

在热液条件下晶体的生长基元与晶体形成机理*

仲维卓 刘光照 施尔畏 华素坤

(中国科学院上海硅酸盐研究所, 上海 201800)

唐鼎元 赵庆兰

(中国科学院福州物质结构研究所, 福州 350002)

摘 要

本文通过电泳实验研究了热液条件下, 水晶(SiO_2)、钛酸钡(BaTiO_3)晶体生长基元与晶体形成机理. 提出晶体生长基元具有负离子配位多面体结构, 与晶体中负离子配位结构相当. 根据负离子多面体往晶体各族晶面上叠合的难易程度, 解释了晶体结晶形貌与物理、化学条件之间的关系. 随着生长条件的变化生长基元的维度也有所不同, 不同维度的生长基元往各族晶面上的叠合速率发生相应改变, 从而解释了晶体形貌的多变性.

关键词 生长基元、负离子配位多面体、结晶习性

如果把一个晶体生长过程进行分解的话, 它至少应该包括以下基本过程: 晶体生长基元在生长介质中的运输, 晶体生长基元在晶体表面上的运动与结合以及晶体生长表面的推移, 从而导致晶体长大. 由于晶体生长最终要在固体-流体界(表)面上进行, 因此固-流界面结构(原子-分子水平的结构)和形为, 对于晶体生长机制可起决定性作用. 因此, 有关这类问题首先引起科学家的重视是很自然的. 所以, 在当今晶体理论中对生长界面的结构、晶体生长母相中原子或分子在界面上的叠合以及生长界面的运动等方面已有较多的研究.

描述晶体生长界面结构的理论是新近发展起来的粗糙化相变理论^[1-9], 这是晶体生长基础研究最精彩的篇章之一. 当人们着眼于生长界面的运动时, 於是出现了台阶运动模型和运动波模型的理论, 如 Burton, Cabrera 和 Frank(BCF)理论以及后来 Frank^[9]与 Cabrera^[10]对此工作的论述. 以上是指当表面过程在整个晶体生长中起主导作用时的情形. 当生长基元在介质中体扩散起控制作用时则晶体生长形态的稳定性是必需研究的课题, Sekerka^[11]研究了光滑界面, 而 Chernov^[12]研究了具有小面的界面形态稳定性, 后来 Langer 和 Mueller-Krumbhaar 给出

1992-12-03 收稿, 1993-08-16 收修改稿.

* 国家科委“攀登计划”资助项目.

了出现枝蔓状晶体生长的定量判据^[13]。前述理论可以看成是从微观或亚微观角度来研究晶体生长的机理;从宏观形貌学入手研究晶体生长机理的应属于 Hartman 和 Perdok 的 PBC (Periodic Bond Chain 即周期性键链)理论^[14]。它可以定性地解释一些生长现象,但在实际中也遇到了难以解释的问题。

综上所述,对整个晶体生长过程中的界面过程已有一定的了解,但对于晶体生长基元在介质中的行为及往生长界面上的叠合知之甚少。对于生长基元也常含混其词,以致迄今为止对宏观的结晶形貌特征与晶体生长中微观基元之间的关系尚未得到充分的认识。

晶体生长是一类特定的物理-化学过程,为了阐明该过程,除了研究过程赖以发生的场所——晶体生长界面的结构外,还要注意晶体生长赖以进行的主体,即研究介质中生长基元的存在及其结构和生长基元往各晶面上叠合的难易与晶体形貌之间的关系。本文对配位型晶体中的负离子配位多面体结晶方位与晶体形貌间的关系进行了探讨。提出负离子配位多面体顶角所对向的面族,晶面显露面积小,显露机率少,往往易消失。而与配位多面体的面所对向的面族则顽强显露,显露面积亦大,配位多面体的棱所对向的面族也显露,其显露面积居于前两者之间^[15]。从负离子多面体结构基元的结晶方位与结晶形貌之间的关系可以看出:负离子配位多面体具有晶体生长基元的特征。为了阐明这一观点,设计了热液条件下的电泳实验。本文将给出实验步骤和结果,而且根据实验讨论了水晶和钛酸钡晶体在热液条件下的生长基元以及各基元之间的连接与晶体形貌之间的关系。

1 电泳实验

电泳实验分别选用水晶(SiO_2)和钛酸钡(BaTiO_3)晶体生长后的残余溶液。这种溶液在通常热液生长条件下是不饱和的。实验时将该溶液倒入高压釜内,并在溶液中设置正极(即与直流电源的正极接通),令高压釜壁与负极相接。

1.1 实验条件

高压釜内径为 $\phi 30\text{mm}$; 温度为 $200\text{—}300^\circ\text{C}$; 压力为 $500\text{—}1000$ 大气压; 实验溶液: 水晶残余溶液中 NaOH 1.2N , 钛酸钡的残余溶液为纯 H_2O 或弱酸性溶液 (pH 值 $7\text{—}8$); 电泳时直流电压 $4\text{—}8\text{V}$, 电极: 正极为铜片或银片 ($10\times 20\text{mm}$)。

1.2 实验结果

1.2.1 溶液的电导 进行电泳实验时,采用的溶液、温度、压力与正常进行晶体生长时的条件基本相同。当 20°C 时溶液开始导通,电导系数(S)为 0.02 ,随着溶液温度的逐渐上升,溶液中的电流逐渐增加,到 160°C 时,电流突然增大,电导系数为 $0.12(S)$,当温度提高到 180°C 后电流趋于稳定。

1.2.2 水晶残余溶液的电泳实验 溶液中含 NaOH 1.2N , 含 SiO_2 量为 50g/l , 温度为 250°C , 压力达 800 大气压,电泳电压为 6V ,电泳持续 8h ,在正极板上出现无色透明的电泳产物,经透射电子显微镜和 XRD 谱分析,该种产物为 α -磷石英,见图 1。

1.2.3 钛酸钡残余溶液的电泳实验 实验溶液中 $\text{Ba}:\text{Ti}=1:1$, 温度为 250°C , 压力为 800 大气压,直流电源为 6V ,实验持续 8h ,正极板上的电泳产物为无色透明的晶体,经透射电子显微镜及 XRD 谱分析,证明是板钛矿和少量的钛酸钡见图 2(a), (b)。当溶液中 $\text{Ba}:\text{Ti}=1:1.4$ 时,全部为钛酸钡。在不同温度和电泳时间条件下,正极板上产物的结晶形貌均有所不同,见图 3(a),

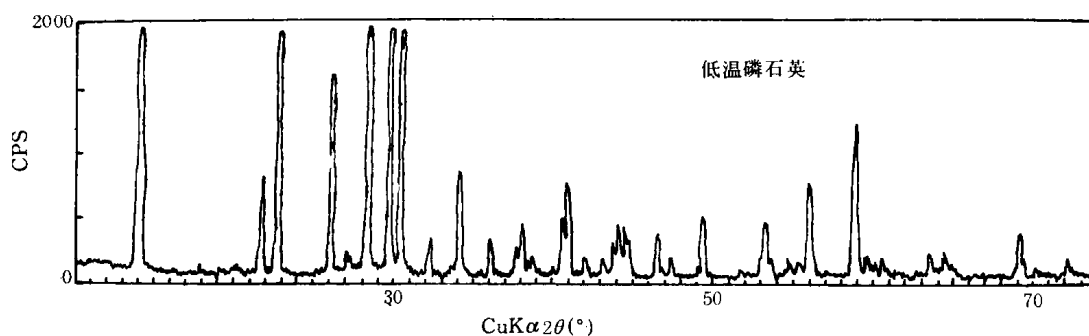


图1 NaOH溶液为反应介质生长水晶后溶液水热条件下电泳实验正极板产物XRD谱

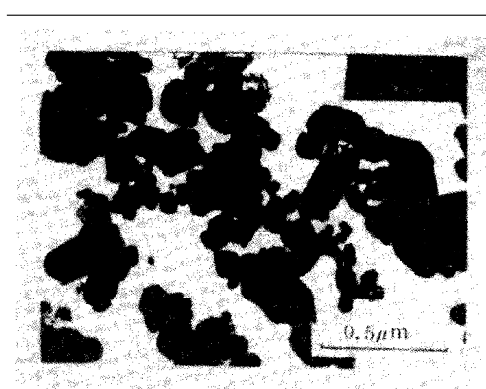


图2(a) 钛酸钡晶体

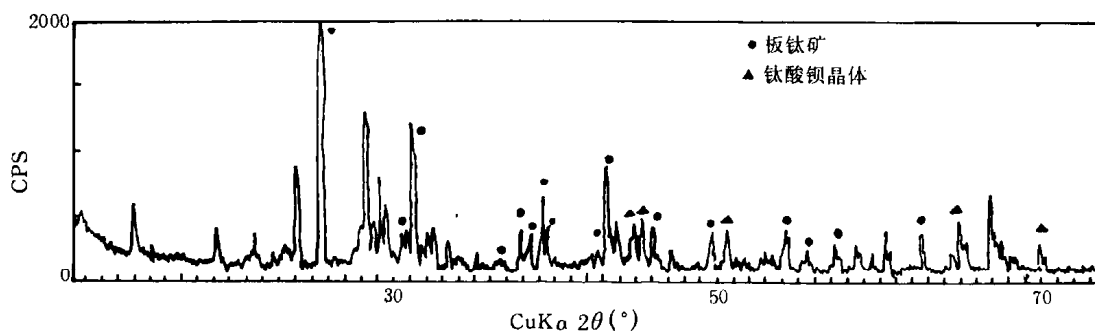
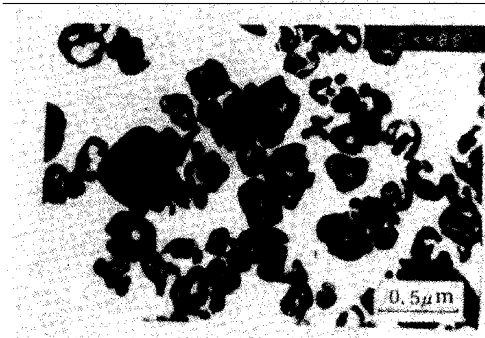


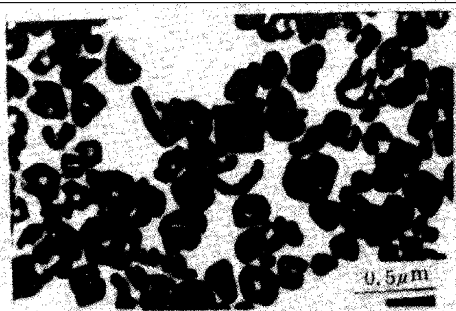
图2(b) BaTiO₃溶液水热条件下电泳实验正极板产物XRD谱

图3(b),(c). 由图可见,随着溶液温度的逐渐升高和电泳持续时间的加长,在正极板上所出现的晶粒形状有明显的变化,在150°C电泳4h后,大部晶粒呈浑圆状,而且在晶粒之中常出现空洞,在300°C电泳4h后正极板上晶粒出现四方形,但仍可见到不规则的颗粒形状及空洞,当电泳持续时间达84h后,晶粒中的空洞消失,晶粒呈四方形。

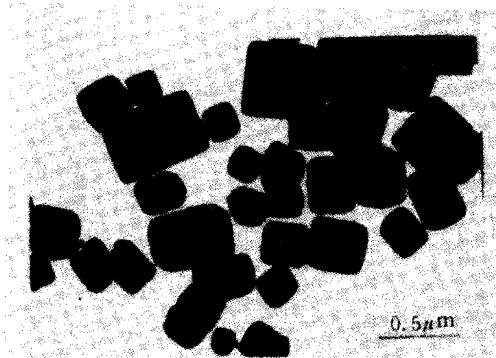
应该说明,在电泳过程中除正极板上形成晶粒之外,溶液底部亦有大量结晶颗粒淀积,其结晶形貌和物相与正极板上晶粒形貌完全相同。



(a)



(b)



(c)

图 3 产物的结晶形貌

(a) 电泳温度 150°C, 4h; (b) 电泳温度 300°C, 4h; (c) 电泳温度 300°C, 84h

2 讨 论

在热液条件下晶体是在非受限的情况下生长的,晶体的结晶形貌完整,结晶习性可以得到充分的显露,而晶体的结晶形貌明显地受生长时物理化学条件所制约.由于物理化学条件不同影响到溶液中过饱和度的差异,将导致溶液中生长基元维度的不同,各生长基元往各族晶面上的叠合速率也就迥然有别.这直接影响到各族晶面的显露程度,也就是说,它影响到结晶形貌的多变性,所以研究晶体生长机制可以从晶体的结晶习性入手,注意生长基元的结构形式以及往各族晶面上叠合的难易程度,总结出与结晶形貌之间的必然规律,使之对晶体生长机制有进一步的认识.

2.1 生长基元的结构形式

2.1.1 在热液中水晶的生长基元 水晶(SiO_2)溶解在碱性(NaOH)溶液中,形成 $\text{Si}(\text{OH})_4$ 四面体结构,它具有负离子配位多面体结构特征.随着溶液过饱和度的提高, $\text{Si}(\text{OH})_4$ 四面体之间会产生碰撞,结合成二联分子 $\text{Si}_2\text{O}(\text{OH})_6$,三联分子 $\text{Si}_3\text{O}_2(\text{OH})_8$,四联分子 $\text{Si}_4\text{O}_3(\text{OH})_{10}$ 和五联分子 $\text{Si}_5\text{O}_4(\text{OH})_{12}$ …等,这些大小不等的生长基元均具有负离子配位多面体的结构特征,虽然残余溶液中 $\text{Si}(\text{OH})_4$ 基元未达到过饱和状态,但是在直流电场的作用下,溶液中负离子配位四面体 $\text{Si}_4(\text{OH})_4$ 不断向正极方向运移,使正极板附近的溶液中局部达到过饱和状态而发生成核和晶粒长大.

2.1.2 钛酸钡生长残余溶液 经电泳实验,正极板上电泳产物为板钛矿和钛酸钡.两者所占的比例与溶液中的钡浓度和电泳持续时间以及电泳时的温度等因素密切相关.溶液中存在

$\text{Ti}(\text{OH})_6^{2-}$ 或 $\text{Ti}(\text{OH})_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 生长基元, 当溶液中 Ba^{2+} 含量较低时, $\text{Ti}(\text{OH})_6^{2-}$ 就结合成板钛矿. 而钛酸钡晶体是由 8 个 Ti-O_6 八面体所构成的四方结构. 钡位于 8 个八面体的中间. 当溶液中 Ba^{2+} 和 Ti^{4+} 浓度的配比与钛酸钡化学式的比例相当时则容易形成钛酸钡, 而当 Ti^{4+} 浓度偏高时则形成板钛矿或其它 TiO_2 的化合物.

2.2 生长基元之间的结合与晶体结晶形貌

α -鳞石英是 β -鳞石英的变体, 相当于 α 水晶和 β 水晶, α -鳞石英的结构通常是以 β -鳞石英作为参考. β -鳞石英属六方结构, Si-O_4 四面体的三次对称轴与晶轴 c 平行, 四面体之间是以顶角相连, 构成与 b 轴平行的三组链状结构, 见图 4. 四面体的顶角指向晶轴 a . 晶体中四面体

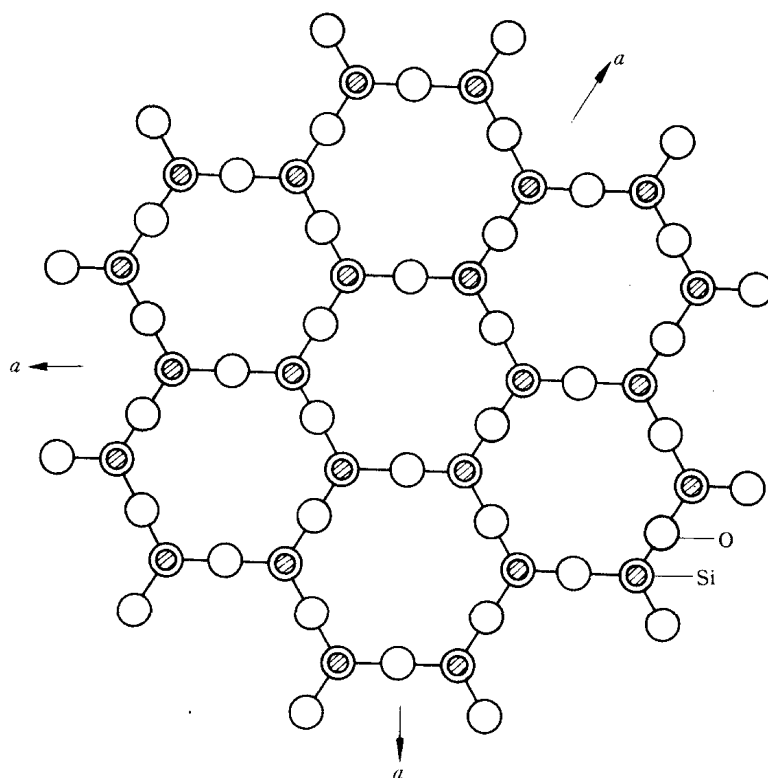


图4 鳞石英结构

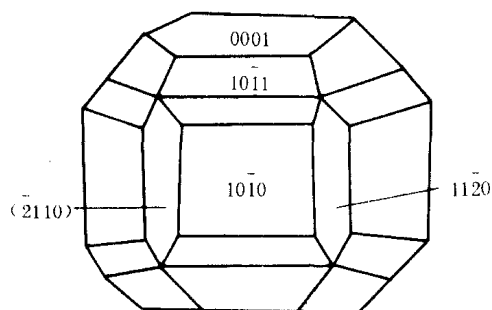


图5 鳞石英结晶形貌

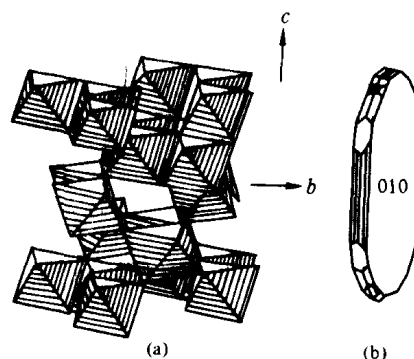


图6 板钛矿 Ti-O_6 八面体在晶体中结晶方位 (a)
板钛矿结晶形貌 (b)

以顶角相连接构成三组链, 分别与晶轴 b 平行. 从晶体的结晶形貌分析, Si-O_4 四面体顶角对向 $a\{11\bar{2}0\}$ 面, 故该面生长速率快. 显露的面积也较小. 由于 Si-O_4 四面体的三组链分别平行于 b 轴, 故 $m\{10\bar{1}0\}$ 面族生长速率最慢, 显露面积亦大, 四面体以顶角和面交替对向 $c(0001)$ 面 (各二分之一), 故 $c(0001)$ 面有一定的生长速率, 但是也经常显露, 见图 5. 板钛矿为 Ti-O_6 八面体负离子配位多面体结构基元, 八面体在 a 轴方向以顶角相连, 晶体在 a 轴方向的 $\{100\}$ 面族生长速率最快, b 轴方向上的八面体是与棱相对应, 所以 $\{010\}$ 面族的生长速率较慢, 使得该晶体常呈板状, 见图 6(a), (b).

钛酸钡晶体以 Ti-O_6 八面体为结构基元, 从化学配比分析, 当溶液中 $\text{Ba}^{2+} \cdot \text{Ti}^{4+}$ 比例与钛酸钡相当时则会有钛酸钡晶出. 当 Ti^{4+} 含量偏高时则会出现 TiO_2 的化合物 (板钛矿、锐钛矿、金红石等). 从电泳实验可以看出, 钛酸钡的晶貌是随着电泳时间和温度而变化的. 电泳持续时间长其结晶形貌逐渐趋于完整而显四方形. 与此同时晶粒之中的空洞逐渐愈合以至消失. 这充分说明, 钛酸钡晶粒的结晶形貌与 Ba^{2+} , $\text{Ti}(\text{OH})_6^{2-}$ 的浓度有关. 不规则的晶粒在电泳后会趋于规则. 主要是持续电泳会促使 Ba^{2+} 和 $\text{Ti}(\text{OH})_6^{2-}$ 浓集, 故使晶体形貌趋于完整的四方形. 由此可见, 电泳时间短时正极附近的 $\text{Ti}(\text{OH})_6^{2-}$ 基元的过饱和度相对较小, $\text{Ti}(\text{OH})_6^{2-}$ 生长基元以八面体的顶角相连比较容易构成链状或连成不规则的环形. 在所形成的晶粒之中易组合成空洞, 而在空洞周围的 $\text{Ti}(\text{OH})_6$ 八面体显露出 2 个以上的自由端, 比较容易接纳 $\text{Ti}(\text{OH})_6$ 基元, 见图 7. 电泳时间长, $\text{Ti}(\text{OH})_6^{2-}$ 浓度增高, 晶粒之中的空洞就会自行愈合, 同样在不规则外形的网链周围, $\text{Ti}(\text{OH})_6^{2-}$ 八面体也暴露出两个以上的自由端, 随着电泳持续进行, 晶粒外形

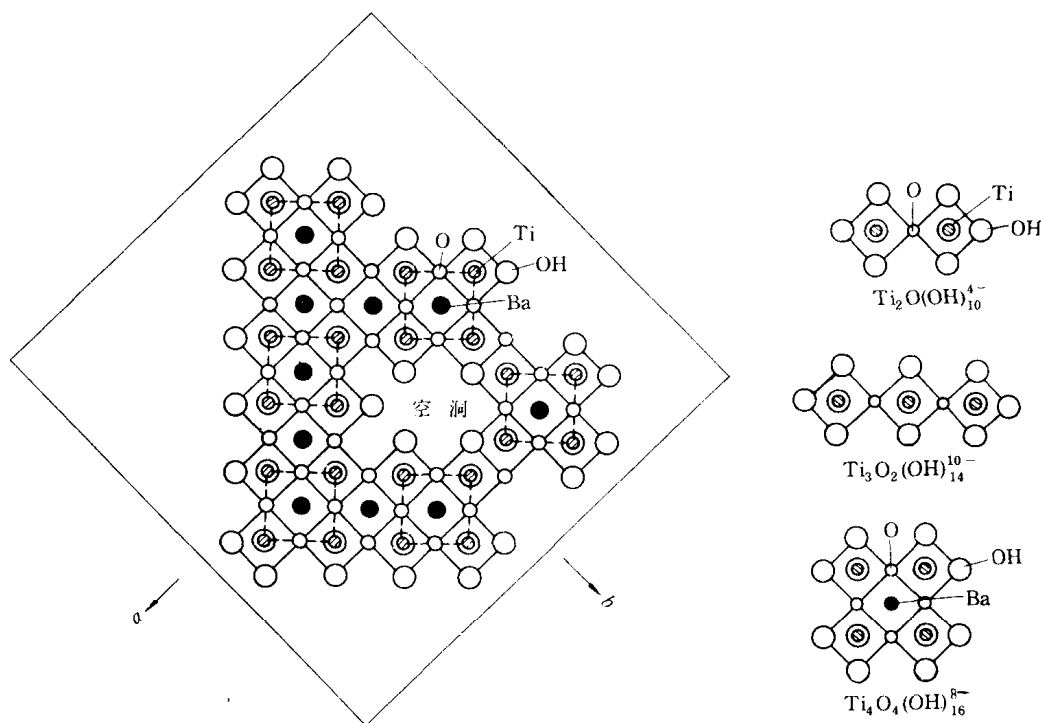


图 7 钛酸钡生长基元二联、三联和四联 $\text{Ti}(\text{OH})_6^{2-}$ 八面体和生长基元结合形成晶粒中空洞

也由不规则逐步变为规则的四方形。从溶液电泳的温度依赖关系分析,随着温度的升高,可以增加溶液中生长基元的活性,加速了向正极移运的进程。也就是说,在正极板附近阴离子 $\text{Ti}(\text{OH})_6^-$ 的浓度相对提高,所以温度提高后可促使晶粒变为完整的四方形,并可抑制晶粒中空洞的形成。从晶体各面族的稳定性来分析,不规则外形和晶粒之中的空洞均属不稳态的生长形貌,是低饱和状态的生长形貌特征。而四方形则是在过饱和度较高的条件下稳态生长状态。从晶体结晶形貌的变化与电泳时间的关系中可以看出,加长电泳时间和提高电泳时的溶液温度都有助于负离子结构基元 $\text{Ti}(\text{OH})_6^-$ 向正极方向迁移和提高溶液的过饱和度。

通过对水晶和钛酸钡残余溶液的电泳实验可以看出,在不饱和的生长残余溶液中,经过直流电场的作用,在正极部位可以形成局部过饱和状态,使晶核形成并长成晶粒,由此证明,生长基元具有负电性。从生长基元的键角方位和相互连接的难易程度与晶体结晶形貌关系中可以看见,生长基元具有负离子多面体的结构特征,根据负离子多面体在晶体中的结晶方位和相互间连接的难易程度等,能够圆满地解释晶面的显露机率及对晶体结晶形貌的影响。在不同过饱和度的条件下,负离子配位多面体可以互相结合,构成大小不等的生长基元,由于生长基元的维度不等,往各族晶面上的叠合速率亦不相同,而叠合速率又直接影响到各个面族生长速率的比例,这就可以解释晶体结构和成分相同而结晶形貌具有多变性的原因。也是晶体结晶习性所反映的晶体形成机理的实质性问题。从 CdI_2 晶体生长的时实观察中发现,在低饱和溶液中生长为螺旋位错生长机制,在高饱和溶液中则为二维生长机制,它阐明了在不同饱和溶液中晶体生长机制是可以不同的,而且对各族晶面的影响也应有所差别。因此,根据晶体的结晶习性来研究晶体生长机制是值得注意的课题。

参 考 文 献

- [1] Burton, W. K., Cabrera, N., Frank, F. C., *Phil. Trans. Roy. Soc.*, 1951, **A243**: 299.
- [2] Jackson, K. A., in *Liquid Metals and Solidification*, American Society for Metals, Cleveland, 1958.
- [3] Leamy, H. J., Gilmer, G. H., *J. Crystal Growth*, 1974, (24/25): 499.
- [4] Van der Eerden, J. P., Bennema, P., Cherepanova, T. A., *Prog. Crystal Growth Characterization*, 1978, (1): 219.
- [5] Van Beijeren, H., *Phys. Rev. Letters*, 1977, **38**: 933.
- [6] Knops, H. J. F., *Phys. Rev. Letters*, 1977, **39**: 766.
- [7] Swendsen, R. W., *Phys. Rev.*, 1978, **B17**: 3710.
- [8] Leamy, H. J., Jackson, K. A., *J. Appl. Phys.*, 1971, **42**: 2121.
- [9] Frank, F. C., in *Growth and Perfection of Crystals*, John Wiley, New York, 1958, 411.
- [10] Cabrera, N. et al., in *Growth and Perfection of Crystals*, John Wiley, New York, 1958, 393.
- [11] Sekerka, in *Crystal Growth, An Introduction*, North Holland, Amsterdam, 1973, 403.
- [12] Chernov, A. A., *Sov. Phys. Cryst.*, 1963, (8): 1971, 63, 16, 734; *J. Crystal Growth*, 1974, (24/25): 11.
- [13] Langer, Mueller-Krumbhaar, *J. Crystal Growth*, 1977, **42**: 11.
- [14] Hartman, P., in *Crystal Growth, An Introduction*, North Holland, Amsterdam, 1973, 367.
- [15] 仲维卓、华素坤, 化学通报, 1992, (12): 17—22.