohedron, while in the *X*-cut and *Y*-cut crystals there are still pyramidal growth interface defects formed between the various crystal faces concerned.