

文章编号: CN31-1363(2000)03-0392-05

硫化物晶体的生长习性

李文军, 施尔畏, 郑燕青, 吴南春, 殷之文

(中国科学院上海硅酸盐研究所高性能陶瓷和超微结构国家重点实验室, 上海 201800)

摘要: 在自然界中硫化物晶体的种类较多, 其结构较复杂, 其中硫离子以 S^{2-} 和对硫 S_2^{2-} 形式存在. 一部分晶体的生长习性得不到满意的解释. 本文采用配位多面体生长习性法则合理地解释了 MoS_2 、 ZnS 、 $CuFeS_2$ 和 PbS 晶体的生长习性. 发现 MoS_2 晶体的生长习性为六方平板状 $\{0001\}$, 其各晶面的生长速度为: $V_{\langle 0001 \rangle} < V_{\langle 10\bar{1}0 \rangle}$; $CuFeS_2$ 和 ZnS 晶体的生长习性为四面体, 其各晶面的生长速度为: $V_{\langle 111 \rangle} > V_{\langle 001 \rangle} > V_{\langle \bar{1}\bar{1}\bar{1} \rangle}$; PbS 晶体的生长习性为八面体 $\{111\}$, 立方体只是它的一种习性变化.

关键词: MoS_2 ; ZnS ; $CuFeS_2$; PbS ; 生长习性

中图分类号: O 781 **文献标识码:** A

1 引言

晶体的生长习性是晶体内部结构的外在表现. 有关晶体生长习性的理论模型主要有 BFDH 法则^[1]、PBC 理论^[2,3]等. BFDH 法则从晶体的面网密度出发, 并考虑了晶体结构中螺位移和滑移面对其最终形貌的影响, 给出了晶体的理论生长形貌; PBC 理论从分子间的键链性质和结合能角度定量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着一定的不足, 例如不能合理地解释极性晶体(如 ZnO , SiO_2) 以及一些非极性晶体^[4](如 $\alpha-Al_2O_3$) 的生长习性. 1994 年仲维卓教授^[5]首先提出负离子配位多面体生长基元模型. 在此基础上于 1999 年我们^[6,7]提出了配位多面体生长习性法则, 其主要内容为: 晶体各面族的界面上的生长速度与晶体中配位多面体在各界面上显露的元素(包括顶点、棱、面)有关. 如配位多面体在各面族的界面上显露的元素种类不同, 则显露配位多面体顶点的面族的生长速度快, 显露配位多面体棱的面族次之, 显露配位多面体面的面族生长速度最小, 如配位多面体在界面上显露的元素(包括顶点、棱、面)种类相同, 则各面族的生长速度与配位多面体在界面上显露的元素数目有关, 配位多面体在界面上显露的元素数目多的面族生长速度快. 此判定法则已成功地解释了极性晶体 ZnO 和 SiO_2 以及非极性晶体 $\gamma-AlO(OH)$, $\alpha-Al_2O_3$ 和 TiO_2 的生长习性. 对于在晶体结构中配位多面体只有一种结晶方位的晶体, 我们^[8]又推导出配位多面体生长习性法则的特例, 即当配位多面体在晶体结构中只有一种结晶方位时, 晶体的理论生长习性与配位多面体的形状相同. 在自然界中硫化物矿物的种类较多, 主要有硫化物和二硫化物, 其中大部分以 S^{2-} 离子形式与阳

收稿日期: 1999-06-23, 收到修改稿日期: 1999-08-25

基金项目: 国家自然科学基金资助课题(59832080; 59772002)

作者简介: 李文军, 男, 1969年生, 硕士, 助理研究员

离子结合, 也有以对硫 S_2^{2-} 形式与阳离子结合. 但硫化物晶体的生长习性却得不到满意的解释. 本文试图采用此判定准则解释 MoS_2 、 ZnS 、 $CuFeS_2$ 和 PbS 晶体的生长习性, 并与 PBC 理论的结果进行对比.

2 几种硫化物晶体的生长习性

2.1 MoS_2 晶体的生长习性

在自然界中 MoS_2 晶体的生长习性为六方板状^[9], 如图 1. 由于 MoS_2 晶体的结构比较复杂, 在其结构中包含强键和弱键, 采用 PBC 理论解释其生长习性的分析过程比较烦琐. 本文采用配位多面体生长习性法则解释其生长习性. 由配位多面体生长习性法则, 晶体的生长习性与配位多面体在晶体中的结晶方位有关.

MoS_2 晶体 (辉钼矿) 属六方晶系, 空间群为 $D_{6h}^4-P6_3/mmc$; 晶格常数为 $a_0=3.15\text{\AA}$; $c_0=12.30\text{\AA}$; $Z=2$. 晶体结构为层状结构, 由钼离子组成的面网夹在平行于 $\{0001\}$ 面的两个由硫离子组成的面网之间, 这样三个面网形成结构中的一个层. 层内离子联结紧密; 层间为分子键, 结合力比较弱. 此外, 从 MoS_2 晶体的配位结构分析, Mo 为六配位, 充填半数由六个 S 组成的三方柱体中心, 柱间彼此共棱连接成层. 整个配位结构视为以 Mo 为中心的三方柱层, 与空心八面体层相间排列而成, 层间间距为 3.15\AA . 其晶体结构如图 2.

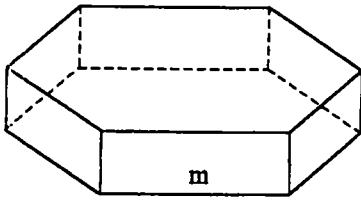


图 1 MoS_2 晶体的观察习性

Fig. 1 Observed habit of MoS_2 crystals

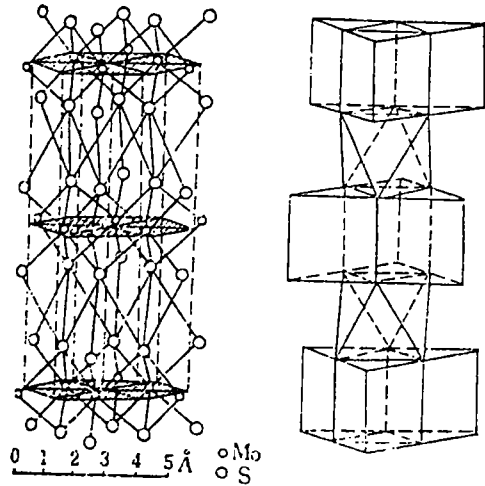


图 2 MoS_2 晶体的结构

Fig. 2 Structure of MoS_2 crystals

从图 2 可以看出在晶体结构中 $Mo-S_6$ 三方柱体有两种趋向, 上下两层的 $Mo-S_6$ 三方柱体的趋向相差 180° . 在柱面 $\{10\bar{1}0\}$, 有一半 $Mo-S_6$ 三方柱体在界面上显露一条棱; 另一半 $Mo-S_6$ 三方柱体在界面上显露一个面. 因此, 在柱面 $\{10\bar{1}0\}$, 平均每个 $Mo-S_6$ 三方柱体在界面上显露半条棱和半个面. 在 $\{0001\}$ 面, 每个 $Mo-S_6$ 三方柱体在界面上显露一个面. 由配位多面体生长习性法则, 显露配位多面体棱的晶面的生长速度比显露配位多面体面的晶面的生长速度快. 因此, 柱面 $\{10\bar{1}0\}$ 的生长速度比 $\{0001\}$ 面的生长速度快. 此外, 在 $[0001]$ 方向, $Mo-S_6$ 三方柱体之间以弱键结合, 因此晶体在 $\{0001\}$ 面的生长速度比在柱面 $\{10\bar{1}0\}$ 的生长速度更小, 即 $V_{\langle 0001 \rangle} < V_{\langle 10\bar{1}0 \rangle}$. 因此, MoS_2 晶体的理论生长习性为六方板状. 这个结果与实际观察到的结果一致.

2.2 闪锌矿 (ZnS) 的生长习性

在自然界中 ZnS 晶体^[10] 的晶形常呈四面体状. ZnS 晶体为等轴晶系, 空间群 $T_d^2-F\bar{4}3m$. 闪锌矿型结构中, 硫离子成最紧密立方堆积, 锌离子充填着半数四面体空隙, ZnS_4^{6-} 四面

体具有相同的方位, 因此整个结构具有四面体对称. 其结构如图 3. 图 4 给出 ZnS 晶体的结构在 $[1\bar{1}0]$ 方向的投影.

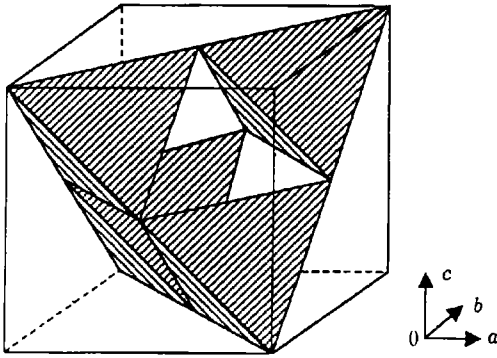


图 3 ZnS 晶体的结构
Fig. 3 Structure of ZnS crystals

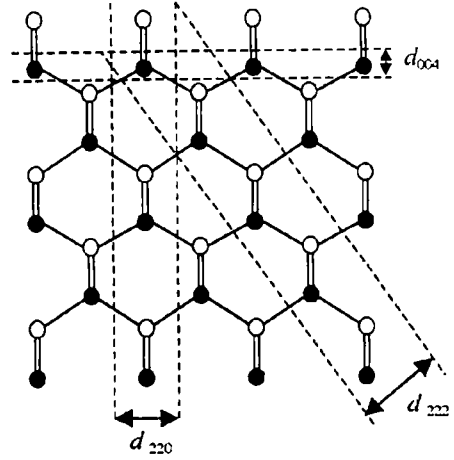


图 4 ZnS 晶体的结构在 $[1\bar{1}0]$ 方向的投影
Fig. 4 Projection of ZnS crystal structure along the $[1\bar{1}0]$

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 $\{001\}$ 面为 K 面; 在 d_{220} 层中包含一个垂直于纸面方向的 PBC 键, 因此 $\{110\}$ 面为 S 面. 由 PBC 理论, ZnS 晶体各晶面生长速度为: $V_{\langle 001 \rangle} > V_{\langle 110 \rangle} > V_{\langle 111 \rangle} = V_{\langle \bar{1}\bar{1}\bar{1} \rangle}$. 其晶体的生长习性为三方柱. 如图 5. 此结果与实际观测到的 ZnS 晶体的生长习性不一致.

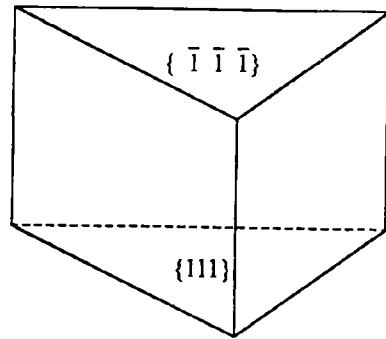


图 5 ZnS 晶体的理论习性
Fig. 5 Theoretical habit of ZnS crystals

我们认为, ZnS 晶体的生长习性与其晶体结构中 ZnS_4^{6-} 在各界面上的显露情况有关. 从图 3 可以看出, 在 ZnS 晶体中 ZnS_4^{6-} 四面体只有一种趋向. 从图 3 可以看出在 $[001]$ 、 $[010]$ 、 $[100]$ 方向 ZnS_4^{6-} 四面体显露一个棱; 在 $\{\bar{1}\bar{1}\bar{1}\}$ 面 ZnS_4^{6-} 四面体显露一个面; 在 $\{111\}$ 面每个 ZnS_4^{6-} 四面体显露一个顶点. 根据配位多面体生长习性法则, 各晶面的生长速度关系为: $V_{\langle 111 \rangle} > V_{\langle 001 \rangle} > V_{\langle \bar{1}\bar{1}\bar{1} \rangle}$. 因此 ZnS 晶体的生长习性为四面体. 此结果与实际观测到的 ZnS 晶体的生长习性一致.

2.3 CuFeS₂ 晶体的生长习性

在自然界中 CuFeS₂(黄铜矿) 晶体^[10] 的形貌常呈四面体状. 为了解释其生长习性首先得知道其晶体的结构. CuFeS₂ 属四方晶系. 空间群为 $D_{2d}^{12}-I42d$. 晶格常数为: $a_0=5.24\text{\AA}$, $c_0=10.30\text{\AA}$. 其晶体结构属双重闪锌矿型, 即其单位晶胞好似由闪锌矿的二个晶胞加高而成. 正如在闪锌矿中一样, 每个硫离子被位于四面体角顶的四个金属离子围绕; 每个金属离子被四个硫离子所围绕. 其结构图如图 6.

从图 6 可以看出, 所有配位四面体 (CuS_4 四面体和 FeS_4 四面体) 在晶体中的结晶方位都是相同的. 根据配位多面体生长习性法则的特例, 当晶体中配位多面体的结晶方位都相同时, 晶体的生长习性与配位多面体的形状相同. 由于 CuS_4 和 FeS_4 配位多面体都为四面体且在晶体中的趋向一致, 因此 CuFeS_2 (黄铜矿) 晶体的生长习性为四面体. 此结果与实验得到的晶体的生长习性一致.

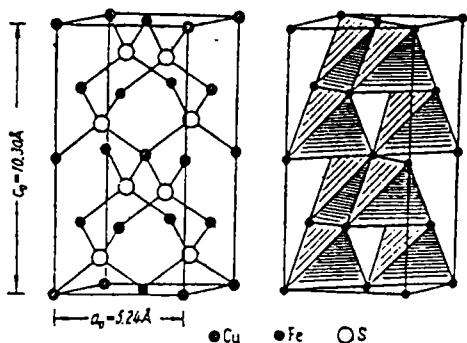


图 6 CuFeS_2 (黄铜矿) 晶体的结构
Fig. 6 Structure of CuFeS_2 crystals

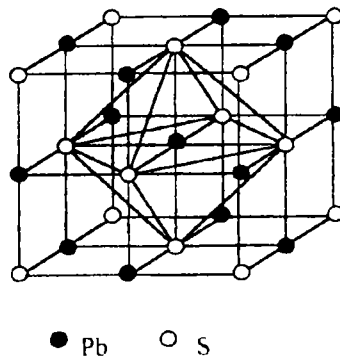


图 7 PbS 晶体的结构
Fig. 7 Structure of PbS crystals

2.4 PbS 晶体的生长习性

PbS 晶体的结构属氯化钠型. 在自然界中 PbS 晶体^[10] 常以立方体的晶形出现, 有时也以八面体的晶形出现. 其生长习性与生长时溶液的过饱和度有关. 在过饱和度较高的溶液中 PbS 晶体的生长习性为八面体 $\{111\}$; 在过饱和度较低的溶液中 PbS 晶体的生长习性为立方体 $\{100\}$. 由 PBC 理论分析^[11] 发现 PbS 晶体的 $\{100\}$ 面为 F 面, $\{111\}$ 面为 K 面, $\{110\}$ 面为 S 面. 因此其理论生长习性为立方体. 对于 PbS 晶体中八面体习性的出现, Hartman 认为这可能与溶液中杂质在界面上的屏蔽作用有关. PbS 为等轴晶系. 空间群为: $O_h^5\text{-Fm}3m$. 晶格常数为: $a_0=5.924\text{\AA}$. 硫离子成最紧密立方堆积, 而铅离子充填所有八面体空隙中. 正负离子配位数均为 6. 如图 7.

从图 7 可以看出 PbS_6 八面体在晶体中只有一种趋向, 由配位多面体生长习性法则的特例, 晶体的生长习性和 PbS_6 八面体的形状相同. 因此 PbS 晶体的理论生长习性为八面体. 但是实际观察到的 PbS 晶体却常以立方体的习性出现. PbS 晶体的离子积常数为 10^{-28} , 比水的离子积常数 10^{-14} 小得多. 在研究 PbS 晶体的生长习性时, 反应溶液中 Pb^{2+} 和 S^{2-} 离子的浓度一般都比较小, 甚至 $< 10^{-7}$, 否则由于反应溶液的过饱和度较大, 使得 PbS 晶粒的各个晶面得不到充分显露. 因此我们认为即使在中性条件下溶液中, OH^- 离子浓度对 PbS 晶体的生长习性也有一定的影响. 在 PbS 晶体的结晶过程中, 当溶液的过饱和度较小时, 溶液中 S^{2-} 离子浓度较小, 甚至有可能接近其平衡浓度 10^{-14} , 因此溶液中的 Pb^{2+} 离子易被 OH^- 离子屏蔽. 由于在 PbS 晶体中 S^{2-} 离子的配位数为 6, 每个 PbS_6 八面体在其显露的顶点的端点上可络合五个 S^{2-} 离子, 而每个 PbS_6 八面体在其显露的面的端点上只能络合三个 S^{2-} 离子, 因此在以 PbS_6 八面体顶点显露的晶面的界面上 Pb^{2+} 离子络合 S^{2-} 离子的能力比以 PbS_6 八面体的面显露的晶面的界面上 Pb^{2+} 离子络合 S^{2-} 的能力强. 因此当溶液中包含的 OH^- 离子的浓度比 S^{2-} 离子的浓度大时, OH^- 离子对以顶点显露的晶面的界面上的 Pb^{2+} 离子屏蔽的能力比对以面显露的晶面的界面上的 Pb^{2+} 离子的屏蔽能力强.

由于在 {001} 面, 每个 PbS_6 八面体显露一个顶点, 在 {111} 面显露一个面. 因此, OH^- 离子对 {001} 面的屏蔽作用比对 {111} 面的屏蔽作用强; {111} 面的生长速度比 {001} 面的生长速度大, {001} 面显露. 因此当过饱和度较小时, 易得到立方体的生长习性. 当溶液的过饱和度较大时, 溶液中 S^{2-} 离子浓度较大, OH^- 离子对界面的屏蔽作用较小, 因此, 当溶液的过饱和度较大时, PbS 晶体的生长习性与其理论生长习性一致, 为八面体.

3 结论

配位多面体生长习性法则不仅合理地解释了各种硫化物晶体 (MoS_2 、 ZnS 、 CuFeS_2 、 PbS 晶体) 的生长习性, 而且从晶体的生长机理角度合理解释在溶液中硫化物生长习性的变化. 澄清了具有 NaCl 结构的 PbS 晶体的理论生长习性为八面体, 而不是立方体. 立方体只是其习性的变化.

参考文献:

- [1] Donnay J D H, Harker D. *Amer. Mineral.*, 1937, **22**: 446-467.
- [2] Hartman P, Perdok W G. *Acta Cryst.*, 1955, **8**: 525-529.
- [3] Darey R J, Milisarljeric B, Bourne J R. *J. Phys. Chem.*, 1988, **92**: 2032-2036.
- [4] Hartman P. *Journal of Crystal Growth*, 1989, **96**: 667-672.
- [5] 仲维卓, 刘光照等. 中国科学 (B), 1994, **24** (4): 349-355.
- [6] Li Wen Jun, Shi Er Wei, et al. *Journal of Crystal Growth*, 1999, **203**: 186-196.
- [7] 李汶军, 施尔畏等. 人工晶体学报, 1999, **28** (2): 117-125.
- [8] 李汶军, 施尔畏等. 人工晶体学报, 1999 (待发表).
- [9] 潘兆橹主编. 结晶学及矿物学 (下册). 北京: 地质出版社, 1985. 38-39.
- [10] 汪正然, 陈武编. 矿物学. 上海: 上海科学技术出版社, 1965. 182-183.
- [11] Ichiro Sunagawa ed. *Morphology of Crystals, Part A+B. Tokyo: Terra Scientific Publishing Company*, 1987. 269-319.

Growth Habit of the Sulphide Crystal

LI Wen-Jun, SHI Er-Wei, ZHENG Yan-Qing, WU Nan-Chun, YIN Zhi-Wen

(State Key of High Performance Ceramics and Superfine Microstructure, Shanghai Institute of Ceramics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 201800, China)

Abstract: There are many kinds of sulphide crystals in the nature. Their crystal structures are complicated in which S ions exist in the form of S^{2-} and S_2^{2-} . Of them, the growth habit of some crystals is not explained successfully. In this paper, the growth habit of MoS_2 , ZnS , CuFeS_2 and PbS were reasonably explained in terms of the coordination polyhedron rule. The growth habit of MoS_2 is hexagonal platy {0001}. The relationship between different crystal faces in growth rate is: $V_{\langle 0001 \rangle} < V_{\langle 10\bar{1}0 \rangle}$; the growth habit of the CuFeS_2 and ZnS crystals is a tetrahedra. The relationship between different crystal faces in growth rate is: $V_{\langle 111 \rangle} > V_{\langle 001 \rangle} > V_{\langle \bar{1}\bar{1}\bar{1} \rangle}$; the growth habit of PbS crystal is an octahedron {111}, its habit change is a cube.

Key words MoS_2 ; ZnS ; CuFeS_2 ; PbS ; growth habit