

空间电荷,使得电流增加,或者前置脉冲形成了等离子体并向前移动,使极间距离等效地变小了。

结 束 语

本加速器达到设计指标,并较稳定地运行了两年多。工作是可靠的。当发生器充气火花隙充以少量的 SF_6 气体时,在直流充电电压为 $\pm 100kV$ (额定充电电压)时能够稳定工作。对这台加速器如果稍作改进,其能量、流强和剂

量率可望进一步提高。在这台加速器的研制中,不少外单位同志参加协作,并作了许多工作,在此表示感谢。

参 考 文 献

- [1] B. Bernstein, *IEEE Trans. Nucl. Sci.*, **NS-20-3** (1973), 294.
- [2] T. H. Martin, *IEEE Trans. Nucl. Sci.*, **NS-16-3** (1969), 59.
- [3] K. R. Prestwich, *IEEE Trans. Nucl. Sci.*, **NS-16-3** (1969), 64.
- [4] D. L. Johnson, **SC-DR-70-872** (1970).

两相区中生长单晶的几个问题*

郑 兆 勃

(中国科学技术大学物理系)

在非同成分配比条件下,从熔态中生长单晶体的问题是十分重要的。这是由于目前正在广泛应用和探索的新型单晶材料,大都是多组元体系,往往不存在固液同成分点,或者即使存在固液同成分点,但由于配料误差、非同成分的挥发损失,容易造成体系组分偏离同成分点,单晶生长过程也将是在固-液两相区进行。

为了讨论在两相区生长单晶发生的分凝现象, Pfann^[1] 推导了组分分布公式; Hurler^[2] 推导了不产生组分过冷的条件。他们的推导是在分凝系数 k 为常数的假定下进行的,也就是对二元系,固相线与液相线为直线相交于某一组元熔点的情况。

本文的目的是对分凝系数不为常量的一般二元系进行讨论,推导出一般条件下的晶相组分公式,得出了不产生组分过冷的条件。

考虑如图 1 所示的二元互溶体系。图 1 中,纵轴为温度,横轴为体系中 B 组元的克分子分数。

从熔态中结晶的过程是一个定向凝固的过程。考虑初始组分为 $x(p)$ 的熔体,当温度达到

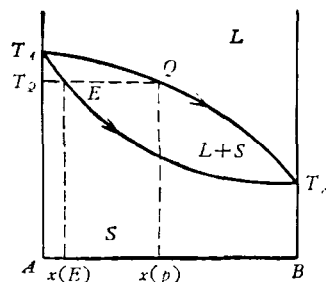


图 1 非平衡定向凝固过程中熔体和晶体的组分变化路径

$T(Q)$ 时,开始出现组分为 $x(E)$ 的固溶相,由于实际单晶生长过程是以一定速度进行的,而固相中的扩散过程十分缓慢,因此可以认为已结晶部分中的组分不再改变,这样,随着温度的降低,界面不断推移,界面处将依次结晶出组分为 $x(E) \rightarrow x(F)$ 的固溶相。也就是晶相组分沿固相线变化,而熔相组分沿液相线变化。在一般的引上法和下降法中,由于体系总质量一般保持不变,因此在缓慢生长时,近似满足上述条件。

为了推导晶相组分分布公式,考虑如图 2 所示的生长系统。假定:(1)体系由 A, B 组

* 1978 年 2 月 17 日收到。

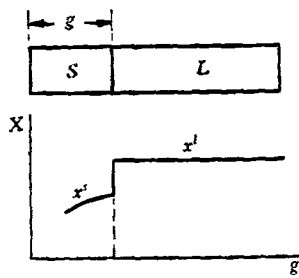


图2 定向凝固过程中晶相和熔相的组分分布

元组成, 相图形态, 如图1所示; (2) 忽略已结晶部分的组分, 不再改变; (3) 体系总质量不变; (4) 熔相中组分处处均匀; (5) 忽略界面处结晶所需过冷度; (6) 忽略结晶过程中体积变化和质量运输。由这些条件出发, 可以认为熔相中溶质的减少等于晶相中溶质的增加。所以有:

$$\frac{dg}{1-g} = \frac{dx^l}{x^l - x^s}$$

或者

$$\frac{dg}{1-g} = \frac{dT^l}{\frac{dT^l}{dx^l}(x^l - x^s)}, \quad (1)$$

其中: T^l 为熔体温度; dT^l/dx^l 为液相线斜率; x^l 和 x^s 分别为生长时固液界面两侧熔体和晶体的组分; g 为已结晶部分的分数。设开始结晶时, $T^l = T_0^l$, $g = 0$, 则(1)式可以写成:

$$g = 1 - \exp \left[- \int_{T_0^l}^{T^l} \frac{dT^l}{\frac{dT^l}{dx^l}(x^l - x^s)} \right], \quad (2)$$

由相图可知, x^l 、 x^s 作为 T^l 的函数, 可用(2)式求出 $g(T^l)$ 或 $T^l(g)$ 。又由 x^s 与 T^l 之间关系, 可求出 $x^s(g)$ 。 $T^l(g)$ 表示结晶过程中的温度变化, $x^s(g)$ 表示晶相组分变化。为了运用(2)式, 需要把相图中的固相线和液相线用函数来描写比如用直线、指数曲线等。当然, 为了精确起见, 也可用插值法求出多项式来近似。

我们用(2)式来计算几种情况:

1. 在所考虑的组分范围内, 液相线和固相线为两条直线

这时, $T^l = T_m + ax^l$, $T^s = T_n + bx^s$ 。其中 T_m , T_n , a , b 均为常量, 显然, a , b 分别为

物理

液相线和固相线的斜率, 即:

$$\frac{dT^l}{dx^l} = a,$$

$$\therefore x^l - x^s = \left(\frac{1}{a} - \frac{1}{b} \right) (T - T_m) - \frac{T_m - T_n}{b},$$

在界面上, $T^l = T^s = T$, 其中 T 为结晶温度。由(2)式可得:

$$g = 1 - \left[\frac{\left(1 - \frac{a}{b}\right)(T - T_m) - \frac{a}{b}(T_m - T_n)}{\left(1 - \frac{a}{b}\right)(T_0 - T_m) - \frac{a}{b}(T_m - T_n)} \right]^{-\frac{1}{1 - \frac{a}{b}}}. \quad (3)$$

$\therefore T = T_n + bx^s$, $T_n = T_n + bx_0^s$, 或 $T_n = T_m + ax^l$, (3)式可化为:

$$g = 1 - \left[\frac{\left(1 - \frac{a}{b}\right)(T_n - T_m + bx^s) - \frac{a}{b}(T_m - T_n)}{\left(1 - \frac{a}{b}\right)(T_n - T_m + bx_0^s) - \frac{a}{b}(T_m - T_n)} \right]^{-\frac{1}{1 - \frac{a}{b}}}, \quad (4)$$

$$g = 1 - \left[\frac{\left(1 - \frac{a}{b}\right)(T_n - T_m + bx^s) - \frac{a}{b}(T_m - T_n)}{a \left(1 - \frac{a}{b}\right) x_0^l - \frac{a}{b}(T_m - T_n)} \right]^{-\frac{1}{1 - \frac{a}{b}}}, \quad (5)$$

其中 x_0^s , x_0^l 分别为晶体和熔体的初始组分。

式(3)给出了结晶温度在结晶过程中的变化; 式(4), (5)分别给出了已知初始结晶相或初始熔相组分时的晶相组分分布。

下面讨论两个特例:

(1) 固相线与液相线相交于A组元熔点, 如图3所示: $T_m = T_n = T_A$ 。其中 T_A 为A组元熔点。由于

$$\frac{x^s}{x^l} = \frac{a}{b},$$

设:

$$k_0 = \frac{x^s}{x^l}, \quad \therefore k_0 = \frac{a}{b}.$$

其中 k_0 为平衡分凝系数, 在本特例的情况下为常量. 这时式(3)可化为:

$$g = 1 - \left(\frac{T - T_A}{T_0 - T_A} \right)^{\frac{1}{k_0 - 1}},$$

或

$$T = T_A - (T_A - T_0)(1 - g)^{k_0 - 1}, \quad (6)$$

$$g = 1 - \left(\frac{x^f}{k_0 x_0^f} \right)^{\frac{1}{k_0 - 1}},$$

或

$$x^f = k_0 x_0^f (1 - g)^{k_0 - 1}. \quad (7)$$

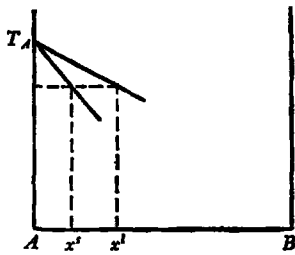


图3 $k_0 = \frac{a}{b}$ 情况

式(7)即为 Pfann^[1] 正常分凝固相组分表达式, 它是我们讨论的一个特例. 由于 Pfann 讨论的问题一般是 B 组元含量甚少的情况, 因此他没有特别指出结晶温度的变化, 而式(6)给出了这一变化.

(2) 当固相线和液相线在讨论的部分可以用两条相互平行的直线来近似代表时 (如图4所示), 则有 $a=b$. 此时由于 $x^f - x^l$ 为常量, 故直接从式(2)积分得

$$g = 1 - \exp\left(\frac{T_0 - T}{T_n - T_m}\right),$$

或

$$T = T_0 + (T_m - T_n) \ln(1 - g), \quad (8)$$

同理

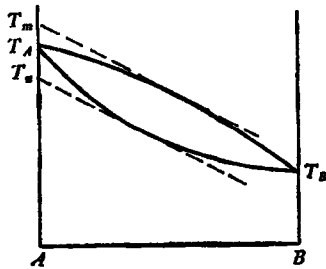


图4 固相线与液相线近似平行

$$x^f = x_0^f + \frac{T_m - T_0}{a} [1 + \ln(1 - g)]. \quad (9)$$

式(8),(9)分别给出了结晶温度和晶相组分变化.

2. 固相为纯组元或有确定化学配比化合物时情况

式(2)可积分出

$$g = 1 - \frac{x_0^f - x^f}{x^f - x_0^f}, \quad (10)$$

其中 x_0^f 为化合物的组分.

当固相为纯组元 A 时, $x_0^f = 0$, 有:

$$g = 1 - \frac{x_0^f}{x^f}, \quad (11)$$

由液相线可求出降温程序.

当

$$x^f = 1 - \exp\left[-\frac{\Delta H}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_A}\right)\right] \quad (12)$$

时, 有:

$$g = 1 - \frac{1 - \exp\left[-\frac{\Delta H}{R} \left(\frac{1}{T_0} - \frac{1}{T_A}\right)\right]}{1 - \exp\left[-\frac{\Delta H}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_A}\right)\right]} \quad (13)$$

式(13)给出了降温程序, 其中 R 为气体常数, ΔH 为 A 组元熔化时放出的热量.

下面讨论熔体中在固液界面附近, 液相一侧存在富集层时的情况. 为了推导结晶时晶相组分公式, 我们假定, 固液界面边界层情况如图5所示.

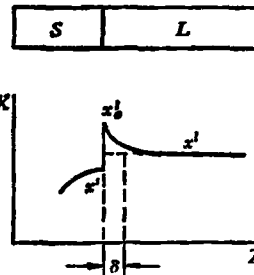


图5 界面附近的富集层

可以导出^[1]:

$$x(z) = x^f + (x_0^f - x^f) \exp\left[\frac{\delta - z}{D} v\right], \quad (14)$$

式中 δ 为扩散层厚度, f 为界面移动速度, D 为扩散系数. 在界面上 $z = 0$, 有:

$$x'_0 - x^s = (x^l - x^s) \exp\left(\frac{\delta f}{D}\right), \quad (15)$$

其中 x'_0 是界面上熔相一侧的组分, x^l 是熔体中的平均组分. 又由于在界面两侧的熔相与晶相组分之间有关系式:

$$T^l(x'_0) = T^s(x^s), \quad (16)$$

T^l 和 T^s 的函数关系由相图已知. 由式 (15), (16) 可以解出 x^l 与 x^s 之间的关系式, 再由式 (2) 即可求出熔体温度和结晶温度变化, 进而求出晶相组分变化. 在这里, 熔体中存在富集层, 由于熔体中组分不再是处处均匀的, 因此结晶温度是 z 的函数, 界面上的熔体结晶温度与熔体中结晶温度也就不同, 使用 (2) 式时要注意这一点. 由 (15) 式中可以看出, 生长速度对于富集层的影响, $f \rightarrow 0$ 时, $x'_0 = x^l$, 富集层消失; $f \rightarrow \infty$ 时, $x^l \rightarrow x^s$, 即晶相组分趋向于熔体平均组分, 这时富集层中熔体组分趋向于一个极大值 $x'_{0 \max}$, $x'_{0 \max}$ 恰好是与 x^s_{\max} 相平衡的熔相组分. 如当 $f \rightarrow \infty$ 时, $x'_{\max} = x^l$, 在一般生长速

度下, x'_0 取值于 x^l 和 $x'_{0 \max}$ 之间. 对应的晶相组分在与 x^l 和与 $x'_{0 \max}$ 相平衡的晶向组分之间. 在整个生长过程中, x^l, x^s 将沿液相线变化, x^s 沿固相线变化. 而 x^s 与 x^l 总保持由 (15), (16) 式所确定的关系.

令 $k_0 = \frac{x^s}{x'_0}$ 为平衡分凝系数, $k_{ef} = \frac{x^s}{x^l}$ 为有效分凝系数. 在一般相图形态下, k_0 和 k_{ef} 都是组分的函数, 不是常量, 但当生长速度 $f \rightarrow 0$ 时, $k_{ef} = k_0$; 当 $f \rightarrow \infty$ 时, $k_{ef} \rightarrow 1$. 因此 k_{ef} 总是在 k_0 与 1 之间.

当 $T^l = T_m + ax^l, T^s = T_n + bx^s$ 时,

$$x'_0 = \frac{T_n - T_m + bx^s}{a}.$$

由式 (15) 有:

$$x^s = \frac{T_m - T_n}{b} + \left[x^l - \frac{T_m - T_n}{b} + \frac{T_m - T_n}{b} \exp\left(-\frac{\delta f}{D}\right) \right] / \left[1 + \left(\frac{b}{a} - 1\right) \exp\left(-\frac{\delta f}{D}\right) \right]. \quad (17)$$

由 (2) 式可得:

$$g = 1 - \frac{\left[(1 - k)(T^s - T_n) - (T_m - T_n) + k(T_m - T_n) \left[1 - \exp\left(-\frac{\delta f}{D}\right) \right] \right]^{\frac{1}{k-1}}}{\left[(1 - k)(T'_0 - T_n) - (T_m - T_n) + k(T_m - T_n) \left[1 - \exp\left(-\frac{\delta f}{D}\right) \right] \right]^{\frac{1}{k-1}}}, \quad (18)$$

其中

$$K = \frac{1}{1 + \left(\frac{b}{a} - 1\right) \exp\left(-\frac{\delta f}{D}\right)},$$

(18) 式给出了结晶温度的变化.

用 $T^s - T_n = bx^s, T'_0 - T_n = bx'_0$ 以及

$$x'_0 = \frac{T_m - T_n}{b} + K \left[x^l - \frac{T_m - T_n}{b} + \frac{T_m - T_n}{b} \exp\left(-\frac{\delta f}{D}\right) \right]$$

代入 (18) 式, 可得出晶相组分表示式.

当 $T_m = T_n = T_A$ 时, 即如图 3 所示情况有:

$$x^s = \frac{x^l}{1 + \left(\frac{1}{k_0} - 1\right) \exp\left(-\frac{\delta f}{D}\right)},$$

即:

$$k_{ef} = \frac{x^s}{x^l} = \frac{k_0}{k_0 + (1 + k_0) \exp\left(-\frac{\delta f}{D}\right)},$$

其中:

$$k_0 = \frac{a}{b}.$$

这就是 Pfann^[1] 的有效分凝系数表示式.

用 $T^s = T_n + bx^s, T'_0 = T_n + bx'_0, x'_0 = k_{ef}x^l$ 代入 (18) 式即可求出

$$x^s = k_{ef}x^l(1 - g)^{k_{ef}-1}. \quad (19)$$

结晶温度的变化为:

$$T^s = T_A + (T'_0 - T_A)(1 - g)^{k_{ef}-1}, \quad (20)$$

如果固相线, 液相线平行, 即 $a = b$, 可求出:

$$x^s = x'_0 + \frac{T_m - T_n}{a} \left[\exp\left(-\frac{\delta f}{D}\right) \right]$$

$$\cdot [1 + \ln(1 - g)], \quad (21)$$

$$T' = T'_0 + (T_m - T_n) \left[\exp\left(-\frac{\delta f}{D}\right) \right] \cdot \ln(1 - g). \quad (22)$$

(21) 和 (22) 两式分别是晶相组分和结晶温度变化的表示式。

对于固相为纯组元 A 时, 有

$$x'_0 = x' \exp\left(\frac{\delta f}{D}\right). \quad (23)$$

(23) 式表示富集层的存在将使结晶温度发生变化

富集层的存在是产生组分过冷的必要条件。由于在两相区中生长单晶, 只要生长速度不为 0, 在 $k_0 < 1$ 时, 富集层的存在就是必然的, 因此有必要讨论在不同情况下避免组分过冷的条件。

图 6 是产生组分过冷的示意图。其中 OE 是熔体中结晶温度曲线, OF , OH 是熔体中温度分布, 设其为直线。当温度分布为 OH 时, 不产生组分过冷。

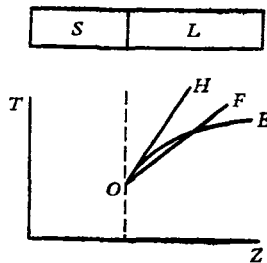


图 6 产生组分过冷示意图

由 (14) 式可得

$$x(z) = x' + (x' - x'_0) \exp\left[\frac{(\delta - z)f}{D}\right],$$

在界面上, 有 $T'(x'_0) = T'(x')$. 因此可求出结晶温度曲线 OE , 并求出其在界面处的温度梯度:

$$\left. \frac{dT_l[x(z)]}{dz} \right|_{z=0},$$

不产生组分过冷条件为:

$$G \geq \left. \frac{dT_l[x(z)]}{dz} \right|_{z=0},$$

其中 G 为 OF 的斜率, 即液相一侧温度梯度。

在固相线、液相线为直线的情况下, 有

$$T^l[x(z)] = T_m + ax' + a(x' - x'_0) \exp\left[\frac{(\delta - z)f}{D}\right],$$

$$\left. \frac{dT^l[x(z)]}{dz} \right|_{z=0} = -\frac{af}{D} (x' - x'_0) \exp\left(\frac{\delta f}{D}\right).$$

所以不产生组分过冷条件为:

$$G \geq -\frac{af}{D} (x' - x'_0) \exp\left(\frac{\delta f}{D}\right). \quad (24)$$

用 (17) 式代入则有:

$$G \geq -\frac{af}{D} \left[x' - \frac{T_m - T_n}{b} - \frac{x' - \frac{T_m - T_n}{b} + \frac{(T_m - T_n)}{b} \exp\left(-\frac{\delta f}{D}\right)}{1 + \left(\frac{b}{a} - 1\right) \exp\left(-\frac{\delta f}{D}\right)} \right] \cdot \exp\left(\frac{\delta f}{D}\right). \quad (25)$$

(25) 式即固相线, 液相线为直线时的不产生组分过冷的表示式。

对于 $T_m = T_n = T_A$ 有

$$G \geq -\frac{afx'}{D} \cdot \left[1 - \frac{k_0}{k_0 + (1 - k_0) \exp\left(-\frac{\delta f}{D}\right)} \right] \exp\left(\frac{\delta f}{D}\right), \quad (26)$$

这就是 Hurle 的结果。

对于 $a = b$ 情况, 有

$$G \geq \frac{f(T_m - T_n)}{D}, \quad (27)$$

式 (27) 即为液相线与固相线平行条件下不产生组分过冷的条件, 注意到与富集层厚度 δ 无关。

当固相为纯组元 A, 液相线为式 (12) 时, 有

$$T^l = \frac{T_A}{1 - \frac{RT_A}{\Delta H} \ln(1 - x')}.$$

考虑富集层存在, 则有

$$T' | x(z) | = \frac{T_A}{1 - \frac{RT_A}{\Delta H} \ln \left\{ 1 - x' \exp \left[\frac{(\delta - z)}{D} f \right] \right\}}$$

不产生组分过冷条件为

$$G \geq (fR x' T_A^2) / D \Delta H \left| 1 - x' \exp \left(\frac{\delta f}{D} \right) \right| \cdot \left\{ 1 - \frac{RT_A}{\Delta H} \ln \left| 1 - x' \exp \left(\frac{\delta f}{D} \right) \right| \right\} \quad (28)$$

式(25), (26), (27), (28)均说明 f 越大, 越易产生组分过冷。公式的右方包括了熔体平均浓度 x' , x' 越大, 越易产生组分过冷。由于在两相区生长单晶时 x' 是不断加大的, 因此在生长后期越易产生组分过冷。式(27)中的 $T_m - T_n$, 式(26)中的 k_0 , 固相为纯组元时的 x' , 都表征着固液两相区的“宽度”。因此一般地说, 当固相线与液相线之间的两相区宽度越大时, 越易产生组分过冷。

从这些讨论可以得出结论: 在两相区生长单晶时, 需要较小的生长速度; 固液界面熔相一侧应有较大的温度梯度, 在生长后期组分过冷现象更易发生, 往往要采用降低生长速度和防止生长后期固液界面温度梯度变小的措施。当两相区宽度较大时, 更应注意防止产生组分过冷问题。

我们来讨论如图(7a)所示的包晶体系中生长单晶的组分分布等问题。设熔体初始组分为 $x(p)$, 单晶中组分将如图(7b)所示。当 g 由 0 变为 g_i 时, 晶相组分由 $x(q)$ 变为 $x(t)$ 。如果用直线来近似 pr 和 qt , 那么, 就可以从公式(5)求出(B)中曲线 $x(q) \rightarrow x(t)$, g_i 也可由式(3)得出。在这一过程中, 温度由 $T(p)$ 降为 $T(r)$, 这个过程降温程序也由式(3)给出。达到 g_i 时, 发生包晶跳跃, 晶相由 α 相跃变为 β 相, 且晶向组分由 $x(t)$ 变为 $x(u)$ 。当在 $L + \beta$ 两相区生长时, 在 $T(\omega)$ 与 $T(r)$ 之间用平行线近似固相线与液相线, 在 $T(\omega)$ 温度以下相交于 T_B 直线。也可分别用式(9)和(7)来计

算 β 相组分变化。

在存在包晶跳跃时, 由于 β 相是在以 α 相

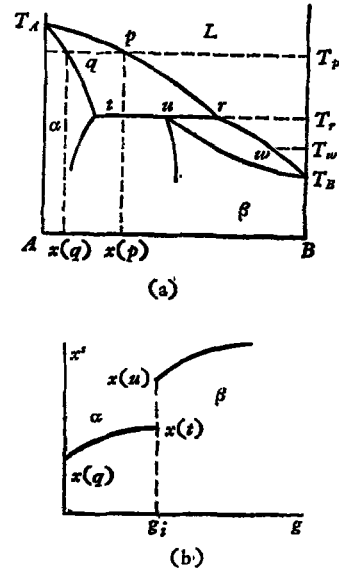


图7 从包晶体系中生长单晶的组分分布

为现存界面条件下结晶的, 如果 α 相与 β 相不仅组分差异很大, 而且相结构也差别极大, 那么 β 相很难形成单晶。因此在图7所示包晶体系下生长 β 相单晶时, 熔体初始组分应选在 $x(r)$ 至 1 之间, 并且以较小的生长速度进行, 生长过程要不断降温。Leckebusch^[3] 等人报导了从包晶体系中生长单晶的方法, 与我们的结论是一致的。而我们在更广泛的情况下指出了晶相组分变化和降温程序。

最后要说明一点, 我们的推导与 Pfann 和 Hurle 的推导一样, 都未考虑熔体结晶时所需的过冷度。因此这些讨论只适合于晶体从现存界面上生长时所需过冷度很小的情况。

参 考 文 献

- [1] W. G. Pfann, Zone Melting, Second Edition, Wiley, New York (1966), 11.
- [2] D. T. J. Hurle, Solid State Electron, 3(1961), 37.
- [3] R. Leckebusch, et al., J. Crystal Growth, 16 (1972), 10.