

文章编号: 1000-324X(2000)06-0968-09

TiO₂ 和 α -Al₂O₃ 晶体的生长习性

李汶军, 郑燕青, 施尔畏, 陈之战, 殷之文

(中国科学院上海硅酸盐研究所, 上海 200050)

摘要: 通过水热法制备粉体的实验观察到金红石、锐钛矿和 α -Al₂O₃ 晶体的生长习性. 采用配位多面体生长习性法则合理地解释了 TiO₂ 和 α -Al₂O₃ 的生长习性. 其主要结果为 α -Al₂O₃ 晶体的生长习性为平板 {0001}, 其各晶面的生长速度为: $V_{\{0001\}} < V_{\{11\bar{2}3\}} < V_{\{01\bar{1}2\}} = V_{\{11\bar{2}0\}} < V_{\{0110\}}$; 金红石的生长习性为柱状, 其各晶面的生长速度为: $V_{\langle 110 \rangle} < V_{\langle 100 \rangle} < V_{\langle 101 \rangle} < V_{\langle 001 \rangle} < V_{\langle 111 \rangle}$; 锐钛矿的生长习性为四面体, 其各晶面的生长速度为 $V_{\langle 010 \rangle} = V_{\langle 001 \rangle} > V_{\langle 010 \rangle} > V_{\langle 111 \rangle}$. 而 PBC 理论很难合理地解释 α -Al₂O₃ 晶体的生长习性.

关键词: TiO₂; α -Al₂O₃; 生长习性; 水热法

中图分类号: O782 **文献标识码:** A

1 引言

水热法是一种制备优质氧化物粉体的湿化学方法^[1]. 由于水热反应是在非受限的条件下进行的, 溶液的过饱和度较低, 由此制得的氧化物晶粒的各个晶面都得到充分显露. 因此水热法是一种研究晶粒生长习性的理想方法.

晶体的生长习性是晶体内部结构的外在表现, 研究晶体的生长习性对预测晶体的生长机理具有重要的意义. 有关晶体生长习性的理论模型主要有 BFDH 法则^[2]. PBC 理论^[3]等. BFDH 法则从晶体的面网密度出发, 并考虑了晶体结构中螺旋位移和滑移面对其最终生长习性的影响, 给出了晶体的理论生长习性; PBC 理论从分子间的键链性质和结合能角度定量地描述了晶体的生长习性, 但上述模型在解释晶体生长习性的问题上仍然存在一定的不足, 例如不能合理地解释极性晶体 (如 ZnO, SiO₂) 的生长习性. 此外, 一些非极性晶体 (如 α -Al₂O₃) 的生长习性也得不到合理的解释.

从晶体生长过程看, 晶体的生长习性是由晶粒的不同晶面的生长速度决定的, 所以研究晶体的生长习性, 首先必须研究晶体的生长机理和晶体界面的特性. 1994 年仲维卓教授首次提出负离子配位多面体生长基元模型^[4], 认为在晶体结晶过程中, 在溶液中阳离子是以负离子配位多面体生长基元的形式在界面上进行叠合的. 在此基础上于 1999 年我们^[5]建立了晶体的生长机理模型和晶体的生长界面模型, 并提出了各晶面的相对生长速度的判定法则—配位多面体生长习性法则, 认为各晶面的生长速度与配位多面体在晶体界面上的显露情况有关. 即在界面上显露配位多面体顶点的方向生长速度快, 显露配位多面体棱的方向次之, 面的方向最慢; 此外如果配位多面体在各晶面显露的元素 (顶点、棱和面) 种类相

收稿日期: 1999-12-01, 收到修改稿日期: 2000-02-29

作者简介: 李汶军 (1969-), 男, 博士, 助研.

同, 则各面的生长速度与配位多面体在界面上显露的元素数目有关, 单位面积上显露元素数目多的方向生长速度快. 此判定法则已成功地解释了极性晶体 ZnO 的生长习性. 本文试图采用此准则对其它氧化物晶体的生长习性作进一步的解释, 并与 PBC 理论进行对比, 论述其优缺点.

2 实验

水热法陶瓷粉体制备实验是在腔体为 $30\text{mm}\times 350\text{mm}$ 、内加贵金属内衬的管式高压釜中进行. 选用新配制的氢氧化物胶体或盐溶液为前驱物, 反应介质为水或 1, 4 丁二醇, 反应温度为 $200\sim 350^\circ\text{C}$. 反应容器的充填度为 80%. 水热反应结束后, 粉体经去离子水洗涤并烘干, 分别进行透射电子显微镜(日本电子, JEM-2010)、X 射线衍射(日本理学, RAX-10)检测.

3 结果和讨论

3.1 TiO_2 的生长习性

TiO_2 有三种常用的物相, 金红石、锐钛矿和板钛矿. 图 1, 2 分别给出了以 1mol/L TiCl_4 溶液为前驱物, 采用水热水解法在 200°C 制得的 TiO_2 粉体的 TEM 照片.

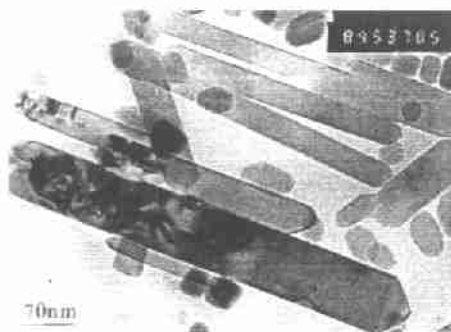


图 1 以 1mol/L TiCl_4 溶液为前驱物, 采用水热水解法在 200°C 制得的产物的 TEM 照片
Fig. 1 TEM photograph of powders prepared by the hydrothermal hydrolysis method using 1mol/L TiCl_4 solution as the precursor at 200°C

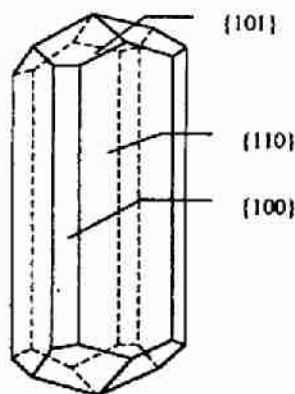


图 2 金红石晶粒的结晶习性
Fig. 2 Observed growth habit of TiO_2

从图 1 可以看出, 当以 1mol/L TiCl_4 溶液为前驱物制得的粉体的形貌有两种, 其中短柱状晶粒为锐钛矿, 长条柱状晶粒为金红石, 其结晶习性如图 2. 为了进一步确定金红石晶粒的结晶习性, 本文同时作了该粉体的电子衍射分析, 结果如图 3. 从图 3 可以看出, 金红石晶粒的长度延伸方向为 c 方向.

金红石 (TiO_2) 为四方晶系. 空间群为 $D_{4h}^{14}-p4_2/mnm$. 晶格常数为 $a_0=4.58\text{\AA}$, $c_0=2.95\text{\AA}$. 氧离子作六方最紧密堆积, 其中钛离子位于八面体空隙, 配位数为 6; 而氧离子则位于以钛离子为角顶所组成的平面三角形的中心, 配位数为 3. 在 $[001]$ 方向, 每个 $[\text{TiO}_6]$ 八面体有两条棱与其上下相邻的两个 $[\text{TiO}_6]$ 八面体共用, 从而形成了沿 c 轴方向延伸的比較稳定的

[TiO₆] 八面体链, 链间则以 [TiO₆] 八面体共用角顶相连接. 其结构如图 4.

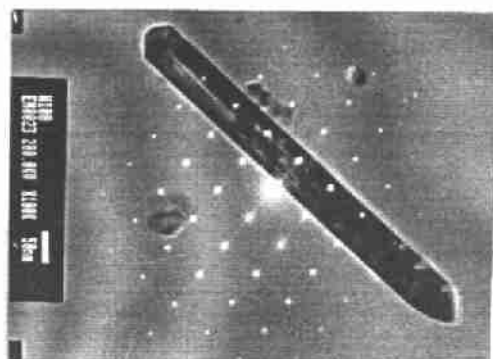


图 3 以 1mol/L TiCl₄ 溶液为前驱物, 采用水热盐溶液水解法在 200°C 制得的产物的电子衍射谱

Fig. 3 ED pattern of powders prepared by the hydrothermal method using 1mol/L TiCl₄ solution as the precursor at 200°C, 1h

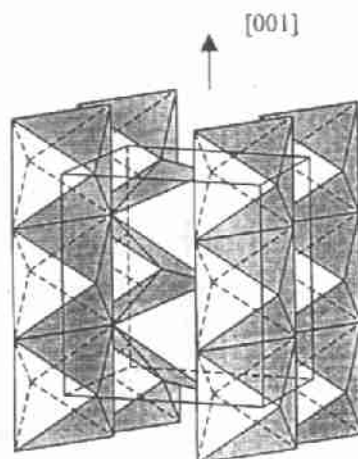


图 4 金红石的晶体结构图

Fig. 4 Structure graph of rutile (TiO₂)

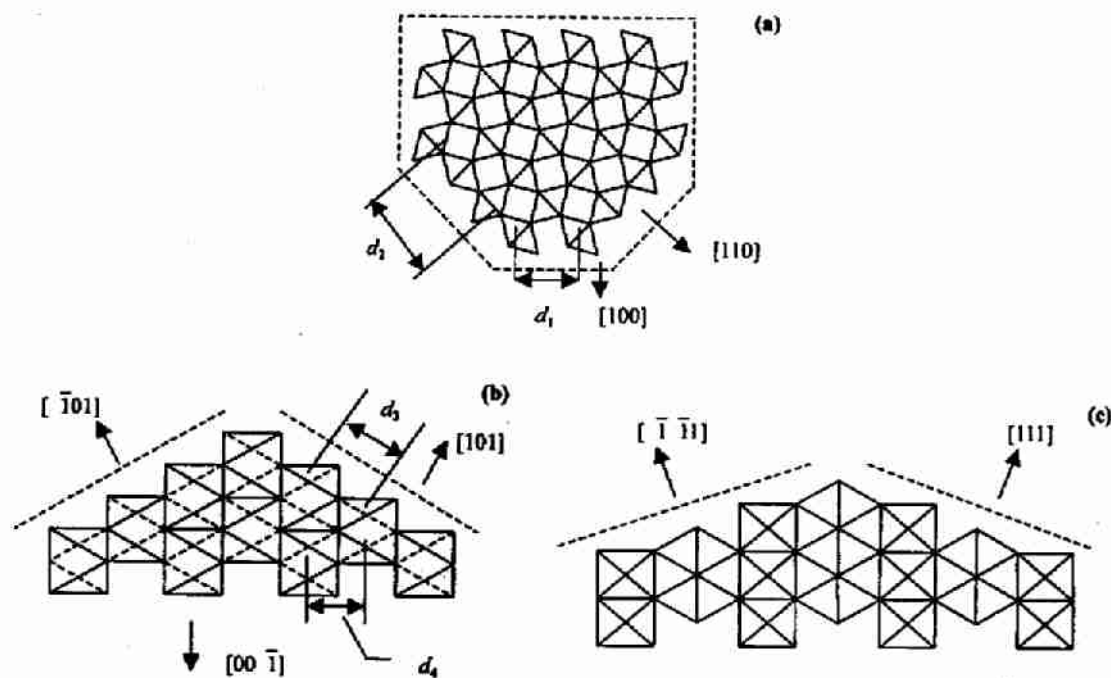


图 5 金红石 (TiO₂) 晶体结构分别沿 [00 $\bar{1}$]、[010] 和 [1 $\bar{1}$ 0] 方向的投影

Fig. 5 Projection of structure of TiO₂ along [00 $\bar{1}$], [010] and [1 $\bar{1}$ 0] direction, respectively

(a): [00 $\bar{1}$]; (b): [010]; (c): [1 $\bar{1}$ 0]

从图 4 可以看出, 在 TiO₂ 晶体中 Ti-O₆ 八面体有两种结晶方位. 在 [001] 方向有四组螺旋结构, 使得在该面上出现一个 Ti-O₆ 八面体的高度差. 在 (001) 面上有一半的 Ti-O₆ 八

面体显露两个顶角, 另一半的 Ti-O6 八面体显露一条棱, 平均每个 Ti-O6 八面体显露一个顶角和半条棱. 图 5 显示了 TiO_2 晶体结构沿 $[00\bar{1}]$ 、 $[010]$ 和 $[\bar{1}\bar{1}0]$ 方向的投影.

从图 5(a) 可以看出, 在柱面 $\{100\}$, 有一半的 Ti-O6 八面体显露一个顶角和一条棱, 另一半的 Ti-O6 八面体没有元素被显露. 在柱面 $\{110\}$, 有一半 Ti-O6 八面体显露上个顶角, 另一半 Ti-O6 八面体显露一条棱. 因此, 在柱面 $\{110\}$ 和 $\{100\}$ 的界面上平均每一个 Ti-O6 八面体显露 $1/2$ 个顶点和 $1/2$ 条棱. 从图 5(b) 可以看出, 在锥面 $\{101\}$, 每个 Ti-O6 八面体显露一个顶点. 从图 5(c) 可以看出, 在 $\{111\}$ 面有一半 Ti-O6 八面体显露两个顶点, 另一半 Ti-O6 八面体显露一个顶点. 因此, 在锥面 $\{111\}$ 的界面上平均每一个 Ti-O6 八面体显露 $3/2$ 个顶点. 根据配位多面体生长习性法则, 各晶面的生长速度的关系为: $V_{\langle 110 \rangle} = V_{\langle 100 \rangle} < V_{\langle 101 \rangle} = V_{\langle 001 \rangle} < V_{\langle 111 \rangle}$. 此外, 各晶面的生长速度还与单位界面上显露的顶角数有关. 在界面上单位面积显露顶点数多的晶面生长速度快. 从图 5(a) 还可以看出在 $\{110\}$ 和 $\{100\}$ 的界面上相邻 Ti-O6 八面体之间的距离不同, 即 $d_2/2 > d_1/2$. 其中 $d_2/2$ 是在面 $\{110\}$ 的界面上相邻 Ti-O6 八面体之间的距离; $d_1/2$ 是在面 $\{100\}$ 的界面上相邻 Ti-O6 八面体之间的距离. 此外, 沿 $[001]$ 方向相邻 Ti-O6 八面体之间的距离相等. 因此尽管在柱面 $\{110\}$ 和 $\{100\}$ 的界面上平均每个 Ti-O6 八面体显露的顶点数相等, 但是在 $\{100\}$ 界面单位面积上显露的顶点数比在 $\{110\}$ 界面上单位面积上显露的顶点数多. $\{100\}$ 面的生长速度比 $\{110\}$ 面的生长速度快. 此外, 从图 5(b) 还可以计算出 $d_3 > d_4$, 其中 d_3 是在 $\{101\}$ 面相邻 Ti-O6 八面体之间的距离, d_4 是 $\{001\}$ 面相邻 Ti-O6 八面体之间的距离. 在 $\{001\}$ 面每单位面积显露的 Ti-O6 八面体的顶点数比在 $\{101\}$ 面显露的多, 因此, $\{001\}$ 面的生长速度比 $\{101\}$ 面的生长速度快. 从上述分析可以得出各晶面的生长速度的关系为: $V_{\langle 110 \rangle} < V_{\langle 100 \rangle} < V_{\langle 101 \rangle} < V_{\langle 001 \rangle} < V_{\langle 111 \rangle}$. 因此 $\{111\}$ 面的生长速度较快, 一般不显露. 这个结果与在水热溶液中观察到的晶体的习性是一致的. Hartman^[6] 采用 PBC 理论解释了 TiO_2 晶体的生长习性, 其中 $\{110\}$ 和 $\{101\}$ 是 F 面, $\{001\}$ 是 K 面. 这个结果与实际晶体形貌基本一致.

在水热法制备 TiO_2 粉体时, 发现制得的粉体的物相与采用前驱物的种类有关. 当以 $\text{Ti}(\text{SO}_4)_2$ 溶液为前驱物时, 制得的产物的物相为锐钛矿. 图 6 给出了在 200°C 时制得的锐钛矿粉体的 TEM 照片. 从图 6 可以看出制得的粉体的形状有两种, 四方形和菱形. 由于从 TEM 照片上显示的是晶体在平面上的投影图, 因此可以推测出晶体的形貌为八面体.

锐钛矿的结构为四方晶系, 空间群为 $D_{4h}^{19}\text{-I}4_1/\text{amd}$; 晶格常数为: $a_0=3.79\text{\AA}$, $c_0=9.51\text{\AA}$. 其中氧离子作立方最紧密堆积, 钛离子位于八面体空隙中. 其配位数为 6, 但每个 TiO_6 八面体与另外四个 TiO_6 八面体以共棱相连接, 其结构如图 7.

Hartman^[7] 采用 PBC 理论对锐钛矿的生长习性进行解释. 发现 $\{011\}$, $\{001\}$ 面为 F 面, 容易显露; $\{010\}$, $\{0kl\}$ 面为 S 面, 不容易显露. 这个结果与实际的晶体的生长习性基本一致. 本文从负离子配位多面体生长基元理论对此作进一步的解释. 从图 7 可以看出在锐钛矿的结构中 TiO_6 八面体只有一种结晶方位. 在 $[001]$, $[010]$ 方向每个 TiO_6 八面体的显露一个顶点、两条棱. 在 $[110]$ 方向, 一半的 TiO_6 八面体显露两个顶点、三条棱; 另一半的 TiO_6 八面体没有显露. 因此在 $[110]$ 方向, 平均每个 TiO_6 八面体的显露一个顶点、一条半棱. 在 $[111]$ 方向, 每个 TiO_6 八面体显露一个顶点、一条棱. 因此, 尽管各个面显露的顶点相同, 但在各个面显露的棱的数目不同, 在 $[001]$, $[010]$ 方向, 平均每个 TiO_6 八面体

的显露的棱数最多. 在 [111] 方向, 平均每个 TiO_6 八面体显露的棱数最少; 在 [110] 方向, 平均每个 TiO_6 八面体的显露的棱数介于两者之间. 根据配位多面体生长习性判定准则, $V_{\langle 010 \rangle} = V_{\langle 001 \rangle} > V_{\langle 011 \rangle} > V_{\langle 111 \rangle}$. 这个结果与实验的结果是一致的.

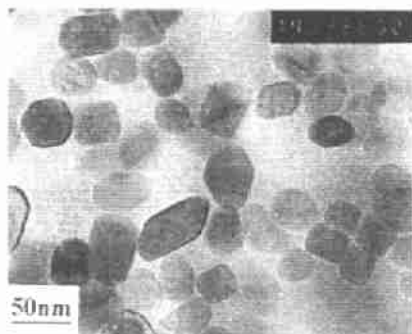


图 6 以 $\text{Ti}(\text{SO}_4)_2$ 溶液为前驱物在 200°C 时制得的锐钛矿粉体的 TEM 照片

Fig. 6 TEM photograph of anatase powders prepared by using 0.25mol/L $\text{Ti}(\text{SO}_4)_2$ solution as the precursor at 200°C

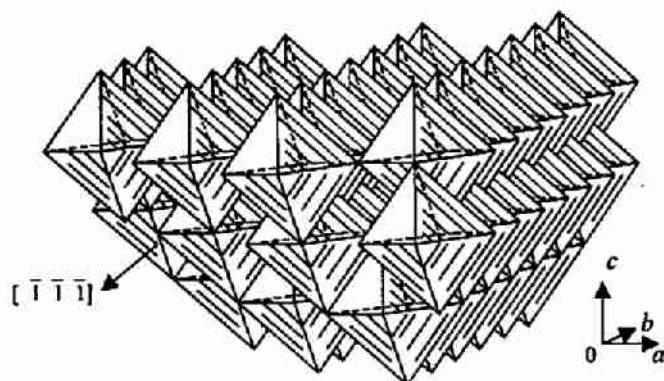


图 7 锐钛矿晶体的结构图

Fig. 7 Structure graph of anatase crystal

3.2 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 晶体的生长习性

$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 晶体的观察习性一般是在籽晶存在下, 由熔体法或水热法制得的晶体观察到的. 其结果为 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 晶体的生长习性为平板 {0001}, 有时晶面 {11 $\bar{2}$ 3}、{ $\bar{1}2\bar{1}0$ }、{10 $\bar{1}4$ } 和 { $\bar{1}012$ } 被显露. 由于在水热条件下 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 晶体的相变温度较高 ($>400^\circ\text{C}$), 这会给 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 粉体的水热制备工作增加困难. 为了降低水热反应温度, 本文尝试以醇盐溶液作为反应介质采用醇热反应制备 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 粉体. 结果发现: 当采用新制备的 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 胶体为前驱物, 在 1, 4-丁二醇和 1, 6-己二醇等反应介质中均可制得 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 粉体. 图 8、9 给出了采用新制的 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 胶体为前驱物, 以 1, 4-丁二醇为反应介质, 体系充填度为 50%, 经 300°C , 12h 醇热反应制得的产物的 XRD 谱和 SEM 照片. 从图 9 可以看出, 制得的 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 粉体的形貌为六角板状. $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的生长习性如图 10.

对刚玉的结晶形貌, Hartman 和 Sungagowa^[6,9] 进行过深入的研究, 在没有考虑因空间群消失对晶体生长习性的影响时, 由 PBC 理论得到的晶体生长习性为平板 {0001}, 其中 $V_{\langle 0001 \rangle} < V_{\langle 01\bar{1}2 \rangle} = V_{\langle 10\bar{1}1 \rangle} < V_{\langle 10\bar{1}0 \rangle} < V_{\langle 11\bar{2}3 \rangle} < V_{\langle 11\bar{2}0 \rangle}$. 刚玉的六个菱面 (10 $\bar{1}1$)、(2021)、(1 $\bar{2}11$)、($\bar{1}012$) 和 (2243) 均属 F 面, 应该显露, {0001} 面属于 S 面, 不显露. 当考虑空间群消失的影响时, 由 PBC 理论分析得到的理论生长习性为菱形 { $\bar{1}012$ }. 其生长习性如图 11. 这个结果与实际的生长习性有较大的差异. Hartman 认为导致平板 {0001} 习性的出现是由杂质在 {0001} 面上的吸附引起的.

为了更好地解释 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 晶体的生长习性, W. C. Wackrodt^[10,11] 考虑了晶体界面的松弛对生长习性的影响, 由此得到的理论习性为具有 {0001} 面的菱形 { $\bar{1}012$ }. 此结果与实际结果也不符. 作者认为, 刚玉的形貌是晶体的内部结构的外在反映, 与 [AlO₆] 八面体在晶体中的结晶方位有关. $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 晶体属于三方晶系, 空间群为 $D_6^3d\text{-R}\bar{3}c$; 晶格常数为 $a_0=4.77\text{\AA}$;

$c_0=13.04\text{\AA}$. 其结构特点为: O^{2-} 作六方最紧密堆积, 堆积层垂直于三次轴, Al^{3+} 充填了由 O^{2-} 形成的八面体空隙的 $2/3$, $[\text{AlO}_6]$ 八面体稍有变形, 它们以棱连接构成层, 如图 12(a); O 为四次配位, 为四个 Al 所围绕. 在平行三次轴方向上, 以八面体共面的方式构成两个实心的 $[\text{AlO}_6]$ 八面体和一个空心的由氧围成的八面体相间排列的柱体, 如图 12(b); $[\text{AlO}_6]$ 八面体沿 c 轴方向构成三次螺旋轴, 如图 12(c).

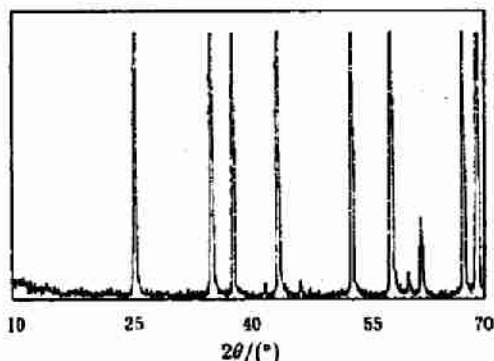


图 8 以新制的 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 胶体为前驱物, 以 1, 4-丁二醇为反应介质, 体系充填度为 50%, 经 300°C , 12h 醇热反应制得的产物的 XRD 谱
Fig. 8 XRD pattern of powders prepared by glycothermal treatment in 1,4-butanediol at 300°C , 12h

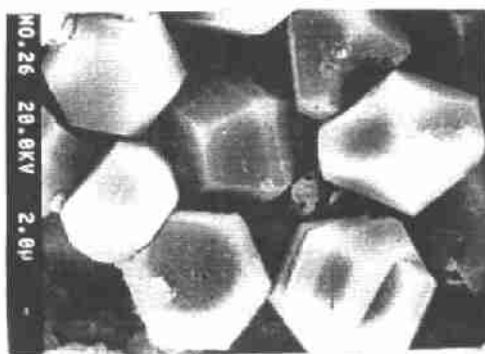


图 9 以新制的 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 胶体为前驱物, 以 1, 4-丁二醇为反应介质, 体系充填度为 50%, 经 300°C , 12h 醇热反应制得的产物的 SEM 照片
Fig. 9 SEM photograph of powders prepared by glycothermal treatment in 1,4-butanediol at 300°C , 12h

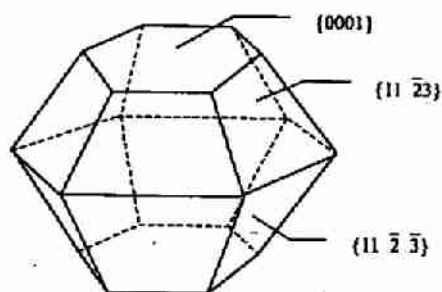


图 10 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的生长习性
Fig. 10 Growth habit of $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ crystal

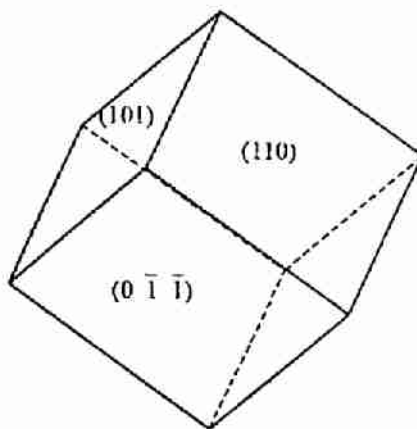


图 11 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 晶体的理论生长习性
Fig. 11 Theoretical growth habit of $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ crystal

在 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 晶体中 Al-O_6 八面体有两种结晶方位. 从图 12(a) 可以看出, 在 $[0001]$ 方向, Al-O_6 八面体在界面上显露一个面. 在面 $\{01\bar{1}0\}$ 上, 每 d_7 距离之间有 4 个 Al-O_6 八面体顶点显露; 在 $\{11\bar{2}0\}$ 上每 d_8 距离有两个 Al-O_6 八面体的顶点在界面上显露. 并且 $d_7 = \sqrt{3}d_8 = \sqrt{3}a_0$. 此外, 沿着 $[0001]$ 方向相邻 Al-O_6 八面体的距离相等. 因此在 $\{11\bar{2}0\}$ 面每单位面积上显露 Al-O_6 八面体的顶点数是 $\{01\bar{1}0\}$ 方向的 $\frac{2/c_0}{4/\sqrt{3}a_0} = 0.866$ 倍. 因此, $\{01\bar{1}0\}$

面的生长速度比 $\{11\bar{2}0\}$ 的快. 图 13 分别给出了 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 晶体沿 $[01\bar{1}0]$ 和 $[\bar{1}\bar{1}20]$ 的投影.

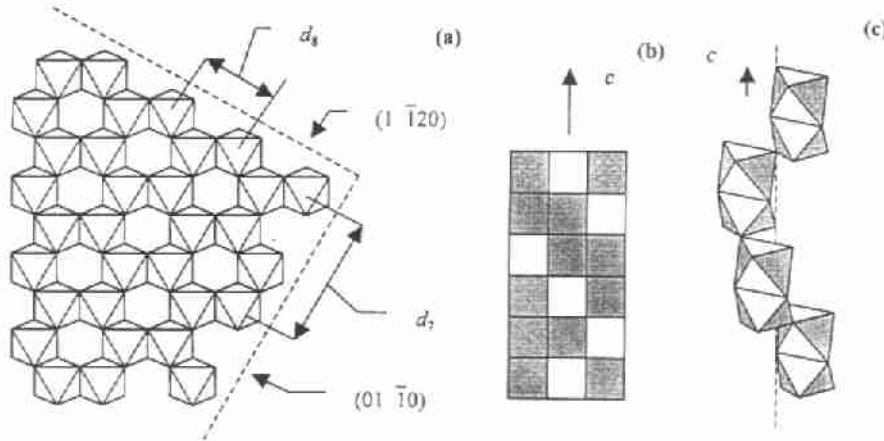


图 12 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 晶体的配位结构

Fig. 12 Coordination structure of $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$

(a) Linkage mode of $[\text{AlO}_6]$ octahedrons at (0001) face; (b) Arrangement mode of two kinds of octahedrons; (c) Linkage mode of $[\text{AlO}_6]$ octahedrons along c -axis

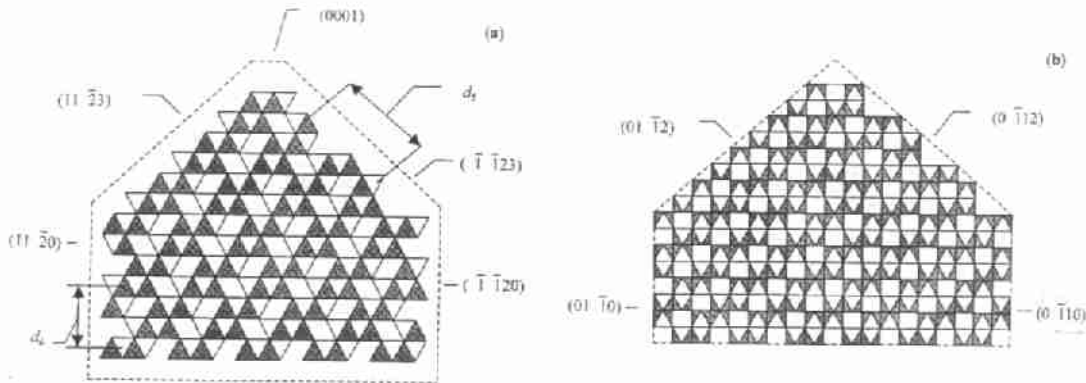


图 13 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 晶体沿 $[01\bar{1}0]$ 和 $[\bar{1}\bar{1}20]$ 的投影

Fig. 13 Projection of the structure of $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ along $[01\bar{1}0]$ and $[\bar{1}\bar{1}20]$ direction, respectively

(a): $[01\bar{1}0]$; (b): $[\bar{1}\bar{1}20]$

从图 13 可以看出在垂直于 $\{01\bar{1}2\}$ 和 $\{11\bar{2}3\}$ 的界面上有两种八面体显露, Al-O6 八面体和空心八面体. 其出现的概率为 2:1. 因此在 $\{01\bar{1}2\}$ 和 $\{11\bar{2}3\}$ 界面有 2/3 的 Al-O6 八面体显露, 并且每个 Al-O6 八面体显露一个顶点. 因此在 $\{01\bar{1}2\}$ 和 $\{11\bar{2}3\}$ 界面上平均有 2/3 的 Al-O6 八面体显露. 从图 13(a) 可以看出在 $\{\bar{1}\bar{1}23\}$ 面每 d_5 的距离有两个顶点显露, 其中 d_5 是三层 Al-O6 八面体的距离. 因此在 $\{\bar{1}\bar{1}23\}$ 面每相邻 Al-O6 八面体距离有 2/3 个顶点显露. 此外, 从图 13(a) 还可以看出在 $\{11\bar{2}0\}$ 面每 d_5 的距离有两个顶点显露, 其中 d_5 是三层 Al-O6 八面体的距离. 因此在 $\{11\bar{2}0\}$ 面每相邻 Al-O6 八面体距离有 2/3 个顶点显露. 从上述分析可以得出, 在 $\{\bar{1}\bar{1}23\}$ 和 $\{11\bar{2}0\}$ 面每个 Al-O6 八面体平均有 2/3 个被显露的顶点. 从图 13(a), 还可以得出 $d_5 = \frac{\sqrt{(a_0/2)^2 + (c_0/3)^2}}{c_0/3} d_6 = 1.141 d_6$. 此外, 从图 12(a) 可以看出沿 $[01\bar{1}0]$ 方向相邻 Al-O6 八面体之间的距离为 $d_8/2$. 因此尽管在 $\{\bar{1}\bar{1}23\}$ 和 $\{11\bar{2}0\}$ 面上每个 Al-O6 八面体平均

显露的顶点数相同, 但是单位面积在 $\{\bar{1}\bar{1}23\}$ 显露的顶点数是 $\{11\bar{2}0\}$ 的 $1/1.141=0.876$ 倍, 因此由配位多面体生长习性规则, $\{11\bar{2}0\}$ 面的生长速度比 $\{\bar{1}\bar{1}23\}$ 面快. 同理, 从图 13(b) 可以得出, 在 $\{01\bar{1}0\}$ 界面上单位面积显露的顶点数是 $\{0\bar{1}12\}$ 的 $\frac{\sqrt{(\sqrt{3}/2a_0)^2+(c_0/2)^2}}{c_0/2}=1.184$ 倍. 也就是说, 在 $\{0\bar{1}12\}$ 界面上单位面积显露的顶点数是 $\{01\bar{1}0\}$ 的 $1/1.184=0.845$ 倍. 此外从上述分析可以得到, 在 $\{11\bar{2}0\}$ 界面上单位面积显露的顶点数是 $\{01\bar{1}0\}$ 的 0.866 倍, 因此在 $\{\bar{1}\bar{1}23\}$ 界面上单位面积显露的顶点数是 $\{0\bar{1}10\}$ 面的 $0.876 \times 0.866=0.759$ 倍. 因此根据形貌判定准则, 各晶面的生长速度为 $V_{\{0001\}} < V_{\{\bar{1}\bar{1}23\}} < V_{\{0\bar{1}12\}} < V_{\{11\bar{2}0\}} < V_{\{01\bar{1}0\}}$. 这个结果与实际的生长习性符合得很好.

4 结论

通过上述对各种晶体的生长习性的分析发现, 采用配位多面体生长习性法可以比较合理地解释各种晶体的生长习性. 在采用配位多面体生长习性法则判定晶体生长习性时, 如果每个配位多面体在各晶面显露的顶点数相同. 可以通过下列两种方法进行判别: (1) 通过分析每个配位多面体在各晶面上显露的棱数不同进行判别, 平均每个配位多面体在各晶面上显露的棱数多的晶面生长速度快. 如果每个配位多面体在各晶面上显露的棱数也相等, 可以通过分析每个配位多面体在各晶面上显露的面的数目来判别; (2) 也可以通过计算单位面积上显露的配位多面体的顶点数不同进行判别. 单位面积上显露配位多面体顶点数多的晶面生长速度快. 而 PBC 理论却很难解释极性晶体以及一些非极性晶体 (如 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 晶体) 的生长习性. 此外, 采用此判断准则只要知道晶体的结构就可以很直观的判定晶体的生长习性, 而采用 PBC 理论判定各晶体的生长习性时, 要作出各种原子在各晶面的投影以及要通过计算各晶面的接触能才能判定各晶面的相对生长速度.

参考文献:

- [1] Shieyuki Somiya, Khishinuma. *Bull. Mat. Sci.*, 1995, **18** (6): 811-818.
- [2] Donnay J D H, Harker D. *Amer. Mineral*, 1937, **22**, 446-467.
- [3] Hartman P, Perdok W G. *Acta Cryst.*, 1955, **8**: 525-529.
- [4] 仲维卓, 刘光照, 等. 中国科学 (B), 1994, **24** (4): 394
- [5] Li Wen-jun, Shi Er-wei, Zhong Wei-zhuo. *Journal of Crystal Growth*, 1999. (to be published)
- [6] Sunagawa I. ed. *Morphology of Crystals*. Tokyo: Terra Scientific Publishing Company, 1987, 309-310
- [7] *Crystal Growth: An Introduction*. Hartman P, ed. London: North-Holland Publishing Company-Amsterdam or North-Holland Publishing Company, LTD. 1973. 384-385
- [8] Watanabe K. *Journal of Crystal Growth*, 1983, **65**: 568-575.
- [9] Hartman P. *Journal of Crystal Growth*, 1980, **49**: 166-170.
- [10] Mackrodt W C, Davey R J, Black S N. *Journal of Crystal Growth*, 1987, **80**: 441-446.
- [11] Hartman P. *Journal of Crystal Growth*, 1989, **96**: 667-672.

Growth Habit of TiO_2 and $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ Crystals

LI Wen-Jun, ZHENG Yan-Qing, SHI Er-Wei, CHEN Zhi-Zhan, YIN Zhi-Wen
(Shanghai Institute of Ceramics, Chinese Academy of Science, Shanghai 201800, China)

Abstract: The observed growth habit of TiO_2 , $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ crystals observed under hydrothermal conditions were successfully explained by the coordination polyhedron rule concerning growth habit. It is concluded that the habit of $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ crystal is the hexagonal platy $\{0001\}$, and the relationship of growth rate of various faces is: $V_{\{0001\}} < V_{\{11\bar{2}3\}} < V_{\{01\bar{1}2\}} < V_{\{11\bar{2}0\}} < V_{\{10\bar{1}0\}}$; the growth habit of rutile (TiO_2) crystal is elongated prismatic form, and the relationship of growth rate of various faces is: $V_{\langle 110 \rangle} < V_{\langle 100 \rangle} < V_{\langle 101 \rangle} < V_{\langle 001 \rangle} < V_{\langle 111 \rangle}$; the growth habit of anatase (TiO_2) crystal is a tetrahedron, and the relationship of growth rate of various faces is: $V_{\langle 010 \rangle} = V_{\langle 001 \rangle} > V_{\langle 010 \rangle} > V_{\langle 111 \rangle}$. These results were compared with previous studies based on PBC theory.

Key words TiO_2 ; $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$; growth habit; hydrothermal method

更 正

本刊 2000 年第 5 期 869 页上的图 1(b), 更正如下.

