

# WO<sub>3</sub> 晶体生长与形貌的数值模拟

刘庆生<sup>1</sup>, 程华金<sup>1</sup>, 郭浩<sup>2</sup>, 高帅涛<sup>3</sup>

(1. 江西理工大学 材料冶金化学学部, 江西 赣州 341000)

(2. 江苏大学 材料科学与工程学院, 江苏 镇江 212013)

(3. 中南大学 冶金与环境学院, 湖南 长沙 410083)

**摘要:** 利用分子模拟软件 Material Studio 7.0 创建 WO<sub>3</sub> 晶体中(0 $\bar{1}$ 1)、( $\bar{1}$ 01)、(110)和( $\bar{1}\bar{1}$ 0)晶面的真空 slab (crystal structure model) 模型, 并通过 CASTEP 程序计算其总能量、表面能与电子结构。利用 Morphology 程序, 采用 BFDH 法则对 WO<sub>3</sub> 晶体和各晶面 slab 模型进行晶习预测。计算结果表明, 在晶体生长过程中, 若以(110)晶面为主要显露面, 则 WO<sub>3</sub> 晶体能量状态稳定性较差; 以(0 $\bar{1}$ 1)晶面为主要显露面, 则 WO<sub>3</sub> 晶体能量状态稳定。费米能级最小的(110)晶面前线价电子不太活跃, 存在电子结构动力学稳定性; 费米能级最高的( $\bar{1}\bar{1}$ 0)晶面前线价电子活跃, 存在与晶体生长基元键合的“活性点”。(0 $\bar{1}$ 1)面 slab 模型的最小能区宽度最小而态密度峰值最大, 表明其内层电子较为稳定。BFDH 法则预测结果表明, WO<sub>3</sub> 晶体与各面 slab 模型的生长习性相同, 都趋向于生长为立方体状晶体。另外, WO<sub>3</sub> 晶体中最重要的生长面为(001)和(00 $\bar{1}$ )面。

**关键词:** WO<sub>3</sub>; 晶习预测; 态密度; 生长习性

**中图分类号:** TQ174.75<sup>+</sup>8.11

**文献标识码:**

**文章编号:** 1002-185X(2020)09-3084-07

三氧化钨(WO<sub>3</sub>)是一种具备优异物理与化学性能的金属氧化物, 广泛应用于磁性材料、催化与功能材料等领域, 具有非常广阔的发展空间。随着现代社会对于环保的要求不断提高, WO<sub>3</sub> 作为可开发的吸收、催化、功能材料, 已经引起学者们的广泛关注<sup>[1,2]</sup>。目前工业生产过程中, 如固相法、液相法和气相法<sup>[3-7]</sup>等方法已经应用于 WO<sub>3</sub> 的制备。

在晶体生长过程中, 晶体的各个晶面沿着不同方向自发生长形成不同的晶体形貌, 称之为“晶习”。晶体生长是由晶体内部结构形成时物理化学条件与外界环境共同决定的, 其晶习不仅取决于晶体内部的点阵结构还受到晶体生长动力学过程的影响<sup>[8-12]</sup>。通过对晶习的研究, 不仅有助于加深对于晶体生长的理解, 而且对晶体结构的测定以及后续产品的加工制造都有重要意义<sup>[13,14]</sup>。随着现代科学技术的发展进步, 研究人员可以借助分子模拟软件对晶体生长进行模拟预测。熊晓玲等<sup>[15]</sup>运用 BFDH 模型成功预测六方 WO<sub>3</sub> 的晶体形貌, 并对其进行了最佳纳米尺度的计算研究。刘宁等<sup>[16]</sup>采用分子动力学方法模拟研究了 FOX-7 在 H<sub>2</sub>O/DMF 混合溶剂中的结晶形貌预测, 使用修正附着能(MAE)方法预测 FOX-7 在不同溶剂、不同温度条件

下的晶体生长情况。陈建新等<sup>[17]</sup>采用分子模拟软件对氢化可的松(HC)晶体进行晶习预测研究, 研究发现相比于 BFDH 模型, AE 模型预测的晶体形貌更加符合实际情况。因此, 基于分子水平对 WO<sub>3</sub> 晶体的内部结构与晶习进行研究预测, 有助于加深人们对于 WO<sub>3</sub> 晶体晶习的认识与了解, 具有重大的研究价值与理论意义。

本文利用 Material Studio 7.0 软件中的 CASTEP 程序, 对 WO<sub>3</sub> 晶体中的(0 $\bar{1}$ 1)、( $\bar{1}$ 01)、(110)和( $\bar{1}\bar{1}$ 0)晶面的真空 slab 模型分别进行总能量、表面能与电子结构的计算。利用 Morphology 程序中的 BFDH 法则对 WO<sub>3</sub> 晶体的宏观形貌以及各晶面 slab 模型的生长习性进行模拟预测, 分析 WO<sub>3</sub> 晶体生长过程中可能存在的晶习, 为 WO<sub>3</sub> 晶形控制提供理论指导。

## 1 计算方法与模型

图 1 中 a 是实验制得的 WO<sub>3</sub> 粉末 X 射线衍射图谱, 图 1 中 b 是标准数据库中的 WO<sub>3</sub> 标准图谱, 测试结果完全吻合。实验结果表明, WO<sub>3</sub> 属于正交晶系, 空间点群为 P21/n(14),  $a=7.297$  nm,  $b=7.539$  nm,  $c=7.688$  nm,  $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$ ,  $V=423.2$  nm<sup>3</sup>。选取 WO<sub>3</sub> 晶体中的(0 $\bar{1}$ 1)、

收稿日期: 2019-09-10

基金项目: 国家自然科学基金(51564019, 51674125)

作者简介: 刘庆生, 男, 1975 年生, 博士, 副教授, 江西理工大学材料冶金化学学部, 江西 赣州 341000, E-mail: 397176537@qq.com

( $\bar{1}01$ )、(110)和( $\bar{1}\bar{1}0$ )晶面作为能量计算与电子结构的研究对象, 并利用 Morphology 程序中的 BFDH 法则对 WO<sub>3</sub> 晶体及各晶面的 slab 模型作出晶习预测, 分析 WO<sub>3</sub> 晶体生长可能存在的相貌与生长习性。图 2 是根据实验结果建立的 WO<sub>3</sub> 晶体模型, 图 3 是 WO<sub>3</sub> 晶体中 ( $0\bar{1}1$ )、( $\bar{1}01$ )、(110)和( $\bar{1}\bar{1}0$ )晶面的真空 slab (crystal structure model)模型, 将真空层厚度设定为 1 nm, 以避免各晶面 slab 模型之间两端的相互作用并减小计算量。

利用 MS7.0 软件中的 CASTEP 程序对 WO<sub>3</sub> 各晶面的真空 slab 模型进行计算, 采用局域密度近似(LDA)下的 CA-PZ 交换相关泛函, 并利用 Forcite 程序对各晶面 slab 模型进行几何结构优化。在计算过程中, 不考虑自旋的影响, 将自恰精度(SCF)设为  $4.0 \times 10^{-6}$  eV/atom, 选取不同的平面波截断能  $E_{\text{off}}$  值和布里渊 k-point 值以对 WO<sub>3</sub> 晶胞的总能量进行计算。计算结果表明, 当 k-point 值取  $3 \times 4 \times 1$ 、 $E_{\text{off}}$  值从 300 eV 到 350 eV 时, 总能量变化在 0.006 eV 以内; 当  $E_{\text{off}}$  值取 300 eV、k-point 从  $3 \times 4 \times 1$  取到  $4 \times 5 \times 1$  时, 总能量变化在 0.004 eV 以内。因此, 当截断能  $E_{\text{off}}$  值取 300 eV, 布里渊区 k-point 值取  $3 \times 4 \times 1$  时最为合理。

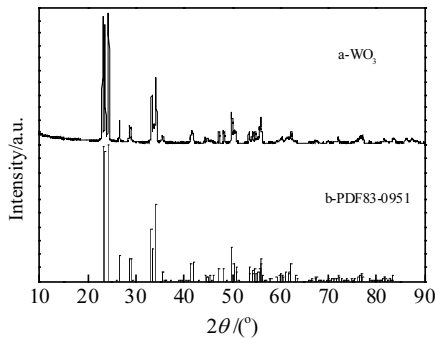


图 1 WO<sub>3</sub> 的 XRD 和标准图谱  
Fig.1 XRD pattern of WO<sub>3</sub> and standard spectrum

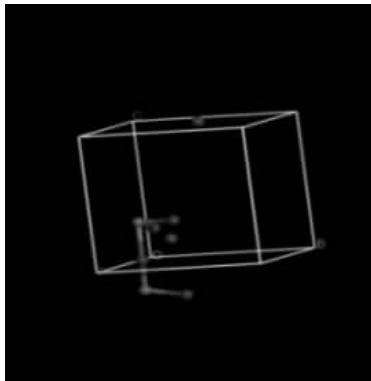


图 2 WO<sub>3</sub> 的晶体结构  
Fig.2 Crystal structure of WO<sub>3</sub> cell

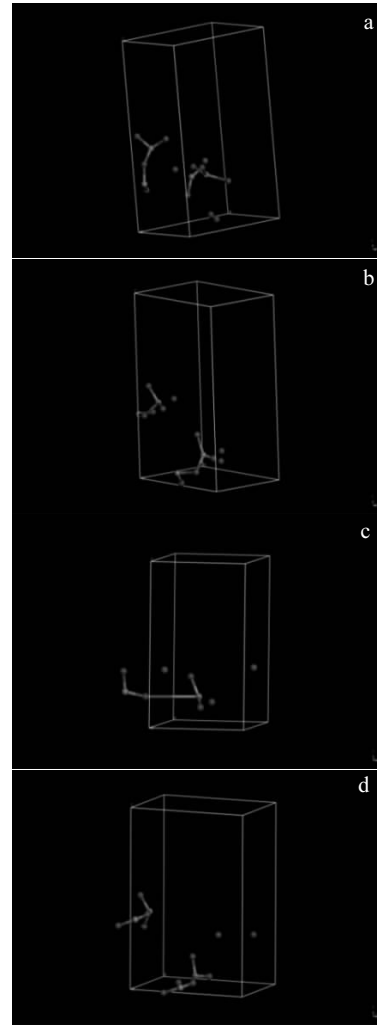


图 3 WO<sub>3</sub> 晶面 slab 模型  
Fig.3 Surface slab models of WO<sub>3</sub>: (a) ( $0\bar{1}1$ ), (b) ( $\bar{1}01$ ), (c) (110), and (d) ( $\bar{1}\bar{1}0$ )

BFDH 模型认为在晶体生长过程中, 最重要晶面的生长速率会随面心距离的增加而增加, 而晶面间距会随面心距离的增加而减小。依据对晶体的几何计算产生可能的生长面与相对生长速率, 只需要晶体的结构参数就可对晶体在真空条件下的晶习生长作出适当的预测<sup>[18-22]</sup>。

## 2 结果与讨论

### 2.1 总能量与表面能

WO<sub>3</sub> 晶体 ( $0\bar{1}1$ )、( $\bar{1}01$ )、(110)和( $\bar{1}\bar{1}0$ )晶面 slab 模型的总能量和表面能如图 4 所示。由图 4 可见, WO<sub>3</sub> 晶体中各晶面 slab 模型的总能量大小依次为  $E_{\text{total}}(0\bar{1}1) < E_{\text{total}}(\bar{1}01) \approx E_{\text{total}}(\bar{1}\bar{1}0) < E_{\text{total}}(110)$ , 各晶面 slab 模型的表面能大小依次为  $E_{\text{surf}}(0\bar{1}1) < E_{\text{surf}}(\bar{1}\bar{1}0) \approx E_{\text{surf}}(\bar{1}01) < E_{\text{surf}}(110)$ 。由此可见, 在 WO<sub>3</sub> 晶体各晶面

slab 模型中, (0 $\bar{1}1$ )晶面的总能量和表面能都是最小的, (110)晶面的总能量和表面能最大, 而( $\bar{1}01$ )和( $\bar{1}\bar{1}0$ )晶面的总能量与表面能大致相等。分析结果表明, 当(0 $\bar{1}1$ )晶面为主要显露面时, WO<sub>3</sub>晶体能量状态较为稳定即存在有一定的热力学稳定性; 当(110)晶面为主要显露面时, WO<sub>3</sub>晶体能量状态稳定性较差, 可能在晶体生长过程中消失。由于( $\bar{1}01$ )和( $\bar{1}\bar{1}0$ )晶面的能量状态不太稳定, 其成为主要显露面的可能性较低, 故WO<sub>3</sub>晶体出现块状的可能性较大。

2.2 电子结构

在 LDA-CA-PZ 基准水平, 截断能  $E_{\text{off}}$  值取 300 eV 和布里渊区 k-point 取 3×4×1 的条件下, 利用 CASTEP 计算 WO<sub>3</sub> 晶体中(0 $\bar{1}1$ )、( $\bar{1}01$ )、(110)和( $\bar{1}\bar{1}0$ )晶面的 slab 模型的电子结构, 图 5 为各晶面 slab 模型的费米能级, 图 6 为各晶面 slab 模型的总态密度图。

由图 5 可见, 各晶面 slab 模型的费米能级大小顺序为  $E_{\text{feimi}}(110) < E_{\text{feimi}}(0\bar{1}1) < E_{\text{feimi}}(\bar{1}01) < E_{\text{feimi}}(\bar{1}\bar{1}0)$ 。分析结果表明, WO<sub>3</sub> 晶体中( $\bar{1}\bar{1}0$ )晶面 slab 模型的费米能级  $E_{\text{feimi}}$  最高为 -3.82 eV, 表明其前线价电子较为活跃, 易于同与之相配的反应物最低非占据带发生电子迁移, 而且还存在可与晶体生长基元形成键合的“活性点”<sup>[23-27]</sup>。(110)面 slab 模型的费米能级  $E_{\text{feimi}}$  最低为 -5.04 eV, 其前线价电子比较稳定, 表明即使该面显露可能也没有可形成键合的“活性点”, 所以其电子结构动力学上存在一定的相对稳定性。总能量和表面能最低的(0 $\bar{1}1$ )晶面, 热力学稳定性较好, 同时较低的费米能级也表明其前线价电子不太活跃, 存在一定的电子结构动力学相对稳定性。至于( $\bar{1}01$ )晶面, 其总能量及表面能都与( $\bar{1}\bar{1}0$ )晶面大致相等, 但是费米能级要明显小于( $\bar{1}\bar{1}0$ )晶面, 表明虽然两者的热力学稳定性相当, 但( $\bar{1}01$ )晶面前线价电子要比( $\bar{1}\bar{1}0$ )晶面更稳定, 即( $\bar{1}01$ )面的电子结构稳定性要优于( $\bar{1}\bar{1}0$ )面。

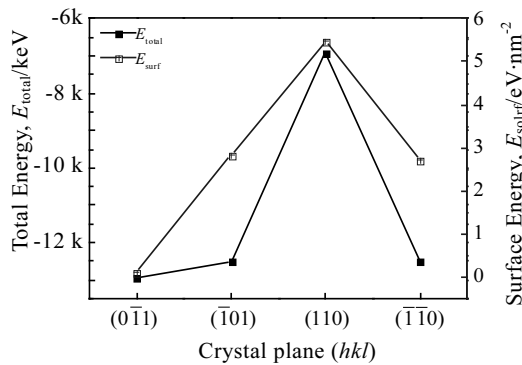


图 4 各个晶面 slab 模型的总能量和表面能

Fig.4 Surface energy and total energy of surface slab models

由图 6 可见, 各晶面 slab 模型的峰值及能区分布均不相同, (0 $\bar{1}1$ )、( $\bar{1}01$ )、(110)和( $\bar{1}\bar{1}0$ )晶面 slab 模型的最小能区分布分别为 -76.1~ -73.2 eV、-76.5~ -73.2 eV、-76.4~ -73.4 eV、-76.5~ -73.4 eV。分析结果可知, WO<sub>3</sub> 晶体中(0 $\bar{1}1$ )晶面 slab 模型的最小能区宽度要小于其他晶面而态密度峰值最大, 说明(0 $\bar{1}1$ )晶面 slab 模型的内层电子较为稳定<sup>[28]</sup>。这和上文(0 $\bar{1}1$ )晶面前线价电子较为活跃的结论并不冲突, 因为两者体现的是电子结构在不同条件下的电子结构动力学稳定性<sup>[29-31]</sup>。

2.3 晶习惯预测

2.3.1 slab 模型的晶习预测

为了分析 WO<sub>3</sub> 晶体可能的生长情况, 本文还对 WO<sub>3</sub> 晶体的(0 $\bar{1}1$ )、( $\bar{1}01$ )、(110)和( $\bar{1}\bar{1}0$ )晶面 slab 模型进行 BFDH 晶习预测, 结果如图 7 所示。表 1、表 2 为 WO<sub>3</sub> 晶体中各晶面 slab 模型的主要生长面(hkl)、晶面面积百分比( $\mu$ )和面心距离值(d)等晶习预测参数。由 BFDH 法则计算各晶面 slab 模型的生长习性得到的表面积(S)、体积(V)、比表面积(S/V)和晶面数等晶习特征列于表 3。

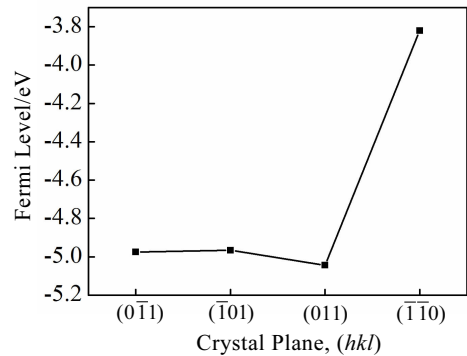


图 5 WO<sub>3</sub> 晶面 slab 模型费米能级

Fig.5 Fermi energy of WO<sub>3</sub> plane slab models

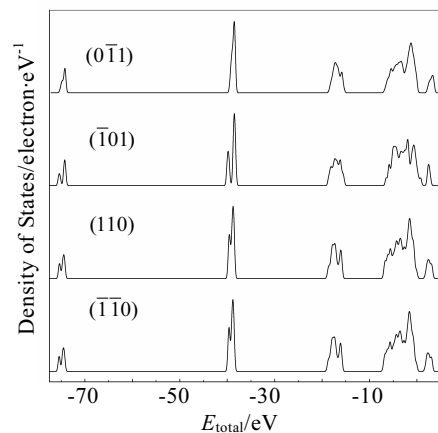


图 6 WO<sub>3</sub> 晶面 slab 模型态密度

Fig.6 DOS of WO<sub>3</sub> surface slab models

根据图 7 和表 1、表 2 可知, WO<sub>3</sub> 晶体中 (0 $\bar{1}$ 1)、( $\bar{1}$ 01)、(110) 和 ( $\bar{1}\bar{1}$ 0) 晶面 slab 模型都趋向于生长成立方体状晶体, 各晶面 slab 模型的主要生长面为 (001)、(00 $\bar{1}$ )、(010)、(0 $\bar{1}$ 0)、(100) 和 ( $\bar{1}$ 00) 共 6 个晶面。除 ( $\bar{1}$ 01) 晶面以外, (0 $\bar{1}$ 1)、(110) 和 ( $\bar{1}\bar{1}$ 0) 晶面的 slab 模型还有 (1 $\bar{1}$ 0) 和 ( $\bar{1}$ 10) 2 个生长面, 只是这 2 个生长面的晶面面积都很小仅占 0.2% 左右。在 (0 $\bar{1}$ 1)、( $\bar{1}$ 01)、(110) 和 ( $\bar{1}\bar{1}$ 0) 晶面 slab 模型中, (001) 与 (00 $\bar{1}$ ) 的晶面面积大且  $d$  值小, 表明面心距离短生长速度慢, 使得晶面在晶体生长过程中性质比较稳定, 容易保留下来而成为晶体主要的显露面; 其中 (0 $\bar{1}$ 1)、(110)、( $\bar{1}\bar{1}$ 0) 晶面的 slab 模型中 (1 $\bar{1}$ 0) 和 ( $\bar{1}$ 10) 晶面的晶面面积很小, 约为 0.2%, 由于其  $d$  值大且面心距离远生长速度快, 使得这些晶面在晶体生长过程中性质不稳定, 容易在晶体生长过程中消失。分析 BFDH 预测结果可知, 在各晶面 slab 模型中最重要的生长面是 (001) 和 (00 $\bar{1}$ ) 面。

根据表 3 可知, WO<sub>3</sub> 各晶面 slab 模型的生长习性存在些许差异, 但差异并不显著。具体来看, 其比表面积 ( $S/V$ ) 的大小依次为 (110) < ( $\bar{1}\bar{1}$ 0) < ( $\bar{1}$ 01) < (0 $\bar{1}$ 1), 表面积 ( $S$ ) 大小依次为  $S_{(110)} > S_{(\bar{1}\bar{1}0)} > S_{(\bar{1}01)} > S_{(0\bar{1}1)}$ , 而其  $V$  大小依次为  $V_{(0\bar{1}1)} < V_{(\bar{1}01)} < V_{(\bar{1}\bar{1}0)} < V_{(110)}$ 。分析结果可知, 各面的表面积与体积成正相关, 即晶粒表面积越大, 体积越大; 而比表面积与晶粒体积成负相关, 即比表面积越小, 体积越大。所得晶粒中体积最大的是 (110) 面 slab 模型, 最小的是 (0 $\bar{1}$ 1) 面 slab 模型。在晶体生长过程中, 晶粒体积大小可以反映出体系晶体的

生长能力, 体积越大表明晶体的生长能力越强, 其结果具有一定的参考价值。WO<sub>3</sub> 晶体中 (0 $\bar{1}$ 1) 和 ( $\bar{1}$ 01) 面的生长能力要弱于 ( $\bar{1}\bar{1}$ 0) 和 (110) 面, 这也说明 WO<sub>3</sub> 晶体趋向于生长成块状或立方体状晶体。

### 2.3.2 WO<sub>3</sub> 晶体的晶习预测

利用 Morphology 程序中的 BFDH 法则对 WO<sub>3</sub> 晶体进行晶习预测的结果见图 8, 表 4 列出了 WO<sub>3</sub> 晶体的主要晶面参数, 包括晶面间距 ( $d_{hkl}$ )、面心距离  $d$  值和晶面面积百分比 ( $\mu$ ), 图 9 为 WO<sub>3</sub> 晶体的扫描电镜形貌。由图 8 可知, WO<sub>3</sub> 晶习呈立方体状, 由 (001)、(010)、(100) 和 (10 $\bar{1}$ ) 晶面及其对称晶面围合而成。由表 4 可知, 按晶面间距大小顺序依次为 (001) > (010) > (100) > (10 $\bar{1}$ ), 面心距离  $d$  值大小顺序依次为 (001) < (010) < (100) < (10 $\bar{1}$ ), 表明 WO<sub>3</sub> 晶体中晶面间距  $d_{hkl}$  与面心距离  $d$  成反比。WO<sub>3</sub> 晶体的主要生长面包括 (001)、(00 $\bar{1}$ )、(010)、(0 $\bar{1}$ 0)、(100) 和 ( $\bar{1}$ 00) 面, 其中 (001) 和 (00 $\bar{1}$ ) 面为最重要生长面, 这与上文晶面 slab 模型 BFDH 预测结果相同。分析结果表明, (001) 晶面显露面积最大为 16.86% 且  $d$  值最小, 表明晶体中心与晶面距离最短, 生长速度最慢使得晶面性质稳定, 容易在晶体生长过程中留存成为主要生长面; 而 (10 $\bar{1}$ ) 晶面显露面积最小为 0.37% 且  $d$  值最大, 主要是因为生长速度快使得晶面性质不稳定, 容易在晶体生长过程中消失。由图 9 可见, WO<sub>3</sub> 晶体呈现出的形貌为立方体状与 BFDH 预测结果较为接近, 表明选用的 BFDH 形态模拟方法是合理的。

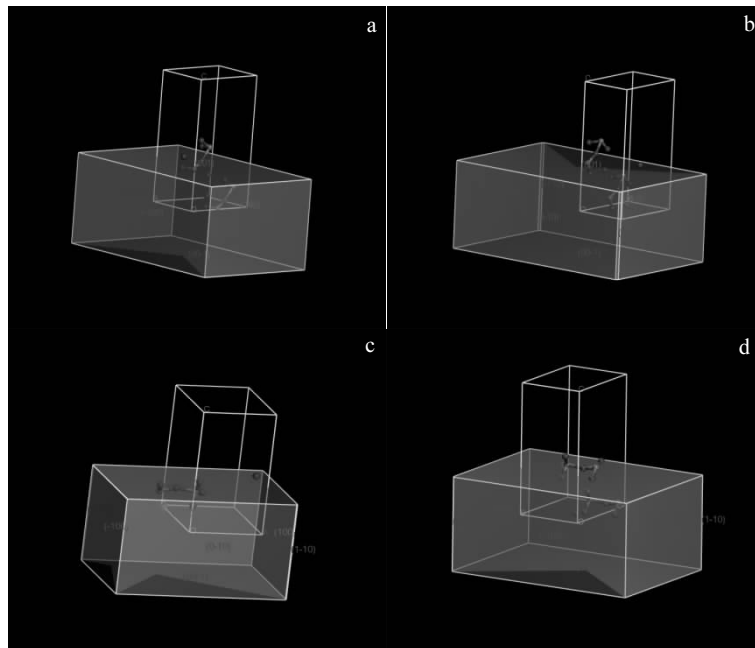


图 7 BFDH 法则计算 WO<sub>3</sub> 晶面的生长习性

Fig.7 Growth habit of the facet slabs of WO<sub>3</sub> calculated by BFDH method: (a) ( $\bar{1}$ 01), (b) (0 $\bar{1}$ 1), (c) (110), and (d) ( $\bar{1}\bar{1}$ 0)

表 1 ( $\bar{1}01$ )和( $0\bar{1}1$ )晶面 slab 模型的生长面、 $d$ 值和晶面面积百分比 $\mu$

Table 1 Growth face, distance  $d$  value and percentage of crystal plane area  $\mu$  of ( $\bar{1}01$ ) and ( $0\bar{1}1$ ) crystal plane slab model

( $\bar{1}01$ ) slab			( $0\bar{1}1$ ) slab		
$(hkl)$	$d/nm$	$\mu/\%$	$(hkl)$	$d/nm$	$\mu/\%$
(001)	0.588	24.25	(001)	0.570	24.68
( $00\bar{1}$ )	0.588	24.25	( $00\bar{1}$ )	0.570	24.68
(100)	0.951	15.00	(010)	0.929	15.02
( $\bar{1}00$ )	0.951	15.00	( $0\bar{1}0$ )	0.929	15.02
(010)	1.326	10.75	(100)	1.370	10.09
( $0\bar{1}0$ )	1.326	10.75	( $\bar{1}00$ )	1.370	10.09
			( $1\bar{1}0$ )	1.647	0.21
			( $\bar{1}\bar{1}0$ )	16.47	0.21

表 2 ( $110$ )和( $\bar{1}\bar{1}0$ )晶面 slab 模型的生长面、 $d$ 值和晶面面积百分比 $\mu$

Table 2 Growth face, distance  $d$  value and percentage of crystal plane area  $\mu$  of ( $110$ ) and ( $\bar{1}\bar{1}0$ ) crystal plane slab model

( $110$ ) slab			( $\bar{1}\bar{1}0$ ) slab		
$hkl$	$d/nm$	$\mu/\%$	$(hkl)$	$d/nm$	$\mu/\%$
(001)	7.55	21.11	(001)	6.30	23.35
( $00\bar{1}$ )	7.55	21.11	( $00\bar{1}$ )	6.30	23.35
(010)	9.53	16.59	(100)	9.53	15.30
( $0\bar{1}0$ )	9.53	16.59	( $\bar{1}00$ )	9.53	15.30
(100)	13.01	12.07	(010)	13.01	11.14
( $\bar{1}00$ )	13.01	12.07	( $0\bar{1}0$ )	13.01	11.14
( $1\bar{1}0$ )	16.04	0.23	( $\bar{1}\bar{1}0$ )	16.04	0.21
( $\bar{1}\bar{1}0$ )	16.04	0.23	( $\bar{1}\bar{1}0$ )	16.04	0.21

表 3 BFDH 法则计算的各 slab 模型的表面积、体积、比表面积和晶面数

Table 3 Surface area, volume, relative surface/volume ratio and number of plane of slab models by BFDH method

$(hkl)$	$S/nm^2$	$V/nm^3$	$S/V (nm^{-1})$	plane number
( $\bar{1}01$ ) slab	20.8095	5.9365	3.5053	4
( $0\bar{1}1$ ) slab	20.6314	5.8025	3.5556	6
(110) slab	23.4921	7.4896	3.1366	6
( $\bar{1}\bar{1}0$ ) slab	21.2379	6.2458	3.4003	6

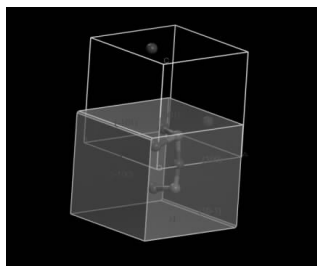


图 8 用 BFDH 法则预测的  $WO_3$  晶习

Fig.8 Crystal morphology of  $WO_3$  predicted by BFDH model

表 4 BFDH 法则预测  $WO_3$  的晶面参数

Table 4 Crystal plane parameter of  $WO_3$  predicted by BFDH method

$(hkl)$	$d_{hkl}/nm$	$d/nm$	$\mu/\%$
(001)	0.769	1.302	16.86
( $00\bar{1}$ )	0.769	1.302	16.86
(010)	0.754	1.326	16.79
( $0\bar{1}0$ )	0.754	1.326	16.79
(100)	0.730	1.370	15.98
( $\bar{1}00$ )	0.730	1.370	15.98
( $10\bar{1}$ )	0.533	1.875	0.37
( $\bar{1}01$ )	0.533	1.875	0.37

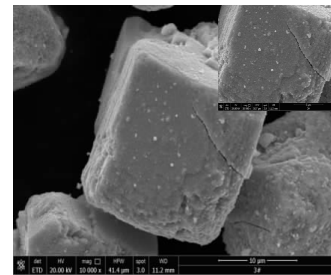


图 9  $WO_3$  的 SEM 形貌

Fig.9 SEM image of  $WO_3$

### 3 结 论

1) ( $110$ )晶面的总能量和表面能都是最大的,表明以( $110$ )晶面为主要显露面时,  $WO_3$  晶体能量状态稳定性较差; 而( $0\bar{1}1$ )晶面的总能量和表面能都是最小的,表明以( $0\bar{1}1$ )晶面为主要显露面时,  $WO_3$  晶体能量状态稳定, 存在一定的热力学稳定性。

2) 费米能级最低的( $110$ )晶面, 其前线价电子比较稳定, 存在一定的电子结构动力学稳定性; 而费米能级最高的( $\bar{1}\bar{1}0$ )晶面, 其前线价电子比较活跃, 存在能够与晶体生长基元发生键合的“活性点”, 并且容易和与之相配的反应物最低非占据带发生电子迁移。另外, ( $0\bar{1}1$ )晶面 slab 模型的最小能区宽度要小于其他晶面而态密度峰值最大, 这表明其内层电子稳定。

3) BFDH 法则的晶习预测结果表明, 各晶面 slab 模型的生长习性存在差异, 其中( $110$ )面 slab 模型晶粒体积最大, 生长能力强; ( $0\bar{1}1$ )面 slab 模型晶粒体积最小, 生长能力弱, 这表明  $WO_3$  晶体生长趋向于块状或立方体状。  $WO_3$  晶体生长过程中的主要生长面为( $001$ )、( $00\bar{1}$ )、( $010$ )、( $0\bar{1}0$ )、( $100$ )和( $\bar{1}00$ )面, 其中最重要的生长面为( $001$ )和( $00\bar{1}$ )面。  $WO_3$  的晶预测结果与实际晶体生长情况相同, 晶体呈立方体状, 表明采用 BFDH 模型来预测晶习是合理的。

## 参考文献 References

- [1] Xu Dongbo, Li Lili, Fan Weiqiang *et al. Chinese Journal of Chemical Engineering*[J], 2017, 43(11): 8183
- [2] Xiao Bingxin, Wang Dongxue, Wang Fei *et al. Ceramics International*[J], 2017, 43(11): 8183
- [3] Wu Chunhan, Zhu Zhen, Huang Sunyang *et al. Journal of Alloys and Compounds*[J], 2019, 776: 965
- [4] Xiao Junkun (肖井坤), Song Chengwen (宋成文), Dong Wei (董伟) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2017, 46(5): 1241
- [5] Fu Li, Xia Tian, Zheng Yuhong *et al. Ceramics International* [J], 2015, 41(4): 5903
- [6] Zheng Fen, Zhang Mei, Guo Min. *Thin solid Films*[J], 2013, 534: 45
- [7] Wei Shaohong, Xin Yun, Li Yahui *et al. Vacuum*[J], 2016, 129: 13
- [8] Kei Moriyama, Naoko Furuno, Naoko Yamakawa. *International Journal of Pharmaceutics*[J], 2015, 480: 101
- [9] Ibtissem Benmessaoud, Ouahiba Koutchoukali, Mohamed Bouhelassa *et al. Journal of Crystal Growth*[J], 2016, 45: 42
- [10] Li Guanghui, Ruan Yongfeng, Zhang shouchao *et al. Journal of Rare Earths*[J], 2008, 26(4): 501
- [11] Liu Yong, Wang Jingkan, Yin Qiuxiang. *Journal of Crystal Growth*[J], 2005, 276(1-2): 237
- [12] Xu Dongli, Xue Dongfeng. *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2008, 449(1-2): 353
- [13] Jun, Young-wook Choi Jin-sil, Cheon Jinwoo. *Angewandte Chemie International Edition*[J], 2006, 45: 341
- [14] Peter Smerka. *Physica D: Nonlinear Phenomena*[J], 2000, 138(3-4): 282
- [15] Xiong Xiaoling(熊晓玲), Li Xingliang(李兴亮), Luo Shunzhong(罗顺忠) *et al. Computer and Applied Chemistry* (计算机与应用化学)[J], 2013, 30(4): 357
- [16] Liu Ning(刘宁), Zhou Cheng(周诚), Wu Zongkai(武宗凯) *et al. Energy Materials*(含能材料)[J], 2018, 26(6): 471
- [17] Chen Jianxin(陈建新), Wang Jingkan(王静康), Yin Qiuxiang(尹秋响) *et al. Journal of Tianjin University*(天津大学学报)[J], 2006, 39: 3
- [18] Yang Congxiao(杨丛笑), Xu Gang(许岗), Chen Jing(陈静) *et al. Journal of Xian Technological University*(西安工业大学学报)[J], 2018, 38(3): 262
- [19] Jolanta Prywer. *Journal of Crystal Growth*[J], 2004, 270(3-4): 699
- [20] Sahil Goel, Nidhi Sinha, Harsh Yadav *et al. Physica E: Low-Dimensional Systems and Nanostructures*[J], 2019, 106: 291
- [21] Xie Jun, Zhang Qin, Mao Song *et al. Applied Surface Science*[J], 2019, 493: 294
- [22] Gu Huike, Li Runyan, Sun Yajun *et al. Journal of Crystal Growth*[J], 2013, 373: 146
- [23] Wang Wenli, Wang Meng, Huang Weidong *et al. Materials Letters*[J], 2005, 59(16): 1976
- [24] Douglas S, McGregor, Ariesanti Elsa. *Journal of Crystal Growth*[J], 2013, 397: 7
- [25] Preksha Laad, Ganesh Shete, Sammer R M *et al. European Journal of Pharmaceutical Sciences*[J], 2013, 49(2): 109
- [26] Christian Borchert, Kai Sundmacher. *Chemical Engineering Science*[J], 2012, 84: 85
- [27] Xiao Zhixia(肖志夏), Zhu Yanli(朱艳丽), Zhao Yong(赵勇) *et al. Chemical Journal of Chinese Universities*(高等学校化学学报)[J], 2015, 36(12): 2497
- [28] Zhang Bo, Hou Xiaxu, Dang Leping *et al. Journal of Crystal Growth*[J], 2019, 518: 81
- [29] Zhang Yang, Cong Hengjiang, Jiang huaidong *et al. Journal of Crystal Growth*[J], 2015, 413: 1
- [30] Wu Zhengpin(吴征平), Yin Zhoulan(尹周澜), Chen Qiyuan(陈启元) *et al. The Chinese Journal of Nonferrous Metals*(中国有色金属学报)[J], 2009, 19(1): 179
- [31] Sun S P, Zhu J L, Gu S *et al. Applied Surface Science*[J], 2019, 467-468: 753

## Numerical Simulation of Crystal Growth and Morphology of WO<sub>3</sub>

Liu Qingsheng<sup>1</sup>, Cheng Huajin<sup>1</sup>, Guo Hao<sup>2</sup>, Gao Shuaitao<sup>3</sup>

(1. Faculty of Materials Metallurgy and Chemistry, Jiangxi University of Science and Technology, Ganzhou 341000, China)

(2. College of Materials Science and Engineering, Jiangsu University, Zhenjiang 212013, China)

(3. College of Metallurgy and Environment, Central South University, Changsha 410083, China)

**Abstract:** The vacuum slab models (crystal structure models) of crystal planes  $(0\bar{1}1)$ ,  $(\bar{1}01)$ ,  $(110)$  and  $(\bar{1}\bar{1}0)$  in  $\text{WO}_3$  crystal were calculated by the molecular simulation software Material Studio7.0, and the total energy, surface energy and electronic structure were calculated by CASTEP program. Using the Morphology program, the growth habits of  $\text{WO}_3$  crystal and the slab model of each crystal plane were predicted by BFDH rule. The results of calculation show that the energy stability of  $\text{WO}_3$  crystal is poor in the process of crystal growth when plane  $(110)$  is the main unfolded, while the energy state of the  $\text{WO}_3$  crystal is stable when plane  $(0\bar{1}1)$  is the main unfolded. The front valence electron of plane  $(110)$  with the smallest Fermi energy is not active, and there is relative stability of electronic structure dynamics. The front valence electron of plane  $(\bar{1}\bar{1}0)$  with the highest Fermi energy is active, which means there is an activity point on this plane that can be bonded to crystal growth matrix. The slab model of plane  $(0\bar{1}1)$  has the smallest minimum energy region width and the largest state density peak value, which indicates the inner electron is relatively stable. The predicted results of the BFDH rule show that the growth habit of the  $\text{WO}_3$  crystal is consistent with the slab model, which tends to grow to cubic crystal. In addition, the most important growth planes in  $\text{WO}_3$  crystal are  $(001)$  and  $(00\bar{1})$ .

**Key words:**  $\text{WO}_3$ ; crystal habit prediction; density of states; growth habit

---

Corresponding author: Liu Qingsheng, Ph. D., Associate Professor, Faculty of Materials Metallurgy and Chemistry, Jiangxi University of Science and Technology, Ganzhou 341000, P. R. China, E-mail: 397176537@qq.com