

- [2] G. D. Mahan and W. L. Roth, *Superionic Conductors*, Plenum Press, New York and London, (1976).
- [3] P. Hagenmuller, W. Van. Gool, *Solid Electrolyte*, New York, Academic pr., (1978).

- [4] W. van Gool, *Fast Ion Transport in Solids*, North-Holland, Amsterdam, (1973).
- [5] R. D. Armstrong, *Solid Ionic and Ionic-Electronic Conductors*, Pergamon pr., (1977).

溶液晶体生长动力学机理研究近况

陈 万 春

(中国科学院物理研究所)

一、引 言

晶体生长动力学是晶体生长理论研究的中心课题之一。它是根据结晶过程中结晶基元(原子、分子或原子团)的相互作用规律,通过对生长率和过饱和度曲线及有关实验资料的分析,探讨生长过程的微观机理。

生长机理研究可追溯到上世纪后半叶的 W. Gibbs-P. Curie 表面能理论以及此后发展的 A. Noyes-W. Nernst 扩散层理论, M. Volmer 的吸附层理论。早期的生长理论,虽然涉及到一些动力学理论基础,然而,还不够完整和系统。直到本世纪四十年代末和五十年代初,生长动力学理论才取得较大进展。1949年召开的首届国际晶体生长会议,标志着生长动力学理论发展的新阶段。众所周知的 BCF (Burton-Cabrera-Frank) 螺旋位错生长理论就是在这次会议上提出来的。三十年来,BCF 理论不仅指导着生长动力学理论的深入研究,而且它已渗透到固体物理、固体化学、金属学以及陶瓷学等学科。

近年来,始于 Volmer 吸附层理论的二维成核生长理论又有了发展,它可用来解释低能平面的生长机理,这是值得注意的动向。

生长界面结构和形态研究是生长动力学的重要研究课题。有人把晶体生长界面分成四类,并有相应的理论模型与之相对应。这就是:完整光滑突变界面,用 Kossel 模型来描述;非

完整光滑突变界面,用 BCF 模型来描述;粗糙突变界面,用 Jackson 模型来描述;弥散(或扩散)界面,用 Temkin 模型以及 Cahn 模型来描述。

晶体生长动力学研究和晶体缺陷研究紧密相连,息息相关。螺旋位错理论的提出以及其后对于晶体生长理论研究的有力推动,就是这种关联的佐证。

溶液中生长动力学研究的对象多为离子晶体和分子晶体。五十年代到六十年代对氯化钠、氯酸钠、碘化镉、磷酸二氢钾和磷酸二氢胺等离子晶体的研究较多。七十年代则较多地研究了有机晶体。如六次甲基四胺(HMT)^[1]、盐酸·谷氨酸^[2]以及酒石酸铋晶体等^[3]。

本文介绍溶液晶体生长动力学理论和实验研究动向,并着重于实验方法。由于篇幅所限,理论部分只能概述新近的进展,不能详述。

二、生长动力学理论

近年来,随着电子计算机应用于模拟晶体生长界面结构和形貌,溶液中晶体生长动力学研究取得了令人鼓舞的进展。就国外而言,大致开展了如下理论研究:

1. 螺旋动力学方程一般形式的研究

BCF 理论最初是基于汽相生长条件推导出来的单层界面动力学理论^[4],1967年 Bennema 则把它推广到溶液生长,而后又从理论上解释

了第二线性定律^[5]。以往在推导蜷线生长方程时,忽略了界面自由能和输运过程各向异性以及化学势的时空效应,而最近有人则考虑了这些因素,从而推导出更为普遍的蜷线生长动力学方程^[6]。用这个方程的数值解可以描述由直台阶发展成蜷线台阶的动力学过程,理论与实验相一致。

2. 生长动力学方程严格形式的研究

在晶体生长研究中,浓度是基本的动力学参量,无论是成核理论或动力学理论,均离不开浓度。所谓生长动力学方程是生长速率 R 和过饱和度 σ 之间的关系方程。因而,仅当溶液浓度严格地表征溶液性质时,动力学方程才是严格的。而严格表征溶液中溶质含量的物理量应是溶质的有效浓度(即活度),故用活度系数来表示生长动力学方程更为严格。

不久前,有人计算了ADP晶体和KDP晶体的活度系数,并推导了相应的动力学方程^[7]。最近,又有人计算了 K_2SO_4 , NaCl以及KCl溶液的活度系数,并用 γ 表示晶体生长的驱动力。

3. 用界面热力学参量判别生长机制

Jackson从晶体生长过程中界面自由能改变最小原理出发,应用Bragg-Williams近似,首先提出用Jackson因子 α 判别界面的类型。他认为,当 $\alpha \leq 2$ 时,界面粗糙;当 $\alpha > 2$ 时,界面光滑。Gilmer等人用计算机模拟了生长界面结构模型。他们的结论是:若定义 $\beta = \frac{4e}{kT}$ (e 是表征固体结晶基元和液体结晶基元之间相互作用大小的量, k 为玻耳兹曼常数, T 为温度),则参量 β 可用于度量溶质-溶剂相互作用大小,并以此决定界面的有序度。

最近有人计算了有机晶体HMT在不同生长条件下的 β 值,并用 β 来判别生长机理。其结论是:HMT晶体在汽相生长中遵守抛物线定律,在酒精溶液中遵守线性动力学定律,在水溶液中则遵守指数定律。

4. 计算机模拟及数值计算

(1) 计算机模拟

蒙特卡罗法已广泛应用于模拟生长界面结构和生长过程。诸如立方和四方晶体晶面生长率的各向异性,有机晶体生长机制模拟等。它使生长界面理论和晶体生长的Ising模型得以深入发展。不久前,单组元生长理论已被推广到较复杂的体系。比如离子晶体的溶液生长。最近有人又作了AB型二组元四方晶体快速生长的模拟,其结果可应用于强键四方系离子晶体的生长^[8]。

(2) 扩散方程的数值计算

在溶液生长中由于流体效应的影响以及难以求解界面浓度,所以严格求解扩散方程十分困难。故习惯上总得将实际问题作某些简化,通常是忽略流体效应而从几何形态上考虑,把问题简化为球体、多边形和多面体求解。最近有人计算了在没有对流的等温溶液中立方晶体生长的扩散场^[9]。理论计算所描绘的等浓度线与显微干涉法对NaCl晶体所测的等浓度线相一致。

三、生长动力学实验

1. R - σ 关系曲线的测定

生长动力学实验是为探索晶体生长基元过程提供实验资料并对生长理论作实验考证。因而,研究生长率 R 和浓度 σ 关系的实验在生长机理研究中占有重要地位,其研究历史长,量大而面广。近年来,随着测量装置的不断改进,测量精度也有显著提高。常用的测量方法有下述几种:

(1) 显微照相法

用光学显微镜直接观测不同时刻晶面的位置,由此求出晶体生长过程中各晶面的生长速率。

(2) 动力学观测法

有些晶体(比如ADP晶体和 α -LiIO₃晶体)晶面生长率各向异性悬殊,某些晶面生长率

极慢(如 ADP 晶体的{100}面和 α -LiIO₃ 晶体的 {10 $\bar{1}$ 0} 面), 因而直接用显微镜观测比较困难, 然而横过这些晶面生长层的运动是可以观测到的, 故可借助于生长层的观测来决定晶面的生长速率。

(3) 称重法^[10]

如上节所述, ADP 晶体和 α -LiIO₃ 晶体只有某特殊方向生长最快, 其余晶面生长极慢, 因而垂直其快生长方向的截面可近似为定值, 快生长方向晶面生长率可由称量晶体生长总重量而求得。对于那些晶面生长率可视为各向同性的晶体, 也可用此法。称重法的实验装置如图 1 所示。

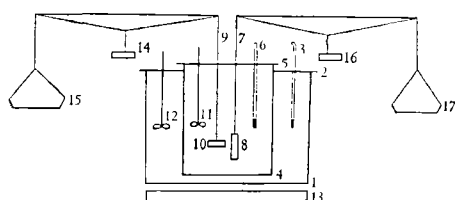


图1 称重法测晶体生长率

1—恒温水槽； 2—水槽盖； 3, 6—温度计；
4—结晶器； 5—结晶器盖； 7—下沉物悬丝；
8—下沉物； 9—籽晶杆； 10—籽晶片； 11—
溶液搅拌器； 12—水浴搅拌器； 13—加热圈；
14, 16—天平支座； 15, 17—称盘

通过简单的计算, 就可求出生长率 R 和各有关量之间的关系。通常用下列公式计算。

$$R = \frac{k}{\rho' s} \frac{dm'}{dt}, \quad (1)$$

其中 $k = \left(1 - \frac{\rho}{\rho'}\right)^{-1}$, ρ 和 ρ' 分别为溶液的和晶体的密度, s 为晶体的截面积, m' 为天平称量的晶体重量, t 为时间。

(4) 旋转盘法^[11]

上述称重法装置可用于旋转盘法测生长率 R 。两方法的不同点在于后者要求把籽晶(单晶或压缩多晶)做成薄圆盘状。其测定原理如下。

若以 \dot{M} 表示晶体生长时单位面积单位时间内增加的重量(称其为质流), 则总质流等于扩散流和对流流之和, 由 Fick 定律不难推导出

$$\dot{M} = \frac{k_d(C - C_i)}{(1 - C_i)}, \quad (2)$$

其中 $k_d = \rho D / \delta$ 称为质量输运系数, ρ 为晶体密度, D 为扩散系数, δ 为边界层厚度, C 和 C_i 分别为过饱和溶液浓度和界面溶液浓度。

另一方面, 质流总可表示为溶液过饱和度的指数形式, 即

$$\dot{M} = k_s (C_i - C_s)^n, \quad (3)$$

其中 k_s 为生长速率常数, C_s 为饱和溶液浓度。由方程(2)和(3)得到

$$\dot{M} = k_s \left[\frac{k_d(C - C_s) - \dot{M}(1 - C_s)}{k_d - \dot{M}} \right]^n. \quad (4)$$

若 k_d 已知, 则用称重法可求出不同过饱和度 ΔC 时的 \dot{M} 值。由方程(4)两边的双对数曲线可求出 k_s 和 n 。对于流体中的旋转盘, Navier-Stokes 方程有解析解, 因而, k_d 可以从理论上计算出来。故在实验过程中必须注意使晶体外形保持旋转盘的边界条件。

(5) 流动结晶床^[12]

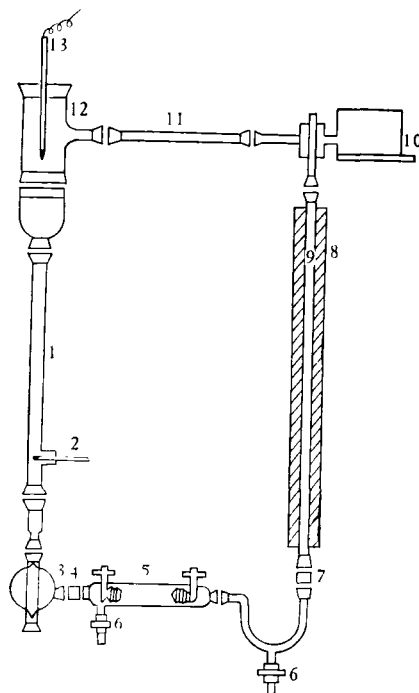


图2 流动结晶床测生长率

1—柱状结晶器； 2—结晶区温度计； 3—三通开关； 4—电磁比重计； 5—冷却器； 6—开关； 7—流速计； 8—溶液加热器； 9—下导管； 10—泵； 11—上导管； 12—溶液稳定装置； 13—电阻温度计

流动结晶床是六十年代末期设计的溶液晶体生长装置。近年来，实验室用它来从事机理研究，图2是其示意图。

流动结晶床法实际上是晶体生长率的统计平均法。具体说就是把许多籽晶放入溶液中，经过 t 时间生长以后，再用统计平均法求生长率。首先制备饱和溶液，然后精确地称量和筛选籽晶，并将籽晶放入结晶器的顶端，调节溶液流速，使籽晶悬于其中，待生长过程结束后再称量和筛选晶体，最后计算生长速率 R （ R 是指生长过程中等价长度的生长率，等价长度是指体积等同于晶体体积的球的直径）。当生长率与晶体大小无关时， R 可由下式计算：

$$R = \left[\left(\frac{W}{W_i} \right)^{1/3} - 1 \right] \frac{L_i}{t}, \quad (5)$$

式中 W_i 和 W 分别为实验开始和结束时晶体的重量， L_i 为初始等价长度， t 为生长周期。

2. 干涉法测量动力学参数

(1) 干涉法测量晶面附近溶质浓度的分布

溶液浓度和光折射率有确定的函数关系。若已知某溶液浓度和光折射率的关系，就可应用光干涉法求出晶面附近溶液折射率的改变，进而作出溶质浓度分布曲线。干涉法原理如图3所示。

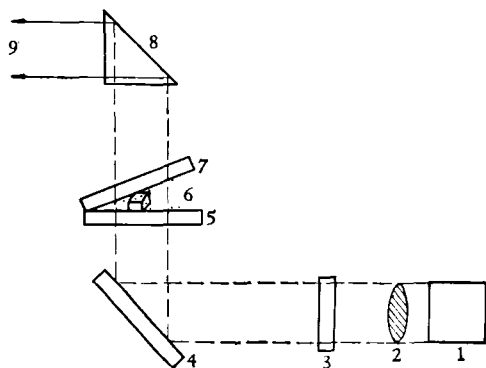


图3 干涉法测溶质浓度分布

1——激光器；2——平行光管；3——滤光片；4——反光镜；5,7——半镀银镜；6——晶体和溶液；8——棱镜；9——进入接收器的相干光

将溶液置于二个半镀银镜所形成的楔状

容器内，若平镜的折射率是光学均匀的，且溶液具有均匀的浓度（折射率均匀），则干涉条纹是平直的；若溶液浓度不均匀，则干涉条纹是弯曲的，由干涉条纹的变化，可求出晶面附近溶液浓度的分布。

由图3可知，若容器的厚度为 d ，远离晶体处过饱和溶液的折射率为 n_0 ， λ 为光波波长，则程差 $\Delta = 2n_0d$ ，亮条纹满足方程 $2n_0d = M\lambda$ （ M 为正整数），若由于溶液浓度改变使干涉图样挪动 m 个条纹，则亮纹满足方程 $2n'd = (M+m)\lambda$ ，这里 n' 是浓度改变后的折射率。由此可得

$$n' - n_0 = \frac{m\lambda}{2d}, \quad (6)$$

式中 d 和 λ 可由实验测得。由方程(6)不难求得 n' 。

图4是用干涉法测得的氯酸钠晶体晶面附近的等浓度曲线。近年来，Wilcox等人已从溶液生长扩散方程的数值解中绘出相似的图案，如本文“扩散方程的数值计算”一节所述。

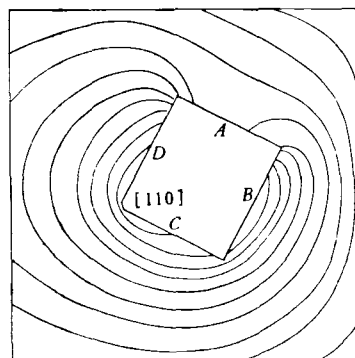


图4 干涉法所测晶面附近浓度分布图

[图中多面体的五个面A, B, C, D, (110)分别是NaClO₃晶体的晶面，曲线是等浓度线]

(2) 全息干涉计量术应用于生长动力学研究

随着激光技术的发展，全息干涉计量术已应用于晶体生长动力学研究。因全息照相能同时记录物体的振幅和相位，所以与一般干涉术相比，它有许多特点。一般干涉计量术只能用于测量形状比较简单的高度抛光的表面，而全息干涉术则能从许多不同视角对具有任意形状

和表面状况的三维表面进行考察和测量,并可探测物体在一段时间内发生的形状变化,准确至可见光波长数量级.全息术的这些特点决定了它在晶体生长动力学研究方面的应用价值.例如晶体生长形态和形态变化的全息计量观测,界面附近溶质浓度分布以及晶面各点生长速率的测定等.

据报道^[13],美国海军部 1973 年已建成用于研究晶体生长机理的全息实验室,其实验装置如图 5 所示.他们应用这套装置,观察了结晶过程中固-液界面的演变过程,进而考察了界面的稳定性.实验发现当温度梯度、晶体生长速率以及化学成份控制不适当时,平界面可演变成蜂窝结构(格状结构)或枝蔓结构.他们还通过对晶体生长率各向异性以及枝蔓体形态的测量,探讨了控制和影响晶体生长率各向异性的因素

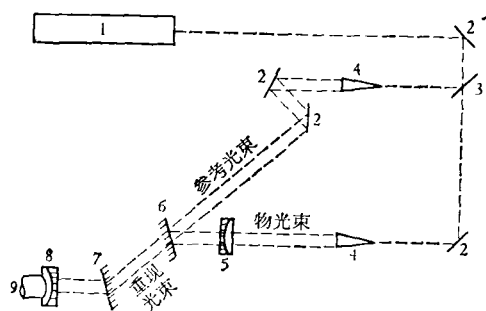


图 5 应用于晶体生长机理研究的全息干涉仪

1—激光光源; 2—平镜; 3—分束镜; 4—平行光管; 5—结晶器; 6—全息底板位置; 7—全息重现位置; 8—重现像; 9—显微物镜

鉴于本文的性质,这里不能详述全息学原理,只是对图 5 所示的全息照相系统作一说明.设晶体的折射率为 n_c , 厚度为 h , 溶液的折射率为 n_m , 结晶容器的厚度为 d , 则激光束通过结晶器的总光程为 $L = hn_c + (d - h)n_m$. 假若晶体厚度改变 Δh , 则光程差改变 $\Delta L = \Delta h(n_c - n_m)$, 当晶体厚度改变 $\Delta h = \lambda / (n_c - n_m)$ 时, 程差改变 λ . 由于全息重现像中完整地保存着这些相关关系,因而晶体厚度的变化,可由重现像与平面波之间的干涉图来测量.

物理

3. 生长层和单分子台阶的直接观测

五十年代初期, Bunn 等人用暗场照明显微镜观测法,就溶液法生长的离子晶体和分子晶体的生长层作了大量的观测.后来发展了用反射光观测生长层的方法,其观测结果可概括为

- (1) 生长层始于晶面中部而不是始于边角;
- (2) 层的边界常常呈现不规则特征,尤以快速生长时为甚;
- (3) 在许多晶体中,当生长层铺展到边缘时,层的厚度增加;
- (4) 杂质可强烈地影响层的厚度和形状;
- (5) 在某些离子晶体或极性晶体中,生长层较厚,而在非极性晶体中,没有观测到厚生长层,这是由于离子晶体或极性晶体的不同晶面之间存在着大的表面电荷差异所造成的.

到了六十年代,由于 Bassett 金缀饰法电子显微镜观测技术的发展,并通过多年来对有关 NaCl 晶体的研究,使台阶的观测已进入单分子层的阶段,这是迄今为止对 BCF 理论最令人信服的实验证明^[14]. 其观测的主要结论是

- (1) 实验观测到晶体表面常常大面积地被等距离台阶所覆盖;
- (2) 在 NaCl 晶面上观测到两种类型的蜷线: 一是高度为 $1/2 d_{(001)}$ 的圆形蜷线, 一是高度为 $d_{(001)}$ 稍呈方形的蜷线. 高度为 $d_{(001)}$ 蜷线常常分解为两个 $1/2 d_{(001)}$ 蜷线;
- (3) 通过蜷线台阶前进速率的观测,证明了 BCF 理论中的正切双曲函数关系;
- (4) 由作图法可求得 $1/2 d_{(001)}$ 台阶前进的激活能 $E = 47.21$ 千卡/克分子, $d_{(001)}$ 台阶前进的激活能 $E = 54.09$ 千卡/克分子;
- (5) 有时可观测到表面有不规则台阶列,这是由于台阶源强度的突然改变、温度和过饱和度的变化、双台阶分成单台阶以及台阶之间碰撞等因素造成的.

4. 晶体生长率的杂质效应研究

杂质对晶体生长率和生长形态的影响是复

杂的。有些杂质促进晶面生长，有些杂质则抑制晶面生长。虽然杂质效应的研究量大面广，但规律性的东西尚待进一步探讨。近年来溶液生长的杂质效应研究大致如下：

(1) 研究 Cr^{3+} , Fe^{3+} , Al^{3+} 等三价阳离子对 ADP, KDP 晶体生长率的影响。有人^[15]通过移动显微镜直接观测 ADP, KDP 晶体的生长率，观察到不同离子半径的杂质对生长率的影响各不相同，而且看到 $\text{Cr}^{3+} > \text{Fe}^{3+} > \text{Al}^{3+}$ ，同时这些影响可通过增加溶液的 pH 值而消除。从杂质效应一般理论分析，三价离子对晶体惯态的修正与溶液中存在水化离子 $[\text{M}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}]$ 有关。

(2) 研究 ADP 晶体生长的 pH 效应。有人^[16]通过称重法对 ADP 溶解度的研究，发现在 ADP 溶液中加入 NH_4OH 以后，溶解度增大，且晶面生长率也增加。这是由于水化离子 $[(\text{H}_3\text{O})^+ \cdot (\text{H}_2\text{O})_3]$ 在台阶上的解吸所致。他们认为当 pH 值增加时，界面上可发生 $[(\text{H}_3\text{O})^+ \cdot (\text{H}_2\text{O})_3] + \text{OH}^- \rightarrow 5\text{H}_2\text{O}$ 反应，其结果使水化离子解吸，增加了扭折密度，生长率也随之增加。

(3) 研究有机染料(如黄醌)对钾明矾{111}晶面线性生长率的影响。有人^[17]通过测量有机染料对钾明矾生长率的影响，确认由于染料在晶面生长座上的吸附，降低了扭折浓度，致使钾明矾{111}面生长率受到抑制。

(4) 用 Mössbauer 谱仪研究杂质离子对晶体惯态影响的机理。1978 年 Fontcuberta 等人^[18]通过 Mössbauer 谱仪对 Fe^{3+} 离子在 ADP 晶体中位置的测定，确定 Fe^{3+} 在晶格中以孤立离

子存在，并排除了水分子进入晶格的假设。由于在棱柱面 $(1/4, 0.22, 1/8)$ 和 $(3/4, 0.22, 1/8)$ 位置吸附 Fe^{3+} ，从而引起晶体惯态的改变。

参 考 文 献

- [1] J. R. Bourne and R. J. Davey, *J. Crystal Growth*, **36**(1976), 287—296.
- [2] M. Delfino et al., *J. Crystal Growth*, **36**(1976), 267—272.
- [3] M. Delfino et al., *J. Crystal Growth*, **46**(1979), 241—244.
- [4] W. K. Burton, N. Cabrera and F. C. Frank, *Phil. Trans. Roy. Soc. A.* **243**(1951), 299.
- [5] P. Hartman, *Crystal Growth: An introduction*, North Holland press, 1973.
- [6] H. Müller-Krumbhaar et al., *J. Crystal Growth*, **38**(1977), 13—22.
- [7] O. Söhnel and J. Garside et al., *J. Crystal Growth*, **39**(1977), 307—314.
- [8] T. A. Cherepanova, *J. Crystal Growth*, **44**(1978), 537—544.
- [9] W. R. Wilcox, *J. Crystal Growth*, **37**(1977) 229—244.
- [10] H. V. Alexandru, *J. Crystal Growth*, **10**(1971), 151—157.
- [11] J. R. Bourne et al., *J. Crystal Growth*, **34**(1976), 221—229.
- [12] N. A. Larson, *Chemical Engineering Progress Symposium Series*, **67-110**(1971), 27.
- [13] R. J. Schaefer and J. A. Blodgett, *Report of NBL Progress*, **2**(1973), 11.
- [14] P. Bennema and C. Van Leauwen, *J. Crystal Growth*, **31**(1975), 3—19.
- [15] J. W. Mullin, *Journal of Applied Chemistry*, **20**(1970), 153.
- [16] R. J. Davey, *Kristall und Technik*, **11-6**(1976), 625—628.
- [17] R. W. Rousseau et al., *J. Crystal Growth*, **32**(1976), 73—76.
- [18] J. Fontcuberta et al., *J. Crystal Growth*, **44**(1978), 593—598.

红外激光和远红外激光的汤姆逊散射

姚 鑫 兹

(中国科学院物理研究所)

在受控热核反应的研究中，等离子体的离子温度是实现受控“点火”的一个极重要的参数，应用红宝石激光的汤姆逊散射可以正确地

测量等离子体的电子温度和电子密度。但要用来测量离子温度的话，则由于散射角太小，杂散光太大，在技术上变得非常困难，只有应用电荷