负离子配位多面体生长基元模型及其在晶体生长中的应用*

张学华 罗豪甦 仲维卓

(中国科学院上海硅酸盐研究所, 上海 201800)

摘要 负离子配位多面体生长基元理论模型强调了晶体结构对晶体生长的影响, 并与晶体生长的实际条件有机地联系起来, 较好地弥补了以往晶体生长理论脱离实际的不足. 总结了晶体生长溶液与熔体结构的测定结果, 表明了晶体生长中存在着负离子配位多面体生长基元, 并且在不同过饱和度溶液或不同过冷度熔体中, 负离子配位多面体可以形成不同维度的聚集体. 并用该理论模型讨论了晶体生长中的尚未破解的一些疑难问题, 如: 枝蔓晶的形成、极性晶体生长习性及同质异构和异质同构晶体的形成等.

关键词 晶体生长理论 生长基元 晶体生长形态

晶体生长理论自 1866 年到 20 世纪 90 年代的 100 多年的时间内, 经历了晶体平衡态理论、界面生长理论和PBC理论 3 个阶段. 其中, 晶体平衡形态理论虽然是从晶体内部结构出发的, 应用结晶学和热力学的基本原理来探讨晶体的生长, 但是过于注重晶体的宏观和热力学条件, 而没有考虑晶体的微观条件和环境相对于晶体生长的影响. 界面生长理论重点讨论晶体与环境相之间的界面形态在晶体生长过程中的作用, 没有考虑晶体的微观结构, 也忽视了环境相对晶体生长的影响. PBC理论虽然考虑了晶体的内部结构——周期性键链, 但仍然缺乏晶体生长与环境相之间的联系[1].

晶体生长的环境相反映着晶体具体的生长条件, 晶体具体的生长条件对晶体生长有巨大的影响. 众所周知, 同一种晶体在不同的生长条件下形态各异, 这就是所谓的晶体生长习性. 由于晶体生长理论大都脱离了晶体的具体生长条件,

2003-05-23 收稿, 2003-10-14 收修改稿

* 国家 863 高技术研究项目(批准号: 2002AA325130)和国家自然科学基金(批准号: 50272075)资助项目

忽略了环境相对晶体生长的巨大影响，所以这些理论还不能很好地指导晶体生长实践.

在此背景下，仲维卓于 20 世纪 90 年代初提出了负离子配位多面体生长基元理论模型[2,3](以下简称理论模型). 该理论模型与其他理论相比，不但强调了晶体本身内部结构对晶体生长的决定作用，而且通过“负离子配位多面体生长基元”这个简单而又明晰的概念把晶体内部结构所决定的生长规律和晶体具体的生长条件联系起来，从某种程度上弥补了以往晶体生长理论脱离生长具体条件的不足，开辟了晶体生长理论研究的新途径. 该模型广泛适用于水溶液、高温溶液和熔体生长晶体的生长习性研究. 从晶体结构分析，凡是具有负离子配位多面体生长基元结构的化合物，均可用该模型解释其生长机理. 负离子配位多面体生长基元模型更加适用于非受迫条件下的晶体生长习性研究，对极性晶体正负极面生长速率显著差异也能给予合理的解释，还适用于同质异构和异质同构以及枝蔓晶的形成机理分析.

1 负离子配位多面体生长基元理论模型基础

1.1 理论模型的中心概念

整个理论模型是围绕一个中心概念展开的，这个概念就是“负离子配位多面体生长基元”，概念定义如下：在低受迫晶体生长体系中，存在着具有一定几何构型(多面体)的、存在相对稳定的负离子配位基团. 按照理论模型的观点，这些基团是晶体生长最基本的结构单元，所以称之为负离子配位多面体生长基元(以下简称生长基元). 一般来说，无论在什么样的生长条件下，一种晶体具有相对应的、固定的生长基元. 但由于这些生长基元可以与溶剂相互作用而溶剂化，或者与其他同类基元相互联结形成维度更大的负离子基团，所以，在不同的生长条件下，同一种晶体的生长基元有不同的存在形式，晶体生长形态也就发生相应的变化，这就是所谓的晶体生长习性. 因此认为，负离子配位多面体生长基元理论模型能够合理地解释晶体生长习性. 该理论通过负离子配位多面体生长基元这个概念，把抽象的热力学、动力学晶体生长规律和丰富多变的实际晶体生长条件有机地统一起来，从而使该理论更贴近晶体生长实际.

1.2 理论模型的基本假设[4]

1.2.1 生长基元存在假设

在低受限度晶体生长体系中，溶质相互作用，或者溶质于溶剂相互作用，形成具有一定几何构型的聚集体，进而在生长界面上叠合结晶. 这些聚集体称之为生长基元. 在同一反应体系中，同时存在多种形式的生长基元，它们之间存在着动态平衡. 生长基元的稳定性可从稳定能[2]和几何构型两个方面加以描述. 某种生长基元越稳定，它在体系中出现的概率就越大.

1.2.2　结构一致性假设

晶体生长的过程就是生长基元往界面上的叠合过程, 在此过程中, 生长基元在不同的晶面上叠合, 会有不同的叠合方式, 并且生长基元的结构与相应晶体结构单元一致.

1.3　理论模型的核心内容

晶体生长的过程就是生长基元往界面上的叠合过程, 在此过程中, 生长基元表现出两大特点: (ⅰ) 生长基元往不同面族的生长界面上叠合, 会有不同的叠合方式, 不同的叠合方式导致各个界面不同的生长速率. (ⅱ) 在不同的生长条件下, 生长基元与周围其他基团相互作用的形式发生变化, 所以生长基元的结构形式和维度不同. 这两个因素在具体的生长条件下共同作用, 决定了晶体各方向的相对生长速率, 也就决定了晶体的生长形态.

关于生长基元的存在形式和叠合方式如何决定晶体的生长形态, 可以粗略的概括[5]为

(ⅰ) 晶面法线方向上生长基元以面面相连的面族生长速率最慢, 通常易显露.

(ⅱ) 晶面法线方向上生长基元以顶角相连的面族生长速率最快, 通常不显露.

(ⅲ) 晶面法线方向上生长基元以棱棱相连的面族生长速率居中, 有时显露, 但显露面积一般较小.

2　负离子配位多面体生长基元理论模型提出的依据

2.1　理论模型提出的实验依据

通过对晶体生长溶液、熔体结构的实际测定证实了在溶液和熔体中确实存在着负离子配位多面体生长基元, 而且在不同的溶液浓度中配位体相互联结成不同维度的结构基元.

2.1.1　正磷酸盐晶体生长溶液结构的测定

文献[6]用Raman谱测定了几种正磷酸盐溶液的结构[6], 在浓度为 0.05~6.01 mol/L不同浓度的溶液中, Raman谱的振动峰和半宽度都有明显的变化. 随着溶液浓度的增加, 875 cm^{-1} 的$[H\text{-}PO_4]^{2-}$振动峰向高波数偏移, 而 1075 cm^{-1} 处的$[PO_4]^{3-}$振动峰向低波数偏移, 见图 1.

Michael K Cerreta 研究了 KDP, ADP 和 NaDP 溶液浓度与聚集体中的氢键数目有关, 见图 2.

聚集体中氢键数目多意味着$[PO_4]^{3-}$四面体相互联结, 聚集体维度就大, 从图 1 和 2 中可以看出, 随着溶液浓度增大, 聚集体中氢键数目相应增多, 基元的维度也相应增大.

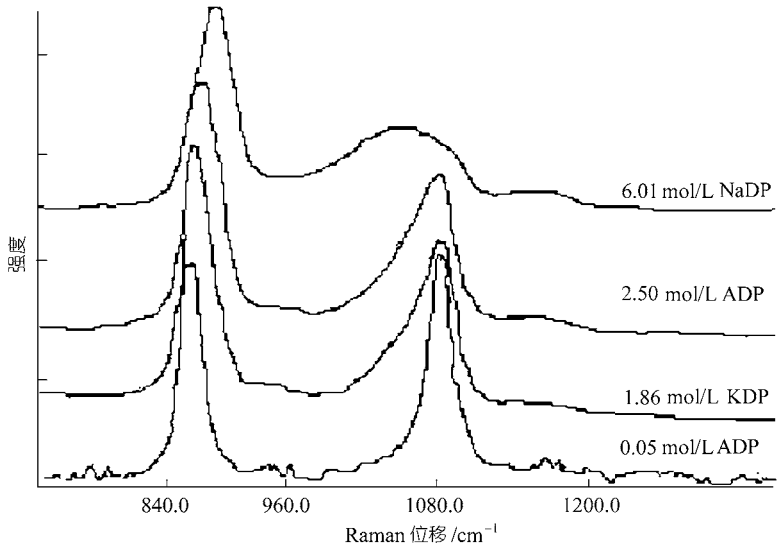

图 1 不同浓度正磷酸盐溶液的 Raman 谱图

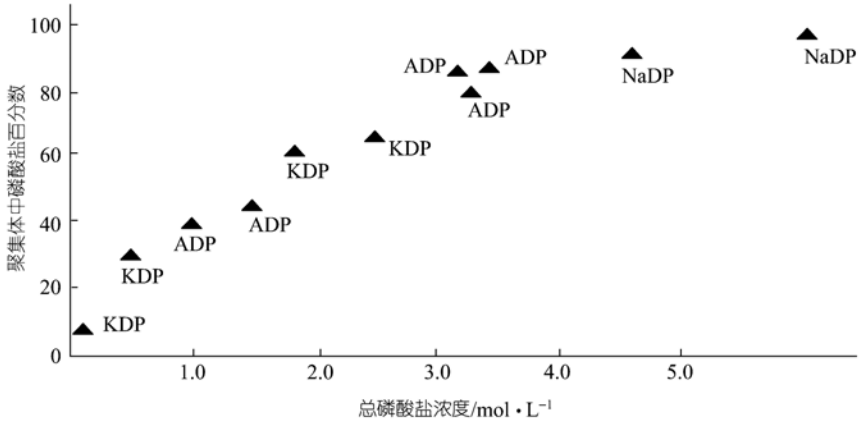

图 2 正磷酸盐溶液中氢键百分比随浓度的变化

于锡铃用激光全息相称技术研究了KDP晶体生长边界层[7]，用Raman光谱测定了边界层结构，边界层厚度随着溶液过饱和度的增加而加厚. 在低饱和度的生长溶液中柱面(100)边界层厚度不是均一的，而是向锥面(101)方向逐渐变薄，呈楔形. Raman光谱测试结果显示出两个振动峰，一个是在 880 cm^{-1} 处的$[HPO_4]^{2-}$振动峰，一个是在 1078 cm^{-1} 处的$[P\text{-}O_4]^{3-}$振动峰，而在距晶面 20 μm处出现 918 cm^{-1} 的弱振动峰，它与晶体中 916 cm^{-1} 处$[H_2PO_4]^{1-}$的振动峰是相当的，见图 3[6].

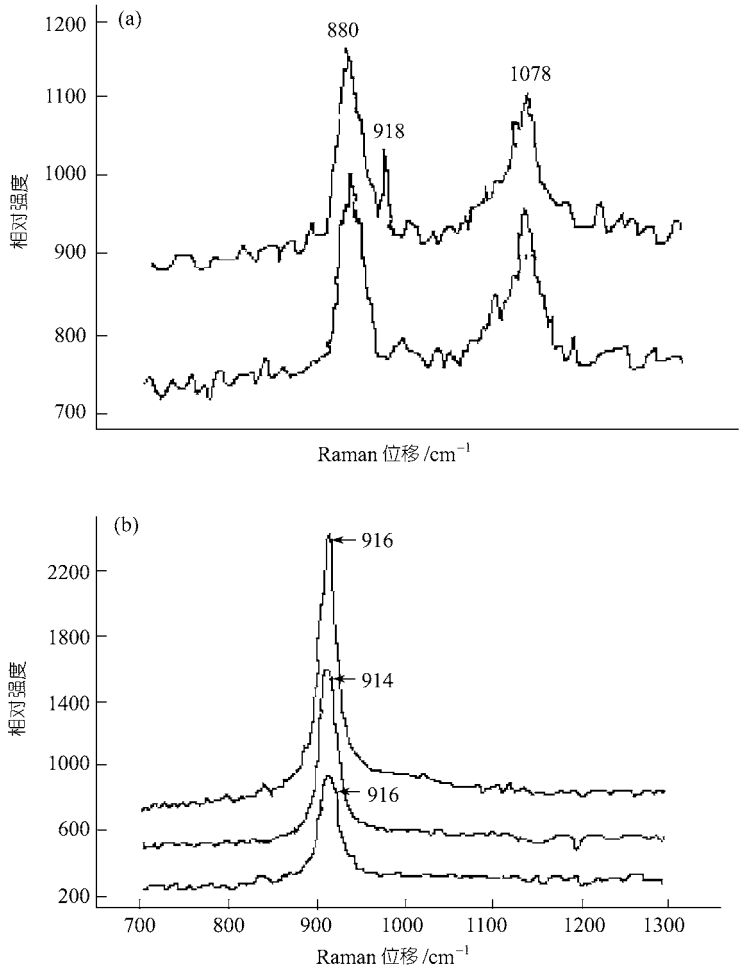

图 3　KDP 晶体生长晶/液界面边界层 Raman 谱图

(a) 分别距离界面 20 和 100 μm, 温度 30.60℃; (b) KDP 晶体的 Raman 谱图,分别为晶体内部, (101)面, (100) 面 Raman 谱图

2.1.2　熔体中生长晶体的 Raman 光谱测试

文启对 LBO 晶体和熔体进行了 Raman 光谱测试 [1)], 其结果示于图 4(a)和(b). 在 600~800 cm^{-1} 处出现 $B\text{-}O_3$ 三角形和 $B\text{-}O_4$ 四面体的振动峰. 随着温度的升高, 振动峰的强度逐渐减弱, 当温度提高至 1183 K 接近熔点((1190±2) K)时, 振动峰变得平缓, 再继续升高温度则平缓的振动峰向高波数方向偏移, 用 Gauasin 线形图解法对 500~900 cm^{-1} 处出现的振动峰进行分析. 随着温度的升高, 二硼酸锂的网络被破坏, $B\text{-}O_4$ 四面体基元相对增多, 见图 5.

1) 文　启. 硼酸锂固体及熔态的高温 Raman 特性研究. 上海大学硕士学位论文, 2002

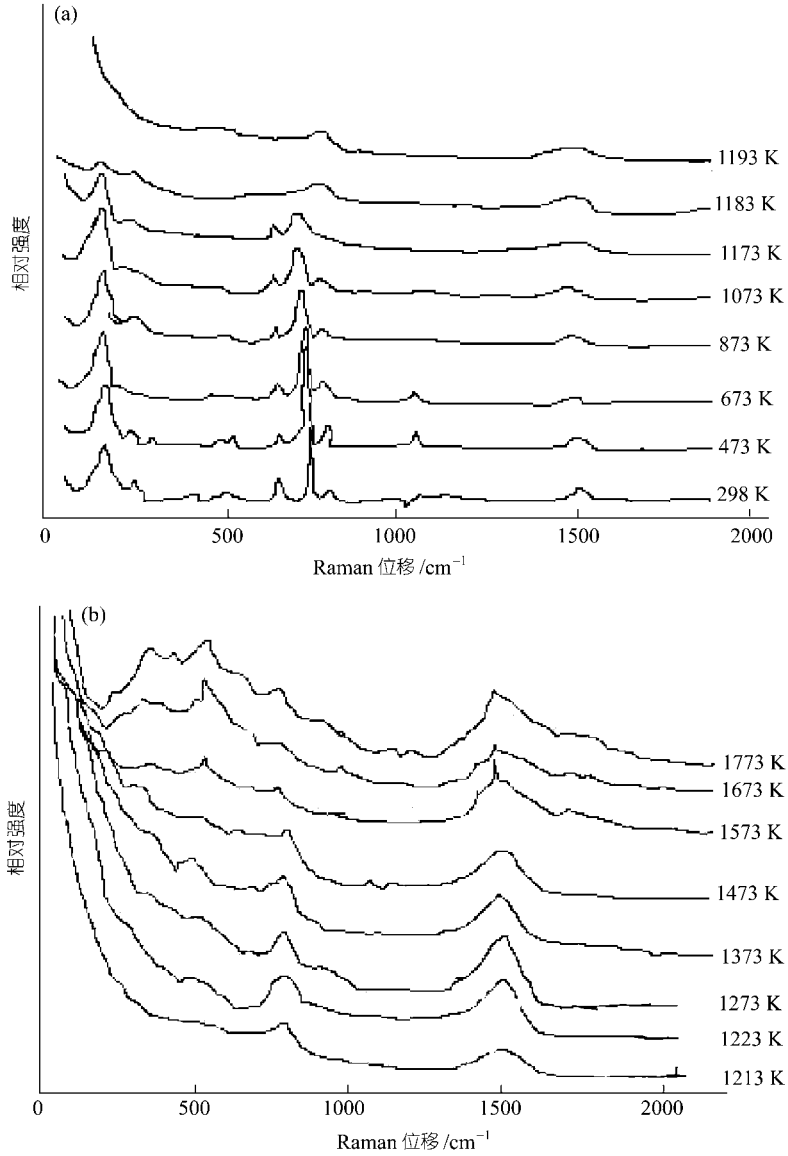

图 4 固态(a)和熔态(b)LBO 的高温 Raman 光谱

由此可见，在熔体中确实存在着 B-O_3 三角形和 B-O_4 四面体结构基元.

2.1.3 溶剂中生长晶体的红外光谱分析

溶剂法生长LBO，对溶液高温淬火红外光谱分析出现$[B\text{-}O_3]^{3-}$三角形和$[B\text{-}O_4]^{5-}$四面体两个振动峰，振动峰强度与Li_2O：B_2O_3 比例的大小密切相关，见图 6[8].

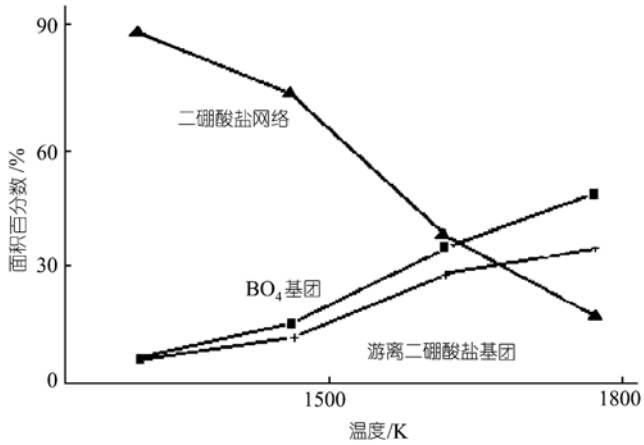

图 5　500~900 cm^{-1} 处振动峰的 Gauasin 线形图分析

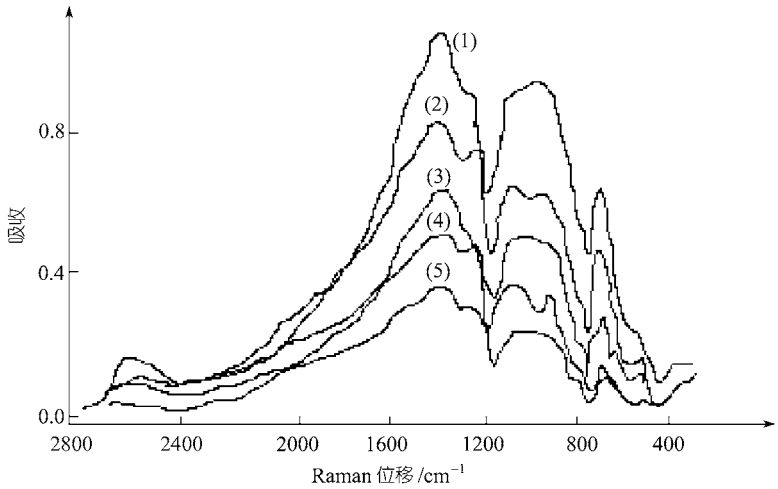

图 6　淬火 LBO 溶液的红外谱图

(1)示 1 mol Li_2O∶3 mol B_2O_3, 1050℃; (2)示 1 mol Li_2O∶4 mol B_2O_3, 1050℃; (3)示 1 mol Li_2O∶3 mol B_2O_3, 950℃; (4)示 1 mol Li_2O∶5 mol B_2O_3, 1050℃; (5)示 1 mol Li_2O∶4 mol B_2O_3, 950℃

用水热法制备$BaTiO_3$ 超细晶粒[9]时，通过对生长溶液中加直流电场的实验，也证实了溶液中存在着$[Ti\text{-}O_6]^{8-}$八面体结构基元.

2.2　模型提出的理论依据

2.2.1　现代溶液理论

根据现代溶液理论[10]，电解质溶液中正、负离子都不是以单个离子形式孤立存在的. 在非缔合式电解质溶液中，围绕某一中心离子的圆球区域存在一符号相反的“离子氛”. 由于离子的不断运动，离子氛随时拆散和形成. 在缔合式电解质

溶液中，当正、负离子彼此接近到某一临界距离时，离子之间的Coulomb吸引能将大于离子自身热运动能，缔合形成新的离子聚集体. 这些离子聚集体具有足够的稳定性，溶剂分子的碰撞难以拆开它们. 如果这些离子聚集体可通过化学反应转化为更稳定相(如晶相)的话，那么它们就是更稳定物相的生长基元. 从聚集体的稳定性分析，负离子配位多面体结构形成稳定性高，从晶格稳定能计算[2]，配位多面体相互联结构成晶胞结构形式稳定能最高.

2.2.2 稳定能的计算

施尔畏和元如林对$BaTiO_3$, ZnS, ZnO, ZrO_2, TiO_2和$PbWO_4$等晶体的负离子配位多面体相互联结成不同维度时的稳定能计算和往晶面上叠合的稳定性进行了计算和研究[11,12]，指出了按晶体对称规律进行叠合的取向称之为最佳取向，具有与晶胞相当的稳定性的生长基元，称之为有利生长基元.

3 用负离子配位多面体理论模型剖析晶体生长中的几个问题

3.1 枝蔓晶的形成

枝蔓晶的形成机理一直是一个未得破解的问题，Maddox 认为没有一个模型能够解释雪花的生长，见图 7.

图 7 雪花的枝蔓晶形态

雪花是水分子冷凝而成的，其结晶形态为六方花瓣状，H_2O为四面体结构，O位于四面体的中央，两个质子(H^+)位于四面体的顶角，(H^+)与O之间的距离为

0.958nm, 质子之间的距离为 1.518 nm, O—H键角为 104°45′, O分布在两个质子周围, 有 10 个电子围绕着 2 个圆周和 4 个椭圆轨道运动, 剩余的 2 个电子在四面体的 2 个顶角上, 见图 8[13].

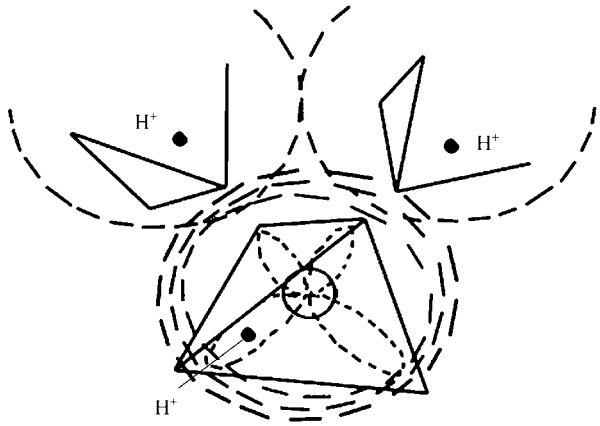

图 8　水分子的四面体结构(虚线为电子轨道)

水分子是一个极性四面体基元, 四面体的正、负端联结构成稳定的六边环结构, 四面体呈六次对称分布, 见图 9(a), 故形成六方形态的结构特征. 枝蔓晶是在远离平衡态的稀薄相条件下形成的, 生长基元的维度较小, 是以负离子配位多面体相互联结最稳定的方向延伸的, 最终形成六次轴对称的枝蔓结晶形态, 见图 9(b).

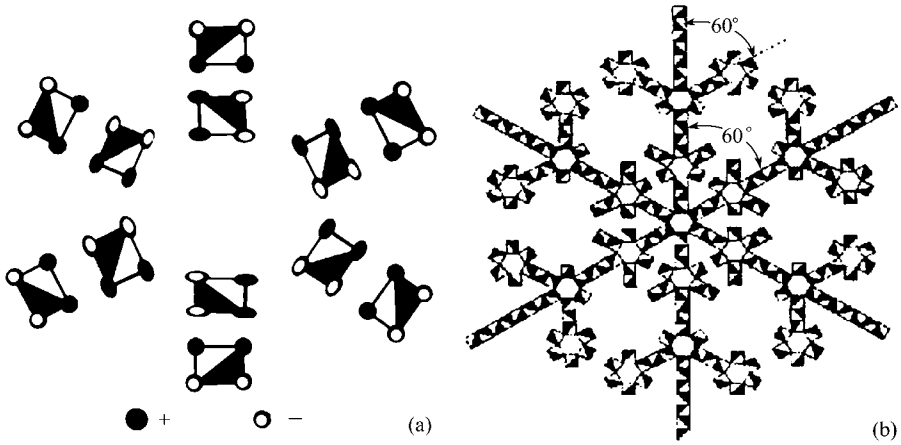

图 9　水分子四面体的正、负端联结构成稳定的六边环结构(a)和水分子四面体形成的枝蔓晶形态(b)

3.2　极性晶体生长习性

众所周知, 极性晶体的正、负极面生长速率相差悬殊, 通常相差 3~5 倍, 晶

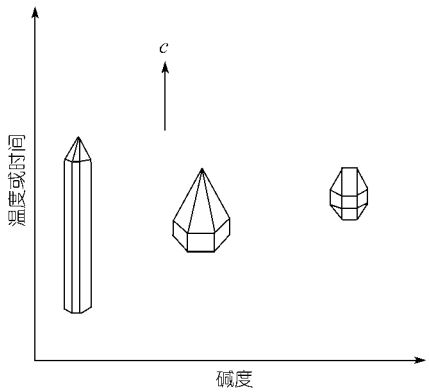

图 10 碱度、温度对 ZnO 晶体形态的影响

体常呈长柱状. 溶液的性质对晶体结晶形貌的影响十分明显. 用水热法生长ZnO时发现[10], 随着溶液pH值的升高, ZnO晶体正、负极面生长速率的差异逐渐变小, 甚至两者生长速率相等, 晶体呈粒状, 见图 10.

在 pH 值较低的溶液中, $[Zn\text{-}O_4]^{6-}$基元往正极面叠合很容易, 往负极面上叠合较困难, 所以正极面得以快速生长, 晶体呈长柱状. 随着溶液中$[OH]^-$数的增多, 则有利于$[OH]^-$往正极面上聚集, 就影响到$[Zn\text{-}O_4]^{6-}$往正极面上的叠合效率, 正极面的生长速率变慢, 以致正、负极面生长速率基本上趋于接近, 晶体呈粒状, ZnS 晶体也具有同样的生长习性.

3.3 晶体表面螺旋结构的形成

用水溶液生长CdI_2 晶体时发现C(0001)面上螺旋和同心环结构屡见不鲜[13], 但是该面族却是一个生长速率甚慢的稳态面, 见图 11.

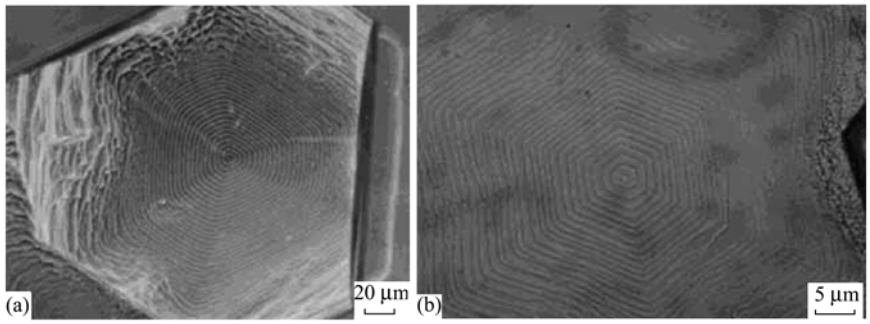

图 11 CdI_2 晶体(0001)面上的螺旋结构(a)和同心环结构(b)

从结晶化学角度分析, 晶体中$[Cd\text{-}I_6]^{5-}$八面体是成层分布的, 八面体的三次对称轴与 *c* 轴平行, 上、下两层八面体的面相互对应, 上、下两层八面体中 Cd 相距最近, 相互排斥, 促使上、下两层$[Cd\text{-}I_6]^{5-}$八面体沿 *a* 轴发生位移(错动)以达到稳定平衡, 见图 12(a). 所以$[Cd\text{-}I_6]^{5-}$八面体生长基元往该面上叠合时, 沿着 *a* 轴排列的叠合轨迹为螺旋结构和同心圆结构. 与 CdI_2 晶体相同, $CdCl_2$ 也呈绕 *c* 轴排列的螺旋结构, 见图 12(b).

3.4 同质异构和异质同构晶体

同质异构晶体中的负离子配位多面体结晶方位和联结方式是不同的. 例如

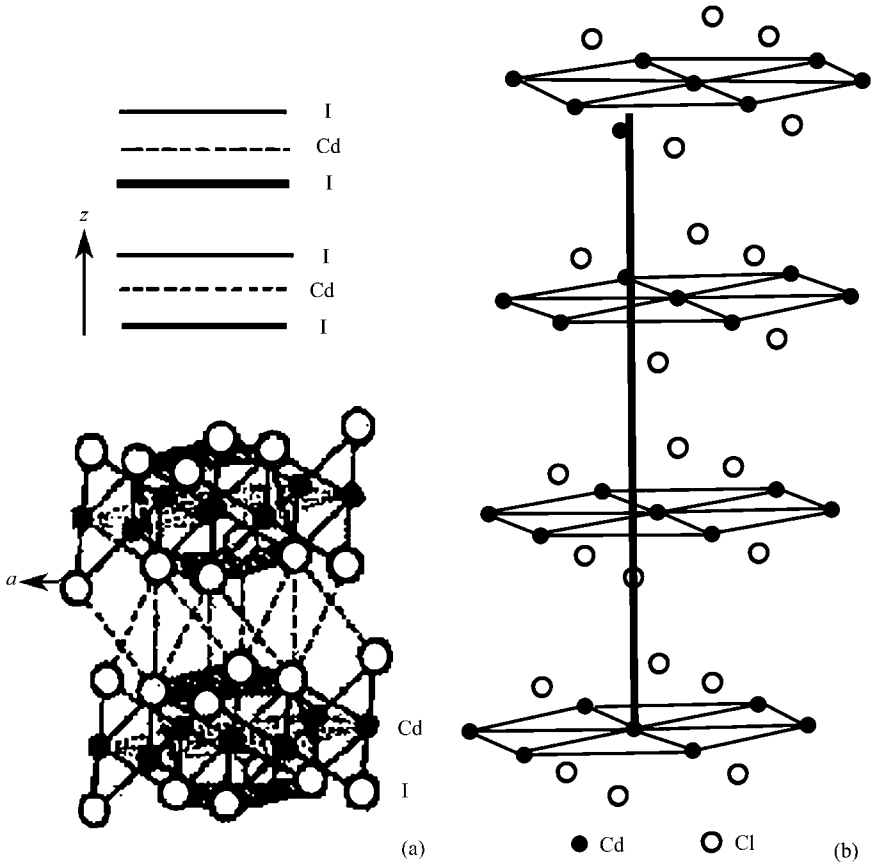

图 12　Cd 和 I 的层状分布及上、下两层$[Cd\text{-}I_6]^{5-}$八面体沿 *a* 轴发生位移(错动)(a)和 $CdCl_2$ 晶体中八面体$[Cd\text{-}Cl_6]$绕 *c* 轴螺旋分布(b)

TiO_2，其同质异构体主要有金红石、板钛矿和锐钛矿．金红石(TiO_2)晶体中的$[Ti\text{-}O_6]^{8-}$八面体棱与 c 轴垂直，八面体之间由 2 个棱相互联结，晶体呈柱状；板钛矿晶体中$[Ti\text{-}O_6]^{8-}$八面体在晶体中是偏斜的，八面体之间有 3 个棱相联结，晶体呈板状；而锐钛矿中的$[Ti\text{-}O_6]^{8-}$八面体的四次对称轴与 *c* 轴平行，相互有 4 个棱相互联结，晶体呈尖锥状，见图 13.

金红石(TiO_2)与锡石(SnO_2)属异质同构晶体，$Ti\text{-}O_6$ 八面体与 $Sn\text{-}O_6$ 八面体在晶体中结晶方位和相互联结方式完全相同，两者结晶形态一样，甚至双晶面也相同，均属四方晶系.

4　总结

晶体生长的内因是晶体自身的内部结构，它决定了晶体基本的生长过程，但同时，晶体生长又受到环境相的极大影响．在晶体生长过程中，生长基元是联系晶体内部结构和环境相的纽带.

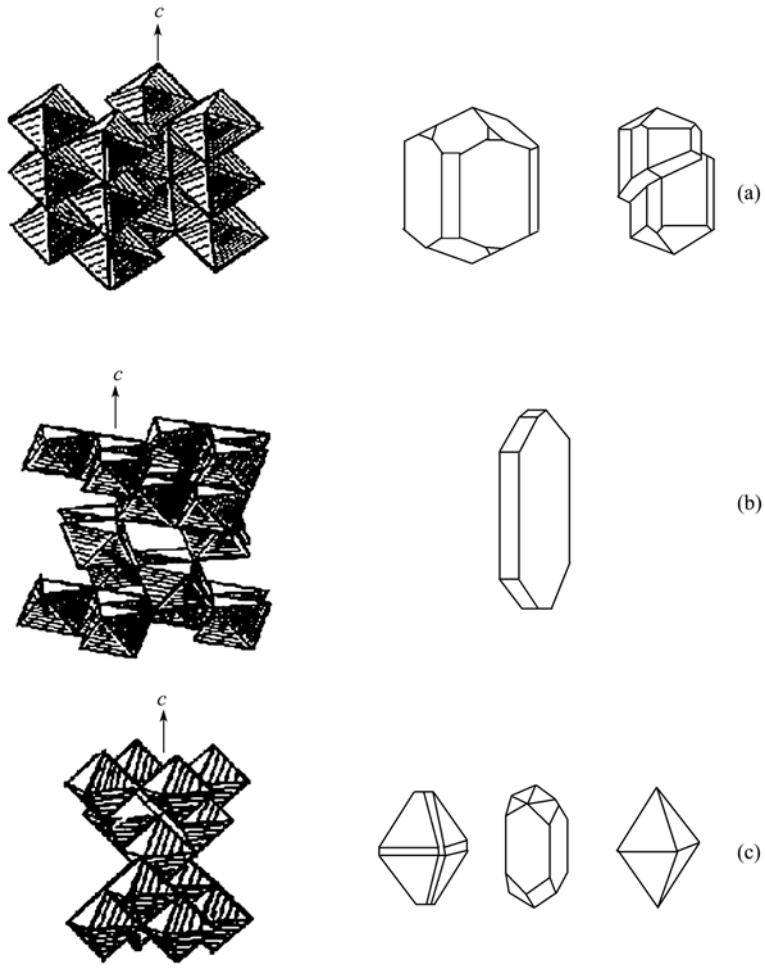

图 13 金红石中八面体 Ti-O_6 (a)，板钛矿中八面体 Ti-O_6 (b)和锐钛矿中八面体 Ti-O_6 (c)的结晶方位

负离子配位多面体生长基元的结构形式和维度是受生长时的物理化学条件所制约的，不同结构形式和维度的生长基元在界面上的叠合方式是不同的．而且，生长基元在不同面族的生长界面上叠合的稳定性也是不同的，从而导致各个界面生长速率不同，这就是晶体生长习性的机理．所以，我们可以用理论模型预测最优的生长界面，从而可以优选出生长最佳的籽晶取向和制备外延膜基底材料底取向．并且，可以通过控制生长条件来选择生长基元合适的结构形式和维度，以提高晶体的生长质量和速度．

参 考 文 献

1 李国华，王大伟，黄志良．晶体生长界面相研究．人工晶体学报, 2001, 30(2): 171~172
2 仲维卓，华素坤，施尔畏．极性晶体的结构与形貌．人工晶体学报, 1991, 20(1): 349~351

3 仲维卓, 刘光照, 施尔畏, 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 辑, 1994, 24(4): 349~350
4 施尔畏, 仲维卓, 华素坤, 等. 关于负离子配位多面体生长基元模型. 中国科学, E 辑, 1998, 28(1): 37~39
5 仲维卓, 华素坤. 晶体生长形态学. 北京: 科学出版社, 1999. 208
6 Michael K Cerreta, Kris A Berglund. The structure of aqueous solutions of some dihydrogen orthophosphates by laser Raman spectroscopy. J Crystal Growth, 1987, 84: 577~578
7 仲维卓, 于锡玲, 罗豪甦, 等. KDP 晶体生长基元与形成机理. 中国科学, E 辑, 1998, 28(4): 320~327
8 仲维卓, 洪慧聪, 路治平, 等. 三硼酸锂(LBO)晶体生长基元与形貌. 人工晶体学报, 1996, 25(2): 1~3
9 施尔畏, 元如林. 水热条件下钛酸钡晶粒生长基元模型研究. 物理学报, 1997, 46(1): 1~2
10 黄子卿. 电解质溶液理论导论. 北京: 科学出版社, 1983. 73~75
11 李汶军, 施尔畏, 仲维卓, 等. 水热合成中负离子配位多面体生长基元模型与粉体的晶粒粒度. 硅酸盐学报, 1999, 27(2): 164~166
12 元如林, 施尔畏, 王步国, 等. 氧化锌晶粒生长基元与生长形态的形成机理. 中国科学, E 辑, 1997, 27(3): 229~230
13 仲维卓, 罗豪甦, 华素坤. 负离子配位多面体生长基元与晶体表明结构. 人工晶体学报, 1999, 28(1): 17~19