

钨酸盐晶体中负离子配位多面体的结晶方位与晶体的形貌*

王步国 施尔畏 仲维卓 殷之文

(中国科学院上海硅酸盐研究所 上海 200050)

摘 要

钨酸盐类晶体是重要的闪烁晶体. 本文从钨酸盐类晶体中负离子配位多面体的结晶方位和相互联结的稳定性出发, 探讨了钨酸盐类晶体中 $[\text{WO}_4]^{2-}$ 等负离子配位多面体的结晶方位与晶体结晶形貌之间的关系; 认为 $[\text{WO}_4]^{2-}$ 四面体与金属阳离子 (Ca^{2+} , Pb^{2+} , Zn^{2+} ...) 结合时, 由于晶体结构和生长条件(如籽晶取向等)的不同, 在晶体各族晶面上的叠合速率和结构取向不同, 晶体的结晶形貌迥然有别; 四面体的面和棱的法线 (L_2) 所对向的晶面, 生长速率慢, 顽强显露, 均属晶体的板面; 四面体的顶角所指向的晶面, 生长速率快, 显露面积小, 经常消失. 由此可以合理解释钨酸铅等闪烁晶体的生长特征. 最后对 ABO_4 型晶体的结构及习性特征进行了总结归纳.

关键词 钨酸盐晶体, 闪烁晶体, 结晶形貌, 负离子配位多面体, 晶体化学原理

分类号 O 723

1 引言

晶体的结晶形貌主要是由晶体内部结构所决定的; 但是一种晶体在不同的生长条件下的形貌可呈现多种形态, 俗称晶体的结晶习性. 研究晶体的结晶习性能反映出晶体的生长过程和生长机理. 关于晶体生长机理的研究, 人们对界面结构和粗糙化程度给予了极大的关注, 而对晶体结构基元与晶体形貌的关系以及晶体生长的实际过程则很少关心; 作者曾从晶体的内部结构与晶体形貌间的关系出发, 结合晶体中四面体 $[\text{SO}_2]^{2-}$ 与金属阳离子之间的键合, 合理解释了硫酸盐晶体中 $[\text{SO}_2]^{2-}$ 的结晶方位与晶体形貌间的关系^[1], 从生长基元的叠合出发, 合理地解释了晶体生长时的物理化学条件对 ZnO 晶体结晶形貌的影响^[2]. 同样, 钨酸盐类晶体中亦具有 $[\text{WO}_4]^{2-}$ 四面体, 而且钨酸盐类晶体大都是重要的闪烁体^[3,4], 研究钨酸盐类晶体 $[\text{WO}_4]^{2-}$ 结晶方位与晶体结晶形貌的关系, 对于探讨晶体的生长特征、提高生长晶体的质量具有重要意义. 本文将重点探讨钨酸盐晶体中白钨矿与黑钨矿两类晶体的结构及其与晶体形貌的关系.

2 几种钨酸盐晶体的结构与结晶形貌

2.1 白钨矿 (Scheelite, CaWO_4)

四方晶系, 对称性 L^4PC , 空间群 $I4_1/a$, 晶体常呈四方双锥(假八面体状), 也有的为板状, 板面为 $c(001)$, 如图 1 (a.b.c). 晶体中 Ca^{2+} 和 $[\text{WO}_4]^{2-}$ 四面体均以 c 轴成四次螺旋排

* 1997-08-27 收到初稿, 1997-10-16 收到修改稿

列；而在 c 轴方向上 Ca^{2+} 和 $[\text{WO}_4]^{2-}$ 则相间分布， $[\text{WO}_4]^{2-}$ 四面体的短轴 L_4 均与 c 轴平行。 Ca^{2+} 周围有八个 $[\text{WO}_4]^{2-}$ 四面体并与其中的 8 个 O^{2-} 相连，配位数为 8； $[\text{Ca}-\text{O}_8]^{14-}$ 是一个畸变立方体。 钨酸根 $[\text{WO}_4]^{2-}$ 为扁平状四面体， $[\text{WO}_4]^{2-}$ 四面体在晶体中的结晶方位是四面体一个棱平行于 $c(001)$ ，四面体四次倒转轴对向 (111) ；四面体一个面平行于 (101) 面，见图 2。

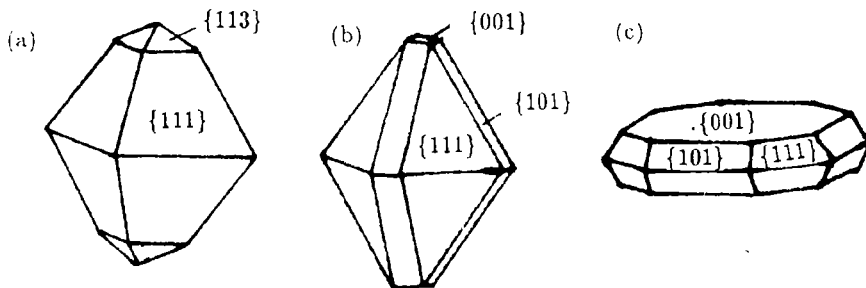


图 1 白钨矿晶体的结晶形貌
Fig. 1 Morphology of scheelite crystals

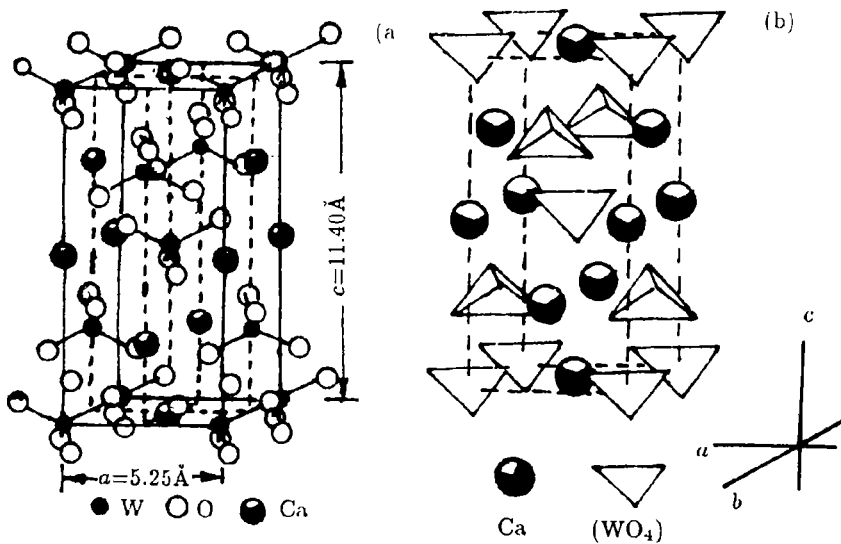


图 2 白钨矿晶体中 $[\text{WO}_4]^{2-}$ 四面体的结晶方位

Fig.2 Crystal structure of scheelite (a) arrangement of atoms, and (b) the orientations of $[\text{WO}_4]^{2-}$ tetrahedra in the crystal

2.2 黑钨矿 (Wolframite, $(\text{Fe},\text{Mn})\text{WO}_4$)

黑钨矿为钨铁矿和钨锰矿的完全类质同象，属单斜晶系^[5]，对称性 L^2PC ，空间群 $P2/c$ ，晶体常沿 (100) 呈厚板状或平行 c 轴呈短柱状，显露的晶面主要有 $a\{100\}$ 、 $b\{010\}$ 、 $d\{102\}$ 和 $c\{001\}$ 等，如图 3。晶体中有两种配位结构，一种是六个 O^{2-} 围绕 Mn^{2+} (Fe^{2+}) 构成

Mn(Fe)-O₆ 八面体, 它们以棱相连接平行 *c* 轴方向成锯齿形的链状分布. 而 [WO₄]²⁻ 四面体由于其畸变程度比白钨矿更甚, W⁶⁺ 除与其周围四个 O²⁻ 连接外, 并与其周围的另两个较远的 O²⁻ 连接, 形成 [WO₆] 八面体, 它们亦同样构成链体 (图 4 中画线条部分), 并位于 Mn(Fe)-O₆ 八面体所成的链体之间, 以其四个顶角与其相连接. 因而整个晶体结构是一个平行于 *c* 轴的链状或平行于 {100} 的近似层状结构, 见图 4.

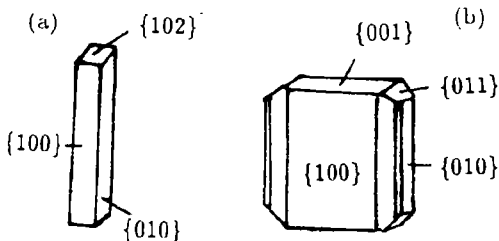


图 3 黑钨矿晶体的结晶形貌

Fig.3 Morphology of wolframite crystals

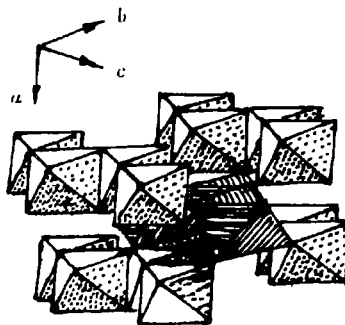


图 4 黑钨矿晶体中 [WO₆]²⁻ 八面体与 Fe²⁺-O₆ (Mn²⁺-O₆) 八面体的结晶方位

Fig.4 Orientations of [WO₆]²⁻ and Fe²⁺ (Mn²⁺)-O₆ octahedra in wolframite

3 钨酸盐类晶体中 [WO₄]²⁻ 四面体的结晶方位与晶体的结晶形貌

在具有白钨矿结构的晶体中, 主要有 CaWO₄, PbWO₄, NaBi(WO₄)₂ 等闪烁体, 在黑钨矿晶体中, 主要有 CdWO₄, ZnWO₄, FeWO₄ 等闪烁体, 它们均具有特定的生长特征^[6~8], 具有明显的各向异性, 这类晶体通常构成以板状和四方柱状为特征的结晶形貌. 从 [WO₄]²⁻ 四面体的结晶方位与晶体的结晶形貌的关系中可以看出, [WO₄]²⁻ 四面体的棱之法线方向所对向的面族顽强显露, 呈板面, 四面体的顶角所指向的面族则十分罕见. 显然, 这是一个结晶化学方面的问题, 现从 [WO₄]²⁻ 四面体与 Ca²⁺ 键合的角度和晶体中正、负离子配位多面体的结晶方位和相互联结的稳定性出发来进行分析.

3.1 白钨矿晶体中 Ca²⁺ 与 [WO₄]²⁻ 四面体的键合

白钨矿晶体中部分原子间的距离和键角^[9,10] 列于表 1 中. 从表 1 可以看出, 在 *a* 轴方向 [WO₄]²⁻ 四面体的角与 Ca²⁺ 相连, 势能最大, 故该方向生长速率快; *c* 轴方向 [WO₄]²⁻ 四面体与 Ca²⁺ 的距离较远, 势能小, 成键方向与四面体棱垂直, 造成了该方向生长速度慢; 从表 1 还可以看出, 尽管四个 W-O 之间的键长相同, 但是 O-W-O 之间的键角不同, 因此 [WO₄]²⁻ 四面体是一个沿 *c* 轴方向压扁的四面体. [WO₄]²⁻ 四面体中的 O²⁻ 与 Ca²⁺ 之间有两种成键, 沿 *a* 方向的 Ca-O 距离为 2.44Å, 沿 *c* 方向的 Ca-O 距离为 2.48Å, 也就是说, 在 *a* 方向上 [WO₄]²⁻ 四面体每个顶角距 Ca²⁺ 较近, 增加了 [WO₄]²⁻ 四面体与 Ca²⁺ 之间联结的稳定性, 因而促进了沿 *a* 轴方向的较快生长.

结晶过程中 [WO₄]²⁻ 四面体在不同方向上的有效线度, 对晶体形貌也有影响. 白钨矿晶体中 [WO₄]²⁻ 四面体为扁四面体, *a* 方向或 *b* 方向的棱线度最长, 其次是 *c* 方向, 四面

体的顶角到面方向的距离最短, 即 (111) 面上势能最小; (111) 面常显露 (见图 1). 因此, $[\text{WO}_4]^{2-}$ 四面体在往晶面上叠合时由于叠合取向不同 (角、棱和面), 各面族的生长速率不同.

表 1 白钨矿晶体中的原子间距离和键角

Table 1 Some interatomic distances and bonding angles in CaWO_4

| Atom | Neighbors | Distance (Å) or Angle (°) |
|------|----------------------------------|---------------------------|
| Ca | 4O | 2.44 |
| | 4O | 2.48 |
| W | 4O (in WO_4^{2-}) | 1.78 |
| | 4O | 2.91 |
| | $\angle \text{O}_1\text{-W-O}_2$ | $113^\circ 27'$ |
| | $\angle \text{O}_1\text{-W-O}_2$ | $107^\circ 56'$ |

3.2 钨酸盐类晶体中各个面族的生长速率与 $[\text{WO}_4]^{2-}$ 的结晶方位

从 $[\text{WO}_4]^{2-}$ 四面体在晶体各面族上联结的稳定性和各族晶面生长速率的关系, 从钨酸盐类晶体中 $[\text{WO}_4]^{2-}$ 结晶方位与晶体各个面族显露的对应关系来讨论晶体的结晶形貌形成机理.

$[\text{WO}_4]^{2-}$ 为钨酸盐类晶体中的基本结构基元, 分布在阳离子的周围. 白钨矿中 Ca^{2+} 位于四个 $[\text{WO}_4]^{2-}$ 四面体之间, 被八个氧包围, 构成畸变的立方体 $[\text{CaO}_8]^{14-}$; 钨铁矿中 Fe^{2+} 位于六个 $[\text{WO}_4]^{2-}$ 四面体中, 被 6 个氧所包围, 构成八面体. 白钨矿晶体中 a 方向的 $[\text{WO}_4]^{2-}$ 负离子配位多面体与 $[\text{CaO}_8]^{14-}$ 是以顶角联结, 但是四面体中氧原子与 Ca^{2+} 之间的键长、键角不同, 它们之间的势能也就各不相同 (如图 2(c) 和表 1). 因此 Ca^{2+} 与 WO_4^{2-} 之间在 a 、 b 、 c 方向的引力之大小顺序为: $[010] = [100] > [001]$, 与实际晶体的相对生长速率是吻合的. 由于 $[\text{WO}_4]^{2-}$ 在 (010) 面上叠合时的稳定性好、生长速率快, 因而容易消失; 在 (001) 面上叠合时稳定性最差, 故 $\{001\}$ 面族顽强显露. 同样, 钨铁矿 (FeWO_4) 中的 W-O_6 八面体是以棱平行于 $\{100\}$ 面族, 以八面体的顶角指向 $[001]$ 方向, 故晶体的板面常为 $\{100\}$, $\{010\}$, 而 $\{001\}$ 则显露面积小, 因此钨铁矿族晶体常呈 c 轴延长而平行于 $\{100\}$ 的板状晶形, 如图 3.

4 结论

4.1 钨酸盐类晶体中的生长基元

从 $[\text{WO}_4]^{2-}$ 四面体的结晶方位和四面体往晶体各族晶面上联结的稳定性考虑, 在晶体生长过程中以 $[\text{WO}_4]^{2-}$ 四面体作为生长基元和阳离子联结, 能够合理解释各族晶面生长速率的差异和晶体结晶形貌的形成机理. 晶体中 $[\text{WO}_4]^{2-}$ 四面体中的 O^{2-} 与不同的阳离子连接, 形成不同的结构基元, 而阳离子环境的不同又使 $[\text{WO}_4]^{2-}$ 结构发生不同程度的畸变 (由四配位变成六配位), W^{6+} 和 M^{2+} 形成的两种不同的负离子配位多面体构成了晶体的基本结构基元, 而结构基元与晶体结晶形貌间存在着本质的对应关系, 这在硫酸盐晶体和钨酸盐晶体的结晶形貌中都得到了充分的显示. 钼酸铅 (PbMoO_4) 晶体也具有白钨矿结构, 其结晶形貌同 CaWO_4 十分相似, 也充分说明了这一点.

4.2 钨酸盐类晶体的结晶习性

众所周知,同一种晶体可以有数种结晶形貌,不同的生长方法或生长条件下其形态各异.从晶体的生长基元在晶体各面族上叠合时的取向和金属阳离子联结的稳定性,能够合理解释晶体的生长特征.对于钨酸盐晶体而言,其形貌受晶体的生长基元 $[\text{WO}_4]^{2-}$ 在空间取向上的制约,表现在钨酸盐类闪烁晶体生长时其结晶形貌和缺陷分布的差异上.例如,在以 a 轴籽晶提拉生长 PbWO_4 晶体时,在晶体柱面上常出现两个平行的显露面,在以 c 轴籽晶生长时在晶体的周边会出现四条生长脊;晶体并常沿 $\{101\}$ 或 $\{111\}$ 解理^[6].这是因为在选用 a 轴籽晶生长时,两个显露面是 $\{001\}$ 面, $\{001\}$ 面是 WO_4 四面体的棱平行的晶面,因而生长速率慢、易显露;四条生长脊是由于其法线方向对应于 a 或 b 轴方向,是 WO_4 四面体顶角指向的方向,生长速率快之缘故(正如以 c 轴提拉生长 LiNbO_3 晶体时,生长速率快的面族 $\{10\bar{1}2\}$ 形成较高的生长脊^[11]);而 $\{101\}$ 或 $\{111\}$ 面则是 WO_4 四面体面对应的晶面,在这些晶面方向上静电作用小,因而易解理.再如,在生长 CdWO_4 晶体时,以 c 轴籽晶生长会横向显露出一对二维晶面^[7,8],这亦同晶体中正、负配位多面体的结晶方位有关.从图 3 看出,晶体中 CdO_6 八面体的两条棱平行于 $\{100\}$, WO_6 畸变的八面体的两条棱也近乎平行于 $\{100\}$,所以以 c 轴籽晶生长时会横向显露出一对二维晶面.

总而言之,钨酸盐类晶体的结晶化学特征^[12,13]是以 $[\text{WO}_4]^{2-}$ 四面体结构基元与金属阳离子 (M^{2+} 、 M^{3+}) 所构成;与 $[\text{WO}_4]^{2-}$ 相结合的阳离子种数不多,主要有 (Ca^{2+} 、 Pb^{2+} 、 Mn^{2+} 、 Fe^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Cd^{2+} 、 Bi^{3+} 等).钨酸根 $[\text{WO}_4]^{2-}$ 与钼酸根 $[\text{MoO}_4]^{2-}$ 的性质极为相似,

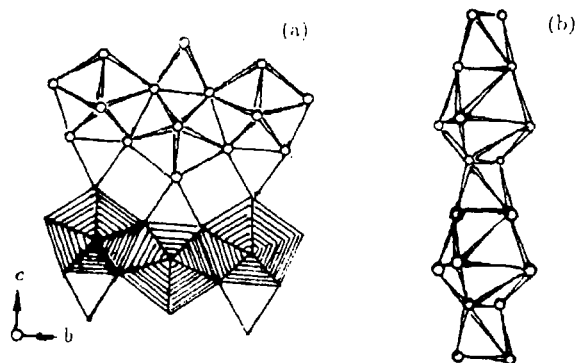


图 5 锆石的晶体结构 (a) (100) 面的投影, (b) 锆石晶体中 $[\text{Zr-O}_8]^{14-}$ 三角十二面体与 SiO_4 四面体在 c 方向上的连接

Fig. 5 Crystal structure of zircon (a) projection on (100), (b) arrangement of $[\text{Zr-O}_8]^{14-}$, SiO_4 along c axis

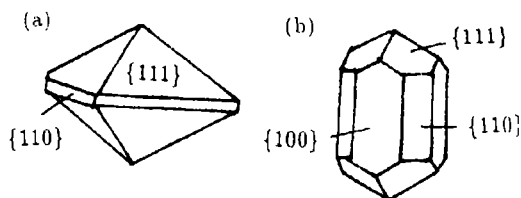


图 6 锆石晶体的结晶形貌

Fig. 6 Morphology of zircon crystals

但是 $[\text{WO}_4]^{2-}$ 和 $[\text{MoO}_4]^{2-}$ 在几何性质上却不同于 $[\text{SO}_2]^{2-}$ 、 $[\text{PO}_4]^{2-}$ 等四面体. $[\text{SO}_2]^{2-}$ 、 $[\text{PO}_4]^{2-}$ 等的四面体是等轴四面体,而 $[\text{WO}_4]^{2-}$ 和 $[\text{MoO}_4]^{2-}$ 则系沿四次倒转轴方向压扁了的短轴的四方四面体.正是黑钨矿晶体中 $[\text{WO}_4]^{2-}$ 四面体畸变程度比白钨矿更甚,使得其对称性降低,由四方变成了单斜. $[\text{WO}_4]^{2-}$ 四面体分布于金属阳离子周围,四面体中的氧与

金属阳离子形成六配位、八配位和十二配位的结构,四面体中的氧与金属阳离子之间的键长和键角即它们之间的势能大小决定了 $[\text{WO}_4]^{2-}$ 四面体在晶体中的结构取向和结晶方位,四面体的结晶方位与晶体的结晶形貌是息息相关的.四面体的面和棱的法线方向所对向的晶面,生长速率慢顽强显露,均属晶体的板面,四面体的顶角所指向的晶面,生长速率快,显露面就小.由此可以合理解释晶体各族晶面生长速率的差异和晶体结晶形貌的多样性,硫酸盐类晶体的结晶习性和形貌说明了这一点,钨酸盐类晶体的结晶习性也不例外.

4.3 ABO_4 型晶体的结构与形貌

ABO_4 型晶体中负离子配位多面体大都为 BO_4^{2-} 四面体,个别由于结构畸变形成了八面体,而阳离子的配位数则根据其离子半径和阴离子基团的大小为四配位、六配位甚至十二配位.一些 ABO_4 型晶体的配位结构列于表 2 中.白钨矿结构和锆石 (ZrSiO_4)、硬石膏 (CaSO_4) 结构相似, B 均为四配位, A 均为六配位;但是,在 ZrSiO_4 和 CaSO_4 中它们的阴离子基团不发生畸变;此外,它们的阳离子结构也不同,其中锆石中 $[\text{Zr-O}_8]^{14-}$ 是一个三角十二面体(见图 5),硬石膏中 $[\text{Ca-O}_8]^{14-}$ 是一个立方体.白钨矿结构可以看作是锆石或硬石膏结构畸变形式.由于晶体的结晶形貌与晶体中结构基元的取向密切相关,因此 ABO_4 型晶体大都为四方或正交结构,个别由于配位结构畸变严重呈单斜结构,它们的结晶形貌也大都呈板状或四方柱状,这在相关矿物中屡见不鲜.图 6 为锆石晶体的结晶形貌.

表 2 一些 ABO_4 型晶体的配位结构

Table 2 Coordination structures of some ABO_4 crystals

| B (C.n.) | A (C.n.) | Structure | Examples |
|------------|------------|-----------------------|--|
| 4 | 4 | Silica-like | $\text{BeSO}_4, \text{AlPO}_4$ |
| | 6 | CrVO_4 | $\alpha\text{-MnMoO}_4$ |
| | 8 | Scheelite | $\text{CaWO}_4, \text{PbWO}_4, \text{NaBi}(\text{WO}_4)_2$ |
| | | Zircon | YVO_4 |
| | | Anhydrite | CaSO_4 |
| 12 | Barytes | BaSO_4 | |
| 6 | 6 | Rutile superstructure | AlWO_4 |
| | | Wolframite | $\text{CdWO}_4, \text{ZnWO}_4, \text{FeWO}_4$ |
| | | Wolframite(distorted) | CuWO_4 |

研究晶体的结晶习性,特别是研究晶体的结构特征与晶体结晶形貌的关系有助于对晶体形成机理的了解;通过对晶体结晶习性规律的了解,特别是通过对生长时的物理化学条件与晶体生长习性关系的揭示,就可以运用晶体结晶习性的规律对晶体生长进行设计和改进^[2],为生长理想优质晶体提供理论依据.

致谢 衷心感谢中试基地胡关钦、张明荣等同志的热情帮助.

参 考 文 献

- 1 仲维卓, 王步国, 施尔畏等 (ZHONG Wei-Zhuo, *et al.*). 无机材料学报 (Journal of Inorganic Materials), 1997, **12** (1): 11-16
- 2 Wang B G, Shi E W, Zhong W Z. *Cryst. Res. Technol.*, 1997, **32**: 659-667
- 3 Blasse G. *Chem. Mater.*, 1994, **6**: 1465-1475
- 4 Kobayashi M, Ishii M, Usuki Y, *et al.* *Nucl. Instr. and Meth.* 1993, **A333** 429-432
- 5 Dachs von H, Stoll E, Weitzel H. *Z. Krist.*, 1967, **125**: 120-122
- 6 廖晶莹, 沈炳孚等 (LIAO Jing-Ying, *et al.*). 无机材料学报 (Journal of Inorganic Materials), 1997, **12** (2): 228-231
- 7 徐 军, 马笑山等. 人工晶体学报, 1990, **19** (4): 283-287
- 8 刘国庆, 汪良苗, 张克从. 人工晶体学报, 1987, **16** (4): 279-284
- 9 Zalkin A, Templeton D H. *J. Chem. Phys.*, 1964, **40**: 501-504
- 10 Kay M I, Frazer B C, Almodovar I. *J. Chem. Phys.*, 1964, **40**: 504-505
- 11 仲维卓, 罗豪苏, 华素坤. 人工晶体学报, 1994, **23** (4): 255-259
- 12 南京大学地质学系岩矿教研室, 结晶学与矿物学. 地质出版社, 1978. 387
- 13 Blackburn W H, Dennen W H. *Principles of Mineralogy*. Wm. C. Brown Publishers, Dubuque, Iowa, 1988. 289

Relationship between the Orientations of Tetrahedral $[\text{WO}_4]^{2-}$ in Tungstate Crystals and Their Morphology

WANG Bu-Guo SHI Er-Wei ZHONG Wei-Zhuo YIN Zhi-Wen

(Shanghai Institute of Ceramics, Chinese Academy of Sciences Shanghai 200050 China)

Abstract

The relationship between the orientations of tetrahedral $[\text{WO}_4]^{2-}$ in tungstate crystals with the scheelite and wolframite structures such as CaWO_4 , PbWO_4 , $\text{NaBi}(\text{WO}_4)_2$, CdWO_4 , ZnWO_4 and FeWO_4 , which are all the important scintillation materials, and their morphology was studied from the standpoint of crystal chemistry, and the formation mechanisms of their morphology were analysed according to the structural orientations of tetrahedral $[\text{WO}_4]^{2-}$ and the bonding energies between $[\text{WO}_4]^{2-}$ and metal ions $[\text{M}^{2+}]$ during growth. It is shown that the morphology of tungstates is related to the orientations of structural units $[\text{WO}_4]^{2-}$ and $[\text{M}-\text{O}_6]$ or $[\text{M}-\text{O}_8]$ in these crystals and similar to that of sulfates. The structural features of ABO_4 compounds were compared, and the relationships between structures and growth habits discussed.

Key words tungstate crystals, scintillation materials, anion coordination polyhedra, crystal chemistry, morphology