

彩色水晶的形成机理

仲维卓 华素坤 施尔畏

(中国科学院上海硅酸盐研究所, 上海 201800)

本文研究了人工彩色水晶籽晶取向与水晶结构之间的关系, 提出了 Si-O 四面体沿晶轴 Z 方向的共轭螺旋孔道和沿 X 轴 Si-O 四面体褶皱螺旋环孔道对掺杂有重要作用。首次发现 Al^{3+} 与 Co^{2+} 在水晶中共存时 Al^{3+} 色心吸收谱具有新的效应。 Al^{3+} 色心很容易饱和, 可使辐照剂量大幅度降低。

彩色水晶是一种理想的光学材料和宝石材料, 它具有高的硬度和化学稳定性。用茶色水晶做的眼镜对人的眼睛有防护和保养之功效, 在干旱和风沙大的地区使用尤为适宜。茶色眼镜能够透过一定量的为人体所必需的紫外线。由于茶色水晶硬度较高, 故可以较长期的保持镜面的光洁度。彩色水晶不仅是一种高雅的装饰品, 而且也是一种极珍贵的光学材料, 用它可以做光泽度标准板和滤光片等。用黑色茶晶做光泽度标准板为我国首创, 其稳定度极高, 远远超过国内外沿用的彩色玻璃, 其年变化率小于 0.3 个光泽度单位。由于光泽度标准板是建筑材料和轻工业产品表面光泽度的测量标准, 所以应用前景是可观的。

国外 60 年代初就开始了茶色水晶的研究, 至今尚未见到工业化生产的报道。我国从 70 年初期才开始重视 Al^{3+} 在水晶中的结晶化学行为, 80 年代初期着眼于茶色水晶的研制, 1987 年茶色水晶已进入工业化生产阶段。近年来, 我国人工茶色水晶蓬勃发展, 年产量达 30t 以上。

彩色水晶是用水热温差法生长的, 根据其形成机理的不同可以分为两类: 一种是色心型的, 在溶剂中掺入替位型杂质, 经 γ 射线辐照后产生色心效应^[1]; 一种是离子型的, 即在生长溶液中加入金属离子后结晶场内 d 电子层遭到破坏, 对光的吸收则显颜色^[2]。研究彩色水晶的生长规律就必须了解杂质在晶体中的赋存状态以及晶体内部结构对杂质的制约关系, 而生长

时的物理、化学条件对掺入杂质的价态和杂质进入晶体的形式及数量有直接的影响。

一、水晶的结构与杂质的介入

晶体的颜色是杂质介入晶体后形成的。杂质在晶体中的存在位置和状态直接影响着晶体的颜色和均匀度。 Fe^{2+} 代替 Si^{4+} 后晶体辐照后显紫色, 而 Fe^{3+} 为填隙离子时晶体呈黄色。由于晶体具有各向异性的差异, 使得各方向对杂质的吸附程度也迥然有异。 $-X\{11\bar{2}0\}$ 面族对阳离子的吸附能力较 $+X\{\bar{1}\bar{1}20\}$ 面族为强, 故阳离子易在 $-X\{11\bar{2}0\}$ 面族浓集, 所以这两个方向着色的色级是不同的^[3]。

1. 水晶的晶体结构

水晶属于三方晶系, 结构式 $C3_2C3_22$, 为配位型晶体, 硅原子周围有四个氧原子配位, 构成四面体结构。Si-O 四面体沿 Z 轴构成两种螺旋环: 一种是在一个晶胞范围内的三方螺旋环; 另一种是以三个晶胞围起来的, 由两条 Si-O 四面体链构成的共轭螺旋, 螺旋孔道间距为 2\AA , 该孔道是容纳杂质的主要场所。在晶体的二次对称轴 X 方向有一个 Si-O 四面体褶皱螺旋环孔道, 直径约为 1.8\AA [见图 1(a), (b)], 该方向又是晶体极轴的方向, 所以该方向对杂质的吸附和浓集是十分有利的。从晶体面族的结构来分析, 正菱面 $(R)\{10\bar{1}1\}$ 和负菱面 $r\{\bar{1}011\}$ 结构对杂质的吸附程度有明显的差异, 正菱面 (R) 在一个晶胞层内, 有三个 Si 原子

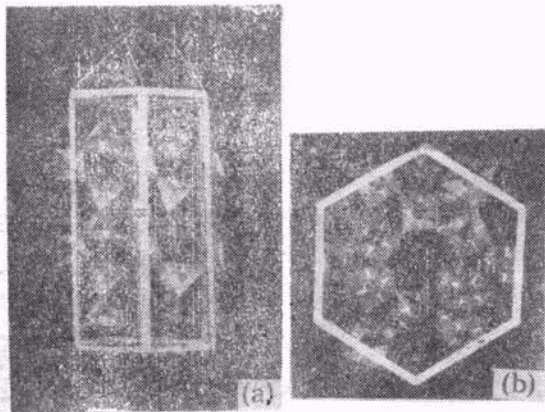


图1 (a) 水晶结构

Si-O 四面体沿 X 轴方向褶皱螺旋环结构 (X);

(b) 水晶结构

$c(0001)$ 面 Si-O 四面体共轭螺旋孔道 Z

近于平行排列, 负菱面 r 在一个晶胞层内有三个 Si 原子, 中间的一个偏向一方形成了凹角, 见图(2)。这就决定了负菱面 (r) 生长速率快和吸附杂质较正菱面 (R) 更容易, 而柱面由于纲面密度大, 表面能低, 对杂质的吸附较困难, 故晶体结构上的各向异性对掺杂效果影响极为明显。因此, 生长彩色水晶必须选取合理的籽晶取向, 这是至关重要的。

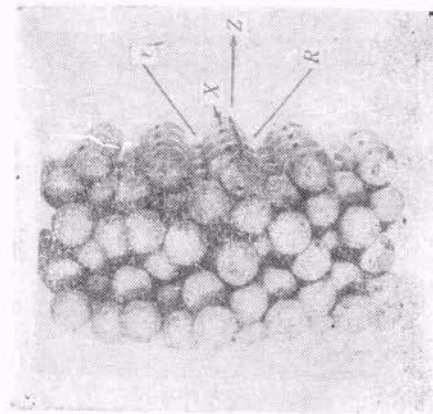


图2 水晶结构

Si 原子在 $r\{1011\}$ 和 $R\{1011\}$ 面结构

2. 籽晶取向

(1) Z 切籽晶

该方向与 Si-O 四面体共轭螺旋链垂直, 又是三方偏方面体单形显露的主要方向, 该方向结晶习性异常活跃, 对杂质的介入十分有利。但往往由于三方偏方面体单形的过速发育, 使杂质浓集于三方偏方面体锥面之间的沟槽中, 易使晶体产生应力而沿着 c 轴开裂, 或造成晶体色度不均。因此, 欲选用 Z 切籽晶时应注意

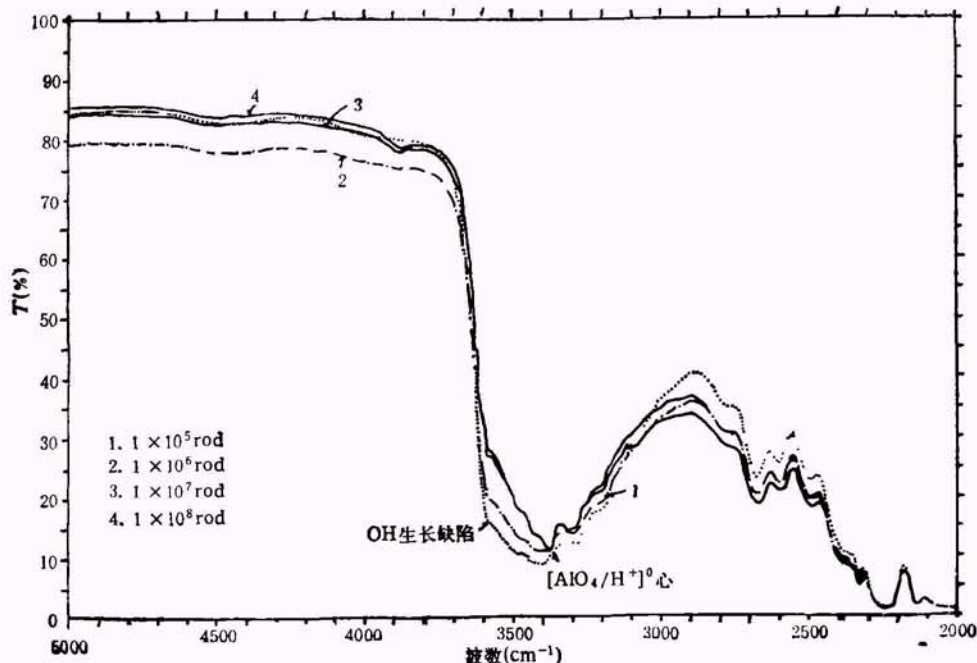


图3 水晶掺 Al^{3+} 和 Co^{2+} 经不同辐照剂量辐照后的红外吸收谱

控制生长时的物理和化学条件,勿使三方偏方面体单形过快发育。

(2) 菱面 $R\{10\bar{1}1\}$, $r\{\bar{1}011\}$ 做籽晶

R 面对杂质的吸附能力较差,但色度均匀。 r 面生长速率较快,吸附杂质能力强,颜色不易控制。从晶体的结晶习性分析,该方向是三方偏方面体的棱线方向^[4],也是 Si-O 四面体共轭螺旋最为活跃的部位,经常在该面族的晶面上见到螺旋结构生长纹,杂质易沿生长丘周围浓集。

(3) $+X\{\bar{1}\bar{1}20\}$, $-X\{11\bar{2}0\}$ 面切型的籽晶

这两个面族为晶体极轴方向,而且与 Si-O 四面体褶皱螺旋环孔道相垂直,不仅容易吸附杂质,而且有利于杂质在孔道中浓集。但是, $+X\{\bar{1}\bar{1}20\}$ 和 $-X\{11\bar{2}0\}$ 两个面族上杂质的浓度是不等的,这是受极轴的制约所致。

(4) 掺杂离子半径与价态

色心型彩色水晶掺杂阳离子取代 Si^{4+} , 由于价态不等,而由其他阳离子进行电荷补偿,但其离子半径以不超过共轭螺旋孔道直径为宜。在茶色水晶中, Al^{3+} 取代 Si^{4+} , 由 Li^+ , Na^+ , K^+ 和 H^+ 补偿电荷,如由 M^+ 离子补偿,则 Al^{3+} 色心的红外吸收光谱和 Al^{3+} 与 Co^{2+} 共存时 Al^{3+} 色心的吸收光谱有明显的差异。这种经过双掺的色心很易达到饱和(见图 3),热释光也明显不同,只在 140—160℃ 的范围内显露^[5]。因此,对色心型彩色水晶研究色心间的相互作用,是值得注意的一个课题。

二、彩色水晶的结晶习性与缺陷

杂质介入晶体后,晶体的结晶习性也相应产生明显的变化,晶体的各向异性更加明显,各族晶面上的表面结构也因之而异。

1. $c(0001)$ 表面结构

晶体中掺杂达到一定量时, c 面上显三棱锥状结构,随着掺杂量的增加,三棱锥的个体相应变小,以致该面停止生长。

2. $+X\{\bar{1}\bar{1}20\}$, $-X\{11\bar{2}0\}$ 表面结构

$+X\{\bar{1}\bar{1}20\}$ 和 $-X\{11\bar{2}0\}$ 表面结构有明

显不同。它明显地受掺杂量和生长物理、化学条件的影响。当生长茶色水晶的介质中掺入的 Al^{3+} 达到一定量后,在 $-X\{11\bar{2}0\}$ 面上会出现巴西双晶^[6]。当溶液过饱和度提高时,双晶面更加发育。在 $+X\{\bar{1}\bar{1}20\}$ 面上显生长斜纹,该组斜纹是三方偏方面体一组棱线的显露,当生长溶液中 SiO_2 过饱和度降低时斜纹则比较发育,随着温度的变化和杂质含量的改变,斜纹的偏斜角度产生了变化,甚至可以倒转,这充分显示了三方偏方面体由正型向负型的转变。

3. 晶体缺陷

彩色水晶的缺陷是比较发育的。色心就是一种点缺陷,它对晶体着色有利。另一种是面缺陷和开裂,它们严重地影响着晶体的色度均匀性。

(1) 面缺陷

彩色水晶中的面缺陷比较发育,通过 X 射线形貌照相分析,缺陷面与三方偏方面体单形的面相平行,随着掺杂量的提高,缺陷的发育更加明显,甚至沿着两个面缺陷的相交处形成与晶轴 c 平行的衬度很深的缺陷^[7]。

(2) 裂隙

晶体的裂隙主要与 c 轴平行,它是沿着三方偏方面体两组锥面相交的沟槽发育的。由于杂质的浓集,晶体中应力集中,使 Si-O 四面体共轭螺旋环遭到破坏。

三、讨 论

从彩色水晶的结晶习性与缺陷分析的研究可以看出,晶体中 Si-O 四面体共轭螺旋和三方偏方面体单形的发育与晶体的色度和均匀性有着密切的关系,而且生长时的物理、化学条件也有一定的影响。

1. 籽晶取向

应从晶体结构入手,充分利用 Si-O 四面体共轭螺旋孔道和褶皱螺旋环孔道,因为这是容纳补偿离子的最有利空间。从晶体结晶习性角度分析,应注意三方偏方面体单形的发育对晶体色度均匀性的影响。

(下转第 681 页)