

配位多面体生长机理模型与晶体的生长习性*

李汶军 施尔畏 殷之文

(中国科学院上海硅酸盐研究所, 上海 201800)

摘要 从阴、阳离子在界面上互相配位的角度介绍一种新的生长机理模型——配位多面体生长机理模型。指出了生长基元进入晶格的驱动力为离子之间的静电引力,其相对大小由界面上的离子络合母相中一个离子后的静电键强近似测定。讨论了 NaCl, ZnS, CaF₂ 和 CsI 晶体的生长习性,提出了一种新的生长习性规则。即当晶体的生长速度由台阶产生速度决定时,晶体的生长习性与晶体结构中配位能力最小的离子在界面上的配位数有关,离子在界面上的配位数越小,该晶面的生长速度越快。当晶体生长依靠台阶移动速度时,晶体的生长习性与晶体结构中配位能力最小的离子在界面上的密度有关,在界面上离子的密度越小,该晶面的生长速度越快。

关键词 生长机理 生长习性 水热法

晶体的生长习性是指在一定的条件下经常出现的晶体形貌,有关晶体生长习性的研究可以追溯到 STENO 时代^[1],然而直到现在许多矿物学家还热衷于这个领域的研究^[2-4]。其主要原因是晶体的生长形态中包含许多有助于揭示晶体微观生长机理的信息。有关晶体生长习性的理论模型主要有 BFDH 法则^[5]和 PBC 理论^[6]。近几年,上述理论取得了一定的进展^[7,8],但是还不能有效预测某些晶体的生长习性以及在不同条件下晶体习性的变化。其主要理由是这些理论都建立在晶体结构的基础上,忽略了晶体生长条件的作用。晶体生长习性是晶体生长过程总的体现,其大小由各晶面的相对生长速度决定,因此揭示晶体生长习性与晶体结构的关系首先应该从研究晶体生长机理开始,而不能直接从晶体结构出发。

晶体生长是一个复杂的过程,其生长过程主要包括台阶产生、台阶移动和物质的输运。有关晶体生长机理的理论模型主要包括二维成核模型和螺旋生长模型^[9]。随着测试工具的改进^[10,11],人们已经在完好晶体的台阶(step)附近以及在重构表面的单晶台阶(monocrystalline terraces)上观察到尺寸为一个晶胞高度的台阶运动。但是直到现在台阶产生的机理还没有从分子水平上建立,生长基元在界面上的行为还不清楚。因此由传统的生长机理模型很难建立晶体的生长速度和各晶面的界面结构的关系。本文试图从结晶化学的角度出发通过从原子或离子水平上研究晶体的生长机理,建立晶体的生长习性和晶体结构的关系。

1 配位多面体生长机理模型

为了从原子或离子水平上揭示晶体的生长机理,人们采用 IR^[12], Raman 光谱^[13,14]和中子

2000-07-05 收稿,2000-11-16 收修改稿

* 国家自然科学基金资助项目(批准号: 59772002, 59832080)

衍射^[15]等测试手段研究了固化前熔体和溶液的结构特征。其主要结论为:随着测试点离界面的距离减小,熔体或溶液中离子的配位数逐渐接近于形成的晶体中相应离子的配位数。此外,在离子晶体中不仅存在阳离子的配位结构而且存在阴离子的配位结构。因此我们可以假设晶体的结晶过程由发生在界面上的两种络合过程组成。一种是在界面上的阳离子按其在形成的晶体中所具有的配位数从母相中络合一定量的阴离子,形成具有一定空间结构的配位多面体;另一种是在界面上的阴离子按其在形成晶体中的配位数从母相中络合一定量的阳离子,形成具有一定空间结构的配位多面体。在晶体的生长过程中,上述两种络合过程在界面上交替进行。以上假设称为配位多面体生长机理模型。下面以 NaCl 晶体为例作进一步说明。

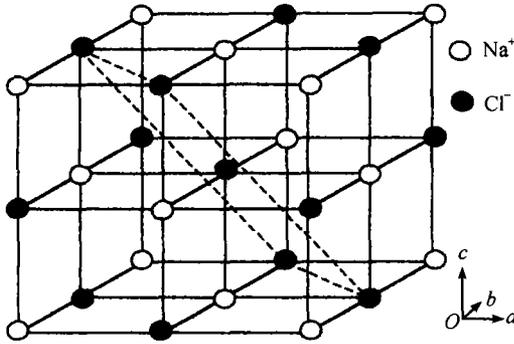


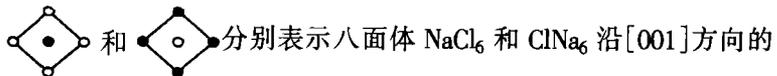
图 1 NaCl 晶胞的结构

NaCl 晶体的空间群为 $O_h^2 = Fm\bar{3}m$, 晶格常数 $a = 0.5638 \text{ nm}$ 。在 NaCl 晶体结构中,钠原子和氯原子在立方体的顶角上交替排列,形成面心立方结构。每个钠原子被 6 个氯原子包围,反之亦然。其结构如图 1。

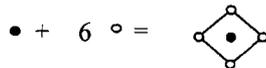
由配位多面体生长机理模型,NaCl 晶体的微观生长机理包括在界面上发生的两种络合过程: Cl^- 离子配位到 Na^+ 离子形成 NaCl_6 基团和 Na^+ 离子配位到 Cl^- 离子形成 ClNa_6 基团。然而,在某一个晶面的界面上上述两种基团的形成速度是不同的。在界面上基团的形成速度与该基团的稳定能 U 有关,其大小按如下公式计算:

$$U = -p \times \frac{(Z_1 e) \times (Z_2 e)}{r_1} + q \times \frac{(Z_2 e)^2}{r_2}, \quad (1)$$

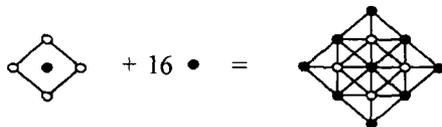
其中, r_1 表示中心离子和配体之间的距离, r_2 表示相邻两配体之间的距离; p 和 q 分别表示中心离子和配体的配位数; Z_1 和 Z_2 分别表示中心离子和配体的电荷数。基团的稳定能越大,在界面上该基团的形成速度越快。此外,配位基团的形成速度与中心离子的半径有关。离子的半径越小,相应的配位基团形成速度越快。从(1)式可以得出,基团 NaCl_6 和 ClNa_6 的稳定能皆为 $3.96 e^2/r$,但是它们的半径不同。 Na^+ 和 Cl^- 离子半径分别为 0.102 和 0.181 nm , 因此 NaCl_6 八面体的形成速度比 ClNa_6 八面体快; 在 NaCl 晶体的生长初期,首先形成 NaCl_6 八面体,其形成过程如下(为了简单,以下等式仅表示晶体沿垂直于 $[001]$ 方向的生长特性。其中黑圈和空圈分别表示 Na^+ 和 Cl^- 离子;



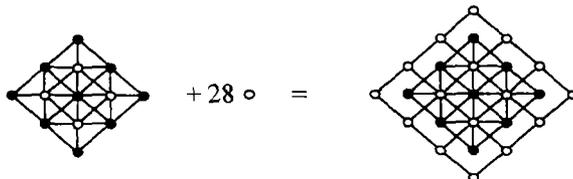
投影):



结果, Cl^- 离子出现在固液界面上。由于在 NaCl 晶体中 Cl^- 离子的配位数为 6, 因此为了满足 Cl^- 离子的配位数, 在界面上的 Cl^- 离子必须和 Na^+ 离子配位形成 ClNa_6 基团, 其形成过程如下:



这时, Na^+ 离子出现在界面上. 同样, 为了满足 Na^+ 离子的六配位, 在界面上每个 Na^+ 离子必须和 Cl^- 离子配位形成 NaCl_6 基团, 其形成过程如下:



结果, Cl^- 离子又出现在界面上. 因此, NaCl 晶体的生长过程实际上是上述两种配位过程在界面上的交替重复. 当形成的团簇达到 NaCl 晶核所需要的临界尺寸时, 晶核形成. 在三维成核过程中生长基元进入晶格需要克服由表面能引起的能量屏障.

2 晶体的生长习性

晶体的生长习性与晶体的生长过程有关. 晶体的生长过程包括台阶产生、台阶移动和离子扩散过程. 为了简单, 我们首先讨论完好晶体的生长习性. 对完好晶体的生长来说, 生长台阶由二维成核产生. 即首先在某个晶面的界面上形成一定量的岛状颗粒, 随着颗粒的长大, 岛状颗粒彼此接触, 界面上的台阶消失, 形成一个完整的层. 因此晶体的生长速度与台阶产生速度和台阶移动速度有关. 由于在台阶产生过程中, 生长基元需要克服由表面能的增大而引起的能量屏障, 因此, 台阶产生速度一般比台阶移动速度慢. 晶体的生长速度主要由台阶产生速度决定, 以下以 NaCl 晶体为例讨论晶体的生长习性与晶体的界面结构的关系.

从上述分析可以得出: 对 NaCl 晶体来说, 母相中的 Cl^- 离子配位到 Na^+ 离子形成 NaCl_6 基团的速度比 Na^+ 离子配位到 Cl^- 离子形成 ClNa_6 基团的速度快. 在生长过程中 Cl^- 离子易在界面上显露, 即在界面上一旦出现 Na^+ 离子层, 溶液中的 Cl^- 离子立刻配位到 Na^+ 离子形成 Cl^- 离子层. 因此实际观察到的台阶的产生过程至少包括在界面上发生的两个络合过程, 即在母相中 Na^+ 离子配位到 Cl^- 离子形成 ClNa_6 基团和在母相中 Cl^- 离子配位到 Na^+ 离子形成 NaCl_6 基团. 而台阶产生速度由在母相中 Na^+ 离子配位到 Cl^- 离子的速度决定. 然而, 在不同晶面的界面上 Na^+ 离子配位到 Cl^- 离子的速度是不同的. 在 Cl^- 离子显露的界面上, 在母相中的 Na^+ 离子配位到 Cl^- 离子的速度可以由在界面上的 Cl^- 离子络合一个 Na^+ 离子后的静电键强决定, 其计算公式为

$$EBS = \frac{Z}{CN + 1} \quad (2)$$

其中, Z 表示离子的电荷数, CN 表示在界面上该离子的配位数. 因此, 台阶产生速度与在界面上离子的配位数(在某个晶面的界面上离子的配位数可以通过在晶体的配位结构中画出该晶面的界面求得)有关. 图2给出了在 NaCl 晶体中 Cl^- 离子的配位结构.

从图2可以看出, 在 NaCl 晶体的结构中 ClNa_6 八面体只有一种趋向. 假设 ClNa_6 八面体被一个通过 Cl^- 离子的面切开, 如 $\{001\}$ 面, 移去上面部分, $\{001\}$ 面的界面被显露. 不难看出,

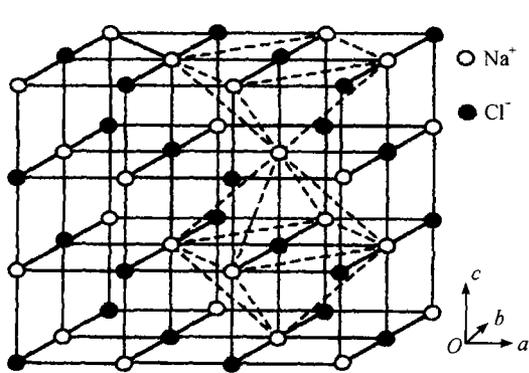


图 2 NaCl 晶体的结构中 Cl^- 离子的配位结构

在 $\{001\}$ 面的界面上 Cl^- 离子的配位数为 5. 同理可以得出在 $\{101\}$ 和 $\{111\}$ 面的界面上, Cl^- 离子的配位数分别为 4 和 3. 根据(2)式, 在 $\{001\}$, $\{101\}$ 和 $\{111\}$ 晶面的界面上 Cl^- 离子络合一个 Na^+ 离子后的静电键强分别为 $1/6$, $1/5$ 和 $1/4$. 因此, 各晶面的台阶产生速度按以下顺序减小: $V_{\{111\}} > V_{\{101\}} > V_{\{001\}}$. 这样, 当 NaCl 晶体的生长习性由台阶的产生速度决定时, 各晶面的生长速度为: $V_{\{111\}} > V_{\{110\}} > V_{\{001\}}$. $\{001\}$ 面为 F 面, 晶体的生长习性为立方体. 此结果与在水溶液里观察到的 NaCl 晶体的形貌是一致的^[16].

根据上述分析, 当晶体的生长速度由台阶产生速度决定时, 晶体的生长习性可以通过比较该晶体中络合能力最小的离子(如 NaCl 晶体中的 Cl^- 离子)在界面上的配位数决定. 即在界面上该离子的配位数越多, 相应晶面的生长速度越慢, 反之亦然. 此关系定义为生长习性判定法则 1.

而实际生长的晶体大部分是不完好的, 都存在着不同程度的位错. 螺旋位错的存在提供了永不消失的台阶源. 因此对于缺陷晶体的生长来说, 台阶始终存在, 在过饱和度不大的情况下, 晶体的生长速度主要由台阶移动速度决定. 此外, 当晶体的生长界面被杂质离子屏蔽, 使各晶面界面上台阶产生速度差别减少, 晶体的生长速度也有可能由台阶移动速度决定. 台阶移动速度越快, 相应晶面的生长速度越快. 从上述分析可以得出: 在 $\{001\}$, $\{111\}$ 和 $\{101\}$ 面的界面上, Cl^- 离子络合一个 Na^+ 离子后的静电键强有较大的差别. 这说明在各晶面的界面上 Cl^- 离子配位数的差别对 NaCl 晶体的生长习性的作用较大. 然而, 当在母相中存在杂质离子时, 由于杂质离子的屏蔽作用, 使各晶面的台阶产生速度的差别减小. 因此, 在某种条件下 NaCl 晶体的生长习性由台阶移动速度决定. 很明显, 在各晶面的界面上离子的密度越大, 台阶移动速度越慢. 所以, 当晶体的生长速度由台阶移动速度决定时, 晶体的生长习性由晶体中络合能力最小的离子(如 NaCl 晶体中的 Cl^- 离子)在界面上的密度差别决定. 在界面上该离子的密度越大, 相应晶面的生长速度越慢, 反之亦然. 此关系定义为生长习性判定法则 2.

某个晶面的密度可以通过计算该晶面中任意一个重复格子的密度获得. 位于重复格子顶点上的原子所占的原子数为 $1/8$; 位于重复格子棱上的原子所占的原子数为 $1/4$; 位于重复格子面上的原子所占的原子数为 $1/2$. 由图 1 可以看出, 在 $\{001\}$, $\{111\}$ 和 $\{110\}$ 面的界面上 Cl^- 离子的密度是不同的. 根据以上介绍的密度计算方法, 在 $\{001\}$ 面的界面上, Cl^- 离子的密度为 $(1/4 \times 4)/a_0^2 = 3.146 \text{ nm}^{-2}$; 在 $\{111\}$ 面的界面上, Cl^- 离子的密度为 $(1/8 \times 4 + 1/2 \times 1)/(\sqrt{2}a_0/2 \times \sqrt{6}a_0/2) = 3.633 \text{ nm}^{-2}$; 在 $\{110\}$ 面的界面上, Cl^- 离子的密度为 $(1/4 \times 2 + 1/2 \times 1)/(\sqrt{2}a_0 \times a_0) = 2.224 \text{ nm}^{-2}$. 根据法则 2, 当晶体的生长速度由台阶移动速度决定时, NaCl 晶体各晶面的生长速度为: $V_{\{110\}} > V_{\{001\}} > V_{\{111\}}$, 晶体的生长习性为八面体. 此结果与在尿素溶液中观察到的 NaCl 晶体的形貌^[16]是一致的(在反应介质中引入杂质离子). 为了验证上述生长习性判定法则的正确性, 我们以 ZnS, CsI 和 CaF_2 晶体为例作进一步的说明.

2.1 ZnS 晶体的生长习性

在自然界中, ZnS 晶体的晶形为四面体^[17]. Laudise^[18]等采用水热法制备 ZnS 晶体的实验证实了{111}面的生长速度最快. 但是以上结果并没有得到合理的解释. ZnS 晶体为等轴晶系, 空间群为 $T_d^2-F\bar{4}3m$. 在闪锌矿的晶体结构中, 硫离子按立方最紧密堆积排列, 锌离子填充半数四面体空隙. 硫离子和锌离子的配位数皆为 4, 其结构如图 3(a). 图 3(b) 给出 ZnS 晶体结构在 $[\bar{1}\bar{1}0]$ 方向的投影.

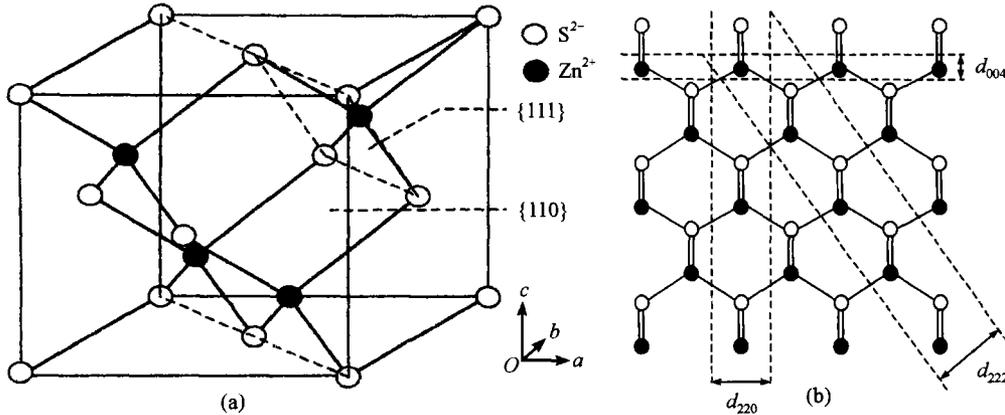


图 3 ZnS 晶体结构(a)及晶体结构在 $[\bar{1}\bar{1}0]$ 方向的投影(b)

从图 4 可以看出, 在 d_{222} 层中包含两个 PBC 键, 因此{111}面是 F 面; 在 d_{004} 层中没有 PBC 键, 因此{001}面是 K 面; 在 d_{220} 层中包含一个垂直于纸面方向的 PBC 键, 因此{110}面是 S 面. 由 PBC 理论, ZnS 晶体各晶面的生长速度为: $V_{\{001\}} > V_{\{110\}} > V_{\{111\}} = V_{\{\bar{1}\bar{1}\bar{1}\}}$, 其晶体的生长习性为八面体. 此结果与实际观察到的 ZnS 晶体的生长习性不一致. 由配位多面体生长机理模型, ZnS 晶体的生长机理包括发生在界面上的两种配位过程:

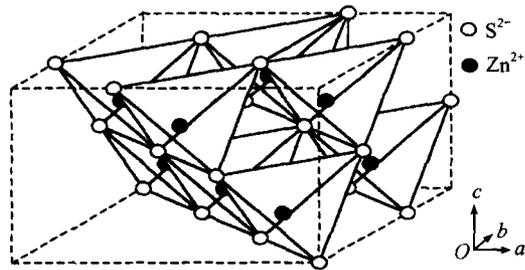


图 4 ZnS 晶体的配位结构

Zn^{2+} 离子配位到 S^{2-} 离子形成 SZn_4 四面体和 S^{2-} 离子配位到 Zn^{2+} 离子形成 ZnS_4 四面体. 由 (1) 式, ZnS_4 和 SZn_4 四面体的稳定能皆为 $-1.28 e^2/r$. 但是 Zn^{2+} 和 S^{2-} 离子的半径分别为 0.060 和 0.138 nm, 因此 ZnS_4 四面体的形成速度比 SZn_4 四面体大, Zn^{2+} 离子配位到 S^{2-} 离子形成 SZn_4 四面体是 ZnS 晶体的速度决定步. 所以各晶面的生长速度主要由在界面上 S^{2-} 离子的配位数和密度决定. 图 4 给出了在 ZnS 晶体中 Zn^{2+} 离子的配位结构.

从图 4 可以看出: 在{111}, {001} 和 $\{\bar{1}\bar{1}\bar{1}\}$ 面的界面上, S^{2-} 离子分别与 1 个、2 个和 3 个 ZnS_4 四面体相连接, 因此在{111}, {001} 和 $\{\bar{1}\bar{1}\bar{1}\}$ 面的界面上, S^{2-} 离子的配位数分别为 1, 2 和 3. 根据配位多面体生长习性法则 1, 各晶面的生长速度满足 $V_{\{111\}} > V_{\{001\}} > V_{\{\bar{1}\bar{1}\bar{1}\}}$. 因此, 当晶体的生长速度由台阶的产生速度决定时, ZnS 晶体的生长习性为四面体. 此外, ZnS 晶体的生长习性与各晶面的界面上 S^{2-} 离子的密度有关. 从图 3 可以看出在{001}, {110}, {111} 和

$\{\bar{1}\bar{1}\bar{1}\}$ 面的界面上 S^{2-} 离子的密度是不同的. 在 $\{001\}$ 面的界面上 S^{2-} 离子的密度为 $(1/8 \times 4 + 1/2 \times 1)/a_0^2 = 3.418 \text{ nm}^{-2}$; 在 $\{111\}$ 和 $\{\bar{1}\bar{1}\bar{1}\}$ 面的界面上 S^{2-} 离子的密度为 $(1/8 \times 4)/(\sqrt{2}a_0/2 \times 1/2\sqrt{a_0^2 + 1/2a_0^2}) = 3.947 \text{ nm}^{-2}$; 在 $\{110\}$ 面的界面上 S^{2-} 离子的密度为 $(1/8 \times 4 + 1/4 \times 2)/(\sqrt{2}a_0 \times a_0) = 2.417 \text{ nm}^{-2}$. 根据法则 2, 各晶面的生长速度满足 $V_{\{110\}} > V_{\{001\}} > V_{\{\bar{1}\bar{1}\bar{1}\}} = V_{\{111\}}$. 因此, 当晶体的生长速度由台阶移动速度决定时, 各晶面的生长速度为 $V_{\{110\}} > V_{\{001\}} > V_{\{\bar{1}\bar{1}\bar{1}\}} = V_{\{111\}}$, 其生长习性为八面体 $\{111\}$. 然而, 根据(2)式, 在 $\{001\}$, $\{111\}$ 和 $\{\bar{1}\bar{1}\bar{1}\}$ 的界面上的 S^{2-} 离子络合一个 Zn^{2+} 离子后的静电键强分别为 $2/2, 2/3$ 和 $2/4$, 彼此有较大差别. 因此在 ZnS 晶体的生长过程中, 台阶产生速度的作用较大, 八面体 $\{111\}$ 的生长习性一般不出现, 可能出现的生长习性为四面体. 此结果与在自然界和水热溶液中观察到的 ZnS 晶体的生长习性一致.

2.2 CaF_2 晶体的生长习性

图 5(a)给出了以市售 CaF_2 粉体为前驱物在 200°C 由水热晶化法制得的 CaF_2 晶粒的 SEM 照片. 从图 5(b)可以看出 CaF_2 晶体的形貌为八面体. 图 5(b)给出了以等摩尔的 $CaSO_4$ 和 NaF 为前驱物在 200°C 制得的 CaF_2 晶粒的 SEM 照片. 从图 5(b)可以看出 CaF_2 晶粒的形貌为立方体.

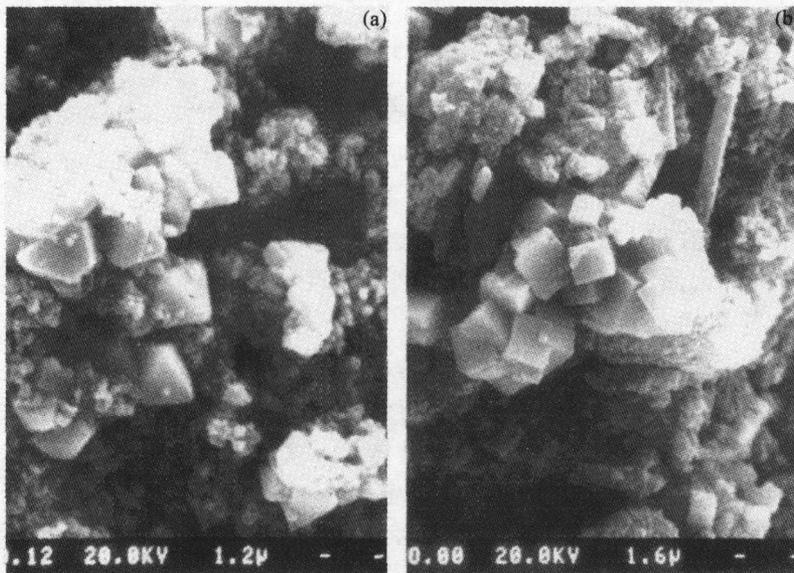


图 5 以市售 CaF_2 粉体为前驱物(a)和以 $CaSO_4$ 和 NaF 为前驱物(b)在 200°C 制得的 CaF_2 晶粒的 SEM 照片

CaF_2 晶体是等轴晶系; 空间群为 $O_h^5\text{-Fm}3m$. 晶格常数为 $a_0 = 0.56450 \text{ nm}$. 在晶体结构中 Ca^{2+} 离子的配位数为 8; F^- 离子的配位数为 4, 其晶体结构如图 6.

根据配位多面体生长机理模型, 在水热条件下 CaF_2 晶体的生长机理包括 F^- 离子配位到 Ca^{2+} 离子形成 CaF_8 基团和 Ca^{2+} 离子配位到 F^- 离子形成 FCa_4 基团. 由(1)式可以得出 CaF_8 和 FCa_4 基团的稳定能分别为 3.76 和 $6.72 e^2/r$. F^- 和 Ca^{2+} 离子的半径分别为 0.131 和 0.112 nm . 因此 CaF_8 基团的形成速度比 FCa_4 基团快. CaF_2 晶体的生长习性主要与各晶面的界面上

F^- 离子的配位数和密度有关。图 7 显示在 CaF_2 晶体中 F^- 离子的配位结构。

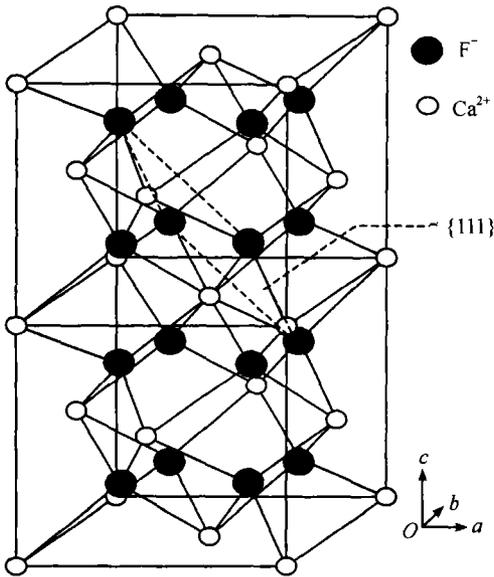


图 6 CaF_2 晶体的结构

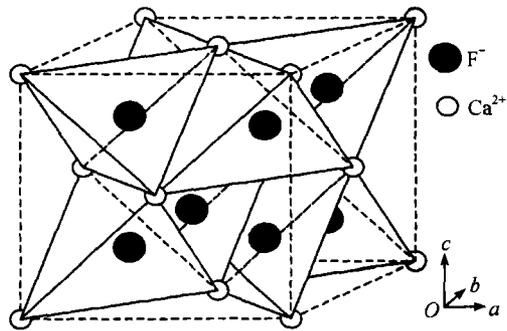


图 7 CaF_2 晶体中 F^- 离子的配位结构

从图 7 可以看出在 CaF_2 晶体中 FCa_4 四面体有两种方位：一种与 ZnS 晶体中 ZnS_4 四面体的方位相同，如图 8；另一种与 ZnS 晶体中 SZn_4 四面体的方位相同，如图 9。因此 CaF_2 晶体的结构可以看作是由图 8 和 9 相互穿插而成。从图 8 可以求得在 $(\bar{1}\bar{1}\bar{1})$ ， $(11\bar{1})$ ， $(\bar{1}11)$ 和 $(1\bar{1}1)$ 面的界面上， F^- 离子的配位数皆为 1（各晶面的配位数可以在图 8 中通过作出显露 F^- 离子的界面求得）；从图 9 可以看出在 $(\bar{1}\bar{1}\bar{1})$ ， $(11\bar{1})$ ， $(\bar{1}11)$ 和 $(1\bar{1}1)$ 面的界面上， F^- 离子的配位数为 3。因此在 $(\bar{1}\bar{1}\bar{1})$ ， $(11\bar{1})$ ， $(\bar{1}11)$ 和 $(1\bar{1}1)$ 面的界面上，一半 F^- 离子的配位数为 1，另一半为 3。同理，在 (111) ， $(\bar{1}\bar{1}1)$ ， $(\bar{1}1\bar{1})$ 和 $(1\bar{1}\bar{1})$ 面的界面上，一半 F^- 离子的配位数为 1，另一半为 3。也就是说，在 $\{111\}$ 面的界面上，一半 F^- 离子的配位数为 1，另一半为 3。晶体的生长速度由具有配位数为 3 的 F^- 离子在界面上的配位过程决定。从图 7 可以看出，在 $\{001\}$ 面的界面上， F^- 离子的配位数为 2。根据规则 2，各晶面的生长速度满足 $V_{\{001\}} > V_{\{111\}}$ 。当晶体的生长依靠台阶产生速度时， CaF_2 晶体的生长习性为八面体。也就是说当界面没有被杂质屏蔽时， CaF_2 晶体的生长习性为八面体，此结果与图 5(a) 的结果是一致的（没有引入杂质）。

此外，从上述分析可以得出在 $\{111\}$ 和 $\{001\}$ 面的界面上， F^- 离子络合一个 Ca^{2+} 离子后的静电键强差别很小。因此，当界面被杂质屏蔽后，各晶面的相对速度主要由台阶移动速度决定。从图 8 可以看出在 $\{001\}$ 面的界面上， F^- 离子的密度为 $(1/8 \times 4) / (a_0/2)^2 = 12.548 \text{ nm}^{-2}$ ；在 $\{101\}$ 面的界面上， F^- 离子的密度为 $(1/8 \times 4) / (\sqrt{2}(a_0/2) \times (a_0/2)) = 8.872 \text{ nm}^{-2}$ ；在 $\{111\}$ 面的界面上， F^- 离子的密度为 $(1/8 \times 4) / (\sqrt{2}(a_0/2) \times \sqrt{2}(a_0/2) \times \sqrt{3}/2) = 10.868 \text{ nm}^{-2}$ 。根据法则 2，各晶面的生长速度按下列循序减小： $V_{\{101\}} > V_{\{111\}} > V_{\{001\}}$ 。因此当生长由台阶移动速度决定时，晶体的生长习性为立方体。此结果与图 5(b) 的结果一致。

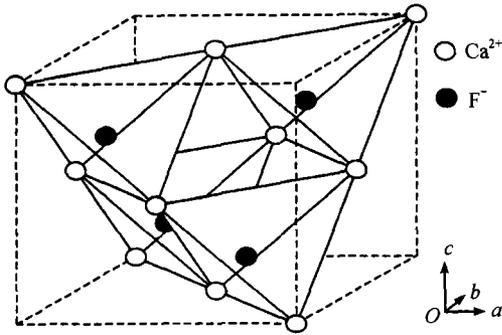


图 8 CaF_2 晶体中与 ZnS 晶体中 ZnS_4 四面体方位一致的 FCa_4 四面体的趋向

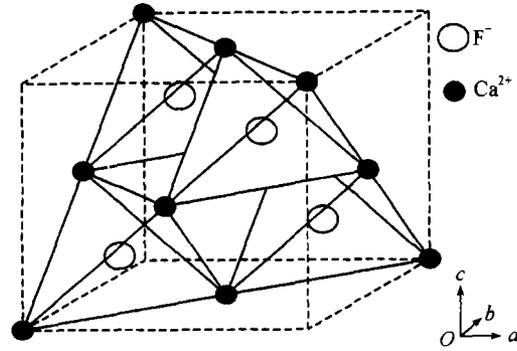


图 9 CaF_2 晶体中与 ZnS 晶体中 SZn_4 四面体方位一致的 FCa_4 四面体的趋向

2.3 CsI 晶体的生长习性

从溶液中结晶的 CsI 晶体的生长习性^[16]为十二面体 $\{110\}$ 和立方体 $\{001\}$ 。根据配位多面体生长机理模型, CsI 晶体的生长过程可以看作是在界面上 Cs^+ 离子和 I^- 离子之间相互络合形成 CsI_8 和 ICs_8 基团。根据(1)式, 基团 CsI_8 和 ICs_8 的稳定能相等。但是 Cs^+ 和 I^- 的半径分别为 0.169 nm 和 0.216 nm , 因此基团 CsI_8 的形成速度比基团 ICs_8 快, 在界面上 Cs^+ 离子配位到 I^- 离子形成 ICs_8 基团的过程是速度决定步。 CsI 晶体的生长习性主要与在界面上 I^- 离子的配位数和密度有关。 CsI 晶体属于立方晶系, 空间群为 $\text{P}\bar{4}3\text{m}$, 晶格常数为 $a = 0.4121 \text{ nm}$, $Z = 1$ 。在 CsI 晶体中, 每个 I^- 离子被 8 个 Cs^+ 离子包围, 反之亦然。 I^- 离子的配位结构如图 10(a)。

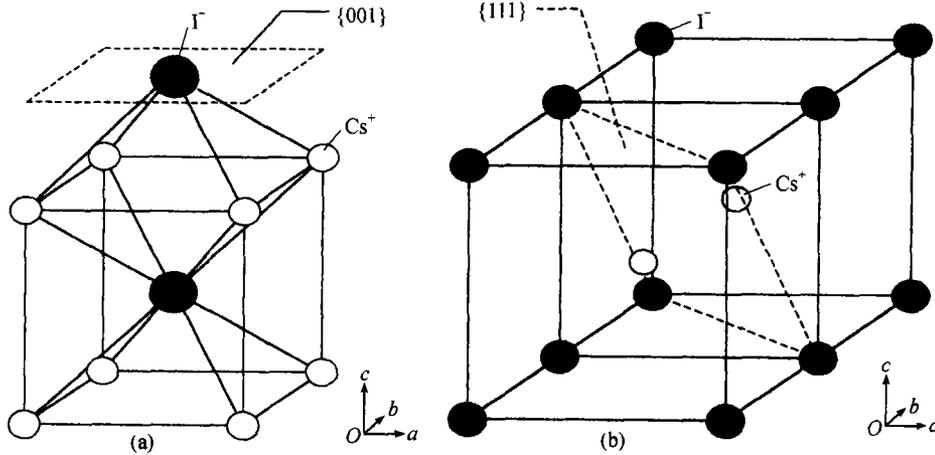


图 10 在 CsI 晶体中 I^- 离子的配位结构(a)和 CsI 的晶体结构(b)

从图 10(a)可以看出, 在 CsI 晶体的结构中 ICs_8 立方体只有一种趋向。假设 ICs_8 立方体被一个通过 I^- 离子的面切开, 如 $\{001\}$ 面。移去上面部分, $\{001\}$ 面的界面被显露。不难看出, 在 $\{001\}$ 面的界面上 I^- 离子的配位数为 4。同理可以得出在 $\{110\}$ 和 $\{111\}$ 面的界面上, I^- 离子的配位数分别为 6 和 4。根据判定法则 1, 各晶面的生长速度满足 $V_{\{001\}} = V_{\{111\}} > V_{\{110\}}$ 。所以, 当晶体的生长速度由台阶产生速度决定时, CsI 晶体的生长习性为十二面体 $\{110\}$ 。此外, CsI 晶体的生长速度除了与界面上 I^- 离子的配位数有关外, 还与该离子在界面上的密度有关。图

10(b)给出了 CsI 晶体的晶胞结构, 其中 I^- 离子位于晶胞的顶角.

由图 10(b)可以看出, 在 $\{001\}$, $\{110\}$ 和 $\{111\}$ 面的界面上, I^- 离子的密度是不同的. 由以上介绍的密度计算方法, 在 $\{001\}$ 面的界面上 I^- 离子的密度为 $(1/8 \times 4)/a_0^2 = 2.9442 \text{ nm}^{-2}$; 在 $\{111\}$ 面的界面上 I^- 离子的密度为 $(1/8 \times 4)/(1/2 \times \sqrt{2}a_0 \times \sqrt{6}a_0) = 1.6998 \text{ nm}^{-2}$; 在 $\{110\}$ 面的界面上 I^- 离子的密度为 $(1/8 \times 4)/(\sqrt{2}a_0 \times a_0) = 2.0819 \text{ nm}^{-2}$. 根据法则 2, 各晶面的生长速度满足 $V_{\{111\}} > V_{\{110\}} > V_{\{001\}}$. 所以当晶体的生长速度依靠台阶移动速度时, CsI 晶体的生长习性为立方体 $\{001\}$. 因此, 由法则 1 和 2 预测的 CsI 晶体的生长习性为十二面体 $\{110\}$ 和立方体 $\{001\}$, 此结果与在溶液中观察到的形貌一致.

3 结论

上述对不同结构晶体(如 NaCl, ZnS, CsI 和 CaF_2 晶体)的生长习性的成功解释间接证实了配位多面体生长机理模型的假设和由此推出的晶体生长习性法则的合理性. 即(i)生长台阶的产生机理至少包括发生在界面上的两个配位过程: 在母相中的阳离子配位到界面上的阴离子形成具有一定空间结构的配位基团和在母相中的阴离子配位到界面上的阳离子形成具有一定空间结构的配位基团. (ii)当晶体生长速度由台阶产生速度决定时, 晶体的生长速度与晶体中配位能力最小的离子在界面上的配位数有关. 离子在界面的配位数越小, 该晶面的生长速度越快. 当晶体生长依靠台阶移动速度时, 晶体的生长速度与晶体中配位能力最小的离子在界面上的密度有关. 该离子的密度越小, 对应界面的生长速度越快.

参 考 文 献

- 1 STENO N. De Solido Intra Sodium Naturaliter Contento Dissertations Prodomus. Florence: Hafner, 1668
- 2 施尔畏, 仲维卓, 华素坤, 等. 关于负离子配位多面体生长基元模型. 中国科学, E 辑, 1998, 28(1): 37 ~ 45
- 3 元如林, 施尔畏, 王步国, 等. 氧化锌晶粒生长基元与生长形态的形成机理. 中国科学, E 辑, 1997, 27(3): 229 ~ 236
- 4 仲维卓, 刘光照, 施尔畏, 等. 在热液条件下晶体的生长基元与晶体形成机理. 中国科学, B 辑, 1994, 24(4): 349 ~ 355
- 5 Donnay J D H, Harker D. A new of crystal morphology extending the law of bravais. Amer Mineral, 1937, 22: 446 ~ 467
- 6 Hartman P, Perdok W G. On the relations between structure and morphology of crystals. Acta Cryst, 1955, 8: 525 ~ 529
- 7 Bennema P. Growth and morphology of crystals: integration of theories of roughening and Hartman-Perdok theories. In: Hurlle D T J, ed. Handbook of Crystal Growth, Vol 1. North-Holland: Elsevier Science Publishers B V, 1993
- 8 Chernov A A. Crystal growth and crystallography. Acta Cryst, 1998, A54: 859 ~ 872
- 9 Arend H, Hulliger J. Crystal Growth in Science and Technology. New York: Plenum Press, 1989. 49 ~ 60
- 10 Yang Shangfeng, Su Genbo, Tang Jing, et al. Surface topography of rapidly grown KH_2PO_4 crystals with additives: ex situ investigation by atomic force microscopy. Journal of Crystal Growth, 1999, 203: 425 ~ 433
- 11 Lee Jeong-Sik, Sugou Shigeo, Masumoto Yasuaki. Spontaneous nanostructure formation on GaAs(211)B substrate. Journal of Crystal Growth, 1999, 205: 467 ~ 473
- 12 Weir C E, Schroeder R A. Infrared spectra of the crystalline inorganic borates. Journal of Research of the National Bureau of Standards-A. Physics and Chemistry, 1964, A68: 465
- 13 Koji Matsui, Hajime Suzuki, Michiharu Ohgai. Raman spectroscopic studied on the formation mechanism of Hydrrous-Zirconia fine particles. J Am Ceram Soc, 1995, 78(1): 146 ~ 152
- 14 仲维卓, 于锡玲, 罗豪素, 等. 水溶液生长 KDP 生长基元与生长机理. 中国科学, E 辑, 1998, 28(4): 320 ~ 325
- 15 Andonor P, Chieux P S, Waseda Y. A local order study of molten LiNbO_3 by neutron diffraction. J Phys Condens Matter, 1993, 5: 4865 ~ 4876
- 16 Cecil J. Crystal Form and Structure. Schneer: Halsted Press, 1977. 132 ~ 133, 179 ~ 181
- 17 Berry L G, Mason B. Mineralogy. San Francisco: W H Freeman & Co, 1959. 309 ~ 314
- 18 Laudise R J, Ballman A A. Hydrothermal synthesis of zinc oxide and sulfide. J Phys Chem, 1960, 64: 688 ~ 691