

致谢 本工作为国家自然科学基金(批准号:29672004)资助项目.

### 参 考 文 献

- 1 Seyden-Penne J. Chiral auxiliaries and ligands in asymmetric synthesis. New York: John Wiley & Sons Inc. 1995. 43
- 2 Van Oeveren A, Jansen J F G A, Feringa B L. Enantioselective synthesis of natural dibenzylbutyro-lactone lignans(-)-enteroctone (-)-hinokinin, (-)-pluviatolide, (-)-enterodiol and furofuran lignan(-)-eudesmi via tandem conjugate addition to  $\gamma$ -alkoxybutenolides. J Org Chem, 1994, 59: 5999 ~ 6007
- 3 Pelter A, Ward R S, Jones D M, et al. Asymmetric syntheses of lignands of the dibenzylbutyrolactone, dibenzylbutane diol, aryltetralin and dibenzocyclooctadiene series. Tetrahedron: Asymmetry, 1992, 3(2): 239 ~ 242
- 4 汪毓海, 陈庆华. 嘌呤、嘧啶类新手性化合物的合成. 中国科学, B 辑, 1998, 28(6): 531 ~ 539
- 5 陈庆华, 邹 昶. 光学活性化合物的工业合成. 有机化学, 1994, 14: 1 ~ 11
- 6 陈庆华, 黄 彬. 冰片助剂手性源的合成及其立体专一性反应. 科学通报, 1994, 39(23): 2154 ~ 2157
- 7 Chen Qinghua, Gen Zhe, Huang Bin. Synthesis of enantiomerically pure 5-(*l*-menthylxy)-3, 4-dibromo-2(5H)-furanone and its tandem asymmetric Michael addition-elimination reaction. Tetrahedron: Asymmetry, 1995, 6: 401 ~ 404
- 8 Huang Hui, Chen Qinghua. Synthesis of enantiomerically pure 5-(*l*-menthylxy)-3, 4-dibromo-2(5H)-furanone and its tandem asymmetric Michael addition-elimination reaction. Tetrahedron: Asymmetry, 1998, 9: 4103 ~ 4107
- 9 黄 慧, 陈庆华. 多手性中心的丁内酯并螺-环丙烷类化合物的合成. 中国科学, B 辑, 1999, 29(2): 102 ~ 108
- 10 黄 慧, 陈庆华. 手性螺-环丙烷双内酯化合物的合成与结构. 化学学报, 1999, 57: 641 ~ 643
- 11 Huang Hui, Chen Qinghua. A valuable synthetic route to spiro-cyclopropane derivatives containing multiple stereogenic centers. Tetrahedron: Asymmetry, 1999, 10: 1295 ~ 1307
- 12 Farina F, Maestro M C, Martin M R et al. Pseudoesters and derivatives. XX III. Reaction of 3-bromo-5-methoxyfuran-2(5H)-one with nucleophiles. Tetrahedron, 1986, 42(13): 3715 ~ 3722

(1998-10-08 收稿, 1999-08-09 收修改稿)

## 极性晶体的生长习性

李文军 施尔畏 殷之文

(中国科学院上海硅酸盐研究所, 上海 201800)

摘要 采用配位多面体生长习性法则研究了极性晶体 ZnO, ZnS 和 SiO<sub>2</sub> 的理论生长习性. 发现其正负极轴方向的生长速度不同. ZnO 晶体的理论习性为六方柱状, 各晶面的生长速度为:  $V_{(0001)} > V_{(01\bar{1}\bar{1})} > V_{(01\bar{1}0)} > V_{(01\bar{1}1)} > V_{(000\bar{1})}$ ; ZnS 晶体的理论习性为四面体, 各晶面的生长速度为:  $V_{(111)} > V_{(001)} = V_{(100)} = V_{(010)} > V_{(\bar{1}\bar{1}\bar{1})}$ ; SiO<sub>2</sub> 晶体的正负极轴方向的生长速度为  $V_{(\bar{1}\bar{1}20)} > V_{(11\bar{2}0)}$ . 此结果与在水热条件下观察到的生长习性符合得相当好. 而 PBC 理论不能解释正负极轴方向生长速度的差异.

关键词 ZnO 晶体 ZnS 晶体 SiO<sub>2</sub> 晶体 生长习性

水热法是一种制备优质氧化物粉体的湿化学方法<sup>[1]</sup>. 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, 而且由水热法制得的氧化物晶粒具有晶粒结晶完好、无团聚、分散性好等特点. 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

理具有很重要的意义. 有关晶体生长习性的理论模型主要有 BFDH 法则<sup>[2]</sup> 和 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一一定的不足, 例如这两个理论模型都无法满意地解释极性晶体的生长习性. 如很难合理地解释二氧化硅晶体的正、负极轴方向的生长速度差异. 从晶体生长过程看, 晶体的生长习性是由于晶粒的不同面族的生长速度不同形成的, 因此晶粒的生长习性与晶粒的生长机理和各面族的界面特性有关. 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. 仲维卓等人<sup>[5,6]</sup> 首次提出负离子配位多面体生长基元模型, 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. 在此基础上李汶军等人<sup>[7,8]</sup> 又从配位多面体在晶体界面上显露的顶点、面和棱的角度提出了配位多面体生长习性法则. 其主要内容为: 晶体在各面族的界面上的生长速度与晶体结构中的配位多面体在各界面上显露的元素(包括顶点、棱、面)种类有关. (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生长速度快, 显露配位多面体面的生长速度最慢, 显露配位多面体棱的生长速度介于两者之间. (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的顶点数有关, 配位多面体在界面上显露顶点数多的面族的生长速度快. 本文采用此判断准则解释各种氧化物的生长习性, 并与 PBC 理论的结果进行对比.

## 1 实验

水热法陶瓷粉体制备实验是在腔体直径为 30 mm, 容积为 215 mL 的管式高压釜中进行. 采用的实验方法为水热前驱物分置技术<sup>[9]</sup>. 选用的前驱物为  $Zn(CH_3COO)_2$  和  $NH_3 \cdot H_2O$ , 其中  $Zn(CH_3COO)_2$  溶液被放置在直径为 26 mm 的银坩埚内,  $NH_3 \cdot H_2O$  溶液被放置在坩埚和高压釜的间隙中. 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.

## 2 结果与讨论

### 2.1 闪锌矿( $ZnS$ )

$ZnS$  晶体<sup>[10]</sup> 的晶形常呈四面体.  $ZnS$  晶体为等轴晶系, 空间群  $T_d^2 F \bar{4}3 m$ . 在  $ZnS$  晶体结构中, 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 1. 图 2 给出  $ZnS$  晶体结构在  $[1 \bar{1} 0]$  方向的投影.

从图 2 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:  $V_{\{001\}} > V_{\{110\}} > V_{\{111\}} = V_{\{\bar{1}\bar{1}\bar{1}\}}$ . 其晶体的生长习性为三方柱. 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  $ZnS_4^{6-}$  在各界面上的显露情况有关. 从图 1 可以看出, 在  $ZnS$  晶体中  $ZnS_4^{6-}$  四面体有一种趋向, 在  $[001]$ ,  $[010]$ ,  $[100]$  方向  $ZnS_4^{6-}$  四面体显露一条棱; 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, 各晶面的生长速度为:  $V_{\{111\}} > V_{\{001\}} = V_{\{100\}} = V_{\{010\}} > V_{\{\bar{1}\bar{1}\bar{1}\}}$ . 因此  $ZnS$  晶体的

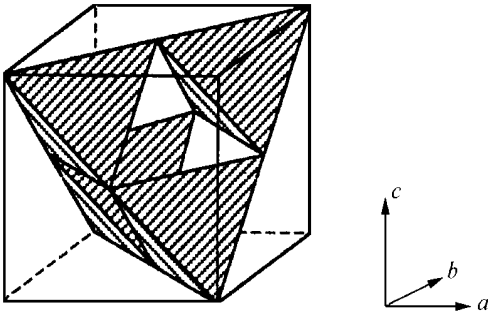


图1 ZnS晶体的结构

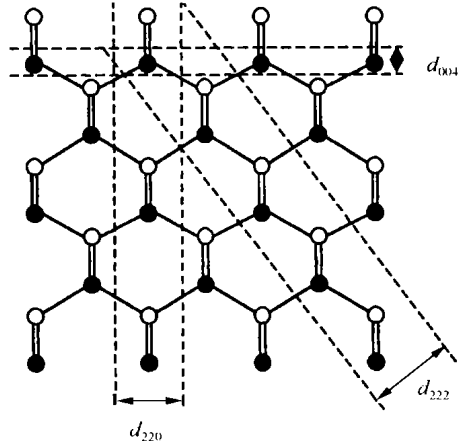


图2 ZnS晶体结构在 $[1\bar{1}0]$ 方向的投影

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。

### 2.2 ZnO生长习性

图3给出了以1 mL/L  $Zn(CH_3COO)_2$  和  $NH_3 \cdot H_2O$  溶液为前驱物采用水热前驱物分置技术在 $200^\circ C$ 恒温8h制得的氧化锌晶粒的SEM照片。从图3可以看出,制得的氧化锌晶粒的形貌为由六方柱和六方锥形成的聚形,显露的晶面为柱面 $\{01\bar{1}0\}$ ,锥面 $\{01\bar{1}1\}$ 和底面 $\{000\bar{1}\}$ 。

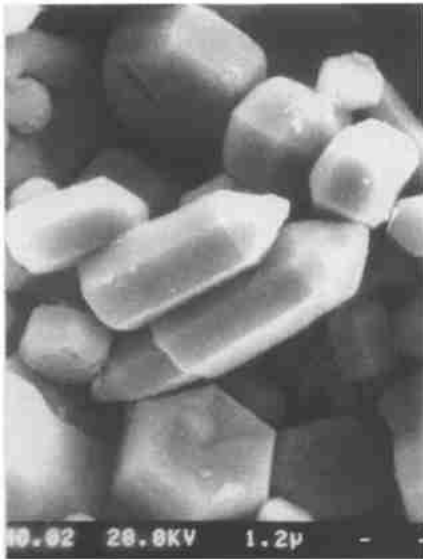


图3 以1 mL/L  $Zn(CH_3COO)_2$  和  $NH_3 \cdot H_2O$  溶液为前驱物采用水热前驱物分置技术在 $200^\circ C$ 恒温8h制得的氧化锌晶粒的SEM照片

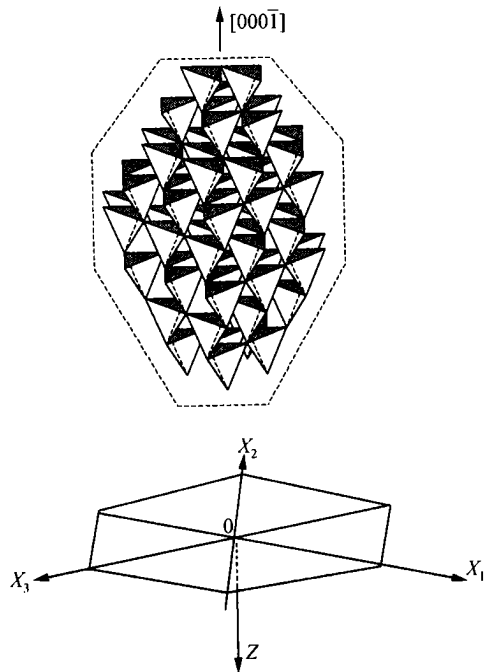


图4 ZnO的配位结构图

氧化锌晶体属六方晶系,空间群为  $C_{6v}^4 = p6_3mc$ ; O 离子按六方紧密堆积排列,锌离子充填半数的四面体空隙.  $Zn-O_4^{6-}$  四面体以顶角相连接.  $Zn-O_4^{6-}$  四面体沿  $c$  轴呈层状分布,上下两层的四面体的结晶方位不同.上下两层  $Zn-O_4^{6-}$  四面体的结晶方位绕  $c$  轴旋转  $180^\circ$ ,如图4.图5给出了 ZnO 晶体结构沿  $[12\bar{2}0]$  方向的投影.

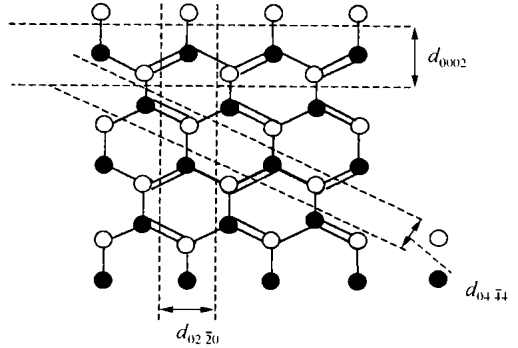


图5 ZnO 晶体结构沿  $[12\bar{2}0]$  方向的投影

从图5可以看出在  $d_{0002}$  层中包含两个 PBC 键,  $\{0001\}$  面是 F 面;在  $d_{04\bar{4}4}$  层中包含一个垂直于纸面方向的 PBC 键,  $\{01\bar{1}1\}$  面为 S 面;在  $d_{02\bar{2}0}$  层中没有 PBC 键,  $\{01\bar{1}0\}$  面为 K 面. 由 PBC 理论, ZnO 晶体

各晶面生长速度为:  $V_{\{01\bar{1}0\}} > V_{\{01\bar{1}1\}} > V_{\{000\bar{1}\}} = V_{\{0001\}}$ . 柱面  $\{01\bar{1}0\}$  的生长速度最快,容易消失. 底面  $\{000\bar{1}\}$  和  $\{0001\}$  的生长速度最慢,容易显露. 此结果与晶体的观察习性不一致. 晶体的生长习性与配位多面体在各界面上的结晶方位有关. 从图5可以看出,  $Zn-O_4^{6-}$  配位四面体在正、负极轴和柱面的界面上的显露不同. 每个  $Zn-O_4$  四面体在正极轴方向显露一个顶角,在负极轴方向上显露一个面. 在锥面  $\{01\bar{1}\bar{1}\}$  方向上有一半的  $Zn-O_4^{6-}$  四面体显露一个顶角,另一半的  $Zn-O_4^{6-}$  四面体显露一条棱,平均每个  $Zn-O_4$  四面体显露半个顶点和半条棱. 在锥面  $\{01\bar{1}1\}$  方向上有一半的  $Zn-O_4^{6-}$  四面体显露一个面,另一半的  $Zn-O_4^{6-}$  四面体显露一条棱,平均每个  $Zn-O_4$  四面体显露半个面和半条棱. 在柱面  $\{01\bar{1}0\}$ , 有一半的  $Zn-O_4^{6-}$  四面体显露一个面,另一半的  $Zn-O_4^{6-}$  四面体显露一个顶点,平均每个  $Zn-O_4$  四面体显露半个顶角和半个面. 由配位多面体生长习性法则,各晶面的生长速度为:  $V_{\{0001\}} > V_{\{01\bar{1}\bar{1}\}} > V_{\{01\bar{1}0\}} > V_{\{01\bar{1}1\}} > V_{\{000\bar{1}\}}$ . 正极轴  $[0001]$  方向和锥面  $\{01\bar{1}\bar{1}\}$  的生长速度最快,容易消失. 负极轴  $[000\bar{1}]$  方向的生长速度最慢,容易显露. 这个结果与实验的结果是一致的.

此外,为了进一步说明氧化锌晶粒的正、负极轴的生长速度相对大小,本文从生长基元在正、负极轴方向叠合时造成的格点能<sup>[1]</sup>变化角度进行半定量的计算. 以下以底面  $L_1=2^1$ ,  $L_2=4$ ,  $M=6$ , 层数=6 的正六方柱基团为例,讨论生长基元在正、负极轴方向的叠合速度. 在此基团负极轴方向的界面中心位置上再连接一个锌氧四面体后,基元稳定能变化  $\Delta U = U_{\text{连接后}} - U_{\text{连接前}} = -31.73 \text{ kJ/mol}^2$ ; 在负极轴方向的界面边缘位置上再连接一个锌氧四面体后,基元稳定能变化  $\Delta U = -28.80 \text{ kJ/mol}$ . 在正极轴方向的界面中心位置上再连接一个锌氧四面体后,基元稳定能变化  $\Delta U = -21.11 \text{ kJ/mol}$ ; 正极轴方向的界面边缘位置上再连接一个锌氧四面体后,基元稳定能变化  $\Delta U = -20.69 \text{ kJ/mol}$ . 在正极轴方向叠合一个生长基元后比在负极轴方向相对应的位置叠合一个生长基元后形成的基团更稳定. 因此,生长基元在正极轴方向叠合的速度比在负极轴方向上叠合的速度大,此结果与由配位多面体生长习性法则判定的结果是一致的.

1)  $L$  值是生长基元被锌氧四面体底面 O—O 键长度整除所得的商  
2)  $U > 0$  表示基元形成时向环境放出能量;  $U < 0$  表示基元形成时从环境吸收能量

### 2.3 SiO<sub>2</sub> 生长习性

水晶为三方晶系，对称型为  $L^33L^2$ ，空间群为  $P3_12$  或  $P3_22$ ，其中硅氧四面体以其角顶与邻接四面体角顶相连，按同一方向围绕三次轴 ( $c$  轴) 旋转排列构成共轭螺旋， $SiO_4$  四面体的二次对称轴分别与晶轴  $X_1, X_2, X_3$  平行。此外水晶为极性晶体， $X$  轴为极轴方向。其中  $SiO_4$  四面体的一个顶角基本指向  $-X[11\bar{2}0]$ ， $SiO_4$  四面体的底面指向  $+X[\bar{1}\bar{1}20]$ ，如图 6 所示。按 BFDH 法则或 PBC 理论推出的正、负极轴方向的生长速度应该相等，而实际上正极轴方向的生长速度比负极轴方向快 2~3 倍<sup>[1]</sup>。因此 PBC 理论很难解释  $SiO_2$  晶体的生长习性。从图 6 可以看出，虽然正、负极面的面间距相同，但是正、负极面的界面结构不同， $SiO_4$  四面体在界面上显露的元素也不同。在正极轴方向的界面上每个  $SiO_4$  四面体显露 2 个顶点，而在负极轴方向每个  $SiO_4$  四面体在界面上显露一个顶点。由配位多面体生长习性法则可以得出，正极轴  $[\bar{1}\bar{1}20]$  方向的生长速度比负极轴  $[11\bar{2}0]$  方向的快。这结果与实验分析的结果是一致的。

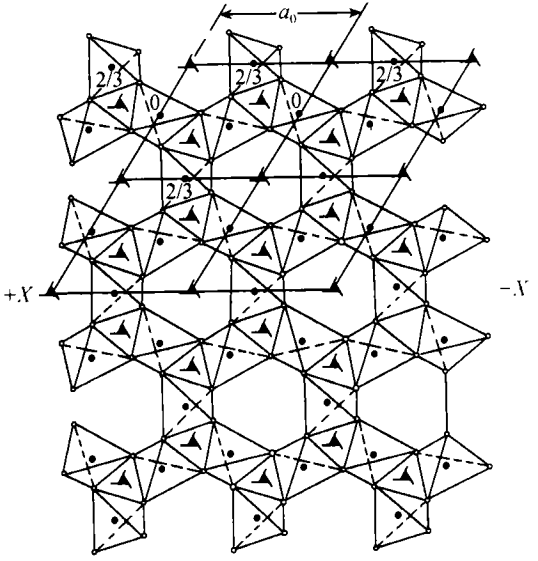


图 6  $SiO_2$  晶体沿垂直于  $c$  轴方向的结构投影图

### 3 结论

从上述分析可以看出，采用配位多面体生长习性法则可以比较合理地解释极性晶体的生长习性。而 PBC 理论只考虑了各界面的键链，而忽略了各界面的具体结构特点，因此 PBC 理论不可能合理地解释极性晶体的生长习性。

### 参 考 文 献

- 1 Ahieyuki S K. A new materials processing-hydrothermal processing. Bull Mater Sci, 1995, 18(6): 811~818
- 2 Donnay J D H, Harker D. A new of crystal morphology extending the law of bravais. Amer Mineral, 1937, 22: 446
- 3 Hartman P, Perdok W G. On the relations between structure and morphology of crystals. Acta Cryst, 1955, 8: 525~529
- 4 Darey R J, Milisanjeric B, Bourne J R. Solvent interaction at crystal surfaces; the kinetic study of d-resorving. J Phys Chem, 1988, 92: 2032
- 5 仲维卓, 刘光照, 施尔畏, 等. 在热液条件下晶体的生长单元与晶体形成机理. 中国科学, B 辑, 1994, 24(4): 394
- 6 仲维卓, 于锡玲, 罗豪素, 等. 水溶液生长 KDP 生长单元与形成机理. 中国科学, E 辑, 1998, 28(4): 320
- 7 Li Wenjun, Shi Erwei, Zhong Weizhuo, et al. Growth mechanism and growth habit of oxide crystal. Journal of Crystal Growth, 1999, 203: 186~196
- 8 李汶军, 施尔畏, 仲维卓, 等. 负离子配位多面体生长单元模型与晶体形貌. 人工晶体学报, 1999, 28(2): 117~125
- 9 李汶军, 施尔畏, 仲维卓, 等. 水热法制备氧化锌粉体. 无机材料学报, 1998, 13(1): 27~32
- 10 汪正然, 陈武著. 矿物学. 上海: 上海科学技术出版社, 1965. 181~182
- 11 元如林, 施尔畏, 王步国, 等. 氧化锌晶粒生长单元与生长形态的形成机理. 中国科学, E 辑, 1997, 27(3): 229~236
- 12 仲维卓. 人工晶体. 北京: 科学出版社, 1983

(1999-04-05 收稿, 1999-08-04 收修改稿)