

# 一种新的晶体生长模式

## ——化学反应导向的取向聚集\*

刘永飞 杨勇<sup>†</sup> 秦晓英<sup>††</sup>

(中国科学院固体物理研究所 材料物理重点实验室 合肥 230031)

2019-07-29收到

<sup>†</sup> email: yyanglab@issp.ac.cn

<sup>††</sup> email: xyqin@issp.ac.cn

DOI: 10.7693/wl20191106

晶莹剔透的水晶，千奇百怪的钟乳石，下雪时窗户上美丽的六角形冰花：在这些令人感叹的自然界的造化之功的背后，有一个共同的物理过程在发生作用——结晶过程。不仅如此，自然界以及人工合成的晶体在现代科学技术的各个领域有着广泛的应用：例如，半导体工业的核心材料——单晶硅，在激光器以及量子光学实验中极为重要的非线性光学晶体——偏硼酸钡(BBO)晶体。此外，高品质的单晶样品通常是实验上观测和研究各种新奇量子现象所必需的。因此，关于晶体生长的研究不论在科学上还是在实际应用中的重要意义是不言而喻的。

事实上，人们对晶体生长微观机制的研究已经有超过100年的历史。传统的观点(经典形核理论)认为，晶体生长的微观过程是这样的：构成晶体的原子或者分子在热运动的驱动下，发生随机的碰撞并键联在一起，逐渐形成一个小团簇；当小团簇的尺寸大于某个临界尺度(临界晶核)之后，它就会倾向于不断地吸收更多的原子/分子同伴而继续长大，直到成为宏观尺度的晶体，这就是经典模式<sup>[1]</sup>。这一观点在最近20年受到了挑战。人们在实验上发现<sup>[2]</sup>，用水热法合成一些纳米晶体的过程中，一些尺寸较小的纳米晶粒，会沿着特定的方向互相靠近，通过界面融合彼此连接在一起，形成大尺度的单晶。这一过程直接越过了传统观点所认为的原

子/分子逐个连接的过程。这种不同于传统观点的晶体生长模式被命名为取向聚集(oriented attachment, OA)。这种模式在最近十多年引起了广泛的关注。一直以来，人们认为取向聚集主要有两种形式：(1)由于纳米颗粒表面/界面应力驱动，使之沿着晶格匹配的特定取向聚集和长大；(2)加入表面活性剂，使得纳米颗粒沿着特定取向聚集和长大。这两种形式有一个共同点，就是颗粒聚集前后其晶体结构和化学成分不变，即为一个物理过程(图1(a, b))。

那么，有没有可能存在这样的情形：颗粒与其所处环境中的可溶性物质之间发生化学反应，从而发生取向聚集，最终形成具有不同(更复杂的)化学成分及相结构的新物质(晶体)呢？

最近，我们和中南大学、西安交通大学、中

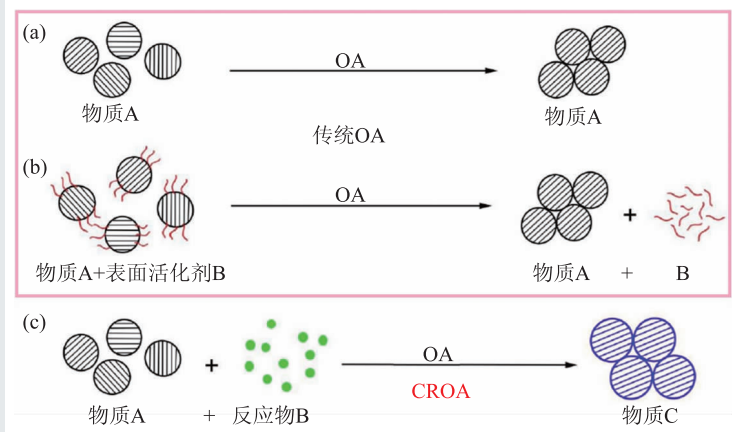


图1 晶体取向聚集(OA)模式示意图 (a)传统形式1: 纳米颗粒直接界面融合形成单晶; (b)传统形式2: 纳米颗粒在表面活性剂帮助下形成单晶; (c)化学反应导向的取向聚集模式

\* 国家自然科学基金(批准号: 51672278、11474285、11674322、11464048、51802252)资助项目

国科学技术大学、广东工业大学, 以及日本东北大学、俄罗斯科学院等国内外单位的科研人员合作, 从实验和理论两方面证实<sup>[3]</sup>: 纳米颗粒可以借助化学反应发生取向聚集, 通过这种新的生长模式, 形成与前驱体颗粒成分和结构均不同的全新的晶体。

在稳定的水合碳酸钇( $Y_2(CO_3)_3 \cdot 2H_2O$ )纳米颗粒悬浮液中, 加入电解质 $NaHCO_3$ (或者 $(NH_4)HCO_3$ ), 在适当温度下经过反应之后, 形成微米级的片状晶体。X射线衍射的数据分析表明, 得到的产物为复盐 $NaY(CO_3)_2 \cdot 6H_2O$ (或者 $(NH_4)Y(CO_3)_2 \cdot H_2O$ )。我们采用高分辨透射电镜(HRTEM)、场发射扫描电镜(FESEM)、原子力显微镜(AFM)、小角度X射线散射(SAXS)、同步辐射扩展X射线吸收精细结构(EXAFS)等先进的实验手段, 对反应前后的产物的颗粒微观形貌以及局域原子结构进行表征。图2是复盐 $(NH_4)Y(CO_3)_2 \cdot H_2O$ 片状晶体经过后处理(酒精溶剂热处理)的局域形貌及电子衍射图。可以看到, 这些晶片事实上是由大量的纳米颗粒沿着特定的取向堆积而成, 而明锐的电子衍射图表明这些晶片是单晶体。对复盐产物的高分辨透射电镜图谱进一步分析发现, 在纳米尺度上, 产物的组分取向聚集的区域尺度分布和前驱体( $Y_2(CO_3)_3 \cdot 2H_2O$ )存在着明显的一一对应关系(图3)。而且, 这两种复盐的单晶片断裂面析出的颗

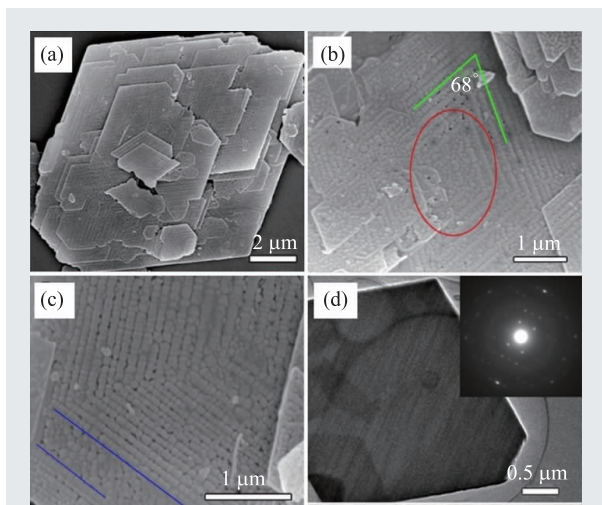
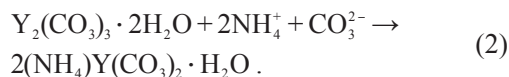
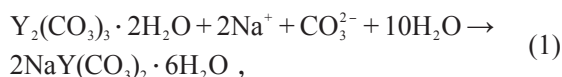


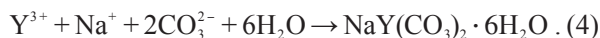
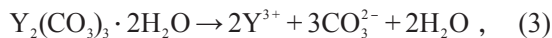
图2 复盐 $(NH_4)Y(CO_3)_2 \cdot H_2O$ 晶片经过溶剂热处理的场发射扫描电镜局域形貌(a—c)以及初始电子衍射图(d)

粒尺寸分布也存在明显的对应关系(图3)。这些实验结果表明, 复盐的形成是经由组分纳米颗粒的取向聚集形成; 而且很可能是难溶的前驱体( $Y_2(CO_3)_3 \cdot 2H_2O$ )的纳米颗粒吸收水溶液中的电解质离子( $Na^+$ 或者 $NH_4^+$ )并发生化学反应之后, 由于内部结构重组而体积膨胀的纳米颗粒经过取向聚集形成复盐。反应方程式如下:



对于取向聚集生长, 相邻颗粒之间通过界面融合获得相同的晶体学取向, 但是界面处属于缺陷富集区(如位错、小角度晶界等)。通过温和的溶剂热处理, 可以把这些缺陷富集区“刻蚀”出来(类似于陶瓷晶界的热蚀刻原理), 从而还原了颗粒取向聚集的轨迹(图2(a—c))。

尽管如此, 复盐的形成还有一种可能性: 难溶的 $Y_2(CO_3)_3 \cdot 2H_2O$ 纳米颗粒在水溶液中的少量自由态 $Y^{3+}$ 离子和加入的电解质 $NaHCO_3$ (或者 $(NH_4)HCO_3$ )先发生反应, 生成复盐团簇, 这些小团簇再取向聚集形成单晶片。以复盐 $NaY(CO_3)_2 \cdot 6H_2O$ 为例, 这种模式的反应方程式如下:



可以预见, 随着反应的进行, 溶液中少量的自由态 $Y^{3+}$ 离子将会很快耗尽。为了维持反应的持续进行, 需要补充的自由态 $Y^{3+}$ 离子只能来自于悬浮的 $Y_2(CO_3)_3 \cdot 2H_2O$ 纳米颗粒, 即从这些颗粒扩散到溶液中。基于第一性原理计算, 我们给出了 $Y^{3+}$ 离子扩散过程所需要克服的能量壁垒, 进一步估算了这一过程的反应速率。计算和分析表明, 这一过程完成所需要的时间( $\sim 10^{99}$ 天)大大超出了实验完成所需的实际时间(1—2小时)。因此, 这种可能性被排除了。

那么, 这些纳米颗粒取向聚集形成片状准二维单晶的驱动力是什么? 除了固有的晶面取向的匹配应力之外, 颗粒之间的静电作用将扮演着重要角色。我们的计算表明, 由于前驱体自身的层

状结构，溶质离子( $\text{Na}^+$ ,  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$ )可以较为容易地向悬浮的碳酸钇纳米颗粒的层间扩散。当阳离子扩散到水合碳酸钇的纳米通道内部之后，为了维持电荷平衡，水溶液中的阴离子基团 $\text{CO}_3^{2-}$ 将会在热运动以及静电吸引作用下扩散到悬浮颗粒内部。伴随这个过程进行，纳米颗粒内部形成一系列电偶极矩。我们计算了在水溶液环境下溶质离子对静电相互作用的屏蔽长度，即德拜长度 $\lambda_D \sim 5.09 \text{ \AA}$ 。电偶极矩之间的有效相互作用直接受到 $\text{Y}_2(\text{CO}_3)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 的晶格常数以及内部纳米通道几何排列的限制。在 $X$ 、 $Y$ 、 $Z$ 这三个方向，发生作用所对应的

最小距离 $L_m$ 分别是大约 $6.08 \text{ \AA}$ 、 $4.58 \text{ \AA}$ 、 $15.11 \text{ \AA}$ 。当悬浮颗粒彼此间距离大于德拜长度 $\lambda_D$ 时，它们之间的静电作用将会随着距离指数衰减。因此，在占据主导地位的、沿着 $X$ 和 $Y$ 方向的电偶极相互作用的驱动下，纳米颗粒主要沿着 $XY$ 平面聚集和长大，最终形成微米尺度下准二维的片状结构。整个过程如图4所示，前驱体的纳米颗粒在静电作用诱导下自组装排列成 $abab$ 结构的准二维过渡态结构，最终经由化学反应和内部结构重组形成复盐单晶。至于在原子尺度上化学反应以及结构重组的细节，则需要进一步的研究来阐明。

综上所述，实验研究和理论计算表明，在水合碳酸钇( $\text{Y}_2(\text{CO}_3)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ )纳米颗粒悬浮液中加入电解质 $\text{NaHCO}_3$ (或 $(\text{NH}_4)\text{HCO}_3$ )生成片状复盐单晶的过程，是一种新的取向聚集(OA)模式。由于伴随化学反应发生颗粒取向聚集过程(图1(c))，故这一晶体生长模式被称之为化学反应导向的取向聚集(chemical reaction-directed oriented attachment, CROA)。CROA模式的发现，将会加深对自然界

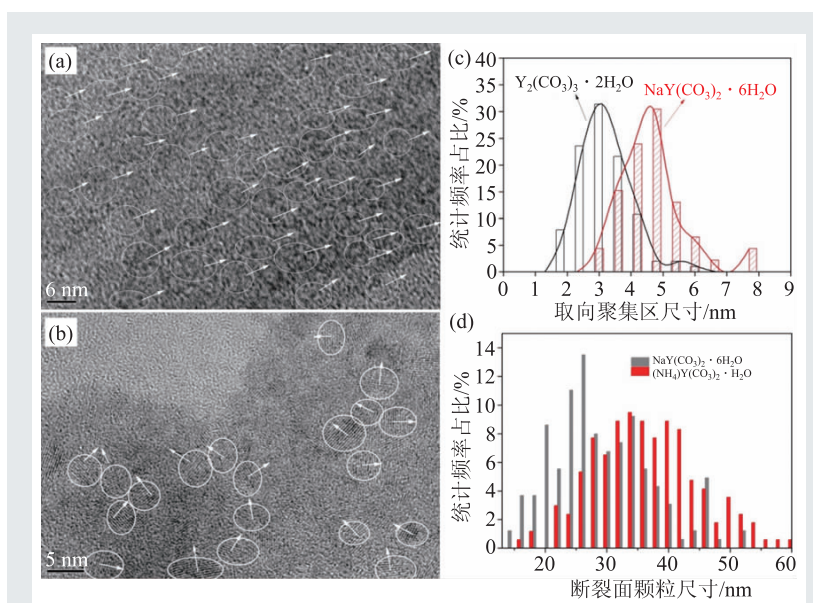


图3 复盐 $\text{NaY}(\text{CO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (a)及其前驱体 $\text{Y}_2(\text{CO}_3)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (b)的高分辨透射电镜图谱；(c)纳米尺度下 $\text{NaY}(\text{CO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 及其前驱体 $\text{Y}_2(\text{CO}_3)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 聚集区尺寸分布；(d)两种复盐的单晶片断裂面析出的纳米颗粒尺寸分布

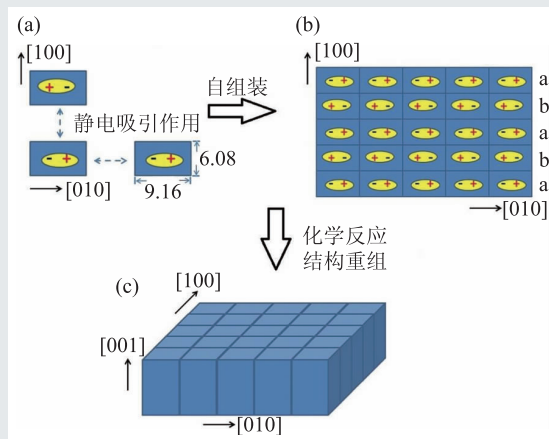


图4 纳米颗粒在静电作用下自组装生成准二维的片状复盐单晶的示意图

矿物形成机理的认识，为合成新功能材料提供新的思路和途径，具有重要的理论和实践意义。

## 参考文献

- [1] Turnbull D. J. Chem. Phys., 1950, 18: 198
- [2] Penn R L, Banfield J F. Science, 1998, 281: 969
- [3] Liu Y F, Geng H B, Qin X Y *et al.* Matter, 2019, 1: 690