

文章编号: 1000-324X(2000)05-0769-08

高温氧化物晶体界面非稳定性研究

金蔚青, 蔡丽霞, 潘志雷, 苗 宇

(中国科学院上海硅酸盐研究所, 上海 200050)

摘 要: 设计了一套模拟实验, 以获得关于晶体形态和界面非稳定性的差异的可靠数据, 如高温溶液生长的骸晶和枝蔓晶。这些实验是在高温实时观察装置 (HITISOT) 内进行的。高温溶液晶体生长实验是在环形铂金丝炉圈内进行的。炉圈直径为 2mm。铂金丝既起加热又起支撑熔体的作用。选用 KNbO_3 和 $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ 的混合物进行晶体生长实验。在只存在扩散机制的快速生长过程中, 会形成不同的晶体不完整性, 如晶面凹坑、骸晶和枝蔓晶。采用淬火实验以分辨不同的 KNbO_3 晶体形态, 并用扫描电镜研究 $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ 溶体中 KNbO_3 晶体生长的形貌。在一般情况下, 当晶体在气液界面附近液相区成核时, 会产生晶体界面非稳定性, 导致晶体形状不稳定的溶液层的厚度为 $60\mu\text{m}$ 。通过扫描电镜观察, 发现晶体在这一溶液层中由多面体晶变为枝蔓晶。骸晶和枝蔓晶的各向异性反映了 KNbO_3 的立方特性, 也反映了界面非稳定性是沿 $[110]$ 晶棱扩大的。 $[110]$ 晶棱方向的分支证实了晶体生长形状的各向异性。形成界面非稳定性的临界尺寸为 $10\mu\text{m}$ 。与此相反, 保持稳定的晶面形状是通过 $60\mu\text{m}$ 厚度以下的溶液内的晶体生长来实现的。晶体生长过程是由高温实时观察装置进行实时观察和记录的, 并能观察到晶体固液界面处的热溶质对流 (如微对流)。

关 键 词: 高温氧化物; 界面非稳定性; KNbO_3 ; 高温实时观察装置; 扫描电镜

中图分类号: O 78 **文献标识码:** A

1 引言

晶面的稳定性是晶体生长的基本问题。但是, 晶体生长过程中晶体保持稳定的形状是一个复杂的问题。它包括传输到晶面和由晶面传输出的质量和热量输运与晶体生长单元动力学之间特定的相互作用。在只存在扩散机制的快速生长过程中, 会形成不同的晶体形态, 如骸晶和枝蔓晶。关于这个问题最新的简述参见由 Sunagawa 编写的书^[1], 其中有矿物、雪晶的晶面非稳定性的综述; 另见 Nanev 的综述^[2]。

然而, 在地面高温溶液或熔体晶体生长过程中会产生由重力引起的扩散-对流效应^[3]。这种自然对流干扰了晶体周围的纯热量和质量扩散, 所以很难研究晶体生长过程中的扩散效应。

使用高温实时观察装置观察和记录晶体生长过程, 为消除重力对流的影响, KNbO_3 晶体界面非稳定性的研究是在薄的准二维晶体生长室内进行的。实验中进行了必要的实时观察和电子探针分析。用设计的淬火实验来发现新的物理现象。

收稿日期: 1999-09-06, 收到修改稿日期: 1999-10-21

基金项目: 国家科学技术委员会攀登资助项目 (95-预-34); 国家自然科学基金重点项目 (59832080)

作者简介: 金蔚青 (1941-), 男, 博士, 研究员。

2 实验装置

使用高温实时观察装置 (HITISOT) 进行实验^[4]. 该装置由三部分组成: (1) 晶体生长部分; (2) 观察表面现象的微分干涉显微镜; (3) 观察晶体界面附近流体运动的休伦观察系统. 选用 KNbO_3 (20wt%) 和 $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ 的混合物进行高温溶液晶体生长的界面非稳定性的研究. 为消除重力对流的影响, 溶液晶体生长是在薄的准二维生长室内进行的. 如图 1 所示, 实验部件由加热室和铂金炉圈组成. 铂金丝 ($\phi 0.2\text{mm}$) 在实验过程中起加热和支撑熔体的作用. Pt-10%Rh 热电偶 ($\phi 0.08\text{mm}$) 可测量炉圈的温度. 炉圈直径约为 2mm. V 型电极是用于防止炉圈变形. 温度是由稳压电源和电压表调节控制. 温度起伏在 1100°C 时 $< \pm 0.5^\circ\text{C}$.

样品溶体薄膜是靠表面张力支撑在铂金炉圈上. 精确调节炉圈上的熔体数量, 使其上下自由表面平行并与光束方向垂直, 可得到清楚的生长图案.

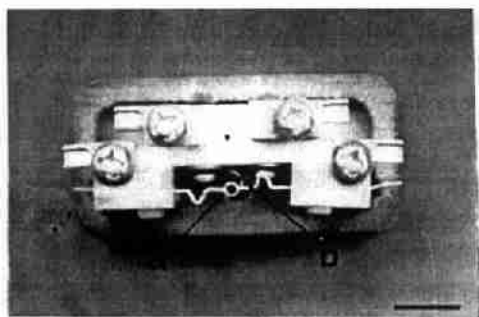


图 1 晶体生长室照片

Fig. 1 Photograph of the crystal growth cell
(a) Loop-like Pt wire heater; (b) Pt-10%Rh thermocouple marker represents 1cm

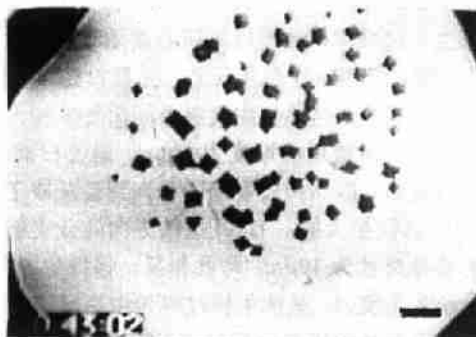


图 2 875°C 保温阶段 KNbO_3 晶体稳定的形状

Fig. 2 Stable shapes of faceted KNbO_3 crystal during 875°C isothermal holding period
Marker represents $100\mu\text{m}$

3 实验结果

3.1 不同的 KNbO_3 晶体形貌

炉圈内 KNbO_3 (20wt%) 和 $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ 的混合物在 930°C 保温 7s. 在这一温度, 混合物开始熔融, 并在保温过程中形成 KNbO_3 的小晶粒, 集中在溶液的中央. 然后以 7°C/s 的速度降温至 875°C 保温 40s. 如图 2 所示, KNbO_3 晶粒生长, 并且由于有足够的再现性, 晶面可保持稳定的形状, 并可观察到晶体固液界面周围的微对流.

与此相反, 以 50°C/s 淬火的样品的微观结构明显不同. 其微观结构图显示了 KNbO_3 晶粒界面上的非稳定性. 如图 3 所示, 我们观察到了很多不同形状的骸晶和枝蔓晶. 图 4 中给出了三个样品, 一是在晶面上有凹坑的 KNbO_3 骸晶, 第二是在顶点处有晶片的骸晶, 第三是枝蔓晶.

3.2 扩散层厚度的测量

为进行 KNbO_3 晶体界面非稳定性的实验结果分析, 进行了气固界面下不同深度的金相分析. 图 5 显示了气固界面下厚度分别为 20、40、 $60\mu\text{m}$ 区淬火冷却的 KNbO_3 晶体生长

的特征微观结构. 为表征晶面形貌的三维图象, 使用了特殊技术(腐蚀法). 金相分析截面是用离子碾磨技术进行腐蚀. 图 5(a) 中 $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ 首先被腐蚀, 接着图 5(b) 中 KNbO_3 枝蔓晶被腐蚀, 剩下的 KNbO_3 枝蔓晶的晶壁显示了枝蔓晶是在 KNbO_3 晶胞的马鞍形表面上生长的. 在气固界面下 $60\mu\text{m}$, 看不到 KNbO_3 枝蔓晶, 但可清晰地看到马鞍形的 KNbO_3 晶胞(图 5(c)). 这意味着当晶体在 KNbO_3 晶胞表面成核并淬火急冷后, 由于扩散机制形成的晶体界面的非稳定性, 导致晶体形状不稳定的溶液层厚度为 $60\mu\text{m}$.

另一方面休伦技术可观察到引起不规则光折射的晶体不均匀性. 在实验中测量了如图 6 休伦照片中 KNbO_3 晶体界面附近的浓度分布. 它给出了比较清楚的结果. 从图 6 中的 Berg 效应出发, 如果晶体生长过程中质量输运是由溶液的扩散-平流决定的, 那么流向 KNbO_3 晶体界面不同区域的质量流是不均匀的. 特征扩散长度是描述该过程的重要物理参数^[5]. 它表征了流向界面的平流与流出的扩散流互相抵消处距晶体界面的距离. 在实验中, 特征扩散长度 $<100\mu\text{m}$. 两个实验结果的吻合对于三维扩散区域的表征是非常有价值的.

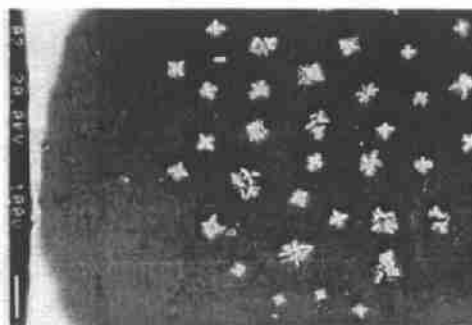


图 3 以 50°C/s 速度淬火急冷的晶体微观结构形貌

Fig. 3 Morphology of the microstructure of the sample quenched with 50°C/s

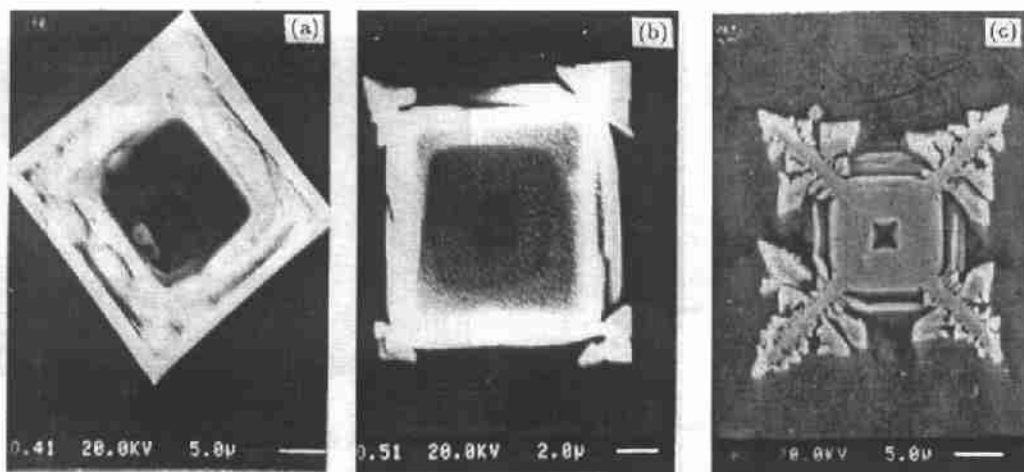


图 4 从图 3 淬火样品中选出的三种不同 KNbO_3 晶体形态

(a) 骸晶; (b) 顶点外有晶片的骸晶; (c) 枝蔓晶

Fig. 4 Three different KNbO_3 crystal forms selected from the quenched sample of Fig. 3 (a) skeletal form, (b) skeletal form with plates at the apices, (c) dendritic form

3.3 产生界面非稳定性的临界尺寸的估算

众所周知, 扩散机制下主要的形状不稳定性因素是晶体表面不均匀的浓度分布. 晶体顶点处的浓度最高. 用电子探针测定了晶体表面附近的浓度分布. 如图 7 所示, 进行了点分

析, 得到了钾 (K) 和铌 (Nb) 的浓度.

KNbO_3 顶点处浓度与中心位置的浓度不同. 对于低溶解度存在对流的溶液中的晶体生长, Seeger 定义^[6]:

$$\varepsilon \equiv \frac{(C_{\text{corner}} - C_{\text{center}})}{n[aC_{\text{AC}}R/D]} \quad (1)$$

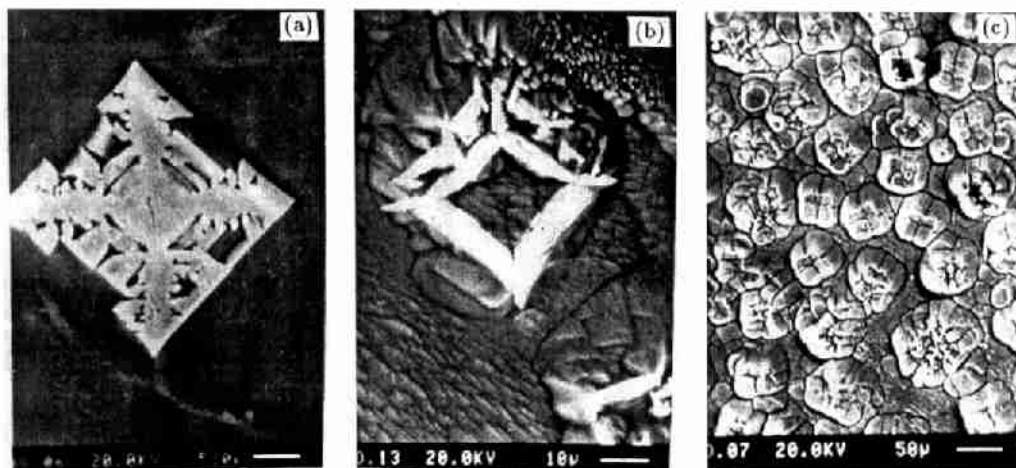


图 5 气固界面下不同深度 (a)20 μm ; (b)40 μm , (c)60 μm KNbO_3 的特征微观结构

Fig. 5 Characteristic microstructures of KNbO_3 crystal growth at (a) 20 μm ; (b) 40 μm ; (c) 60 μm depth beneath gas-solid interface of the quenched sample, respectively

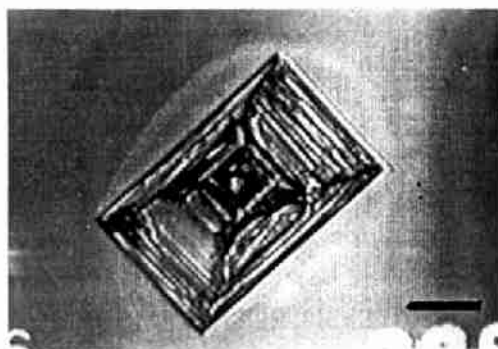


图 6 KNbO_3 晶体附近扩散-平流流体效应形貌图

Fig. 6 Fluid morphology of diffusive-advective field around KNbO_3 crystal

Marker represents 100 μm

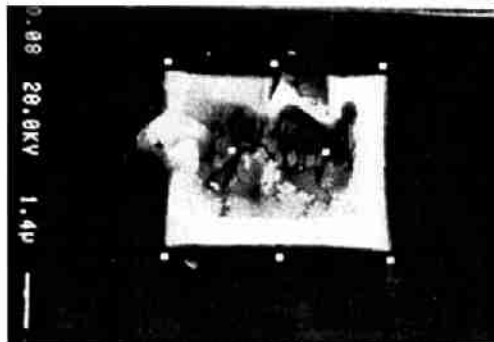


图 7 图示点代表电子探针测量点

Fig. 7 Diagrammatic representation of the point where electron microprobe analyses were made

其中 ε 是几何因子, n 是晶体的面数, a 是中心到晶面的距离, C_{AC} 是晶体中溶质的浓度, D 是溶液中溶质的扩散系数, R 是晶体生长速度.

在本实验中通过 $\text{KNbO}_3(001)$ 晶面观察晶体生长过程. 晶体生长过程是由高温实时观察装置进行实时观察的. 生长速度是通过测量 (001) 晶面随时间沿生长方向的位移量来计算的. 测得 $C_{\text{corner}} - C_{\text{center}} = 2.96 \text{ atom\%}$, $C_{\text{AC}} = 29.97 \text{ atom\%}$, $a = 3.74 \times 10^{-4} \text{ cm}$, $n = 6$,

$R=5.2 \times 10^{-5} \text{ cm/s}$, $D=5 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$ ^[7], 由公式 (1) 可得到 $\varepsilon=63$.

通常如 Chernov 首次提出的^[8~10], 晶体尺寸对界面非稳定性是有影响的, 例如稳定的平坦界面可转变为不稳定的漏斗形界面. Chernov 推导出临界尺寸的定量公式:

$$a_{\text{cr}} \leq \frac{D}{n\varepsilon K_{\text{corner}}} \cdot \frac{K_{\text{cr}} - K_{\text{corner}}}{K_{\text{cr}}} \quad (2)$$

其中 K_{corner} 和 K_{cr} 分别是紧密堆积晶面和形成浅的凹坑的邻位晶面的动力学系数.

从实验上已经观察到对流对 KNbO_3 晶体的影响, 并可得到结论: 对流的存在和状态会影响 (001) 晶面的界面生长动力学和界面形貌^[3]. 扩散-对流状态生长速度为:

$$V = 0.59 \exp(-8.4 \times 10^4 / T \Delta T) \text{ mm/s} \quad (3)$$

扩散-平流状态生长速度为:

$$V = 1.1 \exp(-4.5 \times 10^4 / T \Delta T) \text{ mm/s} \quad (4)$$

由于晶体表面弥散度是由原子层数决定的, 实验证明当溶液过冷度一定时, 不同的对流状态会影响 (001) 晶面的表面形貌. 解释如下: 对流效应提高了晶面的奇异性. 这样, 各台阶相距较远, 且曲率很小, 使得紧密堆积晶面增长 (趋向于变得奇异). 但是, 在指向晶体的扩散-平流存在的状态下, 晶体表面呈现弥散状态, 偏离了 (001) 晶面.

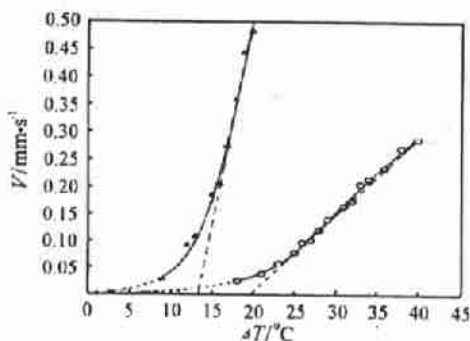


图 8 KNbO_3 (001) 晶面 V 和 ΔT 的关系曲线图
Fig. 8 Data plotted as $V \sim \Delta T$ for (001) face of KNbO_3

(Δ) Diffusive-advective transport condition;

(O) Diffusive-convective transport condition

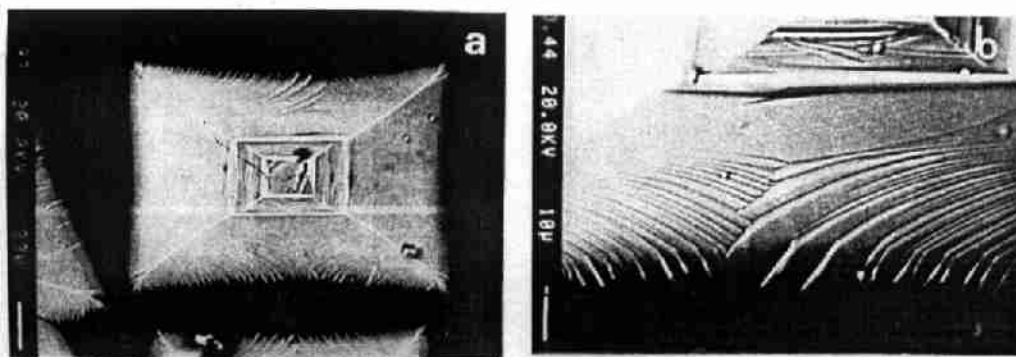


图 9 淬火后的 KNbO_3 晶体形貌, 使用 KNbO_3 (60wt%) 和 $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ 的混合物

Fig. 9 Morphologies of the quenched KNbO_3 crystal, when the mixture of KNbO_3 (60wt%) and $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ was used

为估算动力学系数, 改写 (3) 和 (4) 公式:

扩散-对流状态生长速度为:

$$\begin{aligned} V &= 0.59 \exp(-8.4 \times 10^4 / T \Delta T) \text{ mm/s} \\ &\cong K_{\text{corner}} \Delta T \text{ mm/s} \end{aligned} \quad (3-1)$$

扩散-平流状态生长速度为:

$$V = 1.1 \exp(-4.5 \times 10^4 / T \Delta T) \text{ mm/s} \\ \cong K_{\text{cr}} \Delta T \text{ mm/s} \quad (4-1)$$

图 8 给出了两种流体状态 V 和 ΔT 的函数关系曲线. 由图 8 可容易地估算出动力学系数的值: $K_{\text{cr}} \cong 0.075 \text{ mm/s} \cdot \text{K}$, $K_{\text{corner}} \cong 0.015 \text{ mm/s} \cdot \text{K}$, 由公式 (2) 我们可得到 $a_{\text{cr}} = 1 \mu\text{m}$. 由图 7 测得 a_{cr} 的实验值为 $7 \mu\text{m}$. 这样理论值与实验值达到了半定量一致.

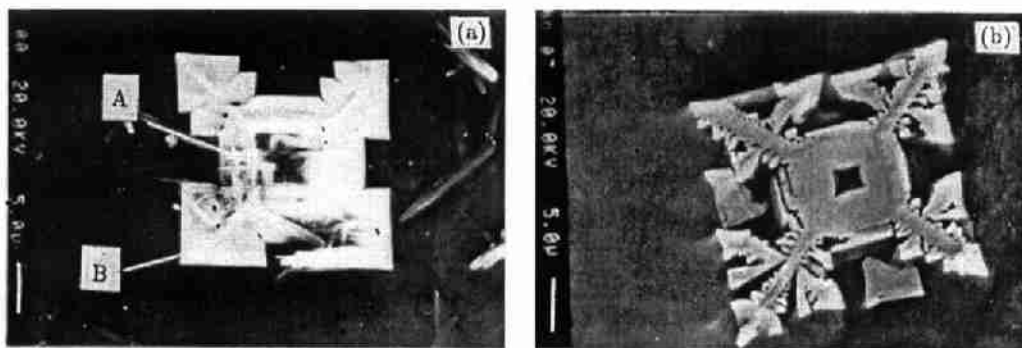


图 10 KNbO_3 晶体从骸晶到枝蔓晶的形貌转变

Fig. 10 Morphological transition from skeletal to dendrite growth of KNbO_3 crystal

(a) KNbO_3 skeleton, with plates at ends; (b) KNbO_3 dendritic shape

另外, 发现当 KNbO_3 溶质浓度增大时, 晶体的临界尺寸增大. 如图 9(a) 所示, 当使用 $\text{KNbO}_3(60\text{wt}\%)$ 和 $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ 的混合物时, 晶体临界尺寸增大到 $200 \mu\text{m}$.

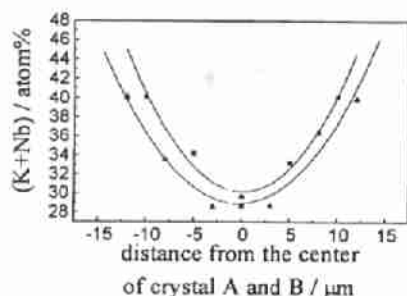


图 11 骸晶 A 和晶体 B 表示钾 (K) 和铌 (Nb) 浓度分布图

Fig. 11 Potassium plus niobium concentration profiles along the surface of the skeletal crystal A and crystal B

-▲- Crystal A; -■- Crystal B

考虑到不稳定区域晶体形状的变化, 观察了 $\text{KNbO}_3[001]$ 晶面上的凹陷处的邻位面, 发现与 Chernov 的补偿理论一致. Chernov 的补偿机理的图片说明了随着晶体的长大, 晶体表面轮廓随过饱和度的不均匀性的改变而自动调整, 因而晶体形状发生了连续而缓慢的变化. 如图 9(a) 所示, 在 $\text{KNbO}_3[001]$ 晶面上有许多宏观台阶. 而且宏观台阶的微观结构呈现为深入晶体内部的细丝状的缺陷结构. 沿 $[110]$ 晶棱, 晶体形成了如图 9(b) 所示的长的凹槽-线状结构. 这表明已达到相对于低指数晶面的临界偏离. 这样就出现了 Chernov 补偿理论提到的提高的生长基元的吸附能力.

研究了顶点处多边形的枝蔓晶生长. 如图 10 所示, 在晶体中心骸晶 A 的四个顶点形成了 (001) 晶面的晶体 B. 为研究由骸晶到枝蔓晶的转变, 用电子探针分析了其浓度分布. 分别进行了骸晶 A 和晶体 B 表面 KNbO_3 浓度分布的点分析, 得到了 KNbO_3 浓度分布图. 如图 11 所示, 晶体 B 的 KNbO_3 浓度分布图, 其扩散区域, 和骸晶 A 的非常接近. 因此, 在骸晶 A 的顶点处又会产生不稳定现象, 这样重复在顶点处出现分支, 最后形成如图 10(b) 中的枝蔓晶. 由于浓度分布的相似性, 晶体 B 的宏观平坦的周边与骸晶 A 的临界尺寸相等.

致谢 本论文中的电子探针图片是由上海硅酸盐研究所的电子探针组拍摄的, 在此对他们的帮助表示感谢.

参考文献:

- [1] Sunagawa I ed. *Morphology of Crystal*, Parts A and B. Dordrecht, Holland: Terra Sci. Pub. Company, Tokyo/D. Reidel Pub. Company, 1987.
- [2] Nanev C N. *Prog. Crystal Growth and Charact.* 1997, **35**: 1-26.
- [3] Jin W Q, Pan Z L, Liu Z H. *J. Crystal Growth*, 1998, **191**: 760-766.
- [4] Jin W Q, Chen J Y, Li W S, *et al.* *Ferroelectrics*, 1993, **142**: 13-18.
- [5] Rosenberger F. *J. Crystal Growth*, 1983, **65**: 91-104.
- [6] Segger A. *Phil. Mag.* 1953, **44**: 1-4.
- [7] 金蔚青, 潘志雷, 程 宁, 等 (JIN Wei-Qing, *et al.*). *无机材料学报 (Journal of Inorganic Materials)*, 1997, **12 (3)**: 279-285.
- [8] Chernov A A. *Kristallografiya*, 1963, **8**: 87.
- [9] Chernov A A. *Kristallografiya*, 1971, **16**: 844.
- [10] Chernov A A. *J. Crystal Growth*, 1974, **24/25**: 11-31.

Polyhedral Instability of High-temperature Oxide Crystal

JIN Wei-Qing, CAI Li-Xia, PAN Zhi-Lei, MIAO Yu

(Shanghai Institute of Ceramics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 200050, China)

Abstract: Model experiments were designed in order to obtain more reliable data on the diversity of some crystal forms and polyhedral instability-skeletal and dendritic growth in high temperature solution growth. These experiments were performed by High Temperature In Situ Observation Technique. Most of our investigations on high temperature solution growth were performed in a loop-shaped Pt wire heater, having a diameter about 2mm. The Pt wire ($\phi \sim 0.2\text{mm}$) was used to heat and suspend the solution. A mixture of KNbO_3 (20wt%) and $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ was chosen for growth. Rapid growth, and hence diffusion mechanism limitations can result in various imperfections; such as the formation of cavities in the facets, skeletal and dendritic patterns. Quenching experiments were designed to distinguish some KNbO_3 crystal forms, and the morphology of KNbO_3 crystals grown in $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ solution was studied with a scanning electron microscope. In all cases, when the crystal is nucleated near air/solution interface, it loses its polyhedral stability. The thickness

of this shape destabilizing solution layer is about $60\mu\text{m}$. The morphologies of crystals observed by a scanning electron microscope, vary in the layer from polyhedrons to dendrites. Anisotropic aspects of skeletal and dendritic structures reflect the cubic nature of KNbO_3 as well as the fact that instabilities amplify and propagate along the four (110) crystal edges. The side branches in the four (110) directions provide convincing evidence for the growth shape anisotropy. The value of the critical size for loss of polyhedral stability is about $10\mu\text{m}$. In contrast, the stable shape of the faceted crystal is generally retained with adequate reproducibility for all crystals grown in the solution beneath the shape-destabilizing layer. The polyhedral crystal growth processes were in-situ observed and recorded by HITISOT. The thermoconcentrational driven convection (i.e. microconvection) around the solid-liquid interface of the polyhedral crystal was also visualized.

Key words high-temperature oxide; polyhedral instability; KNbO_3 ; high-temperature in situ observation device; scanning electron microscope