

邻苯二甲酸氢铷晶体结构对单晶 生长习性和缺陷的影响

黄 依 森 赵 庆 兰

中国科学院福建物质结构研究所, 福州, 350002

1991 年 1 月 14 日收到

本文介绍溶液降温法生长的大块邻苯二甲酸氢铷 (RAP) 单晶中关键有机基团的取向和性质对晶体生长习性的影响, 并阐述结构中分子松散堆积与缺陷形成之间的关系。

PACC: 6170Y; 6170Q; 6170

一、引 言

邻苯二甲酸氢铷 (RAP) 单晶是一种新型的 X 射线分光晶体。该晶体不但具有峰背比高, 分辨率好, 二级衍射干扰小, 而且适用于氢元素、超氢元素分析。晶体属于正交晶系^[1], 空间群为 $P2_1ab$, 单胞参数 $a = 6.56 \text{ \AA}$, $b = 10.064_2 \text{ \AA}$, $c = 13.068_2 \text{ \AA}$ 。每个单胞含 4 个 $C_8H_5O_4Rb$ 分子。在 α 轴正端的 4 个 $\{111\}$ 型斜方双锥面中常只有一对快生长面 (111) 和 $(\bar{1}\bar{1}\bar{1})$ 发生严重的缺陷生长。作者曾在文献 [2, 3] 中分别报道 RAP 晶体中位错等缺陷的分布、形态以及锥面特征层状包裹形成的研究结果。作为研究的深入, 本文着重报道该单晶 α 轴方向从原水平位置调换到竖直方向上, 并让慢速生长的负方向朝上, 在同样生长工艺和条件下, 对后期获得的大块单晶体结构的生长习性和缺陷影响。探讨带有不良影响的这类生长习性和缺陷形成的结构成因, 进而寻求克服本弊病的优化生长工艺和条件。

二、实 验 观 测

图 1 示出 RAP 单晶的外形及 X 射线形貌样品的切割部位。根据晶体生长过程的肉眼观测和对后期获得的大块单晶上广泛收集的化学腐蚀、光学观测以及 X 射线形貌资料, 得到下列观测结果:

1. 沿单晶 α 轴正负方向的生长速度的差异, 与负轴方向相比, 正轴方向的生长速率快 1—2 倍。

2. 8 个 $\{111\}$ 型斜方双锥面中, 只有位于 α 轴正端的一对锥面, 即 (111) 和 $(\bar{1}\bar{1}\bar{1})$ 晶面发生了较快的生长, 从而留下另一对更加发育的 $(\bar{1}\bar{1}1)$ 和 $(11\bar{1})$ 晶面。

3. 一般情况下, 这些锥面更容易发生杂质俘获和包裹生长, 尤其是位于 α 轴正端的

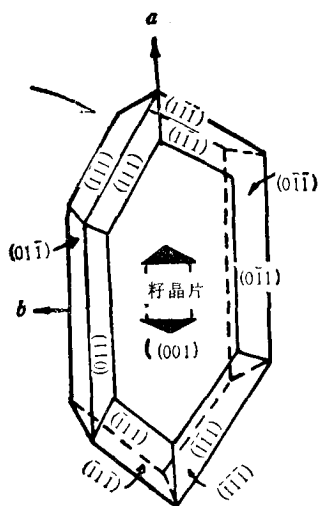


图1 RAP 单晶的形态及X射线形貌样品的切割部位

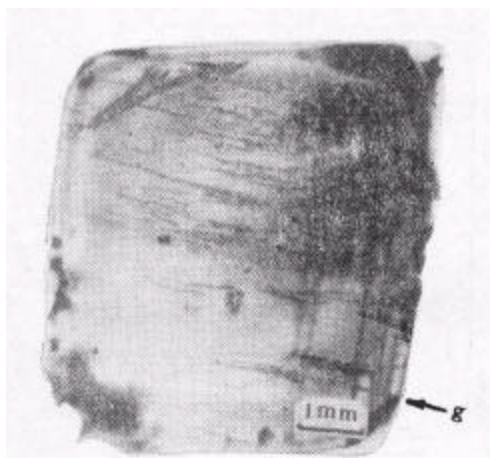


图2 RAP 单晶(001)晶片,(111)晶面的X射线投影形貌图 MoK α_1 辐射

一对快生长面,特别容易发生层状、位错、包裹等生长现象,其他锥面基本上不出现,或者程度有明显下降,见图2。

4. 在外部热场作用下,晶体较容易产生大面积的各向异性应变(见图2)。根据“包裹物点缀”的X射线形貌术的鉴定结果^[4],它们是由分子朝着 $\langle 110 \rangle$ 和 $\langle 1\bar{1}0 \rangle$ 晶体学方向位移引起的。

5. 位错在(001)基面上的分布很不均匀。从蚀坑计数的结果表明,完整透明区的位错密度小于 $100/\text{cm}^2$,甚至无位错;籽晶区正上方的透明区约为 $200-700/\text{cm}^2$;籽晶成锥区上方高达 $1000/\text{cm}^2$ 以上;而锥面包裹区上的位错蚀坑则密密麻麻地分布着,难以准确计数。

三、实验观测结果讨论

虽然生长工艺和条件对晶体习性和缺陷生长的影响普遍存在,但并非唯一的,观测结果表明,晶体的微观结构特征和结构中薄弱环节仍然制约着单晶生长习性和缺陷形成,而且两者还出现相互促进作用。

1. 正负 α 轴向生长速度的差异与分子中羧基(II)取向之间的关系

剖析 Smith 的晶体结构测定结果,在 RAP 分子堆积或结晶过程,只有三种推动力,即 O—Rb 离子键力, O—H $\cdots\cdots$ O 短氢键力和苯环之间的范德瓦耳斯引力。显然,离子型键力是最强和主要的。图3示出分子在晶胞(100)面的投影, Rb 离子周围有6个近邻的 O,组成6配位的畸变8面体,以虚线表示。考虑分子上2个羧基各自所组成的平面分别与苯环面构成不同的角度,人们就能十分方便地将两者加以识别,因此容易看出, Rb 近邻的6个 O 分别是由不同分子的羧基(II)和(I)共同贡献的,其中5个是羧基(II)

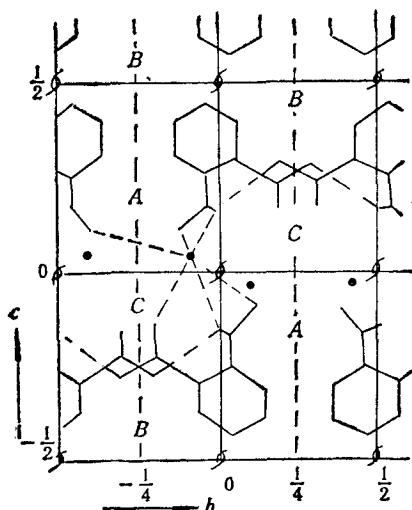


图3 RAP 单胞结构在(100)面上的投影 ● 为 Rb 离子; — 为短 O—H·····O 键; ---- 为 Rb 周围 6 个 O 的分布状况;图中示出结构隧道 A, B 和 C

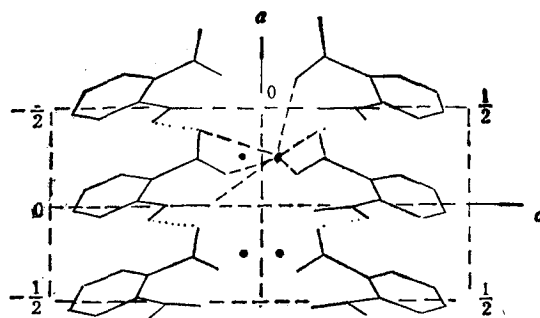


图4 RAP 分子在单胞的(010)面上的投影及分子羧基(II)在II- α 轴向上的“择优”取向

上的 O(II) 和 O(II') (羧基 II 中含双键的 O), 只有一个属于羧基 (I) 上的 O(I')。由此可见, 羧基 (II) 和 (I) 所提供的 O—Rb 离子键数分别为 5/6 和 1/6。在结晶过程, 羧基 (II) 显然起着最主要的贡献。图 4 是分子在晶胞(010)面上的投影。显而易见, 全部分子中为 RAP 分子堆积提供最大推动力量的羧基 (II) 都倾倒朝着 α 轴的正方向, 因而客观效果上将在 (100) 晶面上无障碍地显露出全部 O—Rb 自由键, 而在 ($\bar{1}00$) 面上, 它们都隐埋在较深处。

2. 锥面发育程度与 O—Rb 键密度之间的关系

受到分子中羧基 (II) 基团取向的影响, 另一可能的客观效果是 (111) 和 ($1\bar{1}\bar{1}$) 与 ($\bar{1}\bar{1}1$) 和 ($11\bar{1}$) 两对锥面上 O—Rb 键密度将有所差异, {111} 和 {222} 型晶面上键数的综合统计结果表明, 前对和后对面上键数的比率是 4/3。键密度更高的 (111) 和 ($1\bar{1}\bar{1}$) 晶面必然发生较快的生长, 留下的只是一对生长速度较慢或发育更好的 ($\bar{1}\bar{1}1$) 和 ($11\bar{1}$) 锥面, 见面 1 所示。

3. 锥面的缺陷生长与结构隧道之间的关系

由于分子内羧基间的空间位阻, 它们在单胞中堆积较为松懈, 因而留下比较宽阔的空间。从图 3 看出, 它们至少以两类的结构隧道 A 和 B 形式存在。隧道 A 靠近结构的极性区; 隧道 B 位于非极性区附近, 它基本上呈椭圆柱形, 其断面的长短轴直径分别为 4.0 Å 和 2 Å。然而, 大体呈圆柱形的 A 型隧道的断面比 B 型隧道略小些, 但这两种隧道均平行于 α 轴方向。

考虑到 {111} 型锥面均与 (100) 面斜交 $22^\circ 56'$, 它们在锥面(生长面)上的横断面直径在多数径方向几乎都有不同程度的扩大, 最大的增量是原来的 1.08 倍, 那么 B 型隧道

在 $\{111\}$ 生长面上的断面尺寸分别增加到 2.2—4.3 Å, A 型隧道也略有增加。研究表明,这对锥面 $[(111)$ 和 $(1\bar{1}\bar{1})]$ 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 3 种隧道的截痕区域^[3]。因此隧道在锥面上横断面直径的进一步扩大,内因上既对该面俘获杂质有利,又对原生长速度更快的这对锥面发生层状、包裹和位错束等缺陷生长起到促进作用。图 2 是 $(1\bar{1}\bar{1})$ 晶面的 X 射线投影形貌图,正反映了上述预计的情况。虽然图 2 也在 $(1\bar{1}\bar{1})$ 晶面上观察到层状、包裹和包裹诱发的位错束等缺陷,但不象在文献 [5] 中观测到那样的典型,也就是说,比文献 [5] 观测到的完美性高得多。分析其原因,其一,由于 RAP 单晶的异质同构体 KAP 正负方向的生长速度相差悬殊,与负轴方向相比,正轴方向的生长速率快 10 倍左右^[6]。然而,我们对 RAP 籽晶片的极性轴按常规取向和将 α 轴方向从原水平位置调换到竖直方向上,并分别让快、慢生长的正负轴朝上,实验结果表明,在同样生长工艺和条件下,它们的长速较 α 轴负方向,依次快 2—2.7, 3—5 和 1—2 倍。后者的籽晶片取向(负 α 轴方向朝上),其 α 轴正方向的生长速率仅为 KAP 的 1/10—1/5 倍且也小于前两者。对该晶体生长实验而获得的单晶,研究结果证实,不仅后者的完美性比 KAP 高,而且也优于前两者。其二,根据晶体的微观结构特征^[3],虽然 RAP 单晶中单胞体积与其异质同构体 KAP 相近,但是单胞内 Rb^+ 占据的空间体积较 K^+ 大。因此这就导致 RAP 晶体中 A 型和 C 型结构隧道比 KAP 窄些。在晶体生长过程中,相对而言,杂质离子不易进入 RAP 晶体的这些结构隧道中,导致“珠状”和“棒状”包裹列的减少。综上所述,由于抑制了 α 轴正方向的生长速率,因此 RAP 单晶不仅获得形态基本匀称,而且层状、包裹和位错等缺陷远少于 KAP 的透明大单晶。样品是含有 $\langle 111 \rangle$ {或 $(1\bar{1}\bar{1})$ } 和 $(1\bar{1}1)$ {或 $(11\bar{1})$ } 生长区的 (001) 晶片,并以 P-5F X 射线胶片来记录 $\text{MoK}\alpha_1$ 辐射在 $(1\bar{1}\bar{1})$ 晶面上的衍射。诚然,在 (111) {或 $(1\bar{1}\bar{1})$ } 生长区,即图 2 上部存在层状、包裹和包裹诱发的位错束等缺陷,而在 $(1\bar{1}1)$ 的或 $(11\bar{1})$ 生长区,即图 2 左下部,其缺陷的程度有明显下降。它们反映了结构隧道和 O—Rb 键密度的综合影响的结果。

4. 阵点位移方向与解理面两侧原子的松散排列之间的关系

在单胞的非极性层区两侧,只有苯环间弱的范德瓦耳斯作用力存在,形成完整的解理面。图 5 为解理面两侧的 H 原子分布组态示意图,并以同圆表示 H 原子的最大作用范围。显然,在 $\langle 110 \rangle$ 和 $\langle 1\bar{1}0 \rangle$ 晶体学方向附近存在着比较宽阔的空间。根据多数伯格矢量量的 X 射线形貌鉴定,以及应用“包裹物点缀”技术测定外加热场作用下产生的大面积应变区的本质,均证实 RAP 分子通过弹性畸变进而发生位移,并不是朝着能量最低的 $\langle 100 \rangle$ 晶体学方向,而是能量高得多的 $\langle 110 \rangle$ 和 $\langle 1\bar{1}0 \rangle$ 方向。因为,它们在无障碍的空间附近某一方向上发生畸变和位移是最有利的。

RAP 的分子构形值得引起人们的注意,在结晶之前,分子上原两个羟基各自构成的平面应当皆与苯环共面,在结晶过程它们分别作了转动,离开了苯环平面,羧基 (II) 和 (I) 的转动角度分别为 31.7° 和 75.4° ,但是旋转的方向相反,单胞中 4 个分子分成可辨认的两组,所以每组间的分子构型不能相互重叠,组成镜面对映关系,所谓对映异构体(enantiomers)。这类无对称心结构和光性活泼的单晶,不不然是一种优质的 X 射线分光晶体,其

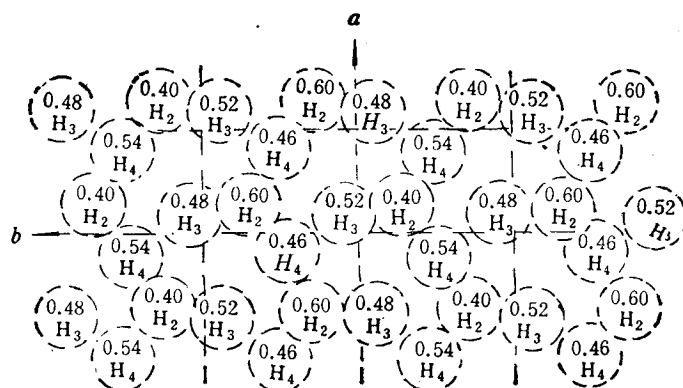


图5 RAP 单晶中(001)解理面两侧的H原子的分布组态示意图

他有关性能仍有待进一步开拓和利用。

总之, RAP 单晶的微观结构特征和结构中的薄弱环节都不同程度地分别和综合影响晶体的生长习性和缺陷形成,而且习性和缺陷生长两者有时是相互促进的,影响大块单晶的质量,降低晶体的利用率。

本观测和研究的实践证明,由于改变了 RAP 单晶原来籽晶片极性轴的常规取向,将 α 轴方向从原水平位置调换到竖直方向上,并让慢生长的负方向朝上,改变了晶体生长界面对流等条件,因此在同样生长工艺和条件下,邻苯二甲酸氢铷 (RAP) 不仅获得形态基本匀称,而且层状、包裹和位错等缺陷远少于 KAP 的透明大单晶。如果进一步改善生长工艺和条件,一定会获得晶体形态更匀称,完美性更好的透明大单晶。

感谢梁桂金同志提供样品及晶体生长有关实验资料。

- [1] R. A. Smith, *Acta Cryst.*, **B32**(1975), 2347.
- [2] 黄依森、赵庆兰, *物理学报*, **38**(1989), 869.
- [3] 黄依森、赵庆兰, *物理学报*, **39**(1990), 1260.
- [4] 赵庆兰、黄依森, *物理学报*, **38**(1987), 1134.
- [5] 赵庆兰、黄依森, *人工晶体学报*, **19**(1990), 78.
- [6] W. J. P. van Enckevort and L. A. M. J. Jetten, *J. Cryst. Growth*, **60**(1982), 275.

EFFECTS OF STRUCTURE IN RUBIDIUM ACID PHTHALATE (RAP) ON ITS SINGLE CRYSTAL GROWTH HABIT AND DEFECT FORMATION

HUANG YI-SEN ZHAO QING-LAN

Fujian Institute of the Structure of Matter, Academia Sinica, Fuzhou, 350002

(Received 14 January 1991)

ABSTRACT

Large perfect crystals have been grown by using (001) seed plates from aqueous solution. It is shown that the great difference in the growth rates along positive and negative a-axis directions and the defect formation are closely related to the orientation of the key groups of carboxyl radicals(I) and the open structure (mainly the structural channels A and B), respectively. A proposal for improving the quality of crystals by changing the orientation of the polar axis a is given.

PACC: 6170Y; 6170Q; 6170