

人工水晶-x面上巴西双晶的形成机制¹⁾

杨宗庆²⁾ 仲维卓

(中国科学院上海硅酸盐研究所)

1983年3月14日收到

提 要

本文以人工水晶-x面上的巴西双晶作为研究对象,在实验的基础上,利用X射线衍射形貌术和电子探针显微分析等手段,研究了双晶的形成机制,同时分析了Kern的双晶成核动力学理论的不足之处。作者提出了双晶界应变能势垒的概念,认为由于晶体的不完整性提高了晶体本身的能量状态,结果相对降低了应变能势垒的高度,使得双晶易于发生。本文结合晶体生长实验和晶体缺陷的测试,分析了双晶形成与籽晶取向、杂质、晶体缺陷的相互关系,着重指出缺陷对双晶形成的影响。本文还以凹入角生长机制讨论了双晶的发育。

一、引 言

作者^[1]对于人工水晶-x面上出现的呈规则分布的凸起的微小晶状物已作了报道,通过分析鉴定确认其为巴西双晶(这种双晶对水晶晶体的光学性质与电学性质均有严重影响)。并研究了它的结晶形态,分析了结晶习性,总结了巴西双晶的形成规律。本文拟进一步讨论其形成机制。

尽管双晶的发现由来已久,而且矿物学家已对形形色色的双晶进行了长期的细致的观察和分类,归纳出了很多双晶律,但是真正对于探索双晶的形成机制作一些系统的研究,还只是近二、三十年的事情。Kern^[2]对双晶成核作了定量的处理。他从Volmer-Stranskii的二维成核模型出发探讨了双晶成核动力学后,把决定双晶成核速率的因素归结为双晶形成特征能($\phi_h + \Delta\phi_a$)和过饱和度 β 。双晶形成特征能是由晶体本身以及双晶的结合方式所决定的,可以说是双晶形成的内因。过饱和度是双晶形成的外部条件。由于双晶二维成核比正常二维成核需要较高的激活能,因此只有当超过某一临界过饱和度 β^* (即 $\beta > \beta^* = \exp[(\phi_h + \Delta\phi_a)/kT]$)时,才能形成生长双晶,并且双晶的成核速率随 $\ln\beta$ 增大而增大。

双晶二维成核速率(N')与正常二维成核速率(N)之比为

$$\frac{N'}{N} \sim \exp\left\{-\frac{1}{4}\left(\frac{r_c^2}{kT}\right)^2 \frac{\phi_h + \Delta\phi_a}{[\ln\beta - (\phi_h + \Delta\phi_a)/kT]}\right\}, \quad (1)$$

式中 r_c 为周边能系数, k 为玻耳兹曼常数。

1) 本文部分内容曾在第二届水热反应国际讨论会(1982年3月,日本东京)上宣读。

2) 现在通讯地址:机械工业部郑州磨料磨具磨削研究所。

由上式可知: 双晶形成特征能 ($\phi_k + \Delta\phi_k$) 越小, N'/N 越大; 过饱和度 β 越大, N'/N 越大。

Kern 经过一番估算后, 得出: 当 $\beta = 1.1$ 时, $-\lg N'/N = 10$, 即若有 10^{10} 个正常晶核, 只有一个双晶晶核。从理论上讲, 双晶的形成似乎是极其罕见的现象。但这是与事实相矛盾的。作者认为其根本原因在于 Kern 的理论处理是基于完整晶体的, 而完整晶体实际上是没有的。考虑到晶体的不完整性, 上述矛盾可得到定性的解释。

二、双晶的形成与缺陷的关系

双晶本身就是一种晶体缺陷。严格地说, 这种缺陷是一种面缺陷(即双晶间界)。它破坏了在它两边的晶体结构的连续性。图 1 显示了水晶晶体 (0001) 面上的巴西双晶的两个晶区, 晶体结构由 D_2^+ (左形水晶) 变为 D_2^- (右形水晶)。尽管右形水晶与左形水晶的生成自由能是相等的, 但由于在双晶过渡层内不可避免地要产生晶格失配, 所以巴西双晶的“成核”必须克服由于晶格失配而导致的能量上的障碍, 我们称这样的障碍为双晶应变能势垒 ΔE (如图 2 所示)。 ΔE 的值不仅取决于晶体本身, 还与双晶的结合形式, 即双晶界上的过渡形式有关。如果在过渡层中晶格失配程度越小, ΔE 就越小, 双晶就越容易形成。当晶体缺陷比较严重时, 晶体本身的能量状态相应提高, 从而使双晶成核的必须的应变能相应减小, $\Delta E' < \Delta E$, 就是相对降低了双晶界应变能势垒, 因而使双晶成核的几率增大。可见, 双晶界应变能势垒具有与 Kern 所定义的双晶形成特征能相同的意义, 但适用范围比后者广泛。

在文献 [1] 中, 作者已经指出: 双晶与晶体中缺陷的关系密切, 晶体中缺陷越严重,

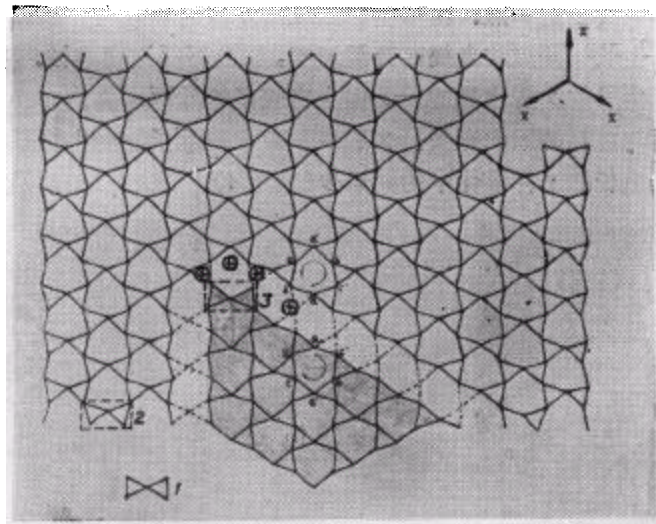


图 1 巴西双晶的 (0001) 点阵结构示意图

T 为巴西双晶; $\oplus$ 为 Al 离子;

- 1 为溶液中的生长基元, 五个硅氧四面体联结成正四面体状五联分子;
- 2 为生长基元结合到 -x 面上时发生的结构弛豫;
- 3 为生长基元在 Al 离子富集的部位发生的相反的结构弛豫

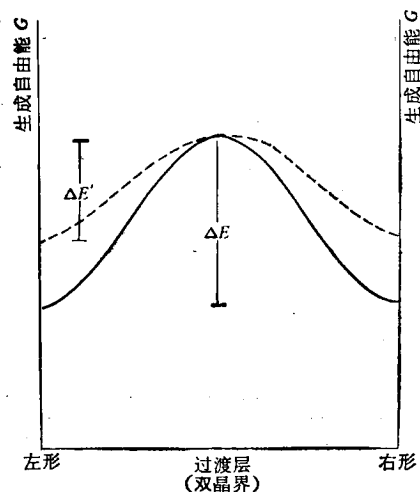


图 2

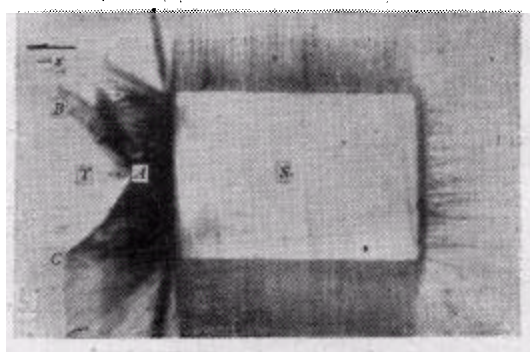


图 3 衍射矢量 $g = [11\bar{2}0] = -x$;
S 为籽晶; T 为双晶

双晶越容易发生. 并注意到这种双晶一般只出现在 $-x$ 面 $\{11\bar{2}0\}$ 上与籽晶的 $-x$ 面对应的部位. 图 3 为人工水晶 γ 棒晶体的 γ 切 $(10\bar{1}0)$ 晶片的 X 射线衍射形貌象. 由图 3 可清楚地看出, $-x$ 区的缺陷较为严重, 且发源与籽晶的 $-x$ 面. 正是由于晶体缺陷严重, 相对降低了应变能势垒, 才使得双晶易于形成. 因此就不难理解为什么 $-x$ 面上的巴西双晶一般只分布在与籽晶的 $-x$ 面对应的部位. 双晶的形成区与 $-x$ 区的缺陷密度较大的部位是大致对应的.

晶体缺陷的产生与生长条件有关. 当晶体在准平衡条件下缓慢生长时, 晶体的完整性较高. 假如生长溶液的过饱和度较大, 亦即生长条件偏离平衡较远时, 晶体中特别是 $-x$ 区的缺陷就比较严重, 从而 $-x$ 面上的巴西双晶的发生几率就比较大. 文献 [1] 所总结的双晶形成规律证实了这一点. 由于由籽晶表面发源的缺陷与籽晶表面的溶蚀程度是有关的^[3], 所以, 在生长初期应注意提高升温速度, 以免籽晶过度溶蚀. 实验已经表明由过度溶蚀的籽晶所生长的 γ 棒水晶的 $-x$ 面上有较多的巴西双晶.

缺陷的产生还与籽晶的取向有关. X 射线形貌术显示了 $x, 15^\circ$ 籽晶生长的 γ 棒晶体的缺陷比正常籽晶生长的 γ 棒晶体中的缺陷少 (见图 4). 图 4(b) 清楚地反映了籽晶为



(a) 用正常籽晶生长的 γ 棒水晶的
($10\bar{1}0$) 晶片的 X 射线形貌图
衍射矢量 $g = [11\bar{2}0] = -x$



(b) 用 $x, 15^\circ$ 籽晶生长的 γ 棒水晶
的 ($10\bar{1}0$) 晶片的 X 射线形貌图
衍射矢量 $g = [11\bar{2}0] = -x$

图 4

$x, 15^\circ$ 的 y 棒晶体的生长历程。让我们仅仅考察 $-x$ 区的生长情况: 先是负端的 $x, 15^\circ$ 面生长, 由于这个方向比 $-x$ 方向长得快, 所以不可能始终按此方向生长, 而是至一定阶段形成一个新鲜的 $-x$ 面 (FF'), 然后再以这个面向外推移进行生长。这个新鲜的 $-x$ 面没有籽晶表面的过度溶蚀问题, 所以由它发源的缺陷就较少, 因而 $-x$ 面上的巴西双晶也较少。改变 y 棒籽晶断面形状的措施可以用来抑制与防止 $-x$ 面上巴西双晶的形成。

三、杂质对于双晶形成的影响

在实际生产中, Al 是营养料中较为主要的杂质。所以我们着重研究了 Al 杂质对于巴西双晶形成的影响, 发现 Al 杂质对双晶的形成有促进作用^[1]。化学分析表明 $-x$ 区的含 Al 量比较多。Cohen^[4] 研究过 Al 元素在水晶晶体中的存在形式, 指出在 $-x$ 区 Al 主要以填隙离子存在。因此, 可以认为, 在晶体生长时, Al^{+++} 填隙在 x 方向的晶格通道中, 并对晶体的点阵结构产生干扰, 甚至使之发生畸变; 反过来, 由于缺陷的产生, 就更容易吸附杂质, 这两个方面互相促进。尤其当生长以相当大的程度偏离平衡态时 (此时过饱和度大, 生长速率大), $-x$ 区的点阵畸变就大大加剧, 以致使晶体的点阵结构发生转变 (左形 D_1^+ 过渡到右形 D_2^+ , 或右形 D_2^+ 过渡到左形 D_1^+)。这样的转变是通过结晶基元的倒转而实现的。仲维卓^[5]提出了水晶生长时的结晶基元是五联分子的假设。这样的基元在溶液中成正四面体构型, 应该无左、右旋之分, 而当其结合到晶体表面时, 由于受 α -水晶的固有的晶体结构的制约, 就要发生结构上的弛豫来与结晶界面相匹配。但是, 如果在结晶界面的某一局部缺陷密度较大, 在这一部位 Al 离子就比较容易富集, 这样就使 $-x$ 面局部带上了正电, 即改变了极性, 从而使结晶基元发生相反的结构弛豫。这实际上为巴西双晶的形成提供了基础 (图 1)。

有时在杂质较少, 完整性较好的水晶晶体的 $-x$ 面上也能发现微小的巴西双晶。这是在表面层生长的双晶。我们用电子探针沿 y 切片的 x 轴作了线扫描, 发现 $-x$ 区表面几十微米至一百微米的薄层内, Al 杂质含量较内部高。正是由于杂质在表面浓集, 结果使 $-x$ 面上产生了很小的双晶。

四、双晶的发育

巴西双晶在 $-x$ 面上“成核”后, 由于水晶的极轴生长机制, $+x$ 方向的生长比 $-x$ 方向快两至三倍, 因而小双晶很快在 $-x$ 面上凸出来。但由于 m 面 $\{10\bar{1}0\}$ 的生长速率比 $+x$ 方向小得多, 所以双晶马上就会被 m 面所界限。而且, m 面比 $-x$ 面生长得还要慢。按照 Borgström 法则, 双晶最终会湮灭 (图 5(a))。但这是与事实不符的。

我们知道, 作为 F 面 (平坦面) 的柱面 (m 面), 其生长速率受二维成核的制约, 因而生长得较慢。可是, 当生长界面上存在凹入角 (re-entrant corner) 时, 情况就不同了。Stranski^[6] 最先指出凹入角在晶体生长中所起的作用。因为完整晶体的生长界面上如果有凹入角, 相当于存在着坎坷, 它就可以作为最合适的并且是不会消失的生长座位。此时, 二维成核不再有必要, 因此 F 面的生长速率就增大了。如果用这种凹入角生长机制来考

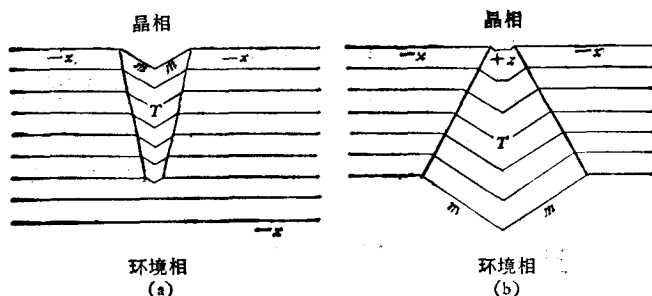


图 5

T 为双晶

察一下双晶的发育,我们发现,凹入角效应就更加显著。因为双晶界上缺陷密度大,能态高,因此更容易吸附生长基元,形成一个永恒的台阶源。从图2的X射线形貌象可看出,缺陷 AB 和 AC 实际上记录了凹入角向外推移的轨迹,也可以说是双晶界面延伸的记录,这反映了双晶生长的历程。

水晶 $-x$ 生长界面上的双晶凹入角是由一个 F 面(双晶上的 m 面)与一个 S 面(阶梯面,在此为基质晶体上的 $-x$ 面)组成的。Kitamura^[7]曾指出,在较高的过饱和度下,凹入角处的活化能 ΔG_s^* 小于台阶处的活化能 ΔG_s^* , $\Delta G_s^* < \Delta G_s^*$,凹入角将比台阶更适于优先生长。正是由于凹入角效应,才使得双晶的 m 面能够以较大的速率一层一层地铺展。而 $-x$ 面的生长是通过台阶一列一列地生长而进行的,凹入角效应对于该面整个面的生长并无影响。所以,凹入角效应改变了双晶的 m 面与基质晶体的 $-x$ 面的相对生长速率,从而使得双晶得以逐渐成长(图5(b))。

根据双晶的发育程度可以推断双晶起源的早晚。如双晶的个体较大,它一般发生于生长初期;如个体较小,则发生于生长后期。

本文承蒙章元龙教授、张克从副教授与刘光照同志提出宝贵意见;晶体生长实验得到苏州合成晶体厂有关同志的大力协助;李香庭同志代为进行电子探针显微分析。在此一并致谢。

参 考 文 献

- [1] 杨宗庆、仲维卓,科学通报, 27(1982), 723.
- [2] R. Kern, *Bull. Soc. France. Miner. et. Crist.*, 84 (1961), 292.
- [3] 仲维卓,物理, 9(1980), 498.
- [4] A. J. Cohen, *J. Phys. Chem. Solids*, 13(1960), 321.
- [5] 仲维卓,物理学报, 28(1979), 242.
- [6] I. N. Stranski, *Discussion of Faraday Society*, (5) (1949), 69.
- [7] Kitamura Masao et al., *J. Crystal Growth*, 47(1979), 93.

THE FORMATION MECHANISM OF THE BRAZIL TWIN ON $-x$ PLANE OF SYNTHETIC QUARTZ

YANG ZONG-CHING ZHONG WEI-ZHUO

(*Shanghai Institute of Ceramics, Academia Sinica*)

ABSTRACT

Based on the experiments about the Brazil twin appearing on $-x$ plane $\{1120\}$ of synthetic quartz, we have studied the formation mechanism of twinning by means of X-ray topography and electron probe micro-analysis and discussed the disadvantage in Kern's theory of nucleation dynamics of twinning. The new concept of strain barrier in twin boundary (SBTB) is proposed and it is considered that the crystal imperfection raises the energy state of the crystal itself and results in the decrease of height of strain barrier and easy formation of twin. We have also discussed the correlation of twinning with seed orientation, impurities and crystal defects in the light of crystal growth experiments and testing of crystal defects, and emphasized the influence of defects on twinning. Finally, the development of twin has been analysed from the view point of re-entrant corner growth mechanism.