

# 晶体的生长习性与配位多面体的形态<sup>\*</sup>

李文军 施尔畏 殷之文

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

提要: 本文由配位多面体生长习性法则分析了 ZnS, 锐钛矿和  $\gamma$ -AlO(OH) 晶体的生长习性。发现 ZnS 晶体的各晶面的生长速度为:  $v_{(111)} > v_{(001)} = v_{(100)} = v_{(010)} > v_{(\bar{1}\bar{1}\bar{1})}$ ; 锐钛矿各晶面的生长速度为:  $v_{(010)} = v_{(001)} > v_{(110)} > v_{(111)}$ ;  $\gamma$ -AlO(OH) 晶体各晶面的生长速度为:  $v_{(100)} > v_{(001)} > v_{(101)} = v_{(110)} > v_{(010)}$ 。此结果与在水热条件下观察到的生长习性符合得相当好。指出了当晶体结构中配位多面体只有一种方位时, 此晶体的生长习性与配位多面体的形状相类似。即配位多面体顶点指向的方向生长速度快; 面指向的方向生长速度慢; 棱指向的方向生长速度介于两者之间。此外, 本文还指出了 PBC 理论在分析极性晶体的生长习性时存在的缺点。

关键词: 生长习性, ZnS 晶体, 锐钛矿晶体,  $\gamma$ -AlO(OH) 晶体, 配位多面体

中图分类号: 0781

## Growth Habit of Crystal and the Shape of Coordination Polyhedron

Li Wenjun Shi Erwei Yin Zhiwen

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

(Received 2 April 1999, accepted 4 September 1999)

### Abstract

The growth habits of ZnS, anatase (TiO<sub>2</sub>) and  $\gamma$ -AlO(OH) crystals are investigated according to coordination polyhedron law concerning growth habit. It can be obtained that the growth rate of various crystal faces of ZnS crystal is:  $v_{(111)} > v_{(001)} = v_{(100)} = v_{(010)} > v_{(\bar{1}\bar{1}\bar{1})}$ ; the growth rate of various crystal faces of anatase crystal is:  $v_{(010)} = v_{(001)} > v_{(110)} > v_{(111)}$ ; the growth rate of various crystal faces of  $\gamma$ -AlO(OH) crystal is:  $v_{(100)} > v_{(001)} > v_{(101)} = v_{(110)} > v_{(010)}$ . This result is consistent in observed growth habit. It is pointed out that when the coordination polyhedron only has one orientation in the crystal structure, the growth habit of this crystal is similar to the shape of coordination polyhedron. Namely, the direction of crystal face with the corner of coordination polyhedron pointing the fastest growth rate, the direction of crystal face with the edge of coordination polyhedron pointing to has the second fastest growth rate; the direction of crystal face with the face of coordination polyhedron pointing to has the slowest growth rate. Moreover, it can be also pointed out that the growth habit of polar crystal can not be explained by PBC theory.

本文 1999 年 4 月 2 日收到, 1999 年 9 月 4 日收到修改稿。

\* 国家自然科学基金资助项目 (No. 59772002, 59832080)。

**Key words:** ZnO crystal, ZnS crystal, SiO<sub>2</sub> crystal, growth habit, coordination polyhedron

## 1 引言

在研究晶体的生长习性时,我们发现有些晶体的生长习性与其晶体结构中的配位多面体的形状非常相似。如 ZnS<sup>[1]</sup> 晶体的形态常呈四面体,而其结构中的配位多面体为 ZnS<sub>4</sub><sup>6-</sup> 四面体;锐钛矿晶体<sup>[1]</sup> 的形态常呈双锥形,而其结构中的配位多面体为 TiO<sub>6</sub><sup>8-</sup> 八面体。而有些晶体的形态与其结构中的配位多面体的形状不符。如氧化锌的结构中的配位多面体为 ZnS<sub>4</sub><sup>6-</sup> 四面体,而其形态为六方柱状,两者相差较大。因此,揭示晶体的生长习性与其晶体结构中配位多面体的形状的关系对比较直观地判别晶体的生长习性很有帮助。

有关晶体生长习性的理论模型主要有 BFDH 法则<sup>[2]</sup>、PBC 理论<sup>[3~4]</sup> 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错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<sub>2</sub>)以及一些非极性晶体<sup>[5]</sup>(如 α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)的生长习性。1994 年仲维卓教授<sup>[6]</sup> 首先提出负离子配位多面体生长基元模型。在此基础上李汶军<sup>[7~8]</sup> 等于 1999 年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。(1)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。(2)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,如都以顶点显露,则各面族的生长速度与配位多面体在界面上显露顶点数有关,配位多面体在界面上显露顶点数多的面族的生长速度快。本文试图采用此判断准则解释各种晶体的生长习性,并与 PBC 理论的结果进行对比。

## 2 实验

水热法陶瓷粉体制备实验是在腔体为 30mm×350mm、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 锐钛矿(TiO<sub>2</sub>)

TiO<sub>2</sub> 晶体主要有 3 种物相,即锐钛矿、金红石和板钛矿。在采用水热法制备 TiO<sub>2</sub> 粉体时,我们发现制得的粉体的物相与采用前驱物的种类有关。当以 Ti(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> 溶液为前驱物时,制得的产物的物相为锐钛矿。图 1 给出以 0.5mol/L

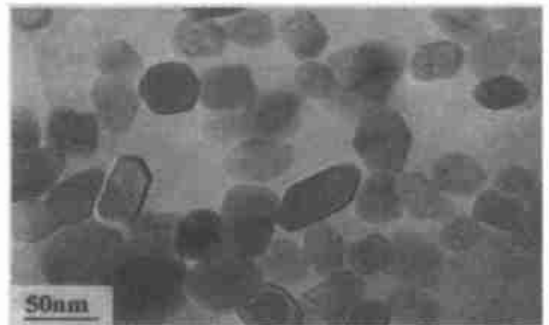


Fig. 1 TEM photograph of TiO<sub>2</sub> powders prepared using 0.5mol/L Ti(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> solution as precursor at 200°C by hydrothermal salt solution hydrolysis method

Ti(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> 溶液为前驱物在 200 °C 时制得的锐钛矿粉体的 TEM 照片。从图 1 可以看出制得的锐钛矿粉体的形状为四方形或菱形。由于 TEM 照片显示的是晶体的形态在各个方向的投影图, 因此由 TEM 照片可以推断 TiO<sub>2</sub> 晶体的生长习性为四面体。其显露的晶面为 {111} 面。

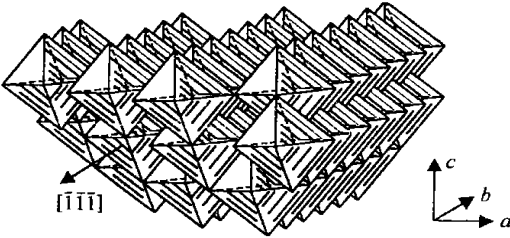


Fig. 2 Structure chart of anatase

锐钛矿为四方晶系, 空间群为  $D_{4h}^{19}-I4_1/amd$ ; 晶格常数为:  $a_0=0.379\text{nm}$ ,  $c_0=0.951\text{nm}$ 。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, 每个 TiO<sub>6</sub> 八面体与另外 4 个 TiO<sub>6</sub> 八面体以共棱相连接, 其结构如图 2。

Hartman<sup>[9]</sup> 采用 PBC 理论对锐钛矿的生长习性作了解释。发现 {011}, {001} 面为 *F* 面, 容易显露; {010}, {0kl} 面为 *S* 面, 不容易显露。而在实际观察到的锐钛矿的生长习性中 {001} 面一般不显露, 采用 PBC 理论判别的结果与实际晶体的生长习性不一致。本文从配位多面体生长习性法则对此作进一步的解释。从图 2 可以看出在锐钛矿的结构中 TiO<sub>6</sub> 八面体只有一种结晶方位。在 [001], [010] 方向每个 TiO<sub>6</sub> 八面体的显露一个顶点, 两条棱。在 [110] 方向, 一半的 TiO<sub>6</sub> 八面体显露两个顶点, 三条棱; 另一半的 TiO<sub>6</sub> 八面体没有显露。因此在 [110] 方向, 平均每个 TiO<sub>6</sub> 八面体的显露一个顶点, 一条半棱。在 [111] 方向, 每个 TiO<sub>6</sub> 八面体显露一个顶点, 一条棱。因此, 尽管 TiO<sub>6</sub> 八面体在各个晶面显露的顶点数相同, 但在各个晶面显露的棱的数目不同, 在 [001], [010] 方向, 平均每个 TiO<sub>6</sub> 八面体的显露的棱数最多。在 [111] 方向, 平均每个 TiO<sub>6</sub> 八面体显露的棱数最少; 在 [110] 方向, 平均每个 TiO<sub>6</sub> 八面体显露的棱数介于两者之间。根据配位多面体生长习性准则, 各晶面的生长速度为:  $v_{(010)} = v_{(001)} > v_{(110)} > v_{(111)}$ 。这个结果与实验的结果是一致的。

### 3.2 闪锌矿 (ZnS)

ZnS 晶体的晶形常呈四面体。ZnS 晶体为等轴晶系, 空间群为  $T_d^2F\bar{4}3m$ 。在闪锌矿的结构中, 硫离子形成最紧密立方堆积, 锌离子充填着半数四面体空隙; ZnS<sub>4</sub><sup>6-</sup> 四面体具有同一方位, 因此整个构造具有四面体对称。其结构如图 3。图 4 给出 ZnS 晶体结构在 [110] 方向的投影。

从图 4 可以看出在  $d_{222}$  层包含两个 PBC 键, 因此 {111} 面为 *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的 PBC 键, 因此 {110} 面为 *S* 面。根据

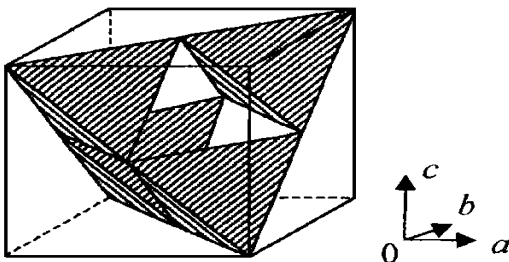


Fig. 3 Coordination structure of ZnS crystal

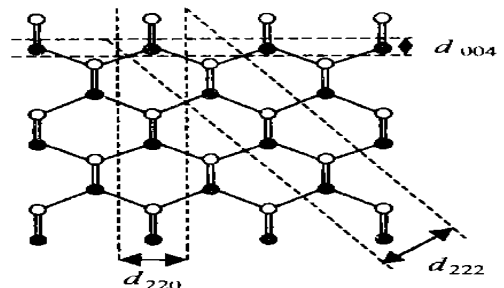


Fig. 4 Projection of ZnS crystal structure

along [110] direction

PBC 理论, ZnS 晶体各晶面的生长速度为:  $v_{(001)} > v_{(110)} > v_{(111)} > v_{(\bar{1}\bar{1}\bar{1})}$ 。其生长习性为三方柱。此结果与实际观测到的 ZnS 晶体的生长习性不一致。我们认为 ZnS 晶体的生长习性与其晶体结构中  $\text{ZnS}_4^{6-}$  四面体在各界面上的显露情况有关。从图 3 可以看出  $\text{ZnS}_4^{6-}$  四面体在 ZnS 晶体中只有一种方位。在  $[001]$ ,  $[010]$ ,  $[100]$  方向每个  $\text{ZnS}_4^{6-}$  四面体显露一条棱; 在  $\{\bar{1}\bar{1}\bar{1}\}$  面每个  $\text{ZnS}_4^{6-}$  四面体显露一个面; 在  $\{111\}$  面每个  $\text{ZnS}_4^{6-}$  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:  $v_{(111)} > v_{(001)} = v_{(010)} > v_{(100)} > v_{(\bar{1}\bar{1}\bar{1})}$ 。因此, ZnS 晶体的生长习性为四面体。此结果与实际观察到的生长习性一致。

### 3.3 AlO(OH)晶体生长习性

图 5 给出了以  $1\text{mol/L Al}(\text{NO}_3)_3$  溶液为前驱物,  $1\text{mol/L KBr}$  溶液为添加剂采用水热盐溶液卸压法在  $200^\circ\text{C}$  保温 1h 得到的  $\gamma\text{-AlO}(\text{OH})$  粉体的 TEM 照片。从图 5 可以看出  $\gamma\text{-AlO}(\text{OH})$  粉体的形貌为长条板状。为了测试晶粒的延伸方向, 我们对此样品进行电子衍射分析, 使用的测试仪器的型号为 JEM-2010。其分析结果如图 6, 其中箭头所指方向为晶粒的延伸方向。由图 6 可以推导出晶粒的延伸方向为  $a$  轴方向。



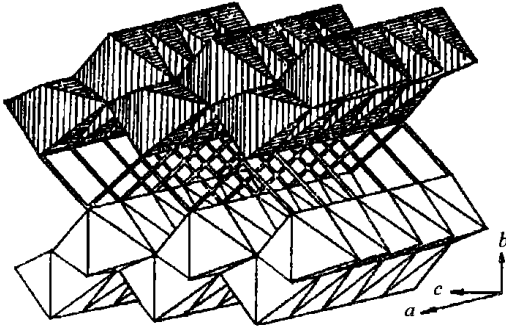
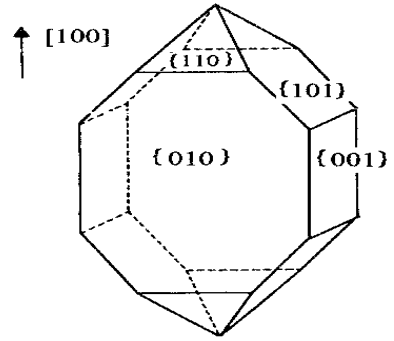
Fig. 5 TEM photograph of  $\gamma\text{-AlO}(\text{OH})$  powders prepared using  $1\text{mol/L Al}(\text{NO}_3)_3$  solution as precursor,  $1\text{mol/L KBr}$  solution as additive at  $200^\circ\text{C}$  for 1h by hydrothermal salt solution pressure-relief method



Fig. 6 ED pattern of  $\gamma\text{-AlO}(\text{OH})$  powders prepared using  $1\text{mol/L Al}(\text{NO}_3)_3$  solution as precursor,  $1\text{mol/L KBr}$  solution as additive at  $200^\circ\text{C}$  for 1h by hydrothermal salt solution pressure-relief method

$\gamma\text{-AlO}(\text{OH})$  属斜方晶系, 点群为  $D_{2h-nmm}$ , 空间群为  $Aman$ , 晶体结构呈层状。  $\text{Al}^{3+}$  与  $\text{O}^{2-}$  构成  $\text{Al-O}_6$  八面体, 以角顶相连平行于  $a$  轴而排列成链。各链再以八面体的棱相连平行于  $\{010\}$  面成波状的层。  $\text{H}^+$  则位于层与层之间与一个  $\text{O}^{2-}$  距离较近, 趋向于形成  $(\text{OH})^-$  的键性, 但和另一个  $\text{O}^{2-}$  距离较远, 趋向于形成  $\text{H}^+$  的键性, 其结构特征如图 7。

由图 7 可以看出: 在  $a$  轴方向的界面上每个  $\text{Al-O}_6$  八面体显露一个顶点, 在  $b$  轴,  $c$  轴方向的界面上每个  $\text{Al-O}_6$  八面体显露一条棱。在  $\{110\}$ ,  $\{101\}$  面的界面上每个  $\text{Al-O}_6$  八面体显露一个面。由配位多面体生长习性法则可知, 晶体在  $a$  轴方向的界面上的生长速度最快。各晶面的生长速度为:  $v_{(100)} > v_{(001)} = v_{(010)} > v_{(101)} = v_{(110)}$ 。但是在  $[010]$  方向由于  $\text{Al-O}_6$  八面体层间以氢键结合, 因此在  $[010]$  方向的生长速度最慢。综上所述,  $\gamma\text{-AlO}(\text{OH})$  晶体的各晶面生长速度为:  $v_{(100)} > v_{(001)} > v_{(101)} = v_{(110)} = v_{(010)}$ 。其理论习性如图 8。此结果与实验观察的结果是一致的。

Fig. 7 Structure of  $\gamma$ -AlO(OH) crystalFig. 8 Theoretical growth habit of  $\gamma$ -AlO(OH)

## 4 结 论

从上述有关 ZnS 晶体和锐钛矿晶体的生长习性的分析可以看出:当晶体中配位多面体的方位只有一种时,晶体的生长习性与配位多面体的形状比较相似。其生长习性法则可简化为:在晶体中配位多面体顶点所指的方向生长速度快,棱所指的方向生长速度次之,面所指的方向生长速度最慢。而当晶体中有多种配位多面体方位时,此规律不成立。其晶体的习性只能按配位多面体生长习性法则进行判别。此外从上述分析可以看出上述理论也适用于非氧化物晶体。

## 参 考 文 献

- 1 汪正然,陈武著. 矿物学. 上海:上海科学技术出版社, 1965: 181
- 2 Donnay J D H, Harker D. A New of Crystal Morphology Extending the Law of Bravais. *Am. Mineral* 1937, **22**: 446
- 3 Hartman P, Perdok W G. On the Relations between Structure and Morphology of Crystals. *Acta Cryst.*, 1955, **8**: 525
- 4 Darey R J, Milisavljevic B. and Boume J R. Solvent Interaction at Crystal Surfaces; The Kinetic Study of d-Resorvig. *J. Phys. Chem.*, 1998, **92**: 2032
- 5 Hartman. The Effect of Surface Relaxation on Crystal Habit; Case of Corundum and Hematite. *Journal of Crystal Growth*, 1989 **96**: 667
- 6 仲维卓, 刘光照等. 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). 1994, **24**(4): 394
- 7 Li Wenjun Shi Erwei et al. Growth Mechanism and Growth Habit of Oxide Crystal. *Journal of Crystal Growth*, 1999, **203**: 186
- 8 李汶军, 旋尔畏等. 负离子配位多面体生长基元模型与晶粒形貌. 人工晶体学报. 1999, **28**(2): 117
- 9 Crystal growth; an introduction, edited by Hartman, North-holland Publishing Company-Amsterdam, p398-400.