

晶体生长的台阶列运动的一个基本特点

罗豪甦 仲维卓 殷之文

(中国科学院上海硅酸盐研究所, 上海 201800)

小松启

(日本东北大学金属材料研究所, 仙台 980)

摘要: 本文介绍了用实时观察方法研究水溶液中晶体生长机制的实验。通过对水溶液中 CdI_2 晶体的生长台阶运动的实时观察研究, 首次提出了在过饱和度较小的条件下, 生长台阶列的间距和生长界面上环境相的过饱和度成反比的结论。本文还给出了在一定的限制条件下, 台阶列运动的这一特点的理论推导。

关键词: 溶液晶体生长; 碘化合物; 实时观察; 螺位错生长; 台阶运动; CdI_2 晶体

An Character of the Movement of the Step Strains in Crystal Growth

Luo Haosu Zhong Weizhuo Yin Zhiwen

(Shanghai Institute of Ceramics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 201800, China)

Hiroshi Komatsu

(Institute for Materials, Tohoku University, Sendai 980, Japan)

(Received 25 September 1993, accepted 20 September 1994)

Abstract

The experiment for study on the mechanism of crystal growth by in situ observation of CdI_2 crystal grown from the aqueous solution is reported in this paper. From the results of the experiment, we are concluded first time that at the low supersaturation the distance between successive steps in the spiral is inversely proportional to the supersaturation of mother phase on the interface of crystal growth. This result can also be verified by theoretical analysis.

Key words: crystal growth from solution; iodine compounds; in situ observation; spiral growth; step movement; CdI_2 crystal

1 引 言

众所周知^[1,2], 稀薄环境相中的晶体生长, 在过饱和度较小的条件下, 晶体的光滑面可以按二维成核生长方式或位错生长方式进行生长; 而环境相的过饱和度进一步降低时, 晶体的光滑

本文1993年9月25日收到, 1994年9月20日收到修改稿。

面就只能按位错生长方式进行晶体生长。

螺位错生长是一种比较容易观察到的位错生长,见图1,2所示。当螺位错的位错线在晶体光滑面上露头时,位错线的露头点便可形成晶体生长的台阶。这一台阶为晶体生长提供了连续生长的台阶源,它在晶体生长过程中永远不会消失,这样在晶体的光滑面上便会形成一组由台阶列组成的生长蜷线,而通过研究生长蜷线的运动规律就可以弄清楚晶体的螺位错生长机制。

通过对水溶液中 CdI_2 晶体的生长台阶列运动的实时观察研究,我们发现组成生长蜷线的台阶列具有以下几个特点^[3,4]:

- (1) 同一生长蜷线中台阶列的各个台阶具有相同的高度。
- (2) 同一生长蜷线中台阶列的间距远远大于台阶的高度。
- (3) 同一台阶列中邻近的台阶具有较强的相互作用,台阶列的运动表现出较好的协调性。
- (4) 晶体生长的过饱和度低时,台阶列的间距和生长界面上环境相的过饱和度成反比。

本文主要介绍用实时观察方法研究 CdI_2 晶体的水溶液生长的实验内容和实验结果,通过对水溶液中 CdI_2 晶体的生长台阶运动的实时观察研究,我们首次提出了在过饱和度较小的条件下,生长台阶列的间距和生长界面上环境相的过饱和度成反比的结论^[5]。本文也给出了在一定的限制条件下,台阶列运动的这一特点的理论推导。

2 实时观察实验

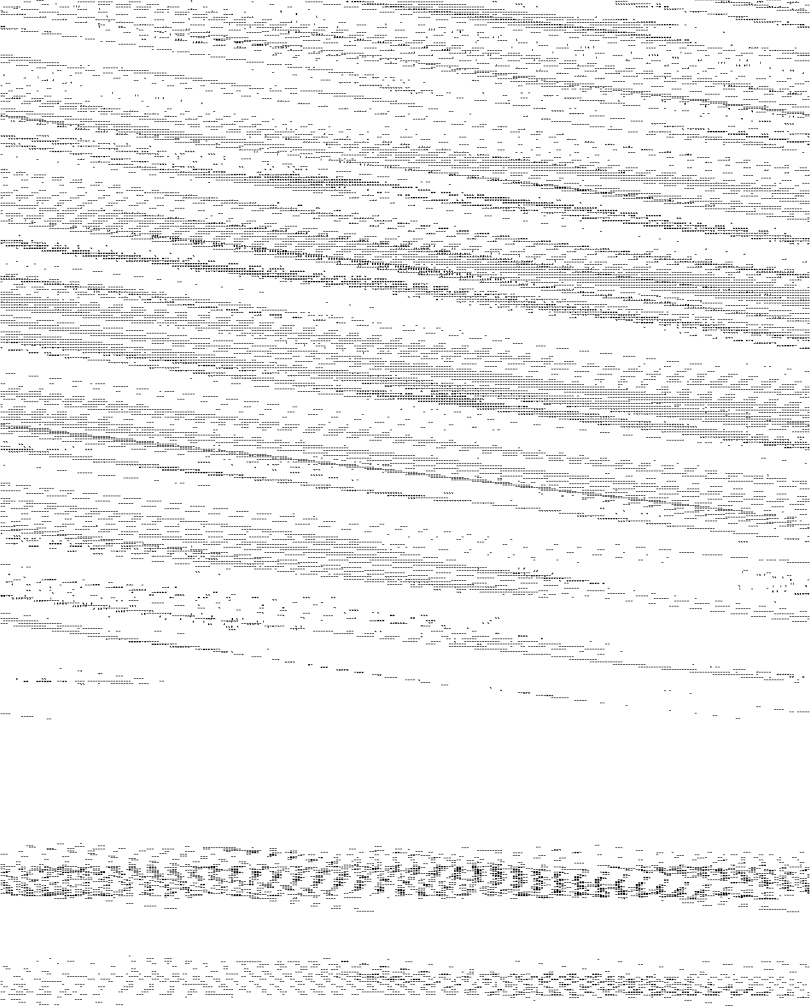
我们对水溶液中 CdI_2 晶体的各种生长过程进行了实时观察研究,实验系统和实验条件的详细介绍请参见文献[6,7]。下面简要介绍实时观察生长台阶运动的实验内容和实验结果。

水溶液中 CdI_2 晶体的生长实验是将 CdI_2 晶体的水溶液装入一密封的晶体生长室中,通过快速调节溶液的温度来控制溶液过饱和度的大小,并且在溶液过饱和度比较小的条件下,用 CdI_2 溶液的过饱和度来近似代替生长界面上溶液过饱和度。这样将一较高温度条件下的饱和溶液降温变成过饱和溶液时,溶液的过饱和度可以从 CdI_2 晶体在水中的溶解度曲线来获得。采用位相差显微镜、摄像机和电视监视器相连接的显微观察系统,对组成的生长蜷线的台阶列的运动进行实时观察和研究。台阶列的间距可以直接在监视器的屏幕上直接观察和测量,这一显微观察系统可以观察到 CdI_2 溶液中约0.7nm左右的台阶高度,这一高度相当于 CdI_2 晶体的最常见的4H多形体的一晶胞高度($c_0=0.684\text{nm}$)。

CdI_2 晶体的台阶列运动的实时观察中发现,只有(0001)面上才能观察到螺位错的位错线露头和以此露头点为中心的生长蜷线。在通常情况下,组成生长蜷线的台阶面表现出强烈的各向异性的性质。台阶面是由 $\{1010\}$ 和 $\{10\bar{1}0\}$ 组成的具有三方结构特征的面族,见图1,2所示,绕着螺位错露头运动的台阶列形成了一个永远不消失的台阶源。故晶体的螺位错生长可以在较小的过饱和度条件下进行。

封闭体系中 CdI_2 溶液降温至某一温度变成一过饱和溶液时,在晶体生长的开始阶段,观察到生长蜷线中的台阶列间距比较小,而同一生长蜷线随着晶体生长的进行,溶液的过饱和度便慢慢地下降,生长蜷线中台阶列的间距却慢慢地变大。即对同一生长蜷线的台阶列运动可以观察到台阶列的间距随溶液的过饱和度降低而变大的事实,见图1所示。

另一有意义的观察实例见图2。 CdI_2 晶体在水溶液中的生长形态通常为一薄片状。图中在 CdI_2 晶体薄片的(0001)和(000 $\bar{1}$)面上,形成了二个不同的生长蜷线。这两生长蜷线是由同一螺位错形成的,二台阶列的高度相同,但是二生长蜷线中的台阶列的间距却不相同。这是由于



实验结果,可以从二维成核理论和生长蠕线的轨迹方程来得到说明。

晶体在稳态生长时,组成生长蠕线的台阶列的各个台阶具有相同的前进速度和相同的运动角速度,台阶列的间距也保持不变。以这一考虑为基础,N. Cabrera 和 M. M. Levine 对稳态运动的生长蠕线建立了以下的轨迹方程^[8]:

$$\Phi' = [1 - (S_0/S^2)]\sec\Phi - (1/S)\tan\Phi - \omega_1 S \quad (1)$$

其中, $S = r/\rho_c$, $\tan\Phi = r(\frac{\partial\theta}{\partial r})$, r, θ 为生长蠕线的极坐标, ρ_c 为二维成核的临界半径,如果忽略螺位错的弹性能量, $S_0 = 0$, 则可以得到式(2)。

$$\begin{aligned} \Phi' &= \sec\Phi - (1/S)\tan\Phi - \omega_1 S \\ \Phi|_{s \rightarrow \infty} &= \pi/2 \\ \Phi|_{s \rightarrow 0} &= 0 \\ |\Phi'| &< \infty \end{aligned} \quad (2)$$

求解这一方程,从边界条件的一致性可以得到 $\omega_1 = 0.33$ 。这样稳态条件下晶体生长时,台阶列的间距和二维成核的临界半径有以下的关系:

$$d = (2\pi/\omega_1) \rho_c = 19 \rho_c \quad (3)$$

另一方面,由二维成核理论可知,二维成核的临界半径为,

$$\rho_c = \gamma_a/kT \ln\alpha \quad (4)$$

其中 $\alpha = 1 - \sigma$, γ 为台阶的比表面能,当生长界面上环境相的过饱和度(σ)比较小时,式(4)可以近似为,

$$\rho_c = \gamma_a/kT\sigma \quad (5)$$

由(3)式和(5)式可得下面的一个重要关系,

$$d \propto 1/\sigma \quad (6)$$

即在过饱和度较小的稳态生长条件下,台阶列的间距和生长界面上环境相的过饱和度成反比。

4 结 论

通过对 CdI₂ 晶体台阶列运动的实时观察,我们首次提出了在过饱和度较小的条件下($\sigma < 6\%$),生长台阶列的间距和生长界面上环境相的过饱和度成反比的结论,这是台阶列运动最基本的特点之一。从 Cabrera - Levine 关系((3)式)和二维成核的条件,能够近似得到这一关系。

参 考 文 献

- [1] Burton W K, Cabrera N, Frank F C. *Phil. Trans. Roy. Soc.*, 1951, A 243: 299
- [2] Hartman P. *Crystal Growth. An introduction* (North-Holland, Amsterdam, 1973)
- [3] 罗豪苏. 用实时观察方法研究晶体生长的机制(博士论文). 上海:中国科学院上海硅酸盐研究所, 1992
- [4] 罗豪苏, 仲维卓, 殷之文, 小松启. 人工晶体学报, 1994, 23(3): 211
- [5] H. Luo. Spiral step movement in an aqueous solution. *J. Crystal Growth*, (to be published in 1994)
- [6] 罗豪苏, 仲维卓, 殷之文, 小松启. 人工晶体学报, 1994, 23(1): 56
- [7] 罗豪苏. 晶体生长机制与动力学研讨会论文集. 南京: 1993: 48 - 58
- [8] Cabrera N, Levine M M. *Phil. Mag.*, 1956, 1: 450