

# 邻苯二甲酸氢铷晶体中锥面包裹的 形成及其结构之间的关系

黄 依 森    赵 庆 兰

中国科学院福建物质结构研究所, 福州, 350002

1989年10月9日收到

本文从邻苯二甲酸氢铷(RAP)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。

**PACC:** 6170Y; 6170Q; 6170

## 一、引 言

RAP 晶体是我所成功地用水溶液降温法培养的又一种新型 X 射线分光晶体。RAP 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, 超氢元素及状态分析。文献[1]报道了 RAP 晶体中位错等缺陷的分布、形态。但是, 关于 RAP 单晶中包裹缺陷的形成及其结构之间的关系尚未见报道。本文着重报道用光学方法对 RAP 单晶锥面特征层状包裹形成的研究结果。

RAP 属于正交晶系, 空间群为  $P2_1ab^{(2)}$ 。大块透明单晶被发育程度不同的 14 个自然面围绕着, 其中 2 个基面, 4 个稜柱面和 8 个斜方锥面。单胞参数  $a = 6.56_1 \text{ \AA}$ ,  $b = 10.064_2 \text{ \AA}$ ,  $c = 13.068_2 \text{ \AA}$ 。每个单胞含 4 个分子  $C_8H_5O_4R_b$ 。

## 二、实验观测

晶体样品是本所晶体生长实验室提供的。图 1 示出 RAP 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 8 个  $\{111\}$  型晶面向前推进来完成的, 而且从实际观测结果, 位于  $\alpha$  轴正方向的 4 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 4 个锥面, 即  $(\bar{1}\bar{1}\bar{1})$ ,  $(\bar{1}11)$ ,  $(\bar{1}1\bar{1})$  和  $(\bar{1}\bar{1}1)$ 。

$\{111\}$  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  $\alpha$  轴正方向的一对锥面, 即  $(111)$  和  $(1\bar{1}\bar{1})$  面上(图 1 中阴影部分)。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, 再把两面进行化学抛光, 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, 分别示于图 2 和图 3 (均见图版 1)。

2. 白纹层上包裹体大部分是“珠状”包裹体, 它们大体排列成一系列平行的列, 列的方向与  $\langle 110 \rangle$  方向大约夹  $22.5^\circ$  角, 如图 2 所示。

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

4. “珠状”包裹物的尺寸分布比较均匀, 宽度为  $3-15\mu\text{m}$ , 长度为  $5-31\mu\text{m}$ ; “棒状”的宽度为  $13-41\mu\text{m}$ , 长度为  $60-1100\mu\text{m}$ 。

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。

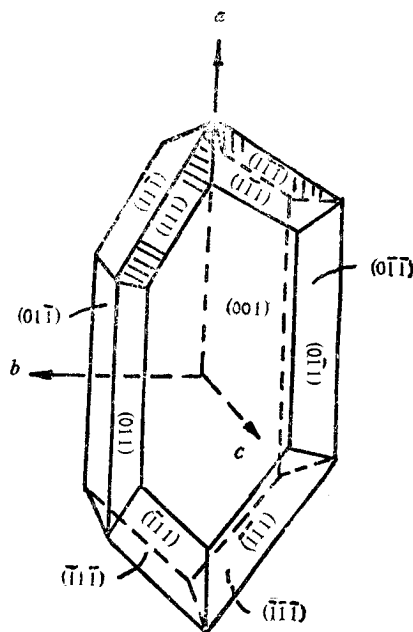


图 1

### 三、实验观测结果的讨论

影响 RAP 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等因素, 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 RAP 晶体的微观结构, 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, 除羟基 II 中  $O(\text{II}')$  和羟基 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) 金属铷离子和羟基之间的离子作用力显然是主要的<sup>1)</sup>。不难看出, 每个  $\text{Rb}^+$  被 6 个近邻的氧原子包围着: 3 个氧来自  $O(\text{II})$ , 2 个来自  $O(\text{II}')$ , 1 个来自  $O(\text{I}')$ 。其中, 有 5 个氧来自羟基 II, 而只有 1 个是羟基 I 的, 显然, 羟基 II 与  $\text{Rb}^+$  之间的结合在晶体生长过程中起着主要作用。

2. 在  $\alpha$  轴正方向上, 从单胞结构的投影图或模型 (图 4 和图 5) 清楚看出, 所有的羟基 II 都“择优取向”  $\alpha$  轴正方向, 即在  $(100)$  面上露出大量的邻苯二甲酸离子的羟基 II 基团, 而在  $(\bar{1}00)$  原子面上则没有。不难理解, 羟基 II 的“择优取向”结位于  $\alpha$  轴正方向上那些

1) 凡羟基与苯环所组成的 C—C 键大体平行于  $c$  轴的为羟基 II 基团; 与  $c$  轴夹角大的为羟基 I, 见图 4—6。

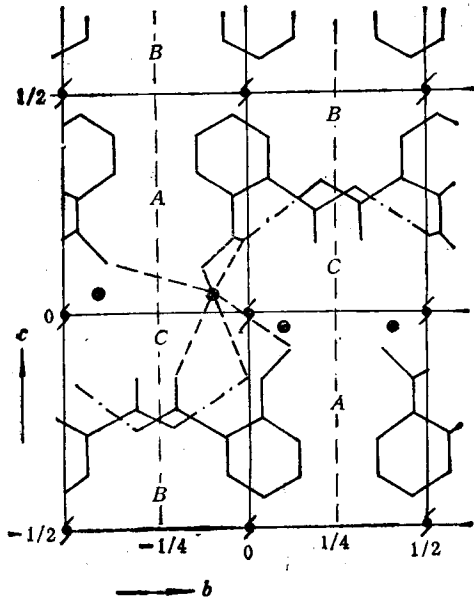


图4 RAP 单胞结构在 (100) 面上的投影 ● 为 Rb 离子; 一·一·一 为短 O—H·····O 键; ---- 为 Rb 周围 6 个 O 的分布状况; 图中示出结构隧道 A, B 和 C, 从图背面进行观察, 与图 6 完全等同

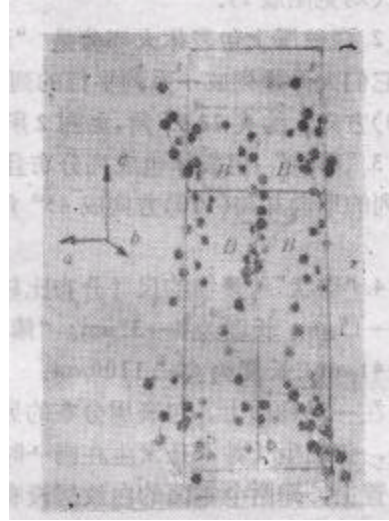


图5 羟基 II 在 a 轴正方向的“择优取向”

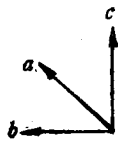
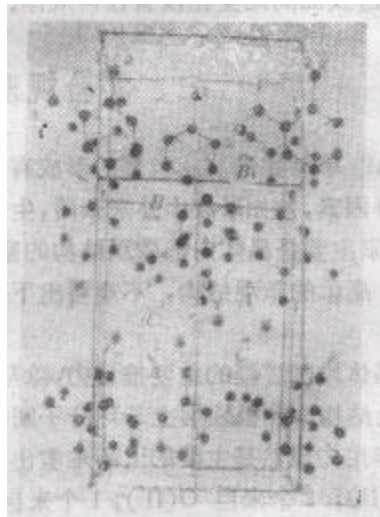


图6 沿 a 轴方向, 由无穷链状邻苯二甲酸阴离子所围成的三种类型微观结构隧道 A, B 和 C



锥面即(111), (1 $\bar{1}\bar{1}$ ), (1 $\bar{1}$ 1)和(11 $\bar{1}$ ) (图1)比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

力,形成了结构上(譬如易于完全解理)的薄弱环节。

4. 这是许多微观结构的主要特征之一。沿着  $\alpha$  轴方向,邻苯二甲酸离子是以无穷长链排列的。同  $c$  轴高度的相邻长链以氢键作联桥。由于羟基 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 和图 6)。A 型隧道与极性层相邻,B 型隧道与非极性层相邻。B 型隧道的截面直径为 2.0—4.0 Å,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,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铷离子层,若把铷离子取走或以其他杂质离子取代之,A 型和 C 型隧道就相通。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。

5. 从图 1 看出,实际晶体所出现的 8 个{111}型锥面在结构上可分为两组。第一组为(111),( $1\bar{1}\bar{1}$ ),( $\bar{1}\bar{1}\bar{1}$ )和( $\bar{1}11$ );第二组为( $1\bar{1}1$ ),(11 $\bar{1}$ ),( $\bar{1}1\bar{1}$ )和( $\bar{1}\bar{1}1$ )。每一组中前两个晶面共同位于  $\alpha$  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,可以认为,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,还应当同时考虑{222}面上的情况。由于羟基 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 Rb—O 键,而第二组晶面譬如( $1\bar{1}1$ )只有 15 个 Rb—O 键。另一个重要结构影响因素还表现在{111}面具有最小的面间距,  $d_{(111)} = 5.066 \text{ \AA}$ 。

综合分析上述观察的包裹体分布形态和特征以及晶体的微观结构特性,可以认为,上述 3 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<sup>[3]</sup>,不过居次要地位。根据这个模型,能满意地解释 RAP 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<sup>[4-6]</sup>,以及流体力学效应<sup>[7-9]</sup>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,人们容易解释,由于羟基 II 在  $\alpha$  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  $\alpha$  轴正方向上四个锥面中的两个即(111)和( $1\bar{1}\bar{1}$ )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发生。

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 3 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。在生长条件譬如在固液界面前溶体中扩散层厚度处温度波动,根据 Brice 等人<sup>[11]</sup>理论,立即形成温度梯度,溶液中杂质向固液界面传输,并在界面固化,随着温度上升而减少。当原生晶体(111)面方向温度梯度  $G^{(111)}$  较低时,再加上生长速度快,在固液界面很容易出现组分过冷。(111),( $1\bar{1}\bar{1}$ )面组分过冷可能性要比(11 $\bar{1}$ ),( $1\bar{1}1$ )大。组分过冷使生长速率进一步加快,固液界面变得不平坦,溶液中杂质大量进入隧道和其它区域,固液界面晶格进一步畸变,局部地方形成“沟

槽”，使部分母液陷埋在沟内形成母液包裹。因此，当温度下降时，固液界面过冷度加大，组分过冷增加，进杂、包裹加剧。 $(111)$ 、 $(1\bar{1}\bar{1})$ 面上会出现与温度波动对应的杂质、包裹分布的分层结构。待生长条件恢复正常后，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。为了进一步证实包裹的本质，根据以上包裹的观察并结合人工模拟母液包裹体在光学显微镜下观察到的结果(图7(见图版II))，发现两者完全类似，这与 Joshi 等人在 KDP 单晶中观察到的母液包裹的光学图象<sup>[4]</sup>也十分一致，所以可以认为这是母液包裹缺陷。图7中E处的两个圆圈是气体包裹。因为 RAP 晶体是在 40—60℃ 的温度范围内培养的，而本实验是在 30℃ 以下的室温进行观察的。这时由于温度降低，包裹体中的母液溶质析出，沉积在包裹体边缘的壁上，所以与晶区的透明度不一致。

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  $\langle 110 \rangle$  方向大约成 45° 角的平行“棒状”包裹列。应当看到，这类隧道是与铷离子层紧紧相联的，杂质渗入隧道后，势必破坏了铷离子有序排列，甚至杂质取代之而渗入整个铷离子层，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。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8(见图版II)是一张形态与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8中右上角的“棒状”包裹列是由 A 型结构隧道引起的，图中左侧的“珠状”包裹列是由 B 型隧道产生的，位于图中心的那些包裹列，分布比较复杂，尺寸比较小，除了主要由 C 型隧道引起之外，不能排除还有邻近的 A 型和 B 型隧道间组合产生的可能性。显然，3 种不同取向的包裹列恰好与 3 种类型结构隧道本身和  $(111)$  锥面截痕的联线方向(比较图6和图8)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 3 种类型包裹列混杂在一块的现象。虽然 3 种类型的结构隧道与  $(111)$  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6的 B 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。但是，值得指出的是，在  $\{111\}$  面上的“棒状”与“珠状”包裹列比 KAP 单晶明显地减少。根据晶体的微观结构特征，虽然 RAP 单晶中的单胞体积与其异质同构体 KAP 相近，但是单胞内  $R_4^+$  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。

我们认为(111)和(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)在一定条件((111)和(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 3 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)作用下而形成的。这与文献[10]的解释是一致的。

总之, 本文从 RAP 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, 而且也解释了晶体中有关包裹物的整个实验观测结果。

感谢本所晶体生长实验室提供样品。

- [1] 黄依森、赵庆兰, 物理学报, **38**(1989), 869.  
 [2] R. A. Smith, *Acta Cryst.*, **B32**(1975), 234.  
 [3] K. A. Gross, *J. Cryst. Growth*, **6**(1970), 210.  
 [4] M. S. Joshi and A. V. Antony, *Krist. Tech.*, **14**(1979), 527.  
 [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] A. Janssen-Van Rosmalen *et al.*, *Krist. Tech.*, **13**(1978), 17.  
 [9] A. Carlsan, *Growth and Protection of Crystal*, Edited by R. H. Doremus *et al.*, New York, John Wiley & Sons, Inc. London, Chapman & Hall, Limited, (1956) p. 421.  
 [10] 赵庆兰、陈金长、黄依森, 物理学报, **32**(1983), 294.  
 [11] J. C. Brice and P. A. C. Wiffim, *Brit. J. Appl. Phys.*, **18**(1967), 585.

## A STUDY OF FORMATION OF CHARACTERISTIC LAYERED INCLUSION IN THE CRYSTAL OF RUBIDIUM ACID PHTHALATE AND THEIR RELATIONSHIP WITH THE STRUCTURE

HUANG YI-SEN    ZHAO QING-LAN

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

(Received 9 October 1989)

### ABSTRACT

The formation of characteristic layered inclusions in the single crystal of rubidium acid phthalate (RAP) is discussed in view of the effect of its microscopic structure. That the three types of micro structure 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.

**PACC:** 6170Y; 6170Q; 6170