

离子晶体生长机理及其生长习性

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了一种新的微观生长机理模型, 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, 其相对大小由各界面上离子的静电键强近似测定。讨论了完好晶体(如 ZnS、CsCl、PZT 和 PbWO₄ 晶体)的生长习性。提出了一种新的生长习性判定法则。即当晶体生长由台阶产生速度决定时, 晶体的生长习性与晶体中络合能力最小的离子在各界面上的配位数有关。在界面上离子的配位数越小, 该晶面的生长速度越快。当晶体的生长速度由台阶移动速度决定时, 晶体的生长习性与晶体中络合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

中图分类号: O781

文献标识码: A

文章编号: 1000-985X(2001)03-0232-10

Growth Mechanism and Growth Habit of Crystals

LI Wen-jun, SHI Er-wei, YIN Zhi-wen

(Shanghai Institute of Ceramics Chinese Academy of Sciences, Shanghai 201800, China)

(Received 4 September 2000, accepted 12 November 2000)

Abstract: A new microcosmic growth mechanism model is introduced from the angle of the coordination of ions to each other at the interface. It is followed that the driving force of the growth unit entering into the crystal lattice is the electrostatic attraction forces between ions whose relative size can be approximately measured by the electrostatic bond strength (EBS) that reaches a nearest neighbor anion (or cation) in the parent phase from a cation (or anion) at the interface. The possible occurring growth habits are discussed in the perfect crystals (CsCl, ZnS, PZT and PbWO₄ crystals). A new growth habit rule is proposed on this basis. When the growth of a crystal depends on the step generation rate, the growth habit of this crystal is related to the coordination number of the ion with the smallest coordination rate at the interface of various crystal faces. The smaller the coordination number of the ion at the interface is, the faster the growth rate of corresponding crystal face is. When the growth of a crystal is controlled by the step movement rate, the growth habit of this crystal is related to the density of the ion with the smallest coordination rate at the interface of various crystal faces. The smaller the densities of the ion at the interface is, the faster the growth rate of corresponding crystal face is.

收稿日期: 2000-09-04; 修订日期: 2000-11-12

基金项目: 国家自然科学基金(No. 5972002, 59832080)

作者简介: 李汶军(1969), 男, 浙江省人, 助理研究员, 博士。

Key words: growth mechanism; growth habit; hydrothermal method

1 引言

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], 然而直到现在很多矿物学家还热衷于这个领域的研究^[2-3]。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^[4]和 PBC 理论^[5]。近几年内, 上述理论取得了一定的进展^[6-7], 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的总的体现, 其大小可由各晶面的相对生长速度决定, 因此研究晶体的生长习性首先应该研究晶体的生长机理, 而不能直接从晶体结构出发。

晶体的生长是一个复杂的过程, 其生长过程主要包括台阶产生、台阶移动和物质运输。有关晶体的生长机理的理论主要包括二维成核模型和螺旋生长模型^[8]。随着测试工具的改进, 人们在台阶(step)附近以及在重构表面的单晶台阶上(monocrystalline terraces)上观察到尺寸为一个晶胞大小的台阶运动^[9-10]。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。因此很难根据上述生长机理模型建立晶体的生长习性和界面结构的关系。本文目的是通过研究晶体的微观生长机理建立生长习性和晶体结构的关系。

2 晶体的微观生长机理模型

我们首先讨论完整晶体的生长机理和生长习性。为了揭示晶体的微观生长机理, 人们采用 IR^[11], Raman 光谱^[12-13]、中子衍射^[14]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(包括生长和成核过程)由发生在界面上的两种络合过程组成: 一种是界面上的阳离子按其在形成的晶体中的配位数络合一定量的阴离子, 在界面上形成具有一定空间结构的配位多面体; 另一种是界面上的阴离子按其在形成晶体中的配位数络合一定量的阳离子, 在界面上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。此假设称为配位多面体生长机理模型。下面以 ZnS 晶体为例作进一步说明。

为了更清楚地描述在界面上发生的两种络合过程, 本文首先讨论 ZnS 晶体的成核机理。ZnS 晶体为等族晶系, 空间群为 $T_d^- F \bar{4}3m$ 。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 1。

从上述假使可以得出: ZnS 晶体的成核机理包括发生在界面上的两种络合过程: 界面上的 Zn^{2+} 离子络合 S^{2-} 离子形成 ZnS_4 基团和界面上的 S^{2-} 离子络合 Zn^{2+} 离子形成 SZn_4 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它的稳定能(U)有关, 其大小按如下公式计算:

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

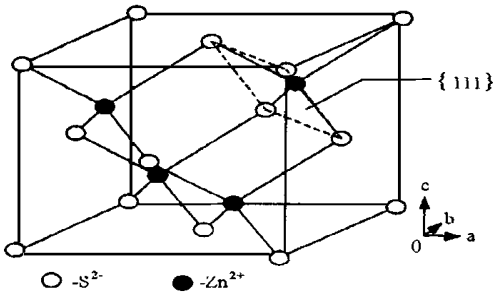
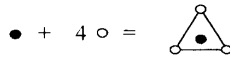
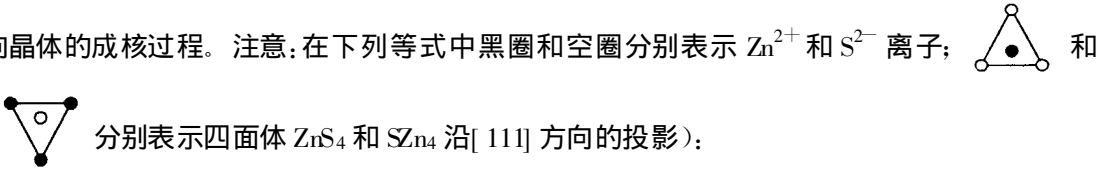


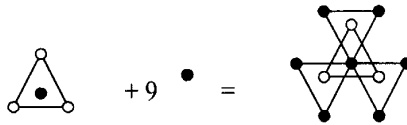
Fig. 1 Structure of ZnS crystal

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。中心离子的半径越小, 该配位基团的形成速度越快。从式 1 可以得出, 基团 ZnS_4 和 SZn_4 的稳定能皆为 $-1.28e^2/r$, 但是 Zn^{2+} 和 S^{2-} 离子半径分别为 $0.060nm$ 和 $0.138nm$ 。因此 ZnS_4 四面体的形成速度比 SZn_4 四面体快。

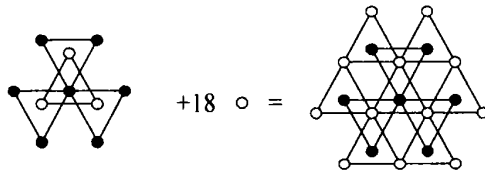
在 ZnS 晶体的成核初期, 在介质中首先出现 ZnS_4 四面体, 其形成过程如下: (为了更加直观地描述在界面上发生的两种络合过程, 本文仅仅讨论沿垂直于 $[111]$ 方向晶体的成核过程。注意: 在下列等式中黑圈和空圈分别表示 Zn^{2+} 和 S^{2-} 离子; \triangle 和 ∇ 分别表示四面体 ZnS_4 和 SZn_4 沿 $[111]$ 方向的投影);



结果, S^{2-} 离子出现在固液界面上。由于 ZnS 晶体中 S^{2-} 离子的配位数为 4, 因此为了满足 S^{2-} 离子的配位数, 在界面上的 S^{2-} 必须和 Zn^{2+} 离子配位形成 SZn_4 基团, 其形成过程如下:



这时, Zn^{2+} 离子出现在界面上。同样, 为了满足 Zn^{2+} 离子的四配位, 在界面上每个 Zn^{2+} 离子必须和 S^{2-} 离子配位形成 ZnS_4 基团, 其形成过程如下:



结果, S^{2-} 离子又出现在界面上。因此, ZnS 晶体的成核过程实际上是上述两种配位过程在界面上的交替重复。晶体的生长过程是晶体成核过程的延续, 因此在生长过程中生长基元在界面上的行为与在成核过程中相同, 主要包括 Zn^{2+} 和 S^{2-} 两种离子在界面上的交替叠合。

3 晶体生长习性

晶体生长习性与该晶体的生长过程有关。晶体生长过程包括台阶产生、台阶移动和离子的扩散。对完整晶体的生长来说, 在某个晶面的界面上首先出现一定量的岛状颗粒, 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 ZnS 晶体为例讨论晶体生长习性和晶体界面结构的关系。从上述分析可以得出, ZnS 晶体的生长过程包括发生在界面上的两种络合过程: S^{2-} 离子配位到 Zn^{2+} 离子形成 ZnS_4 基团和 Zn^{2+} 离子配位到 S^{2-} 形成 SZn_4 基团, 其中 S^{2-} 离子配位到 Zn^{2+} 离子形成 ZnS_4 基团的速度比 Zn^{2+} 离子配位到 S^{2-} 离子形成 SZn_4 基团的速度快。也就是说在界面上一旦出现 Zn^{2+} 离子层, 母相中的 S^{2-} 离子立刻配位到 Zn^{2+} 离子形成 S^{2-} 离子层。因此台阶的产生过程至少包括发生在界面上的两个络合过程: 在界面上 S^{2-} 离子络合 Zn^{2+} 离子形成 SZn_4 基团和在界面上的 Zn^{2+} 离子络合 S^{2-} 离子形成 ZnS_4 基团。台阶产生速度由在界面上 S^{2-} 离子络合 Zn^{2+} 离子的速度决定。然而, 在实际晶体生长过程中在母相中可能存在的生长基元除了 S^{2-} 离子和 Zn^{2+} 离子外, 还有不同类型的离子簇, 如在利用气相沉积法生长 ZnS 时, 由于 S^{2-} 离子配位到 Zn^{2+} 离子形成 ZnS_4 基团的速度比 Zn^{2+} 离子配位到 S^{2-} 离子形成 SZn_4 基团的速度快, 因此在气相中可能存在的生长基元为 Zn^{2+} , S^{2-} , ZnS , ZnS_2^{2-} , ZnS_3^{4-} 和 ZnS_4^{6-} 等。因此实际生长过程中台阶产生速度由在界面上 S^{2-} 离子络合生长基元的速度决定。然而, 在不同界面上 S^{2-} 离子络合生长基元的速度是不同的。在 S^{2-} 离子显露的界面上 S^{2-} 离子络合母相中的一个生长基元(如 Zn^{2+} , S^{2-} , ZnS , ZnS_2^{2-} , ZnS_3^{4-} 或 ZnS_4^{6-} 离子)的速度可以由界面上 S^{2-} 离子络合一个生长基元后的静电键强近似决定, 其计算公式如下:

$$EBS = \frac{Z}{CN + 1} \tag{2}$$

其中: Z 表示 S^{2-} 离子的电荷数; CN 表示在界面上 S^{2-} 离子的配位数。因此, 台阶产生速度与在界面上 S^{2-} 离子的配位数有关, 图 2 给出了在 ZnS 晶体中 Zn^{2+} 离子的配位结构。

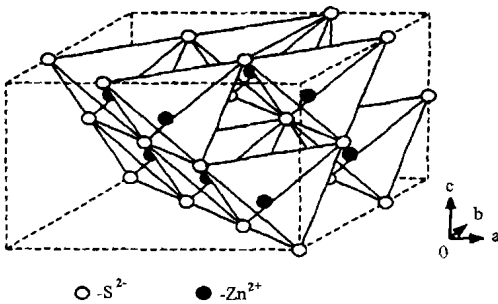


Fig. 2 Coordination structure of Zn^{2+} ion in ZnS crystal

从图 2 可以看出: 在 $\{111\}$ 、 $\{001\}$ 和 $\{1\bar{1}\bar{1}\}$ 面的界面上, S^{2-} 离子分别与一个、两个和三个 ZnS_4

四面体相连接, 因此在 $\{111\}$ 、 $\{001\}$ 和 $\{1\bar{1}\bar{1}\}$ 面的界面上, S^{2-} 离子的配位数分别为 1、2 和 3。

根据式 2, 在 $\{001\}$ 、 $\{111\}$ 和 $\{1\bar{1}\bar{1}\}$ 晶面上 S^{2-} 离子的静电键强分别为 $2/3$ 、 $2/2$ 和 $2/4$ 。因此, 各晶面的台阶产生速度按以下顺序减小: $V_{\{111\}} > V_{\{001\}} > V_{\{1\bar{1}\bar{1}\}}$ 。所以, 当 ZnS 晶体的生长习性由台阶产生速度决定时, 各晶面的生长速度为: $V_{\{111\}} > V_{\{001\}} > V_{\{1\bar{1}\bar{1}\}}$, $\{111\}$ 面为 F 面,

晶体的生长习性为四面体。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晶体结构中络合能力最小的离子在界面上的配位数决定。即界面上该离子的配位数越多,相应晶面生长速度越慢,反之亦然。此关系定义为判定法则 1。

而实际生长出的晶体大部分是不完整的,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。因此对于不完整晶体的生长来说,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。很明显,台阶移动速度与晶体结构中络合能力最小的离子在界面上的密度有关。该离子密度越大,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,晶体的生长习性和晶体结构中络合能力最小的离子在界面上的密度的关系可以表示如下: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。此结果定义为判定法则 2 (注意:某个晶面的界面上离子的密度可以通过计算该晶面任意一个重复格子中相应离子的密度获得。位于重复格子顶点的离子所占的离子数为 $1/8$; 位于重复格子棱上的离子所占的离子数为 $1/4$; 位于重

复格子面上的离子所占的离子数为 $1/2$)。由图 1 可以看出,在 $\{001\}$ 、 $\{110\}$ 和 $\{111\}$ 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 $\{1\bar{1}1\}$ 面的界面上, S^{2-} 离子的密度为 $(1/8 \times 4)/[\sqrt{2}a_0 \times 1/2(a_0^2 + 1/2a_0)^{1/2}] = 3.947 \text{ nm}^{-2}$; 在 $\{110\}$ 面的界面上, S^{2-} 离子的密度为 $\frac{1/8 \times 4 + 1/4 \times 2}{\sqrt{2}a_0 \times a_0} = 2.417$

nm^{-2} 。根据判定法则 2,当晶体的生长速度由台阶移动速度决定时, ZnS 晶体中各晶面的生长速度为: $V_{\{110\}} > V_{\{001\}} > V_{\{1\bar{1}1\}} = V_{\{111\}}$, 该晶体的生长习性为八面体。但是,从上述分析可以

得出:在 $\{001\}$ 、 $\{111\}$ 和 $\{1\bar{1}1\}$ 面的界面上, S^{2-} 离子的静电键强有较大差别。这说明在各晶面的界面上 S^{2-} 离子配位数的差别对 ZnS 晶体的生长习性作用较大。此外,在 $\{111\}$ 和 $\{1\bar{1}1\}$ 面的界面上, S^{2-} 离子的配位数分别为 1 和 3, 1 是在界面上的 S^{2-} 离子的最小配位数; 3 是最大配位数。即使在存在位错的界面上 S^{2-} 离子的最小配位数也为 1。因此在 ZnS 晶体的生长习性中一般不出现八面体,其生长习性为四面体。此结果与自然界或溶液里观察到的 ZnS 晶体的形貌^[15-16]是一致的。为了证实以上判定法则的正确性,下面以 CsCl 、 PZT 和 PbWO_4 晶体为例作进一步说明。

3.1 CsCl 晶体的生长习性

从溶液中结晶的 CsCl 晶体的形貌为十二面体 $\{110\}$, 有时出现立方体 $\{001\}$ ^[17]。根据配位多面体生长机理模型, CsCl 晶体的生长过程包括在界面上发生的两种络合过程: 在界面上的 Cs^+ 离子络合 Cl^- 离子形成 CsCl_8 基团和在界面上的 Cl^- 离子络合 Cs^+ 离子形成 ClCs_8 基团。根据式 1, 基团 CsCl_8 和 ClCs_8 的稳定能相等。可是 Cs^+ 和 Cl^- 离子半径分别为 0.169 nm 和 0.216 nm , 因此在界面上 Cs^+ 离子配位到 Cl^- 离子形成 ClCs_8 基团是速度决定步, CsCl 晶体的生长习性主要与生长界面上 Cl^- 离子的配位数和密度有关 (注意: 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)。 CsCl 晶体属于立方晶系, 空间群为 $P4_3m$, 晶格常数为 $a = 0.4121 \text{ nm}$, $Z = 1$ 。在 CsCl 晶体中, 每个 Cl^- 离子被 8 个 Cs^+ 离子包

围, 反之亦然。Cl⁻ 离子的配位结构如图 3。

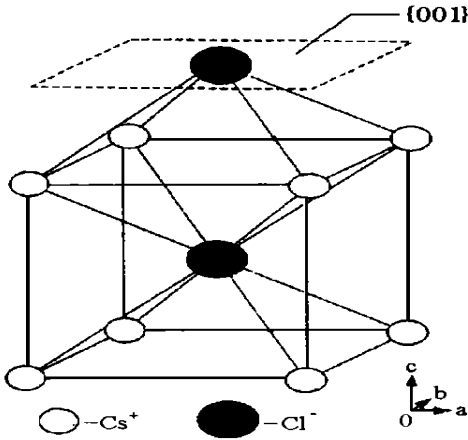


Fig. 3 Coordination structure of Cl⁻ ion in CsCl crystal

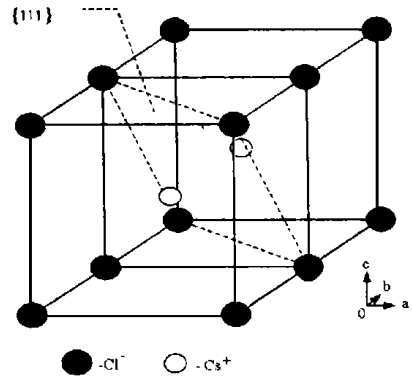


Fig. 4 Structure of CsCl crystal

从图 3 可以看出, 在 CsCl 晶体的结构中 ClCs₈ 立方体只有一种趋向。假设 ClCs₈ 立方体被一个通过 Cl⁻ 离子的面切开, 如 {001} 面。移去上面部分, {001} 面的界面显露。不难看出, 在 {001} 面上 Cl⁻ 离子的配位数为 4。同理, 在 {110} 和 {111} 面的界面上, Cl⁻ 离子的配位数分别为 6 和 4。根据判定法则 1, CsCl 晶体各晶面的生长速度为: $V_{\{001\}} = V_{\{111\}} > V_{\{110\}}$ 。所以当晶体的生长习性由台阶产生速度决定时, CsCl 晶体的生长习性为十二面体 {110}。由式 2, 在 {001}、{110}、{111} 面的界面上 Cl⁻ 离子的静电键强分别为 1/5、1/7、1/5, 彼此之间有一定的差别。因此 CsCl 晶体的生长习性一般由台阶产生速度决定, 其生长习性为八面体。但是当晶体的生长界面被杂质离子屏蔽时, 在各晶面的界面上台阶产生速度差别减小, CsCl 晶体的生长习性主要由台阶移动速度决定, 其各晶面的生长速度与界面上 Cl⁻ 离子的密度有关。图 4 给出了 CsCl 晶体的晶胞结构图, 其中 Cl⁻ 离子位于晶胞的顶点。

由图 4 可以看出, 在 {001}、{110} 和 {111} 面的界面上 Cl⁻ 离子的密度是不同的。按以上介

绍的密度计算公式, 在 {001} 面的界面上 Cl⁻ 离子的密度为 $\frac{1}{8} \times 4 \times \frac{1}{a_0} = 2.944 \text{ nm}^{-2}$; 在 {111} 面的界

面上 Cl⁻ 离子的密度为 $\frac{\frac{1}{8} \times 4}{\frac{1}{2} \times \sqrt{2} a_0 \times \sqrt{6} a_0} = 1.6998 \text{ nm}^{-2}$; 在 {110} 面的界面上 Cl⁻ 离子的密度

为 $\frac{\frac{1}{8} \times 4}{\sqrt{2} a_0 \times a_0} = 2.0819 \text{ nm}^{-2}$ 根据生长习性判定法则 2, CsCl 晶体的各晶面的生长速度为:

$V_{\{111\}} > V_{\{110\}} > V_{\{001\}}$ 。因此当晶体的生长速度由台阶移动速度决定时, 其理论生长习性为立方体 {001}。以上结果与在溶液中观察到的 CsCl 晶体的形貌是一致的。

3.2 PZT 晶体生长习性

PZT 晶体是具有钙钛矿结构的 PbMO₃ 型化合物 (M=Zr, Ti), 其生长习性为立方体^[18]。图 5 给出了以 Zr, Ti 比为 3:5 的 Pb-Zr-Ti 胶体为前驱物在 1 mol/l LiOH 溶液中在 200 °C, 72h 由水

热方法制得的 PZT 粉体的 SEM 照片。从图 5 可以看出 PZT 晶粒的形貌为立方体。

PZT 晶体是四方晶系, 晶格常数为 $a_0 = 0.4036\text{nm}$, $c_0 = 0.4146\text{nm}$ 。每个 Pb^{2+} , M^{4+} 离子的配位数分别为 12, 6。晶体中每个 O^{2-} 离子与 4 个 Pb^{2+} 离子和两个 M^{4+} 离子相连接。从几何上, 其结构可以看成是 $\text{O}^{2-} + \text{Pb}^{2+}$ 离子的密堆积排列, M^{4+} 离子占据 1/4 八面体间隙, 如图 6 所示。

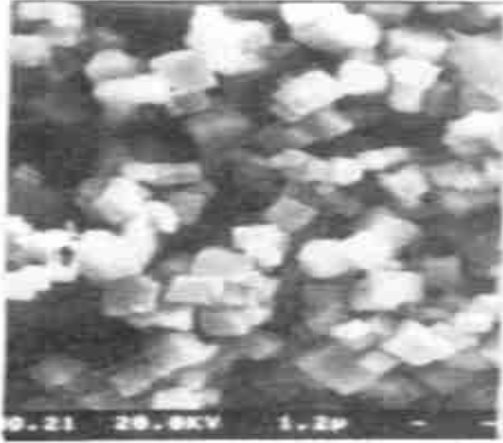


Fig. 5 SEM photograph of the hydrothermally derived PZT powders at 200°C , 72h in 1 mol/l LiOH solution.

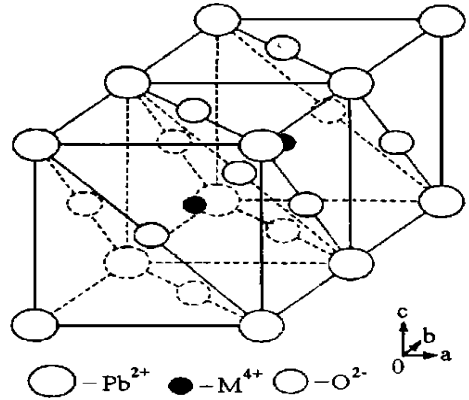


Fig. 6 Structure of PZT crystal

根据配位多面体生长机理模型, PZT 晶体的生长机理包括在界面上 O^{2-} 、 Pb^{2+} 和 M^{4+} 离子互相配位形成 PbO_{12} 、 MO_6 和 $\text{O}(\text{Pb}_4\text{M}_2)$ 基团。此外, 晶体的微观生长机理受外界条件的影响。在水热溶液中, PZT 晶体的生长机理包括在溶液中的 OH^- 离子配位到 Pb^{2+} 和 M^{4+} 离子上形成 $\text{Pb}(\text{OH})_{12}^{10-}$ 和 $\text{M}(\text{OH})_6^{2-}$ 基团以及 $\text{Pb}(\text{OH})_{12}^{10-}$ 和 $\text{M}(\text{OH})_6^{2-}$ 之间通过脱水反应 (oxolation) 在界面上形成 $\text{O}(\text{Pb}_4\text{M}_2)$ 基团。其中形成速度最小是生长速度的决定步。在 PZT 晶体的结构中

Pb^{2+} 、 M^{4+} 和 O^{2-} 离子的配位数分别为 12、6 和 6。根据式 1, PbO_{12} 、 TiO_6 和 $\text{O}(\text{Pb}_4\text{M}_2)$ 基团的稳定能大小分别为 $48e^2/r$ 、 $-8.16e^2/r$ 和 $31.68e^2/r$ 。很明显, 基团 TiO_6 和 $\text{O}(\text{Pb}_4\text{M}_2)$ 的形成速度比基团 PbO_{12} 的形成速度快。因此 PZT 晶体的形成速度主要与在界面上 Pb^{2+} 离子的密度和配位数有关。图 7 给出了在 PZT 晶体中 Pb^{2+} 离子的配位结构。

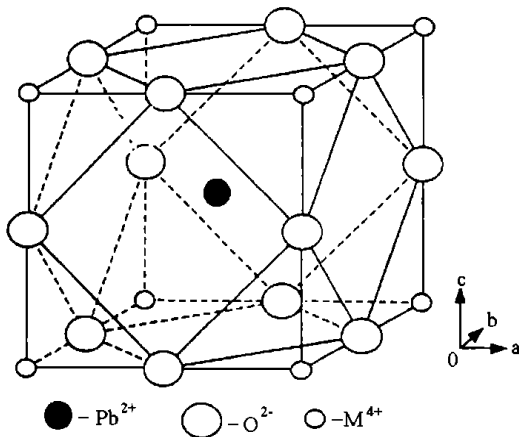


Fig. 7 Coordination structure of Pb^{2+} ion in PZT crystal

按以上介绍的界面上离子的配位数的计算方法, 从图 7 可以得出在 $\{001\}$ 、 $\{110\}$ 和 $\{111\}$ 的界面上, Pb^{2+} 离子的配位数分别为 8、7 和 9。根据判定法则 1, 各晶面的生长速度按下列顺序减小: $V_{\{110\}} > V_{\{001\}} > V_{\{111\}}$ 。所以, 当晶体的生长速度由台阶产生速度决定时, PZT 晶体的

生长习性为八面体{111}。但是,由式2在{001}、{110}和{111}的界面上 Pb^{2+} 离子络合一个 OH^- 离子后的静电键强分别为 $2/9$ 、 $2/8$ 和 $2/10$, 它们相差较小。在各晶面的界面上,台阶产生速度几乎相等。因此晶体的生长习性主要由台阶移动速度决定,八面体{111}的生长习性几乎不出现。从图6可以看出在{001}、{110}和{111}晶面的界面上, Pb^{2+} 离子密度不同。按以上介绍的界面上离子的密度计算方法,在{001}面的界面上 Pb^{2+} 离子的密度为 $(1/8 \times 4)/a_0^2$

$= 3.070 \text{ nm}^{-2}$; 在{110}面的界面上 Pb^{2+} 离子的密度为 $\frac{1}{8} \times 4 / \sqrt{2} a_0 \times c_0 = 2.113 \text{ nm}^{-2}$; 在{111}面的界面上 Pb^{2+} 离子的密度为 $(1/8 \times 4) / (\sqrt{2} a_0 \times \sqrt{\frac{1}{2} a_0^2 + c_0^2}) = 1.741 \text{ nm}^{-2}$ 。根据判定法则2,各晶面的生长速度按下列顺序减小: $V_{\{111\}} > V_{\{110\}} > V_{\{001\}}$ 。因此,当晶体生长习性由台阶移动速度决定时,PZT晶体的生长习性为立方体。其结果与在水热溶液中观察到的PZT晶体的形貌是一致的。从以上对不同结构类型晶体(CsCl 、PZT和 ZrS)的生长习性分析可以得出如下结论:晶体的生长习性与络合能力最小的离子在晶体中的配位数有关。当该离子在晶体中的配位数较大时(如PZT),晶体的生长习性主要与该离子在界面上的密度有关;当在晶体中该离子的配位数较小时(如 ZrS),晶体的生长习性主要与该离子在界面上的配位数有关。

3.3 PbWO_4 晶体生长习性

图8给出了以 PbCO_3 和 WO_3 为前驱物在 $8 \sim 12 \text{ mol/l NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 溶液中在 200°C 保温 12h 制得的 PbWO_4 粉体的 SEM 照片。从图8可以看出制得的 PbWO_4 粉体的形貌为十六面体。其显露面分别为{001}、{112}和{012}面,如图9。

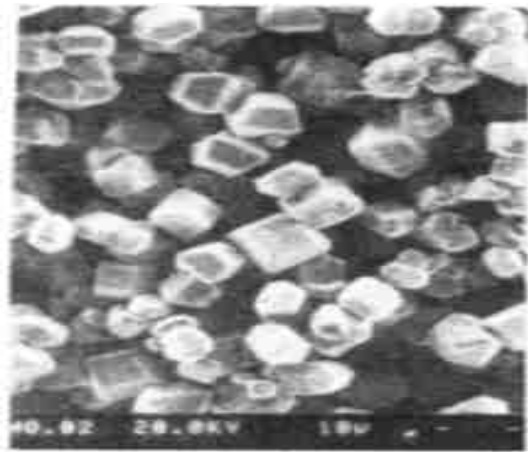


Fig. 8 SEM photograph of the hydrothermally derived PbWO_4 crystallite at 200°C , 12h in the $8 \sim 12 \text{ mol/l NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ solution

PbWO_4 晶体是四方晶系。空间群为 $C_{2h}^6 - I 4_1/a$, 晶格常数为 $a_0 = 0.525 \text{ nm}$, $c_0 = 1.140 \text{ nm}$; $Z = 4$ 。单胞为体心立方结构。 Pb^{2+} 、 W^{6+} 离子的配位数分别为 8 和 4, 每个 O^{2-} 与一个 Pb^{2+} 和两个 W^{6+} 相接。根据配位多面体生长机理模型, PbWO_4 晶体的生长机理包括在溶液中 OH^- 离子配位到界面上的 Pb^{2+} 和 W^{6+} 离子形成 $\text{Pb}(\text{OH})_8$ 和 $\text{W}(\text{OH})_4$ 基团和 $\text{Pb}(\text{OH})_8$ 和 $\text{W}(\text{OH})_4$ 之间在界面上互相络合形成 $\text{O}(\text{Pb}_2\text{W})$ 基团。在 PbWO_4 晶体中, Pb 、 W 和 O 原子的配位数分别为 8、4 和 3; 所带的电荷数分别为 +2、+6 和 -2。根据式1, 基团 PbO_8 、 WO_4 和 $\text{O}(\text{Pb}_2\text{W})$ 的稳定能分别为 $47.04e^2/r$ 、 $-32e^2/r$ 和 $5.52e^2/r$ 。基团 WO_4 和 $\text{O}(\text{Pb}_2\text{W})$ 的形成速度比 PbO_8 大。 OH^- 离子配位到 Pb^{2+} 离子形成 $\text{Pb}(\text{OH})_8$ 基团是速度决定步。因此各晶面的生长速度与在界面上的 Pb^{2+} 离子的密度和配位数有关。在 PbWO_4 晶体中 Pb^{2+} 离子的配位数较大(为 8), 在各界面上 Pb^{2+} 离子的配位数相差较小, 对生长习性的作用较小。所以各晶面的相对速度主要与在界面上 Pb^{2+} 离子的密度有关。图10给出了在 PbWO_4 晶体结构中 Pb^{2+} 离子的位置。

(C)1994-2019 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. <http://www.cnki.net>

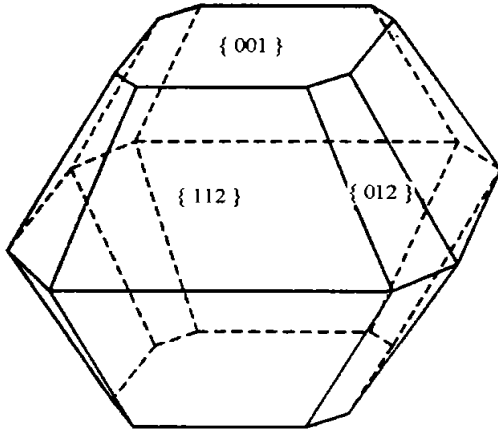


Fig. 9 Observed habit of PbWO₄ crystal

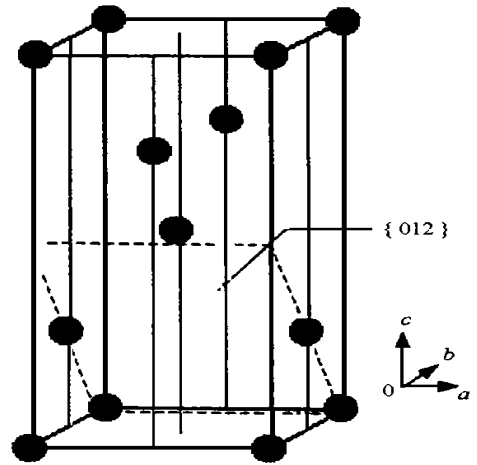


Fig. 10 Site of Pb²⁺ ions in PbWO₄ crystal cell

从图 10 可以看出在 {001}、{100}、{011} 和 {012} 面的界面上 Pb²⁺ 离子的密度是不同的。按以

上介绍的界面上离子的密度计算方法, 在 {001} 面的界面上 Pb²⁺ 离子的密度为 $\frac{1}{8} \times \frac{4}{a_0^2} = 1.814$

nm⁻²; 在 {100} 面的界面上 Pb²⁺ 离子的密度为 $\frac{\frac{1}{8} \times 4 + \frac{1}{2} \times 1}{a_0 \times c_0} = 1.671 \text{ nm}^{-2}$; 在 {012} 面的界面上

Pb²⁺ 离子的密度为 $\frac{\frac{1}{8} \times 2 + \frac{1}{4} \times 2}{a_0 \times \sqrt{a_0^2 + \frac{1}{4} c_0^2}} = 1.843 \text{ nm}^{-2}$; 在 {011} 的界面上 Pb²⁺ 离子的密度为

$\frac{\frac{1}{8} \times 4 + \frac{1}{2} \times 1}{a_0 \times \sqrt{a_0^2 + c_0^2}} = 1.518 \text{ nm}^{-2}$ 。图 11 给出了在

{112} 面的界面上 Pb²⁺ 离子的位置, 其中空圈表示在晶体中的 Pb²⁺ 离子, 黑圈表示在 {112} 面界面上的 Pb²⁺ 离子。

从图 11 可以看出在 {112} 面的界面上 Pb²⁺

离子的密度为 $\frac{\frac{1}{8} \times 4 + \frac{1}{4} \times 2 + \frac{1}{2} \times 2}{\sqrt{2} a_0 \times \sqrt{\frac{1}{2} a_0^2 + c_0^2}} = 1.980$

nm⁻²; 在 {111} 面的界面上 Pb²⁺ 离子的密度为 $\frac{\frac{1}{8} \times 4}{\sqrt{2} a_0 \times \sqrt{\frac{1}{2} a_0^2 + c_0^2}} = 0.562 \text{ nm}^{-2}$ 。根据判定法则

2, 各晶面的生长速度按如下循序减小: $V_{\{111\}} > V_{\{011\}} > V_{\{100\}} > V_{\{001\}} > V_{\{012\}} > V_{\{112\}}$ 。因此 {111}、{011} 和 {100} 面容易消失, {112}、{012} 和 {001} 面容易显露。此结果与在水热溶液中观

察到 PbWO_4 晶体的形貌是一致的。

4 结 论

从上述对不同结构晶体的生长机理和生长习性的分析可以得出如下结论:

(1) 台阶产生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和在母相中的阴离子配位到界面上的阳离子。

(2) 建立了生长习性和晶体界面特性的关系。在界面上当晶体的生长依靠台阶产生速度时, 晶体的生长速度与配位多面体形成速度最小的离子的配位数有关。离子在界面上的配位数越小, 该晶面的生长速度越快。当晶体的生长由台阶的移动速度决定时, 晶体的生长速度与离子在界面上的密度有关。密度越小的界面, 生长速度越快。

参 考 文 献

- 1 Steno, N. (1669): De Solido Intra Sodium Naturaliter Contento Dissertationes Prodomus. Florence; English translation by J G Winter. The Prodomus of Nicolaus Steno's Dissertation Concerning a Solid Body Enclosed by Process of Nature Within a Solid. Hafner, New York (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
- 3 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): 394
- 4 Donnay J D H, Harker D. A New of Crystal Morphology Extending the Law of Bravais. *Amer. Mineral.*, 1937, **22**: 446
- 5 Hartman P, Perdok W G. On the Relations Between Structure and Morphology of Crystals. *Acta Cryst.*, 1955 **8**: 525
- 6 Bennema P. Growth and Morphology of Crystals; Integration of Theories of Roughening and Hartman-Perdok Theories in Handbook of Crystal Growth, Vol. 1 edited by D T J Hurle. 1993 Elsevier Science Publishers B. V.
- 7 Chernov A A. Crystal Growth and Crystallography. *Acta Cryst.*, 1998, **A54**: 859
- 8 Arend H, Hulliger J. Crystal Growth in Science and Technology. Plenum Press, New York, 1989: 49.
- 9 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
- 10 Jeong-Sik Lee, Shigeo Sugou, Yasuaki Masumoto. Spontaneous Nanostructure Formation on GaAs (211) B Substrate. *Journal of Crystal Growth*, 1999, **205**: 467
- 11 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, **68A**: 465
- 12 Koji Matsui, Hajime Suzuki and Michiharu Ohgai. Raman Spectroscopic Studied on the Formation Mechanism of Hydrrous-Zirconia Fine Particles. *J. Am. Ceram. Soc.*, 1995, **78**(1): 146
- 13 仲维卓, 于锡玲, 罗豪更, 等. 水溶液生长 KDP 生长基元与机理. 中国科学 (E 辑), 1998, **28**(4): 320
- 14 Andonov B, Chieux P S Waseday. A Local Order Study of Molten LiNbO_3 by Neutron Diffraction. *J. Phys. Condens. Matter*, 1993, **5**: 4865
- 15 Berry L G, Mason B. Mineralogy, W H Freeman & Co., San Francisco, California, 1959: 309
- 16 Laudis R A, Ballman A A. Hydrothermal Synthesis of Zinc Oxide and Sulfide. *J. Phys. Chem.*, 1960, **64**: 688
- 17 Crystal Form and Structure. Edited by Cecil J. Schneer. Halsted Press 1977: 179
- 18 Beal K C. Precipitation of Lead Zirconate Titanate Solid Solutions under Hydrothermal Conditions. *Advances in Ceramics*, 1987, **21**: 33 ~ 41