

重力对流效应与晶体生长*

金蔚青 潘志雷 刘照华

(中国科学院上海硅酸盐研究所 上海 200050)

摘 要

本文应用高温实时观察法显示了二种对流状态: 扩散-平流状态和扩散-重力对流状态, 并测出它们的特征扩散长度为 $0.01\sim 0.1\text{cm}$. 通过晶体旋转生长, 计算了质量、热量和动量变换区厚度, 数值分别为 $7.5\times 10^{-3}\text{cm}$, $8.6\times 10^{-2}\text{cm}$ 和 $4.4\times 10^{-1}\text{cm}$.

本文还应用高温实时观察法进一步研究了上述二种不同对流状态下的 $\text{KNbO}_3(001)$ 晶面的生长动力学. 实验结果指出: (1) 在同一过冷度条件下, 扩散-平流状态下的生长速度大于扩散-重力对流状态下的生长速度; (2) 在过冷度小于 20°C 时, 二种对流状态下的 $\text{KNbO}_3(001)$ 晶面生长机理都服从二维成核生长, 但台阶自由能 ε 和二维晶核的形成热力学势能 ΔG^* 等生长参数不一致, 从而表明这些参数是实验研究熔体对流对晶体生长界面动力学的重要依据, 并指出熔体对流效应增强了界面的奇异性.

关键词 重力对流, 界面生长动力学, KNbO_3 , 高温实时观察法

分类号 O 78

1 引言

晶体生长是一种动态过程, 它是热量和质量输运和界面动力学二个过程的综合效应. 因此, 研究对流效应对生长动力学的影响是非常重要的, 至今熔体生长理论只考虑扩散流对晶体生长的影响^[1], 这是一种理想状态下的处理, 与实际生长情况不符. 在地面上由于重力对流的作用, 很难有效地研究晶体生长动力学. 本文应用高温实时观察法, 实验观察研究了 KNbO_3 晶体界面附近熔体输送现象, 其中扩散-平流状态, 可以起到部分模拟空间实验的作用. 本文还研究了旋转晶体的形貌, 计算了界面附近热量、质量和动量的变换区厚度. 最后研究了不同流体状态下 KNbO_3 晶体 (001) 晶面的生长动力学, 并计算了台阶自由能、二维晶核形成能和临界二维晶粒半径等生长参数值.

2 实验装置

本文应用的高温实时观察法是一种有效的观察和研究高温透明氧化物晶体生长过程的方法^[2,3], 它是一种组合了休伦技术的高温微分干涉显微镜, 最高温度可达 1200°C . 高温休伦-微分干涉显微镜实时观察装置包括以下三部分: (1) 晶体生长部分; (2) 生长观察部分; (3) 生长记录部分.

* 1998-01-20 收到初稿, 1998-03-16 收到修改稿

“九五”攀登计划 (攀 95-预-3) 和国家自然科学基金 (59832080) 项目

晶体生长部分包括生长室(如图 1 所示)、直径为 0.08mm 的铂铑 (Pt-10%Rh) 热电偶、数字电压表和交流稳压电源。

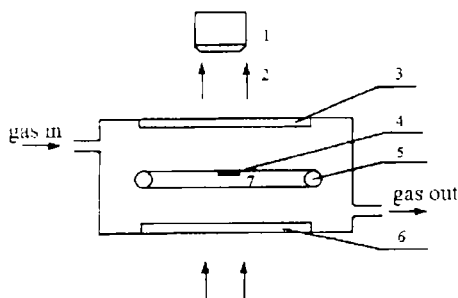


图 1 高温实时观察法生长室示意图

Fig. 1 Schematic figure of the growth cell

1. object lens; 2. parallel beam; 3. quartz window; 4. seed crystal; 5. loop-like heater; 6. quartz window; 7. melt

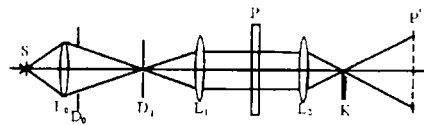


图 2 Schlieren 光学法示意图

Fig. 2 Schematic figure of the Schlieren optical system

S: light source; L0, L1, L2: lens; D1, D2: diaphragm; P: specimen; K: knife edge; P': image of P

在实时观察高温熔体晶体生长时，铂丝 ($\phi 0.1 \sim 0.5$ mm) 环起着加热和支撑高温熔体的作用，精确地调整铂丝上的熔体数量，使其上下自由表面平行，并与光束方向垂直，就可得到清楚的生长图象。加热温度由稳压电源和高精度电流

计控制调节，可以采用程控方式或手动方式加热。晶体生长观察部分，采用日本 OLYMPUS 公司 BH-2 型微分干涉显微镜。微分干涉显微镜具有很高的纵向分辨率 (1nm)，但不能直接观察溶液的流动现象。而 Schlieren 方法是一种观察透明液体流动的光学方法，但其光源与显微镜观察光源互相垂直，在显微镜的 Kohler 光路中作了一个重大改进，如图 2 所示：在透镜 L2 后焦点上，放置了一片刀型遮光插片，能使熔液中的微小的密度差通过该光学系统转换成光强差，这样就将休伦效应引入并组合在微分干涉显微镜中，可以同时观察到晶体生长时界面的变化和界面附近流体的运动状态，因此，首次同时获得了高温氧化物熔体中的生长图案和输运现象。

晶体生长记录部分，包括长焦距 CCD 摄像头、VTR 装置和电视监视器，把显微镜摄影光路同摄像记录系统相连接，在实验过程中，可以直接在电视屏幕上观察到正在进行的实验情况，同时记录在盒式录像带中，并可以重复再现。利用上述装置，对 KNbO_3 晶体作了熔体晶体生长实时观察研究。应用该套装置不仅能研究晶体界面形貌变化，亦能有效地区分各种流体效应：扩散、平流、重力对流和表面张力对流。从而利用这套设备，可以在地面部分模拟空间晶体生长。

3 实验结果与讨论

3.1 熔液内的温度分布曲线

在直径 0.2mm 铂丝组成直径为 2.5mm 的坩埚内，将 KNbO_3 的晶体熔融后，用热电偶测量熔液在坩埚内的温度分布，图 3 是整个坩埚内的温度分布图。

从图 3 中可以看到，直径约为 1.0mm 的 A 区域内近似地为等温区，在这个范围内生长

晶体可减少重力对流的影响, 突出扩散-平流效应, 从而也可以部分模拟空间环境下晶体生长条件; 在坩埚边缘 B 区, 由于较大的温度梯度, 对流效应十分明显。

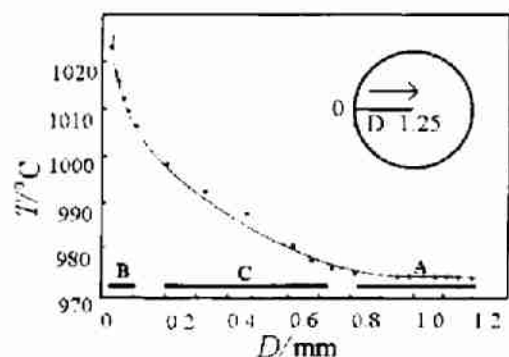


图 3 坩埚内熔液的温度分布图

Fig. 3 Temperature distribution of the melt within the loop from the margin to the centre

情况下的照片。运用光学实时观察技术, 测得 KNbO_3 晶体 (001) 面边界层长度为 $L \approx 0.1\text{cm}$ 。Rosenberger 等人用理论计算的方法得出熔体晶体生长的特征扩散长度值在 $0.04 \sim 0.4\text{cm}$ 之间^[5]。这与我们用光学实时观察法得到的 KNbO_3 晶体的特征扩散长度在 $0.01 \sim 0.1\text{cm}$ 之间的结果是相当一致的。实验值与理论值的吻合, 表明休伦光学技术是研究晶体生长流体效应的一种有效方法, 其中扩散-平流状态, 可以起到部分模拟空间实验的作用。

3.2 熔液内重力对流的实时观察

图 4 是 KNbO_3 晶体 (001) 晶面附近不同流体状态的 Schlieren 形貌图。它显示了两个不同温度区域内的晶体及其界面附近的流体运动形貌。由图 4(a) 可知, 在扩散-平流状态下, 边界层厚度不一, 菱角处的浓度大于晶面中央区浓度, 与 Berg 效应^[4] 相似, 说明这个区域内的输运机理以扩散和平流为主。众所周知, 特征扩散长度 L 是一个反映流体效应的重要物理系数, 它表征了界面附近流向熔液的扩散流与指向界面的平流的相互作用, 但至今尚未从实验上测量其值。在这种情况下, 特征扩散长度与溶液内的浓度变化区域是一致的, 经过测量得出扩散-平流的特征扩散长度 $L \approx 0.01\text{cm}$ 。图 4(b) 是以扩散-对流为主的

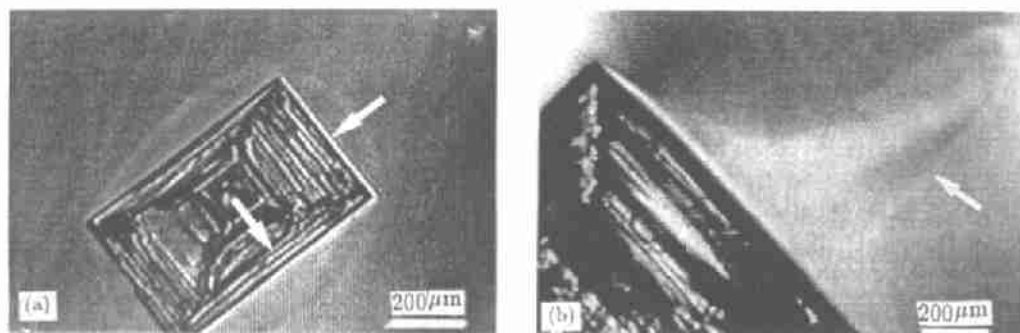


图 4 KNbO_3 晶体附近的流体形貌图

Fig. 4 Different fluid morphologies around crystals of KNbO_3

(a) diffusive-advective field; (b) diffusive-convective field

3.3 旋转晶体生长的观察研究

很多的晶体生长技术, 都需要旋转晶体, 但很难对这一过程进行实时观察研究。应用高

温实时观察法,当熔液温度升至 1100°C ,能很清楚地观察到二个重力对流环.图 5 显示了由示踪粒子 ZrO_2 微粒组成的重力对流图形.如箭头 A 所示, ZrO_2 微粒沿着铂丝圈从底部向顶部移动,在重力作用下,在圈的中心区下沉,构成了环形重力对流图.在图的左边,同样对称地存在着一个环形重力对流圈.因此,当在环形重力对流圈的中心处形成一个 KNbO_3 籽晶后,在晶体生长的同时,重力对流作为外力,将转动 KNbO_3 晶体.图 6 显示了旋转晶体生长过程,其旋转角速度 $\omega=8\text{ rad/s}$.晶体转动,在晶体界面处形成一个动量变换区,它的厚度为 [6]

$$\delta_v = 3.6\left(\frac{\nu}{\omega}\right)^{1/2} \quad (1)$$

其中 ν 是运动粘滞系数, ω 是晶体旋转速度. $\nu=12\text{ mm}^2/\text{s}$ [7], $\omega=8\text{ rad/s}$ 代入式 (1),得到 $\delta_v=4.4\times 10^{-1}\text{ cm}$.同样,晶面处热量的浓度的转换区厚度 δ_T 和 δ_C 分别为 [8]

$$\delta_T = 1.61\left(\frac{\nu}{\omega}\right)^{1/2} \cdot P^{-1/3} = 1.61k^{1/3} \cdot \nu^{1/6} \cdot \omega^{-1/2} \quad (2)$$

$$\delta_C = 1.61\left(\frac{\nu}{\omega}\right)^{1/2} \cdot S^{-1/3} = 1.61D^{1/3} \cdot \nu^{1/6} \cdot \omega^{-1/2} \quad (3)$$

其中 k 是热扩散系数, D 为质量扩散系数, P 为 Prandtl 数, S 为 Schmidt 数.取 $k=10^{-2}\text{ cm}^2/\text{s}$ 和 $D=5\times 10^{-5}\text{ cm}^2/\text{s}$ [9],由式 (2) 和 (3),能分别得到 $\delta_T=8.6\times 10^{-2}\text{ cm}$,以及 $\delta_C=7.5\times 10^{-3}\text{ cm}$.

表 1 列出了上述三个参量的数值.这些反映界面流体效应的特性参量,虽然是从 KNbO_3 晶体实验中得到的,但由于氧化物晶体的生长特性参数都较为相似,因此上述数值对氧化物晶体生长而言,具有一定的普遍性.由上述参数的数值可见,动量变换区的厚度最大,但也仅为 $4.4\times 10^{-1}\text{ cm}$.众所周知,一些重要的氧化物材料,例如: LiNbO_3 , $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ 等晶体,其最大直径已达 $100\sim 120\text{ cm}$,为其动量变换区厚度的 25 倍左右,也就是说,在数毫米内的流体效应将影响直径为其 25 倍的晶体质量.因此,研究界面边界区内的流体效应是十分重要的,而光学实时观察法则是一种非常有效的实验方法.

表 1 转速为 8 rad/s 时, KNbO_3 晶体周围的 δ_v , δ_T 和 δ_C 值
Table 1 δ_v , δ_T and δ_C for KNbO_3 crystal rotated at 8 rad/s

δ_C/cm	δ_T/cm	δ_v/cm
7.5×10^{-3}	8.6×10^{-2}	4.4×10^{-1}

3.4 界面生长动力学的实验研究

应用该装置还研究了在不同流体状态下, KNbO_3 晶体的界面生长动力学.图 7 是 (001) 晶面生长速度 V 与过冷度 ΔT 的函数关系曲线.由此可知,在低过冷度条件下,晶体生长呈二维成核生长机理 (表 2).

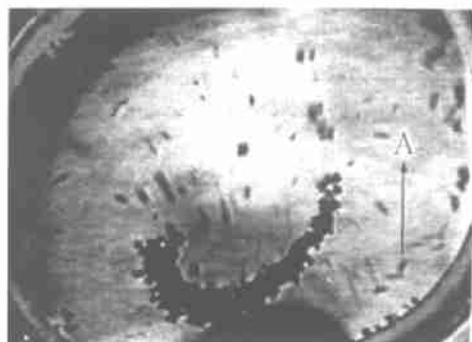


图 5 在 1100°C KNbO_3 熔液内,由示踪粒子 ZrO_2 微粒组成的重力对流图形

Fig. 5 Buoyancy driven convection in the KNbO_3 melt with 1100°C

The diameter of the loop is 2mm

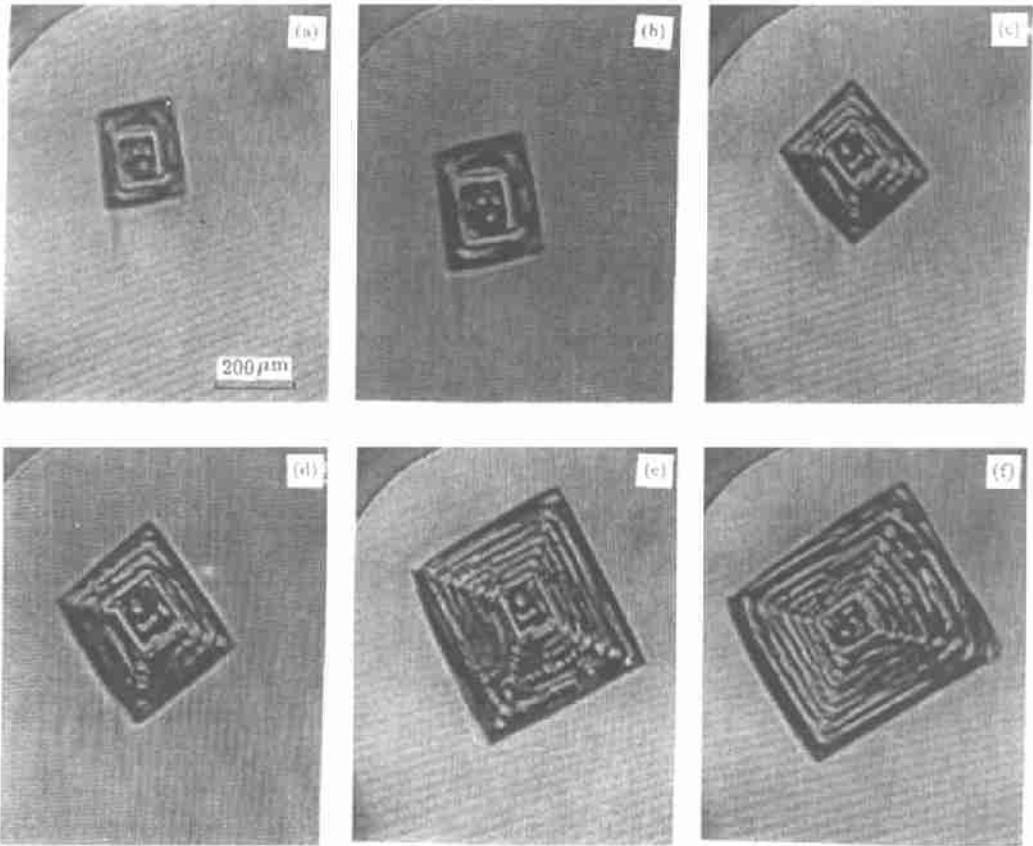


图 6 KNbO₃ 晶体旋转时的生长过程形貌图
Fig. 6 Rotating crystal growth process in the KNbO₃ melt
Marker represents 200μm

表 2 KNbO₃晶体 (001) 晶面的生长动力学实验数据总结

Table 2 Summary of the kinetics of KNbO₃ crystal growth for (001) face in different fluid flow modes

Flow mode	$\Delta T/^{\circ}\text{C}$	$V/\text{mm}\cdot\text{s}^{-1}$	Growth mode
Diffusive-advective	3.0~16	$1.1\exp(-4.5\times10^4/T\Delta T)$	Two-dimensional nucleation
Diffusive-convective	5.0~27	$0.59\exp(-8.4\times10^4/T\Delta T)$	Two-dimensional nucleation

表 3 KNbO₃晶体 (001) 晶面生长特征参数总结

Table 3 Data of ϵ and ΔG^* of KNbO₃ growth for (001) face in different fluid flow modes

Flow mode	$\Delta T^*/^{\circ}\text{C}$	$\epsilon/\text{J}\cdot\text{m}^{-1}$	$\Delta G^*/\text{J}$
Diffusive-advective	3.0	1.2×10^{-11}	6.3×10^{-19}
Diffusive-convective	5.0	1.6×10^{-11}	7.0×10^{-19}

Note: ΔT^* —threshold supercoolings for (001) face growth

但在同一过冷度下,空间状态(扩散-平流)的界面生长速度大于地面状态(扩散-重力对流状态)的生长速度,且晶体比较完整,没有垂直于界面的生长条纹(参见图4).由表2中获得的实验数据,我们对表征二维成核生长的一些相关特征物理参数进行了计算:单位长度台阶的自由能 ε ;形成临界二维晶核所需克服的热力学势垒 ΔG^* (表3).

二种熔液运动状态下的物理参数的差异,反映了重力对流对界面生长动力学的影响.理论分析指示,台阶自由能 ε 由下式给出^[1],

$$\varepsilon = \sigma \alpha \sqrt{g} \quad (4)$$

其中 σ 是界面自由能, α 是界面间距, g 是固液界面弥散度. g 与固液界面处的原子层数有关,具体材料的 g 数值只能通过实验来求得.根据表2的 ε 值,由式(4)可求得 KNbO_3 晶体(001)晶面的 g 值.在扩散-平流状态下, $g=0.56$;在扩散-对流状态下, $g=1$.这意味着,对流效应增强了固液界面处晶面的奇异性(sharpness).即在对流状态下,固液界面上的生长台阶稀少,台阶间的距离远大于 a ,保持着(001)晶面的特性.但在扩散-平流状态下,固液界面渐趋弥散状态,变成偏离(001)晶面的台阶面.其台阶高度 w 为:

$$w = \frac{\alpha}{\sqrt{g}} \quad (5)$$

这表明,晶体可以通过固液界面处几层晶面的移动而生长,从而在同样生长过冷度的情况下,生长速度变大.

4 结论

1. 光学高温实时观察法适合于熔体晶体生长机理的研究.
2. 不同熔体运动状态下的特征扩散长度在0.01~0.1cm之间.
3. 通过晶体旋转生长,计算了界面热量、动量和质量变换区厚度.结果表明,影响晶体生长的熔体流体运动的区域仅为数毫米.
4. 熔体对流效应增强了界面的奇异性.

参 考 文 献

- 1 John W Cahn. *Acta Metallurgica*, 1964, **12**: 1421-1439
- 2 Jin W Q, Chen J Y, Li W S, *et al. Ferroelectrics*, 1993, **142**: 13-18
- 3 Jin W Q, Chen J Y, Li W S, *et al. Microgravity Q.*, 1993, **3**: 129-133
- 4 Berg W F. *Proc. Roy. Soc.*, 1938, **A164**: 79

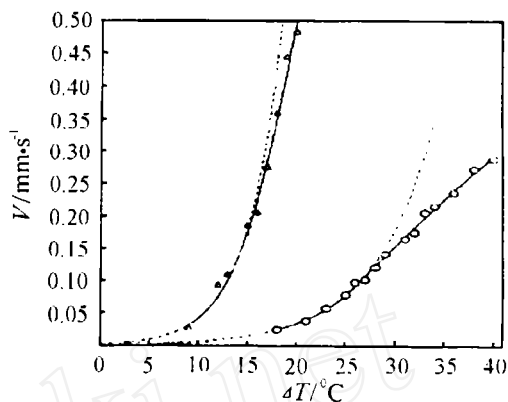


图7 二种不同流体状态下, KNbO_3 晶体(001)界面生长速度(V)和过冷度(ΔT)的函数曲线
Fig. 7 Data plotted as $V \sim \Delta T$ for (001) face of KNbO_3

Δ : diffusive-advective transport condition; \circ : diffusive-convective transport condition

- 5 Rosenberger F, Muller G. *J. Crystal Growth*, 1983, **65**: 91-104
- 6 Schlichting H. *Boundary Layer Theory*, New York: McGraw-Hill, 1968
- 7 Anzai Y, Kimura S, Sawada T, *et al.* *J. Crystal Growth*, 1993, **134**: 227-234
- 8 Brice J C. *The Growth of Crystals From Liquids*, Amsterdam. London: North-Holland, 1973. 132
- 9 金蔚青, 潘志雷, 程宁, 袁晖 (JIN Wei-Qing, *et al.*). 无机材料学报 (*Journal of Inorganic Materials*), 1997, **12** (3): 279-285

Effect of Buoyancy Driven Convection and Crystal Growth

JIN Wei-Qing PAN Zhi-Lei LIU Zhao-Hua

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

Abstract

A high temperature in-situ observation method was used to observe two different states of convection: diffusive-advective flow and diffusive-convective flow. Characteristic diffusion distance L can be easily measured from Schlieren photograph and it ranges from 0.01~0.1cm for two different states of convection. By observation of rotating crystal growth processes in the KNbO_3 melt, the widths of interfacial concentration, heat and momentum transition zone were obtained, which are 7.5×10^{-3} cm, 8.6×10^{-2} cm and 4.4×10^{-1} cm respectively.

An investigation of growth kinetics of KNbO_3 crystal related to the different states of the convection in high temperature melts was performed by this method. Irrespective of the state of convection in the melt, at the lower supercooling two dimensional nucleation growth was obtained. At the same supercooling, the discrepancy between the growth rates for two different states of convection was assigned to the buoyancy convective enhancement of the interfacial mass flow. The free energy per unit length of a step ϵ , and the thermodynamic potential barrier for two-dimensional nucleation ΔG^* , were calculated from the experimental data for two different states of convection. These data are significant for consideration of the influence of convective flow on the interface growth kinetics. The effect of convection is to enhance the sharpness of the interface.

Key words buoyancy driven convection, interface growth kinetics, KNbO_3 , high temperature in situ observation method