

邻苯二甲酸氢钾 (KAP) 单晶锥面 特征层状包裹形成的结构因素

赵庆兰 陈金长 黄依森

(中国科学院福建物质结构研究所, 福州)

1981 年 11 月 25 日收到; 1982 年 8 月 18 日收到修改稿

提 要

本文从邻苯二甲酸氢钾单晶的微观结构特性, 讨论了晶面上特征层状包裹形成的结构影响因素. 晶体内部的三种类型的微观结构隧道在一对特定的快速生长晶面作用下俘获母液中的杂质, 是包裹形成的主要机理. 本机理所预计的与实验观测结果符合较好.

邻苯二甲酸氢钾(简称 KAP) 单晶属于正交晶系, 空间群为 $P2_1ab^{(1)}$. 单胞参数, $a = 6.47 \text{ \AA}$, $b = 9.61 \text{ \AA}$, $c = 13.86 \text{ \AA}$. 每个单胞含四个分子 $C_8H_6O_4K$. 此晶体较易利用溶液法培养出大块的单晶, 不但可用于制作偏振度优于 98% 的格兰-汤姆逊稜镜, 而且也可作为 X 射线分光晶体^[2]. 然而, 晶体锥面上的白纹(包裹)生长, 严重地影响了晶体的产率、利用率和性能. 所以, 探讨包裹成因, 寻找克服途径, 不仅有现实意义, 而且对了解水溶液法晶体的包裹成因和共性也有一定的意义.

实 验 观 测

晶体样品是由本所晶体生长车间提供的, 系在籽晶上采用缓慢冷却过饱和溶液培养的, 图 1 示出 KAP 晶体外形和有关晶面指数. 在正常生长条件下, 晶体生长主要过程是靠八个 $\{111\}$ 型晶面向前推进来完成的, 而且从实际观测结果、位于 a 轴正方向的四个锥面, 即 (111) , $(1\bar{1}\bar{1})$, $(\bar{1}\bar{1}1)$ 和 $(11\bar{1})$, 生长速率大于该轴负方向上四个锥面, 即 $(\bar{1}\bar{1}\bar{1})$, $(\bar{1}11)$, $(\bar{1}\bar{1}1)$ 和 $(1\bar{1}\bar{1})$.

$\{111\}$ 型晶面上母液包裹情况可借助肉眼进行观察. 结果表明, 包裹往往只发生在位于 a 轴正方向的一对锥面, 即 (111) 和 $(1\bar{1}\bar{1})$ 面上 (图 1 中阴影部份). 在较差生长条件下, 位于该轴负端上分别与 (111) 和 $(1\bar{1}\bar{1})$ 平行的两个锥面即 $(\bar{1}\bar{1}\bar{1})$ 和 $(\bar{1}11)$ 有时也出现包裹生长. 包裹以层层平行于 (111) 和 $(1\bar{1}\bar{1})$ 面为特征. 若沿着此晶面切割出只包含一个包裹层的晶片, 再把两面进行光学抛光, 然后在光学显微镜下进行透射光观测, 得到下列观测结果:

1. 在某一层包裹面上, 包裹体的分布不是连续的, 包裹层系由许多分立而有规则排列的“珠状”或“棒状”包裹体组成的, 分别示于图 2 和 3.

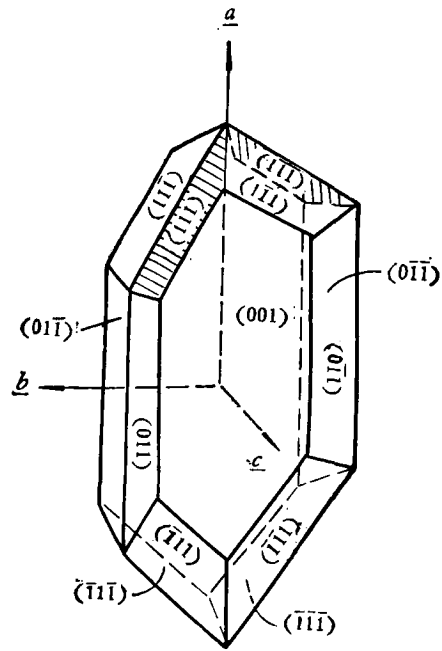


图 1

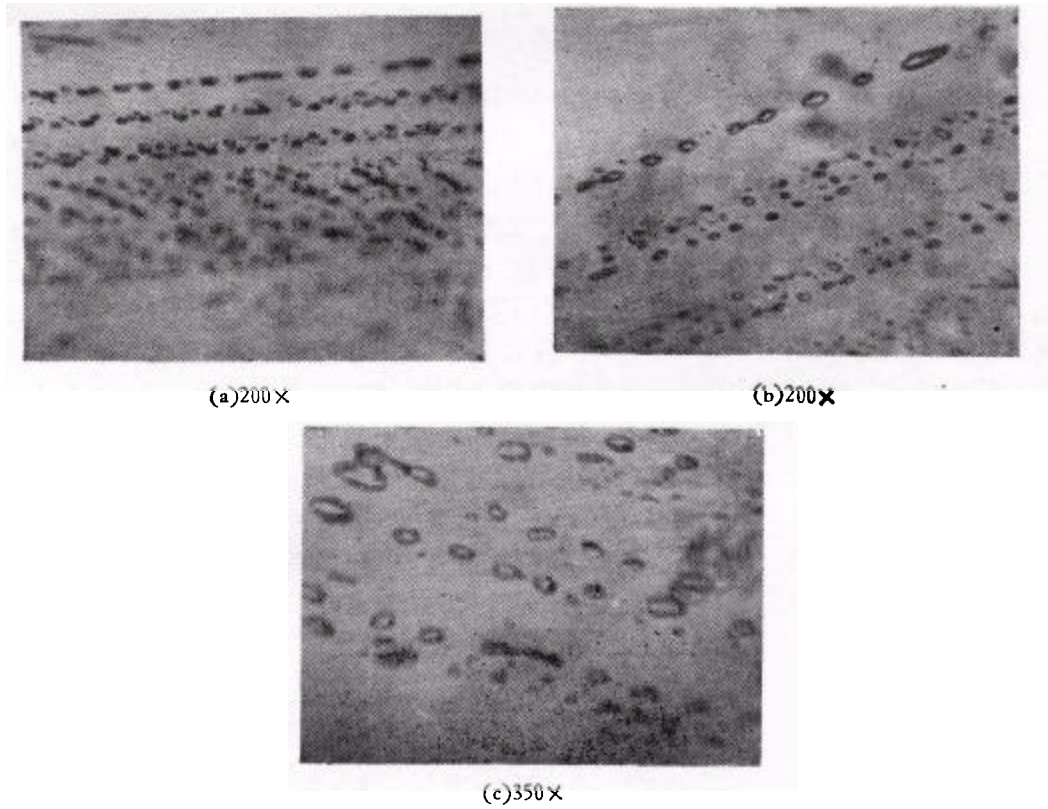


图 2 KAP 晶体在 (111) 或 $(\bar{1}\bar{1}\bar{1})$ 锥面上典型的“珠状”包裹列,列方向与 $\langle 110 \rangle$ 方向夹角大约为 22.5° (图 2(a) 中那些模糊的包裹列属邻近的包裹层)

2. 白纹层上包裹体大部份是“珠状”包裹体,它们大体排列成一系列平行的列,列的方向与 $\langle 110 \rangle$ 方向大约成 22.5° 夹角.

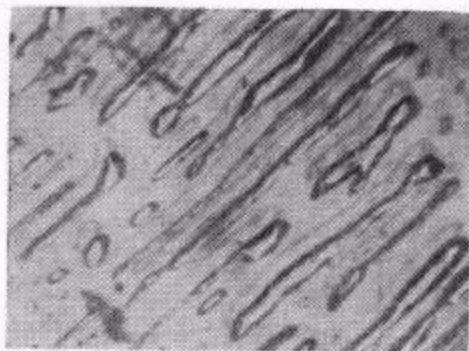


图3 (111)或(1 $\bar{1}\bar{1}$)锥面上“棒状”包裹列
200 \times

3. “棒状”包裹体也成列分布且大致相互平行,列的取向却与 $\langle 110 \rangle$ 方向约成 45° 角,如图3所示.

4. “珠状”包裹物的尺寸分布比较均匀,宽 $6\text{--}20\ \mu\text{m}$,长 $9\text{--}38\ \mu\text{m}$;“棒状”的宽度为 $19\text{--}48\ \mu\text{m}$,长度 $76\text{--}1250\ \mu\text{m}$.

在一对锥面上,包裹层分布的另一个有趣特征是,包裹生长并不是发生在同一时间或两锥面对应位置上,即两个锥面的白纹层没有时间或位置上的对应关系.白纹生长是交替地发生在这一对锥面上,大体上成互补

关系.若在锥面侧面沿包裹面观察,容易看出,包裹层之间所夹的透明晶区厚度是不等的,白纹面间距变化没有任何规律.考虑到有关水溶液晶体的包裹的结构因素未见诸发表,作者首先在KAP晶体上进行了讨论.

实验观测结果讨论

影响KAP单晶锥面层状包裹的形成有内部和外部两方面的因素.外部因素不外乎是生长条件和参数,譬如母液中外来杂质,生长温度波动所引起的溶液过饱和度变化,等等;而内部因素主要是晶体内部微观结构的影响.

从KAP单晶的微观结构,不难看出下列突出的结构特征,促使锥面层状包裹的形成:

1. 离子晶体堆砌过程的主要推动力,除羧基II中 $O(\text{II}')$ 和羧基I中 $O(\text{I}')$ 之间的氢键结合以及结构中非极性层上苯环分子间作用力外,结构中(图4)金属钾离子和羧基之间的离子作用力显然是主要的¹⁾.不难看出,每个 K^+ 被6个近邻的氧原子包围着:三个氧来自 $O(\text{II})$,两个来自 $O(\text{II}')$,一个来自 $O(\text{I}')$.其中,有五个氧来自羧基II,而只有一个羧基I的.显然,羧基II与 K^+ 之间的结合在晶体生长过程中起着主要作用.

2. 在 a 轴正方向上,从单胞结构的投影图或模型(图4和5)清楚看出,所有的羧基II都“择优朝向”这个方向.换句话说,在(100)面上露出大量的磷苯二甲酸离子的羧基II基团,而在(1 $\bar{1}00$)原子面上则没有.不难理解,羧基II的“择优取向”结位于 a 轴正方向上那些锥面即(111),(1 $\bar{1}\bar{1}$),(1 $\bar{1}1$)和(11 $\bar{1}$)(图1)以较快的长速向前推进造成有利条件.在正常生长条件下,在 a 轴两端锥面上出现了明显的两向异性生长现象,主要是受这个结构因素的影响.

3. 沿着 c 轴方向,晶体是由一层层平行于(001)面的极性和非极性层交替组成的,在 $z = 0$ 极性层内,存在很强的离子键力,而在 $z = 1/2$ 非极性层内,只有弱的分子间作用

1) 凡羧基与苯环所组成的C—C键大体平行 c 轴的为羧基II基团;与 c 轴夹角大的为羧基I,参阅图4—6.

力,形成了结构上薄弱环节(譬如易于完全解离)。

4. 这是许多微观结构的主要特征之一. 沿着 a 轴方向, 邻苯二甲酸离子是以无穷长链排列的. 同 c 高度的相邻长链以氢键作联桥. 由于羧基 I 和 II 存在基团空间位阻, 结果形成了被长链所围成的两种主要类型的结构隧道 A 和 B (图 4 或 6). A 型隧道与极性层相邻, B 型隧道与非极性层相邻. B 型隧道的截面直径估值为 $3.0-3.5 \text{ \AA}$, 而 A 型的略小些. 显然, B 型隧道与 (111) 或 $(\bar{1}\bar{1}\bar{1})$ 锥面的截痕间联线恰好与 $\langle 110 \rangle$ 方向成 22.5° 角, 而 A 型与 $\langle 110 \rangle$ 方向的夹角则为 45° 左右. 这里, 我们不能排除与 A 型隧道紧紧相邻的 C 型隧道的存在. 显然它们之间只隔一个金属钾离子层, 若把钾离子取走或以其他杂质离子取代之, A 和 C 隧道就相通了. 应当注意到, C 型隧道截痕间的联线与 $\langle 110 \rangle$ 方向的夹角差不多也是 22.5° , 与 B 型隧道的相近, 但取向相反。

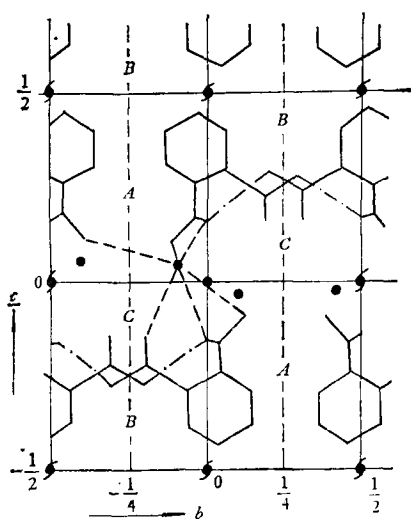


图 4 KAP 单胞结构在 (100) 面上的投影 ● 为 K 离子; - · - · - 为短 $O-H \cdots O$ 键; - - - - 为 K 周围 6 个 O 的分布状况. 图中示出结构隧道 A, B 和 C, 从图背面进行观察, 与图 6 完全等同

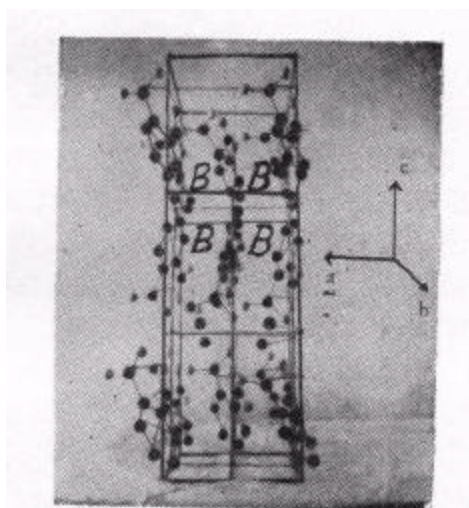


图 5 羧基 II 在 a 轴正方向的“择优取向”

5. 从图 1 看出, 实际晶体所出现的八个 $\{111\}$ 型锥面在结构上可以分成两组. 第一组为 (111) , $(\bar{1}\bar{1}\bar{1})$, $(\bar{1}\bar{1}1)$ 和 $(11\bar{1})$; 第二组为 $(1\bar{1}1)$, $(11\bar{1})$, $(\bar{1}\bar{1}\bar{1})$ 和 $(\bar{1}\bar{1}1)$. 每一组中前两个晶面共同位于 a 轴正方向上, 其他的却位于该轴的负方向. 假设在 $\{111\}$ 面上的生长是以离子层堆砌形式进行的, 我们认为, 以离子键密度来衡量时, 只考虑 $\{111\}$ 型晶面上离子分布的组态还不够, 应当同时考虑 $\{222\}$ 面上的情况. 由于羧基 II 在晶体中的“择优取向”, 统计结果表明, 在上述两组锥面上, 离子键密度是不同的. 第一组晶面譬如 (111) (易长白纹的) 露出 20 个 K—O 键, 而第二组面譬如 $(\bar{1}\bar{1}\bar{1})$ 只有 15 个 K—O 键. 另一个重要的结构影响因素还表现在 $\{111\}$ 面具有最小的面间距, $d_{(111)} = 4.98 \text{ \AA}$.

综合分析上述所观察的包裹体分布形态和特征以及晶体的微观结构特性, 参考包裹

区和非包裹区的离子探针定性分析结果¹⁾。我们认为,上述三种类型的微观结构隧道俘获母液中杂质或小沉淀物是包裹体形成的主要机理,但不能排除籽晶延伸或生长过程中成核的位错或位错来俘获杂质的可能性^[3],不过应当居次要的地位。根据这个模型,我们能满意地解释在 KAP 锥面上有关包裹体的整个实验观测结果。却很难只从体系温度波动所形成的溶液过饱和度分布不均匀性^[4-6]以及流体力学效应^[7-9]等所引起的“饥饿”状态来解释该晶体锥面上那些有规则排列和取向的母液包裹。

从晶体的微观结构特征,人们容易理解,由于羧基 II 在 a 轴正方向上“择优取向”,第一组锥面具有最高的离子键密度和最小的点阵平面间距,使位于 a 轴正方向上四个锥面中的两个即(111)和($\bar{1}\bar{1}\bar{1}$)面表现出最大的生长速率,这就是包裹只以层状形态发生在这对锥面上的结构影响因素。众所周知,晶体缺陷,包裹等在快速生长面上较易产生。

这对锥面在正常生长条件下俘获杂质的最大可能位置就是这对锥面与三种结构隧道的截痕区域。在这个阶段,填杂施给周围点阵的应力,可以通过离子在(001)平面内的位移(最大可能的位移方向是[100],因为位移距离最短)所产生的走向大体平行于[001]方向的刃型位错来释放。因此,杂质或小沉淀颗粒进入隧道的净结果是产生那些肉眼观察不到的杂质缀饰了的隧道或位错丛,所以锥面进行着透明生长。在生长条件譬如在温度起伏幅度较大的区间内,由于界面稳定性受破坏,杂质渗入量增大使诱发位错不足以克服点阵应变,造成畸变区逐步扩大而渗入母液,随后以二维成核机理逐渐地把母液包住,待条件恢复正常后重新出现透明生长。考虑到温度波动不是有规律的,因而晶体维持在最佳条件下生长的周期就不同,所以夹在相邻包裹层间的透明晶层的厚度有差别是可以理解的。

很显然,杂质渗入 B 型和 C 型微观结构隧道,在宏观上将出现与 $\langle 110 \rangle$ 方向成大约 22.5° 角的平行“珠状”包裹列。这与实验观测结果(图 2)符合较好。另外,当杂质渗入 A 型微观结构隧道时,将产生取向与 $\langle 110 \rangle$ 方向成大约 45° 角的平行“棒状”包裹列。应当看

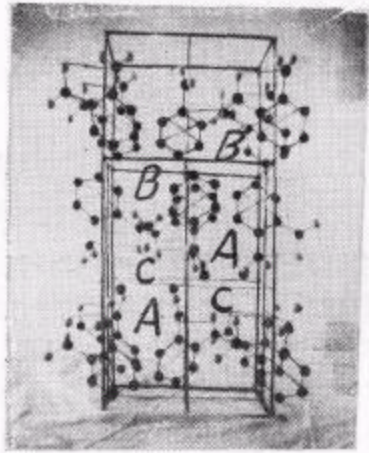


图 6 沿 a 轴方向,由无穷链状邻苯二甲酸阴离子所围成的三种类型微观结构隧道 A, B 和 C

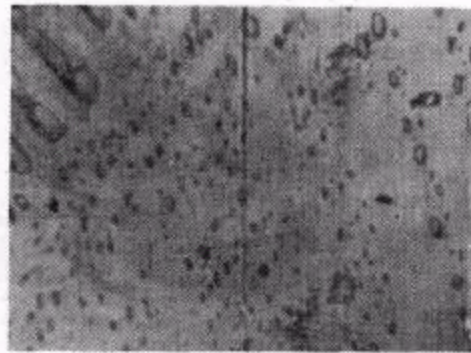
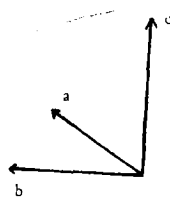


图 7 KAP 单晶锥面上分布形态比较典型和复杂的包裹列 200 \times

1) 与非包裹区相比,在包裹区出现明显的 C, O, H₂O 和 Si 等复杂谱线。

到,这类隧道是与钾离子层紧密相联的,杂质渗入隧道后,势必破坏了钾离子有序排列,甚至杂质取代之而渗入整个钾离子层,形成了长棒形(实际上是由许多短棒联接成的)包裹列(图3)。这类包裹比较少见是与层周围强有力的离子作用力而不那么容易进杂有关的。

仔细观察图2中那些“珠状”包裹列,不难发现,同列中那些分立的“珠状”包裹物,其本身取向并不是与列的方向严格一致的。从它们的取向判断,尺度大的方向正是结构隧道本身的方向。

图7是一张形态和分布比较典型和复杂的包裹物照片。根据上述机理容易看出,图中左下角的包裹列是由A型结构隧道引起的,图中上侧的是由B型结构隧道产生的,位于图中心的那些包裹列,分布形态比较复杂,尺寸比较小,除了主要是由C型隧道引起的外,不能排除还有由邻近的A和B隧道间组合产生的可能性。显然,三种不同取向的包裹列恰好与三种类型结构隧道本身与(111)锥面截痕的联线方向(比较图6和7)相对应。

我们认为一旦杂质渗入某一类型的结构隧道后,将引起最邻近的其他隧道形变或甚至消失而不能进杂,因此要么出现B型隧道填杂引起的包裹列,要么出现A型或C型的,实验上很少观察到三种类型包裹列混杂在一块的现象。虽然三种类型结构隧道与(111)锥面的截痕面积都要比各个隧道本身的横断面尺寸大得多,使得更有利于进杂,但是比较而言,B型隧道不但具有最大的截面积和隧道周围最弱的分子间作用力,而且在垂直于隧道的 b 方向还有宽阔的空间(注意图5中与图6B型隧道相对应的区域),所以杂质应当优先渗入这种隧道,这与包裹面上多数为与 $\langle 110 \rangle$ 方向成 22.5° 角的“珠状”包裹列的观察结果是一致的。

所以(111)和 $(\bar{1}\bar{1}\bar{1})$ 一对锥面上所出现的层状分布且具有特定取向的平行包裹列是外因(母液中杂质离子或异相沉淀物以及温度波动引起的溶液过饱和度局部变化等)在一定条件((111)和 $(\bar{1}\bar{1}\bar{1})$ 锥面具有最快的生长速率和以二维成核机理进行生长等因素)下通过内因(晶体内部三种类型微观结构隧道A,B和C,籽晶延伸或生长过程成核的位错丛)作用而形成的。

总之,本文从KAP晶体的微观结构特征,不但满意地解释了晶体本身的生长习性,而且解释了晶体中有关包裹物的整个实验观测结果。从同样培养条件下在经过多轮培养后的陈旧、微着色母液或者偶然事故而渗入自来水的混浊母液容易发生包裹生长的生长实践¹⁾,也为上述机理提供了直接证据。

对本所晶体生长车间提供样品和光学加工车间协助制备样品,我们表示感谢。

参 考 文 献

- [1] Y. Okaya., *Acta Cryst.*, **19**(1965), 879.
- [2] G. Böhm and K. Vulnor., *J. Cryst. Growth*, **10**(1971), 157.
- [3] K. A. Gross, *J. Cryst. Growth*, **6**(1970), 210.
- [4] M. S. Joshi and A. V. Antony, *Krist. Tech.*, **14**(5)(1979), 527.

1) 此类晶体没有进行离子探针分析。

- [5] Richard Brooks, *et al.*, *J. Cryst. Growth*, **2**(1968), 279.
[6] S. Zerfoss and S. I. Slawson, *Am. Mineralogist*, **41**(1956), 598.
[7] R. Janssen-Van Rosmalen and P. Bennema, *J. Cryst. Growth*, **42**(1977), 224.
[8] R. Janssen-Van Rosmalen *et al.*, *Krist. Tech.*, **13**(1978), 17.
[9] A. Carlsan, *Growth and Perfection of Crystals*, Edited by R. H. Doremus *et al.*, New York, John Wiley & Sons. Inc, London, Chapman & Hall, Limited, (1958), 421.

**THE EFFECT OF THE MICROSCOPIC STRUCTURE ON
FORMATION OF CHARACTERISTIC LAYERED
INCLUSIONS IN THE SINGLE CRYSTAL
OF POTASSIUM ACID PHTHALATE (KAP)**

ZHAO QING-LAN CHEN JIN-ZHANG HUANG YI-SEN

(*Fujian Institute of the Structure of Matter, Academia Sinica, Fuzhou*)

ABSTRACT

The formation of characteristic layered inclusions in the single crystal of potassium acid phthalate (KAP) is discussed in view of the effect of its microscopic structure. That three types of micro structural channels trap the impurities or other different phase precipitates in solution, via a special pair of the conical planes with the highest growth rate and the fluctuation of the growth conditions in liquor, is the main mechanism of inclusion formation. The above argument is in fair agreement with the experimental results for real crystals.