

CdI₂晶体生长机制的实时观察研究

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: 本文介绍了实时观察方法研究 CdI₂ 晶体的水溶液生长的实验系统和实验结果。通过对 CdI₂ 晶体的螺旋位错生长过程中, 台阶运动过程及台阶稳定性的实时观察研究, 得出台阶运动也存在着伯格效应的结论。在晶体生长的台阶列中, 台阶的高度相对比较低, 台阶列的间距比较大, 定量的测量结果表明, 在过饱和度较小的条件下, CdI₂ 晶体的生长螺旋线中, 台阶列的间距和溶液的过饱和度成反比关系 ($d \propto 1/\sigma$)。在不同过饱和度条件下, 晶体生长有着不同的生长机制, 实验过程中测出了 CdI₂ 晶体生长的两临界过饱和度 σ^* , σ^{**} 。

关键词: 晶体生长机制; 台阶运动; 碘化物; 实时观察; CdI₂ 晶体; 伯格效应

Study on the Mechanism of Crystal Growth of CdI₂ by in Situ Observation

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 10 June 1994, accepted 15 August 1994)

Abstract

The experiment system and the experiment results of in situ observation on the crystal growth of CdI₂ from the aqueous solution were reported in this paper. From in situ observation of study on the process and stability of step movement at the spiral growth of CdI₂ crystal, the Berg's effect on step movement can also be concluded. For a terrace of growth steps, the step height is much lower and the distant of two neighbor steps is much larger. It can be sure from the experiment measurement that at lower supersaturation to growth of CdI₂ crystal, the distant of two neighbor steps is unproportional to the supersaturation of solution ($d \propto 1/\sigma$). Two important critical values of supersaturation of σ^* , σ^{**} is measured to indicate the different mechanism of crystal growth.

本文1994年6月10日收到, 1994年8月15日收到修改稿。

Key words: mechanism of crystal growth; step movements; iodides; CdI₂ crystal; in situ observation; berg's effect

1 引言

对晶体生长机制的研究,特别是对晶体生长的界面及邻近环境相的研究,通常是依据一物理模型来模拟晶体生长的过程,往往缺乏直接对生长界面及邻近环境相的实验数据,建立的模型存在着一些局限性,影响着晶体生长理论的发展。

本实验采用实时观察的方法,直接观察晶体生长时,晶体表面的微观形貌的变化,以及晶面上台阶的运动。通过对由螺位错形成的台阶列的高度,间距和运动速度的测量,可以直接得出晶体的生长速率,研究晶体生长的速率和溶液过饱和度之间的关系,得出晶体生长的一些基本规律。

和传统的对晶体生长机制研究的方法^[1]相比较,本实验可以将生长条件控制在一定的变化范围内,去研究同一生长机制的晶体生长过程,这样可以避免传统的称重方法在研究晶体生长机制时,将不同生长机制的生长过程混在一起研究的局限性,例如在一定的过饱和度条件下,螺位错生长和二维成核生长可以同时存在,但是它们的生长速率是不相同的,传统的称重研究方法不可能将二生长过程分开来研究,而实时观察的研究方法,可以实现只对螺位错生长机制的生长过程,或者只对二维成核生长机制的生长过程进行观察研究。

本文主要介绍用实时观察研究水溶液中晶体生长的动力学过程的实验装置和实验结果^[2]。

2 实验内容

为了选择具有代表性的物质进行水溶液中晶体生长的实时观察研究,在预备实验中,对 CdI₂, PbI₂, NaClO₃, NaCl, NH₄, Ba(NO₃)₂ 等物质的水溶液生长进行比较、筛选,最后确立了 CdI₂ 为研究对象,其主要原因是 CdI₂ 晶体在晶体生长时,容易在(0001)面上形成螺位错生长蜷线,这些螺位错形成的台阶蜷线的运动,为研究晶体生长机制提供了有利条件。

研究 CdI₂ 晶体的水溶液生长过程也有一些不利因素,需要在实验中控制和克服这些不利因素的影响,如 CdI₂ 晶体及溶液见光容易分解,我们在实验时,让 CdI₂ 溶液密封在一玻璃容器中,将此容器放在显微镜所用的光源前,作为滤光材料,将光线中容易使 CdI₂ 晶体分解的光波滤掉,这样可以防止溶液中的 CdI₂ 见光分解。另外 CdI₂ 晶体的多形体比较多,不同的多形体的生长速度不尽相同,在实验中,我们通过采用对同一螺位错形成的台阶蜷线进行观察测量,来得出台阶运动速度和过饱和度之间的关系,避免不同多形体对研究晶体生长机制的影响。

实验装置主要由实时观察和测量部分,以及溶液温度的控制部分所组成,见图 1 所示。

实时观察水溶液中的晶体生长过程,我们选用了透过型 IMT-2Olympus 系统显微镜进行位相差显微观察和微分干涉观察^[3]。用 LWCDPlan40x-PL 物镜对水溶液中 CdI₂ 晶体生长的界面进行位相差显微观察时,其纵向分辨率为 0.7nm,这一高度大约相当于 CdI₂ 晶体最常见的 4H 多形体的一个晶胞高度($c_0=0.684\text{nm}$),其横向分辨率为 600nm,为观察光的波长范围。

生长台阶的绝对高度利用和显微镜相联结的非接触干涉装置——英国 Watson 公司生产

...晶体的生长过程...
... dI_2 晶体的观察...
...能够清楚地观察到...
...晶体的生长...
...生长机制...
...晶体时...
...薄片结构...
...为柱面晶核...
...不规则的薄片...
...渐变...
...结构...

运动的耗点,晶体的台阶
观察表明,通过液相过饱和
的度生长速率组成的台阶
点运动,具有以下几个特
0901 晶面上容易形成螺
现位错而在长晶表面形
构,台阶面为对称性结构

{1010}晶面族(图 1)。

h of CdI_2 crystal. Dendrite growth
许多不同相簇新观察到

CdI₂ 晶体的生长蜷线,但是同一螺位错的生长蜷线中,台阶列具有相同的台阶高度和相同的台阶间距。

(3) 对于 CdI₂ 晶体的生长台阶列,台阶的高度相对较低(0.3~100nm),台阶列的间距比较大(μm 数量级),台阶之间的相互作用也比较小。

(4) 虽然同一台阶面上的不同地方溶液的过饱和度并不一致,但是台阶却还是按同一速度向前运动,表现出 CdI₂ 晶体的生长台阶的稳定性。

(5) 在过饱和度较小的条件下,台阶列的间距和溶液的过饱和度成反比关系($d \propto 1/\sigma$)。

生长蜷线形成后的较长一段时间内,生长台阶呈明显的三方对称性,台阶{1010}面具有较好的生长稳定性,表明台阶运动也存在着伯格效应^[4],但是长时间运动后生长蜷线的三方对称性便被破坏,生长蜷线的外围台阶{1010}面的生长稳定性被破坏,生长蜷线变成和溶液的浓度场相一致的以螺位错的位错线为中心的圆形台阶面。

3.3 CdI₂ 晶体的生长动力学

通过不同温度条件下配制的含有 CdI₂ 晶体的饱和溶液,放在恒温箱内保温 24 小时后,将 CdI₂ 的饱和溶液移入封闭的生长室中,通过帕耳帖效应的控温,将 CdI₂ 的饱和溶液迅速变成温度比较低的过饱和溶液,并可以通过溶解度曲线计算出溶液的过饱和度值。仔细观察 CdI₂ 晶体的生长情况,可以得到在不同过饱和度溶液条件下 CdI₂ 晶体的生长机制。实验结果表明,在不同过饱和度条件下,晶体生长机制是不同的,CdI₂ 晶体在水溶液中生长时,溶液的过饱和度(σ)和生长机制的变化,具有以下规律^[2]:

$\sigma < \sigma^*$ (7.8%) 时,晶体按螺位错机制生长

$\sigma^* < \sigma < \sigma^{**}$ (8.8%) 时,晶体按螺位错机制生长或按二维成核机制生长

$\sigma > \sigma^{**}$ 时,晶体按连续生长机制生长

两临界过饱和度 σ^* , σ^{**} 的意义为, σ^* 表示二维成核生长开始时溶液的过饱和度, σ^{**} 表示连续生长开始时的饱和度。

在封闭的生长室中,温度较高的饱和溶液降温成为过饱和溶液后,随着晶体生长的不断进行,溶液的过饱和度便逐渐降低,实验中可以观察到螺位错生长时的生长蜷线的间距,即生长台阶列的间距,随着生长的进行不断变宽,对生长蜷线中台阶列的间距和溶液的过饱和度的测量结果表明^[5]在过饱和度较小的条件下,CdI₂ 晶体的生长蜷线中,台阶列的间距和溶液的过饱和度成反比关系($d \propto 1/\sigma$)。

这一结论也可以在一定的限制条件下,通过晶体生长的二维成核生长理论和 Cabrera - Levine 方程,从理论上进行推导得到^[6]。

图 5 给出了螺位错台阶运动的测量例子,分别是对二种不同高度的螺位错台阶运动的测量例子^[2]。测量结果表明,在同一过饱和度下晶体生长时,高度较小的台阶,其运动速度比较快,高度较大的台阶,其运动速度则比较慢。晶

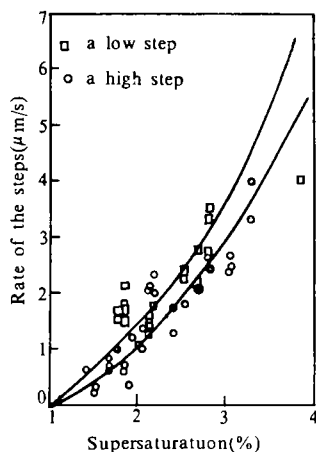


Fig. 5. The rate of advance of the steps versus supersaturation

体按螺位错机制生长时,台阶的运动速率和溶液的过饱和度基本成抛物线关系。需要说明的是通过温度的变化从溶解度曲线得到溶液的过饱和度关系时,过饱和度值的实验误差比较大,影响了实验的精确性。这需要通过过饱和度更精确的测量,如过饱和溶液在晶体的生长表面流动来得到溶液在生长界面的过饱和度,才能获得晶体生长动力学的更多信息。这也是本实验今后要改进的主要地方之一。

4 结 论

通过对 CdI_2 晶体的水溶液生长的实时观察,可以研究晶体生长时台阶运动的各种规律性。通过台阶运动过程及台阶稳定性的实时观察研究,可以得出结论:台阶的运动也存在着伯格效应。在晶体生长的台阶列中,台阶的高度相对较低(0.3~100nm),台阶列的间距比较大(μm 的数量级)。

通过定量的测量结果表明,在过饱和度较小的条件下, CdI_2 晶体的生长蜷线中,台阶列的间距和溶液的过饱和度成反比关系($d \propto 1/\sigma$)。在不同过饱和度条件下,晶体生长机制是不同的,实验过程中测出了 CdI_2 晶体生长的两临界过饱和度 σ^* , σ^{**} 。

参 考 文 献

1. Bennema P. *J. Crystal Growth*, 1967, **1**:287; 1969, **5**:29
2. 罗豪甦. 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
3. 罗豪甦等. 人工晶体学报, 1994, **23**(1):56
4. 罗豪甦等. 人工晶体学报, 1994, **23**(3):211
5. 罗豪甦等. 人工晶体学报, 1995, **24**(1)(已接受,待发表)
6. Haosu Luo etc. *J. Crystal Growth*, (已接受,待发表)