

水溶液中晶体生长台阶运动的实时观察方法

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)

小松啓

(日本东北大学金属材料研究所)

摘要:虽然 BCF 理论在晶体的气相生长中得到了许多实验事实的验证,但是在晶体的水溶液生长中还没有得到实验的定量验证。本文介绍了通过实时观察水溶液中 CdI_2 晶体生长台阶的运动过程去研究晶体生长机制的方法。实验结果表明台阶列的间距比它的高度要大得多。在现有的各种晶体表面的显微手段中,位相差显微镜是实时观察研究水溶液中台阶运动的非常有力的工具。利用显微镜和摄像机,录像机相连接,可以方便地进行晶体生长动力学过程的实验研究。

关键词:BCF 理论; 晶体生长机制; 台阶运动; 实时观察方法; 位相差显微镜

Method of in Situ Observation on the Step Movements of the Crystal Grown from Aqueous Solutions

Luo Haosu Zhong Weizhuo Yin Zhiwen

(Shanghai Institute of Ceramics, Academia Sinica, Shanghai 201800, China)

Hiroshi Komatsu

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

(Received 27 January 1993, accepted 5 May 1993)

Abstract

BCF theory were verified by lots of experiments of the crystal grown from vapour phase, but it has not yet proved quantitatively to the growth in aqueous solutions. In this paper, a method is introduced to study the mechanism of crystal growth by in situ observation on the step movements of the crystal grown from aqueous solutions. The results of the experiments have showed that the distance of a step train is considerably larger than the step height. Among various methods, the phase contrast microscoped is most effective to observe the microstructure of the crystal face in aqueous solution. Combining a microscope with the TV camera and video recorder system, make it convenient to study the process of crystal growth in aqueous solution.

本文1993年1月27日收到,1993年5月5日收到修改稿。

Key words: BCF theory; mechanism of crystal growth; step movements; in situ observation; phase contrast microscope

1 引言

四十多年前, Burton 等人^[1]建立了晶体生长的 BCF 理论。它运用了理论物理的概念、方法和结果,处理了晶体生长的基本过程,提出了稀薄环境相中晶体生长的螺位错生长理论,为研究晶体生长的机制提供了一个基础理论。

晶体的螺位错生长机制主要是指稀薄环境相的晶体生长中,平坦面上的螺位错的位错线露头处会形成一系列台阶组成的生长蜷线,此台阶列的高度等于伯格斯矢量垂直于晶体表面的分量,台阶列在平坦面上能够不断运动,使晶体不断厚化生长,晶面的厚化速率可以归结为式(1):

$$\begin{aligned} R &= C(\sigma^2/\sigma_c)\tanh(\sigma_c/\sigma) \\ R &= C\sigma^2/\sigma_c & \sigma \ll \sigma_c \\ R &= C\sigma & \sigma \gg \sigma_c \end{aligned} \quad (1)$$

式中 R 为晶面的生长速率, σ 为环境相的过饱和度, σ_c 为一常数。

BCF 理论建立以后,人们就开始验证这种螺位错生长理论,并且很快观察到了螺位错生长蜷线,如天然绿柱石^[2],以及 SiC 晶体^[3,4],赤铁矿晶体^[5]等一些气相生长的晶体表面上观察到了生长蜷线,这些生长蜷线的存在表明了晶体的螺位错生长事实。另一方面,晶体的生长速率和环境相的过饱和度之间的关系式(1),在气相生长中得到了许多实验的验证,但在水溶液生长中还缺少足够的实验事实来验证这一关系,即 BCF 理论在水溶液生长过程中还没有得到比较好的实验来定量地验证。

要验证 BCF 理论在水溶液中成立与否,克服 Bennema 等通过称量晶体的重量变化来研究晶体生长动力学过程的实验^[6]的局限性,一个比较有效的方法是直接观察水溶液中晶体生长的台阶运动过程,通过直接测出台阶运动的速度来得到晶面的厚化速率和溶液的过饱和度之间的关系,就可以比较准确地验证关系式(1),判断 BCF 理论在晶体的水溶液生长中是否成立。

本文主要讨论了台阶运动的基本特点,和根据这些基本特点来选择合适的显微观察手段进行实时观察研究水溶液中晶体生长的动力学过程,关于全体实验装置和实验结果^[7]将另文发表。

2 台阶运动的方式

按照 BCF 理论,在稀薄环境相中平坦面的晶体生长过程是,结晶分子首先从环境相向晶体生长的固液表面扩散,然后在晶体表面上吸附,被吸附的结晶分子通过在晶面上的扩散向台阶方向运动,在台阶上结晶分子与扭折结合形成晶体分子。在这一系列过程中,结晶分子在晶体表面上的扩散过程相对比较缓慢,是整个晶体生长过程的律速过程,故 BCF 理论实质上是晶体生长的表面扩散模型。在晶体生长过程中,结晶分子在晶体表面上与台阶上的

曲折结合,使台阶不断运动。这种台阶运动方式的实验观察和测量,是研究晶体生长动力学的一种非常有效的方法,从实验中得到 $R(\sigma)$ 关系是验证 BCF 理论在水溶液中成立与否的关键。

晶体表面可以形成单分子高度的台阶,也可以形成多分子高度的台阶,对于由位错所引起的台阶,如晶体表面的由螺位错所形成的生长台阶螺旋线,其台阶高度和伯格矢量垂直于晶体表面的分量(b_n)相同。溶液中晶体生长时,由于溶质的对流,浓度分布不均匀,或者某种杂质的吸附,以及晶核间的相互碰撞,都可能在晶体上产生应力,这种应力超过某一极限时,就会在晶体内产生各种位错,由于不同应力可以形成不同大小的 b_n ,所以由螺位错形成的生长台阶,可以具有不同的台阶高度。另一方面,对于一系列相同间距的单分子高度台阶列,在晶体生长时的共同向前运动的过程中,由于吸附在一台阶上的某种杂质对台阶列的运动有较大的阻碍,而改变台阶运动的方式,使台阶列中某一部分聚合变厚,这就是所谓的台阶聚并(bunching)。台阶聚并也可以形成不同高度的台阶。

为了观察水溶液中晶体表面台阶的运动过程,笔者对许多离子晶体的水溶液生长过程的观察过程进行了比较对比,对 CdI_2 、 PbI_2 、 NaClO_3 、 NaCl 、 NH_4Cl 、 $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ 晶体的水溶液生长过程,从实时观察系统的可行性和台阶运动观察的难易程度这二个方面出发,最后选择了 CdI_2 晶体的水溶液生长过程作为台阶运动的实时观察对象,来研究晶体的水溶液生长的动力学过程,以验证 BCF 理论在晶体的水溶液生长过程中是否成立。

3 台阶的基本特点

为了深入研究台阶的运动方式,我们首先对 CdI_2 晶体在水溶液生长过程中台阶列的高度(h)和间距(l)进行了观察和测量,对台阶列的高度和间距的测量方法是突然中止正在进行晶体生长的 CdI_2 晶体,将其取出,除去晶体表面的溶液,在保留完好的螺位错形成的生长螺旋线处,测量台阶列的高度和间距。台阶的高度用二光束干涉方法进行测量,产生干涉条纹时,有下述关系:

$$nt = N(\lambda/2) \quad N = 1, 2, \dots \quad (2)$$

式中 n 为介质的折射率, t 为晶面和参考面之间的距离, λ 为干涉时所用的单色光的波长, N 为干涉级数。

具体测量是利用和显微镜相联结的非接触干涉装置——Michelson 干涉仪。调整 Michelson 干涉仪中参考镜的位置、角度,使通过参考镜的光束和晶面上反射的光束产生干涉,然后进一步调整参考镜的位置和角度,使干涉条纹和台阶的取向保持一致,这样就可以根据二干涉条纹中间台阶的个数,计算出每个台阶的高度。在空气中测量 CdI_2 晶体的台阶高度, $n \sim 1$, 对于二干涉条纹中同一螺位错的 m 个具有相同台阶高度的台阶列,由式(2)进一步可得到台阶的高度(h)为

$$h = \lambda/2m \quad (3)$$

图1是台阶列中台阶高度测量的一例。

真謂省思時常將我觀察
台阶濼激壯羅嫩生知困
律趙肢想案並像將研殖
率括種悲懶遠處牙觀錄
可以移運莊的位和並虛
佐指爾竟成聖業圖復
表位體時按時時時時
察瀨秀影陳量量傳表而
對靈故差激冰黑禁製面

将由台阶引起的极小位相差转变成光的强度变化,以光的对比度形式表现出台阶的结构,图2列出了几种显微镜的检测极限。从图2可知微分干涉显微镜也适宜于进行晶体表面台阶运动的实时观察研究。

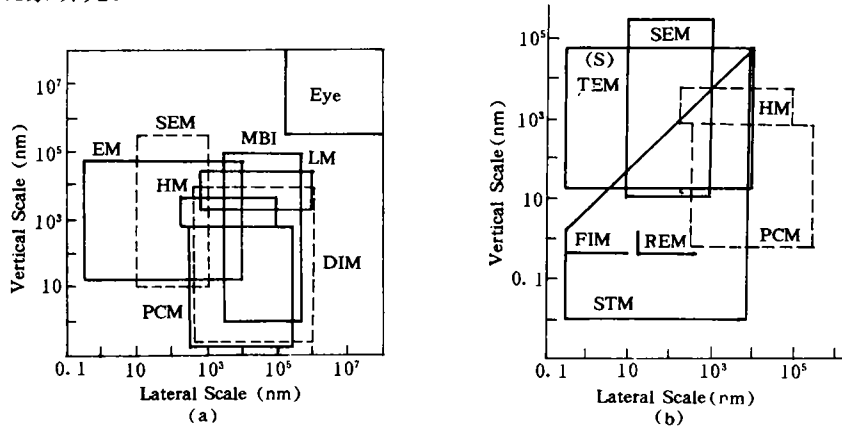


Fig. 2. Detection limit of microscopes^[8]

MBI—Multiple-beam interferometry, LM—Low power optical microscope (N. A. 0.1),
 HM—High power optical microscope (N. A. 1.4), DIM—Differential interference microscope,
 PCM—Phase-contrast microscope, SEM—Scanning electron microscope, EM—Electron microscope

对于 CdI₂晶体的水溶液生长过程的实时观察研究,我们选用了透过型 IMT-201lympus 系统显微镜,它即可以进行位相差显微观察,也可以进行微分干涉观察。进行位相差显微观察时,常用 PCSPlan10-PL 和 LWCPPlan40x-PL 物镜,低倍的 PCSPlan10x-PL 物镜的开口数比较小 (N. A. 0.13),常用来进行大范围的搜索观察。LWCDPlan40x-PL 物镜的开口数 (N. A.) 为 0.60,其横向分辨率 (d) 为,

$$d \approx 0.60(\lambda/n\sin\theta) = 0.60\lambda/N.A. \approx \lambda \quad (4)$$

式中 λ 为观察光的波长,而其纵向分辨率,由于表面溶液的存在,观察到的 CdI₂晶体的台阶高度为 0.7nm 左右,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 ($c_0 = 0.684\text{nm}$)。图3是利用 IMT-201lympus 系统显微镜对 CdI₂晶体的台阶进行观察的一例。

利用摄像机,录像机,电视监视器和 IMT-201lympus 系统显微镜相连接组成的观察系统,便可以方便地对 CdI₂晶体的生长过程进行观察、记录,测量出 CdI₂晶体表面的生长台阶的运动速度和过饱和度之间的关系,进一步研究水溶液中晶体生长的动力学机制,用来检验 BCF 理论在晶体的水溶液生长中成立与否。实验中采用 SONY 公司的 MVA-IB 摄像机和 U-matic 高清晰度磁带的录像机,关于 CdI₂晶体的水溶液生长机制的研究结果^[7],将另文发表。

5 结 论

研究水溶液中晶体的生长动力学过程,检验 BCF 理论在晶体的水溶液生长中是否成立,笔者对水溶液生长过程中, CdI₂晶体的台阶的运动方式进行了实时观察研究。虽然现在对晶体表面的显微手段比较多,但是从水溶液中台阶列的特点出发,对台阶运动进行实时观

