

# 棱角对 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 晶体 Z 切片薄表面层生长影响的研究

程 高, 李明伟, 尹华伟

(重庆大学 动力工程学院, 低品位能源利用技术及系统教育部重点实验室, 重庆 400044)

**摘 要:** 本研究制备了具有不同形式棱角的  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ (ADP)晶体 Z 切片样品。通过实验, 观察不同 Z 切片薄表面层形成及生长特性, 并计算了不同棱角情况下薄表面层的切向生长速度  $V$  及其动力学系数  $\beta$ 。结果表明, 正常棱角的缺失, 影响 Z 切片对其原有形态的“判断”, 进而影响薄表面层的形成及生长; 薄表面层在正常棱角处相遇形成相交角后, 将主要在相交角处形成并向棱边扩展生长, 表明棱角可能为薄表面层的主要生长源。此外, 计算结果显示, 正常棱角处薄表面层切向生长的平均生长动力学系数  $\beta_n$  为  $131.8 \mu\text{m/s}$ , 远大于棱角缺失后薄表面层切向生长的平均生长动力学系数  $\beta_a=11.6 \mu\text{m/s}$ , 即正常棱角缺失后, 薄表面层的切向生长速度将大大降低。

**关 键 词:** ADP 晶体; 薄表面层; 棱角; 生长动力学

中图分类号: O78 文献标识码: A

## Effect of Edge Angles on Growth of Thin Surface Layer of Z-cut $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ Crystal

CHENG Gao, LI Ming-Wei, YIN Hua-Wei

(College of Power Engineering, Key Laboratory of Low-Grade Energy Utilization Technologies and Systems, Ministry of Education, Chongqing University, Chongqing 400044, China)

**Abstract:** The Z-cut  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$  (ADP) crystal plate samples with different types of edge angle were prepared. During crystal growth experiments, formation and growth characteristics of thin surface layers of different Z-cut plate samples were observed. Meanwhile, the tangential growth rate  $V$  and the corresponding kinetics coefficients  $\beta$  of thin surface layers were calculated in the present study. The results show that destruction of the normal angles has significantly influences on “judgment” of the original morphology of Z-cut plate, and further influence formation and growth of thin surface layers. When the thin surface layers meet with each other at normal edge angles, where the intersecting angles form, the thin surface layers generate mainly at intersecting angles and spread out along the edges. This phenomenon suggests that edge angles may be the main origin of thin surface layers. In addition, the average growth kinetics coefficient  $\beta_n$  at normal angle is calculated to be  $131.8 \mu\text{m/s}$ , much higher than  $11.6 \mu\text{m/s}$  of  $\beta_a$  at destroyed angle. These experimental and calculated results suggest that lack of normal angles remarkably decreases the tangential growth rate of thin surface layers.

**Key words:** ADP crystal; thin surface layer; edge angles; growth kinetics

磷酸二氢铵(ADP)晶体是磷酸二氢钾(KDP)类晶体材料家族的重要成员<sup>[1-2]</sup>, 具有良好的非线性光学性能, 又在光电领域有着广泛应用<sup>[3-4]</sup>, 其高质

量的生长方法一直为国际相关领域所追求。但其生长机理, 特别是棱角对其 Z 切片薄表面层形成及生长的影响, 长期以来未能由实验所清晰揭示。

收稿日期: 2016-01-20; 收到修改稿日期: 2016-05-23

基金项目: 国家自然科学基金(51476014) National Natural Science Foundation of China (51476014)

作者简介: 程 高(1991-), 男, 硕士研究生. E-mail: chenggao.love@163.com

通讯作者: 李明伟, 教授. E-mail: aoweixia@126.com

Z 切片籽晶是目前生长 KDP 类晶体时广泛采用的籽晶<sup>[5]</sup>, 它能以薄表面层生长的方式恢复对其后续生长至关重要的锥部形态<sup>[6]</sup>。在溶液法生长晶体时常会出现特殊的悬垂薄表面层, 无晶体结构作为基底<sup>[7]</sup>。另外, 当 KDP 类晶体偏离其理想结晶学形态时, 也可诱发薄表面层生长<sup>[8]</sup>, 并进而导致晶体中出现“发丝状”液态包裹物缺陷<sup>[9]</sup>。进一步研究认为, 该薄表面层生长所形成的液态包裹物可能为不对称流体力学条件和非理想结晶学形态所诱发<sup>[10]</sup>。但 ADP 晶体薄表面层的生长是否受非理想结晶学形态所诱发以及如何诱发并不清楚。

张炳楷等<sup>[11]</sup>研究了 ADP 生长过程, 发现 Z 切片的完整性对其成锥影响较大, 并提到切除四角后 ADP 晶体 Z 切片的成锥效率较差, 但限于当时的研究条件未能分析成锥效率差的原因, 也未涉及棱角在 Z 切片对其原有形态“判断”方面所起的作用。近年来, 钟德高等<sup>[12-14]</sup>针对晶体薄表面层开展了切向生长动力学研究, 定量分析了  $\text{Fe}^{3+}$ 、 $\text{K}_4\text{P}_2\text{O}_7$ 、溶液 pH 及溶液流速对 Z 切片籽晶成锥过程中薄表面层生长速度的影响, 肉眼观察到薄表面层最先形成于晶体 Z 切片的四个棱角处<sup>[12]</sup>, 但并未关注到棱角对薄表面层生长速度的影响。由于他们对薄表面层生长特性的研究只用肉眼观察, 没有借助显微镜作实时观测, 因而未能探测到薄表面层形成的关键阶段并揭示其形成机理。

本研究探索了 ADP 晶体 Z 切片缺失不同棱角的条件下, 薄表面层的形成及生长特性, 揭示了棱角在 Z 切片对其原有形态“判断”中所起的作用, 分析了棱角对薄表面层生长速度的影响机制。

## 1 实验方法

### 1.1 实验原料及溶液配制

实验所用原料为特纯级  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$  (上海国药集团有限公司), 参考 ADP 溶液溶解度计算公式<sup>[15]</sup>:  $S=171+4.7T(\text{g/kg 饱和溶液})$ , 采用称重法<sup>[16]</sup>测量拟合得出本次实验所用 ADP 原料的溶解度计算公式为:  $S=0.096T^2+3.368T+256.41(\text{g/kg 饱和溶液})$ 。根据实验需要配制 30℃ 饱和溶液, 溶剂为去离子超纯水, 采用孔径为 0.2  $\mu\text{m}$  超微滤膜过滤, 过滤后溶液放入 60℃ 水槽过热 24 h 后备用。

### 1.2 样品制备

采用降温法生长 ADP 晶体, 生长过程中粘有点籽晶的掣晶杆以 80 r/min 正反转, 水浴温控装置精度为  $\pm 0.1^\circ\text{C}$ , 最终获得尺寸约为 40 mm×35 mm×

45 mm 的 ADP 晶体, 无宏观可见缺陷。使用金刚石线切割机(沈阳科晶自动化设备有限公司; STX-202A)对 ADP 晶体进行切割处理, 获得不同形状的 ADP 晶体 Z 切片样品, 切割后使用无水乙醇清洗 Z 切片表面残留的切割冷却油。

### 1.3 显微实时观测实验

显微实验样品同样由金刚石线切割机切割获得。实验溶液为 31℃ 过饱和度为 3% 的 ADP 溶液, 实验中, 将样品置于装有生长溶液培养皿底部, 采用空调调节房间温度, 恒温热台控制溶液温度; 通过不断补充溶液保持过饱和度恒定; 利用尼康 90i 正置光学显微镜对样品薄表面层的生长过程进行实时观测, 选用 4 倍物镜, 观测范围为 1700  $\mu\text{m}$ ×1700  $\mu\text{m}$ , 显微实时观测装置如图 1 所示。

## 2 结果与讨论

### 2.1 缺失一条棱边 Z 切片的薄表面层生长特性

ADP 晶体 Z 切片(100)面被完全切除, 如图 2(a)所示。切割使棱边 CD 长度为棱边 AB 的一半, 棱边 AE 完全缺失, 切割形成的  $\angle\text{BAD}$  为非正常棱角, 棱边 AD 为非正常晶体学棱边。将 Z 切片置于溶液中, 当溶液温度降至饱和点以下后, 与正常 Z 切片相同, 该 Z 切片(001)面会首先变模糊, 铺满小晶锥。肉眼观察到, 薄表面层最先形成于正常棱角  $\angle\text{ABC}$  及  $\angle\text{BCD}$  处, 并很快延伸至棱边 AB、BC、CD, 修复相应锥面形态。值得注意, 随着实验进行, 棱边 AB 处薄表面层会出现如图 2(b)箭头所示的分段生长现象, 即以棱边 AB 中点 F 为界, 棱边 BF 段薄表面层推移速度明显快于 FA 段。分析认为, 造成此现象的原因是棱角  $\angle\text{BAE}$  恢复之前, Z 切片根据正常棱角及棱边情况“判断”FBCD 部分为正常 Z 切片, 从而以薄表面层快速生长的形式, 力图恢复

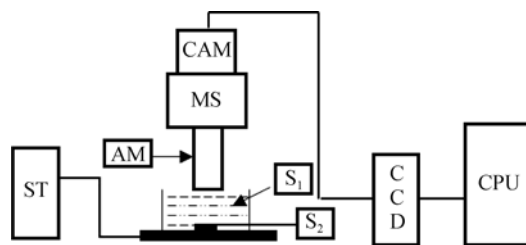


图 1 显微实时观测装置简图

Fig. 1 Schematic of experimental apparatus for the *in-suit* observation

ST: Electronic hot plate; AM: Air lens; S<sub>1</sub>: Growth solution; S<sub>2</sub>: Crystal sample; MS: Optical microscope (Nikon 90i); CAM: Camera; CCD: Charge coupled device; CPU: Computer

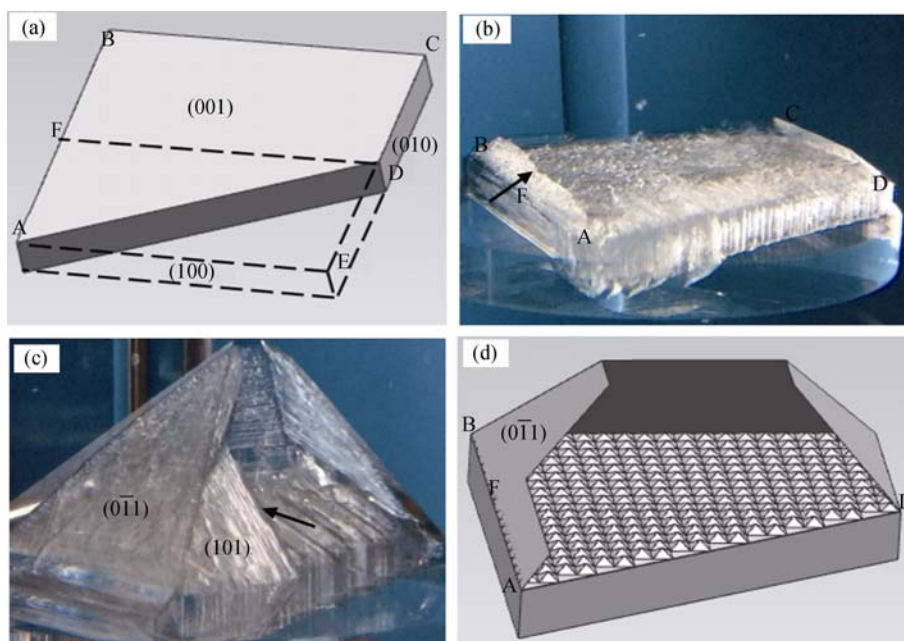


图 2 缺失一条棱边 ADP 晶体 Z 切片薄表面层生长特性

Fig. 2 Growth characteristics of thin surface layers of Z-cut ADP crystal plate after one edge being cut out

(a) Schematic of ADP crystal sample before (ABCE) and after (ABCD) being cut out the edge AE; (b) Emergence of segmented growth of thin surface layers along edge AB (indicated by the arrow) and CD; (c) (101) face starting formation by thin surface layer after edge AE regeneration; (d) Schematic of the segmented growth of thin layer along edge AB

此部分锥面形态。待正常棱角  $\angle BAE$  恢复之后, Z 切片则对其原有形态有了重新“判断”, 使处于停滞状态的 FA 段薄表面层开始迅速生长, 最终与 BF 段薄表面层共同完成恢复  $(0\bar{1}1)$  锥面形态(图 2(c))。同时, 棱角  $\angle BAE$  恢复后, 棱边 AE 也逐渐形成, 薄表面层开始从已恢复棱边 AE 处形成, 恢复(101)锥面形态(图 2(c)箭头所示)。看来, 若  $\angle BAE$  恢复较慢或完全不恢复的情况下, 棱边 AB 处薄表面层会出现更加明显的分段生长现象(图 2(d))。推测棱角作为相邻柱面及晶棱联接的重要部分, 在 Z 切片对其原有形态的“判断”中发挥“信息传导作用”, 可影响 Z 切片对其原有形态的“判断”, 进而影响薄表面层的形成及生长。下面的实验进一步佐证了这一推断。

## 2.2 缺失相交角 Z 切片的薄表面层生长特性

如图 3(a)所示, ADP 晶体 Z 切片三个棱角被完全切除, 只有棱角  $\angle CDE$  被完整保留。实验开始后, 薄表面层最先形成于棱角  $\angle CDE$  处, 并很快由棱边 DE、DC 出发修复  $(011)$  及  $(\bar{1}01)$  锥面(图 3(b))。实验发现,  $(\bar{1}01)$  锥面修复完成后, 薄表面层会越过  $(\bar{1}01)$  锥面棱边倒悬推移, 修复以虚拟棱边 HE、HC 为棱边的  $(0\bar{1}1)$  及  $(101)$  锥面(图 3(c)箭头所示)。结合图 2 内容, 出现此现象可以认为是由于初始阶段 Z 切片首先根据棱角及棱边的存在与否“判断” DEHC 部分为正常 Z 切片, 将优先以薄表面层生长的形式恢

复 DEHC 的晶锥部分, 由于棱边 HE、HC 实际在 Z 切片中并不存在, 因此只能依靠由相邻锥面推移而来的薄表面层以倒悬推移的方式协助修复此锥面形态。理想生长情况下, 此样品最终会以薄表面层完成 DEHC 部分的晶锥(图 3(d)), 但实验中随着被切除棱角部分柱面形态的恢复(图 3(e)箭头所示), 图 3(c)箭头所示的薄表面层便停止生长, 取而代之的是薄表面层将随着柱面形态的恢复继续扩展  $(\bar{1}01)$  及  $(011)$  锥面(图 3(f)箭头所示)。可见棱角在 Z 切片对其原有形态“判断”中的“信息传导作用”, 影响了薄表面层的生长取向, 而棱边的延伸使 Z 切片对其形态的“判断”有所调整, 从而改变了薄表面层的生长方向。

此外, 由图 3 还可以看出, 失去正常棱角的独立晶棱 AB、FG 处无薄表面层形成, 最终虽然  $(101)$  及  $(0\bar{1}1)$  锥面有所恢复, 但恢复速度极慢, 且主要依靠  $(001)$  面小晶锥生长进行恢复, 类似于晶体正常生长, 没有观察到明显的薄表面层形成。这意味着, 在失去棱角的情况下, 即使有完整柱面存在, 独立晶棱处仍不能以薄表面层快速生长的方式恢复晶体形态, 表明棱角对薄表面层的形成有不可忽略的作用。

## 2.3 无正常棱角 Z 切片的薄表面层生长特性

ADP 晶体 Z 切片沿  $(100)$  面对角线 AB 切割, 最终形成的样品如图 4(a)所示, 其上表面 ABCD 法线

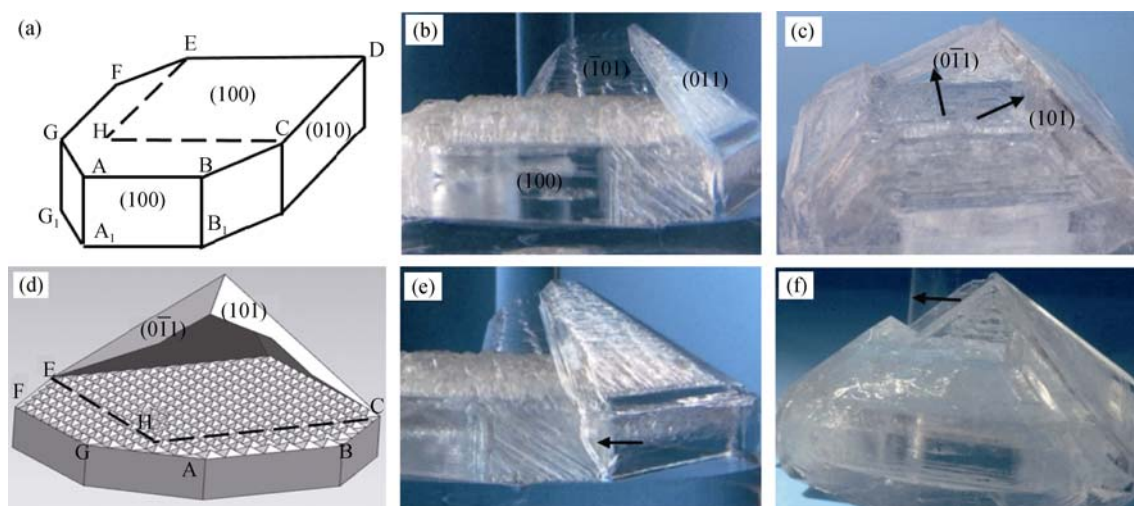
图 3 缺失相交角 $\angle ADP$ 晶体 Z 切片的薄表面层生长特性

Fig. 3 Growth characteristics of thin surface layers of Z-cut ADP crystal plate without three normal angles

(a) Schematic of ADP crystal sample, and the virtual edges HE, HC; (b) Thin surface layers generated from the normal angle  $\angle CDE$  and  $(\bar{1}01)$ , while  $(011)$  face finished regeneration, with no thin surface layers forming along edge AB and GF where the normal edge angles lost; (c,d) Thin surface layers generated over the edge of  $(\bar{1}01)$  face helping to form  $(0\bar{1}1)$  face, as indicated by arrows; (e) Formation of prismatic faces formed by thin layer; (f) The final regenerated formation

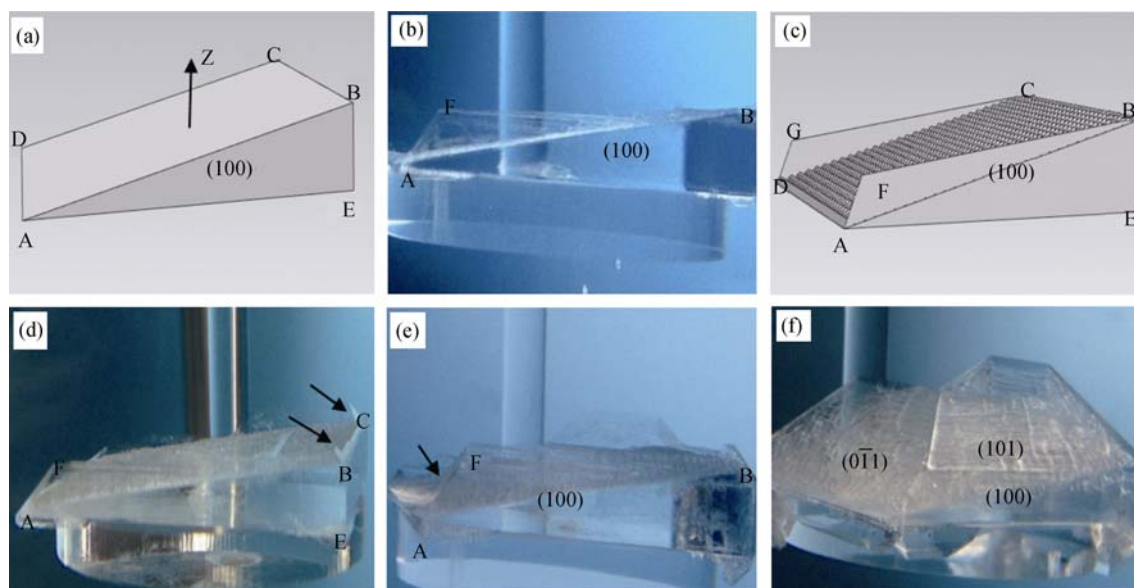
图 4 无正常棱角 $\angle ADP$ 晶体 Z 切片薄表面层生长特性

Fig. 4 Growth characteristics of thin surface layers of Z-cut ADP crystal plate without normal angles

(a) Schematic of the crystal sample; (b)  $(100)$  face restored by thin surface layers; (c) Schematic of crystal after restoration of prismatic faces; (d-f) Pyramidal faces rapid restoration by thin surface layers forming from each angle

方向与 Z 轴呈一定角度。此时, 棱边 AD、BC 为独立晶棱, 无正常棱角存在。

由图 4(b)可以看出, 薄表面层首先由 AB 边形成, 并沿 $(100)$ 面切向推移, 恢复由于切割缺失的 $(100)$ 柱面, 最终形成如图 4(c)所示的柱面形态。观察发现, 在图 4(c)所示的 $(100)$ 及 $(\bar{1}00)$ 柱面恢复期间, 独立棱边 AD、BC 处均无薄表面层生长。而随着这两个柱面的修复完成, 棱角 $\angle DAF$ 、 $\angle ADG$ 及 $\angle FBC$ 、 $\angle GCB$  逐渐形成, 直到此时, 薄表面层才

开始从这些棱角处形成(图 4(d)箭头所示)。观察图 4(d,e)薄表面层生长可发现, 棱角处薄表面层生长明显较快, 且此时独立棱边 AD、BC 处也开始有明显的薄表面层生长, 这是薄表面层在正常棱角处形成后迅速向棱边推移的结果。反之, 若正常棱角持续缺失, 对比实验 2 中的现象可知, 独立棱边处将不会出现薄表面层生长, 最终锥面的恢复只能依靠晶面小晶锥的生长, 类似于晶体的正常生长, 恢复速度较慢。



综合以上三组实验不难发现, 造成此类现象主要有两种原因: (1)晶体在以薄表面层形式对其进行恢复时, 尤其在成锥过程中, 会首先对其原有形态做出“判断”, 而棱角在此过程中的“信息传导作用”可影响 Z 切片对其形态的“判断”, 进而影响薄表面层的形成及生长; (2)棱角为薄表面层主要生长源, 即薄表面层主要于棱角处形成, 并由棱角出发向棱边推移, 从而造成远离正常棱角的棱边处薄表面层生长缓慢的现象。

## 2.4 显微实时观察 ADP 晶体 Z 切片

为进一步探究 ADP 晶体 Z 切片棱角处薄表面层的生长特性, 利用光学显微镜实时观测了棱角处薄表面层形成及生长过程, 发现薄表面层在棱角处的形成及生长可分为以下阶段(如图 5(a~f))。首先, 极薄表面层在棱边出现, 并逐渐向棱角推移, 最终来自相邻棱边的薄表面层在棱角处相交合并, 形成相交角(图 5(c)  $\angle 1$ )。相交角形成后, 薄表面层将以较快速度在此处形成, 沿锥面切向方向生长, 并向两棱边铺展生长(图 5(f) 白色箭头)。图 6 为显微实时观察图 2(a)中  $\angle \text{FAD}$  恢复部分  $\angle \text{FAE}$  后的薄表面层形成及生长特性, 棱角  $\angle \text{FAE}$  部分恢复完成后, 同样, 薄表面层会首先在此处合并形成相交角(图 6(a)), 随后, 薄表面层将主要在此相交角处以较快速度形成, 并沿图 6(c,d)中白色箭头所示向棱边方向推移。由 2.1 节结果可知, 此角恢复之前, 该处没有明显的薄表面层形成(图 2(b)), 且靠近此角的棱边处薄表面层生长速度较慢。综合以上现象, 不难

发现, 生长初始阶段, 来自相邻棱边的薄表面层首先在棱角处合并形成相交角(如图 5(c)中  $\angle 1$  及图 6(a)中  $\angle 2$ ), 随后薄表面层将主要从相交角处快速形成并向两棱边推移, 这与前三组实验中肉眼所观察到的现象相似。

Ester 等<sup>[17]</sup>利用 AFM 观察了 KAP 晶体的表面形态, 并对晶面核分布进行观察, 他们认为边、角处二维核较多, 并推测这是由于边、角处的过饱和度大所致。前人关于生长台阶从棱边形成的研究中, 同样倾向将此现象解释为边、角处过饱和度较大<sup>[18-19]</sup>, 这可能是影响薄表面层主要在棱边及棱角处形成的原因之一。但本研究切除正常棱角之后, 依然有新的边、角(非正常晶体学方向)产生, 即使此处有较大过饱和度保证一定的生长驱动力, 薄表面层的生长速度依然很慢, 可以基本排除过饱和度的影响。由实验可以看出, 薄表面层的生长不同于台阶推移生长, 其下方无晶体作为基底, 相比正常晶体生长, 生长基元进入薄表面层的成键数目势必减少。而薄表面层很容易在棱角处形成类似如图 5(c)  $\angle 1$  及图 6(a)中  $\angle 2$  的相交角, 相比于其它柱面棱边位置, 相交角处化学键数目相对较多, 生长基元容易在此处结合进入薄表面层, 从而薄表面层可在棱角处快速形成, 并不断向棱边推移, 使棱角成为薄表面层的主要生长源。反之, 若棱角缺失, 来自相邻棱边的薄表面层将无法相交形成相交角, 也就缺失了薄表面层的主要生长源, 棱边处薄表面层生长速度必然大大降低, 这应该是张炳楷等<sup>[11]</sup>提到的切除四角后

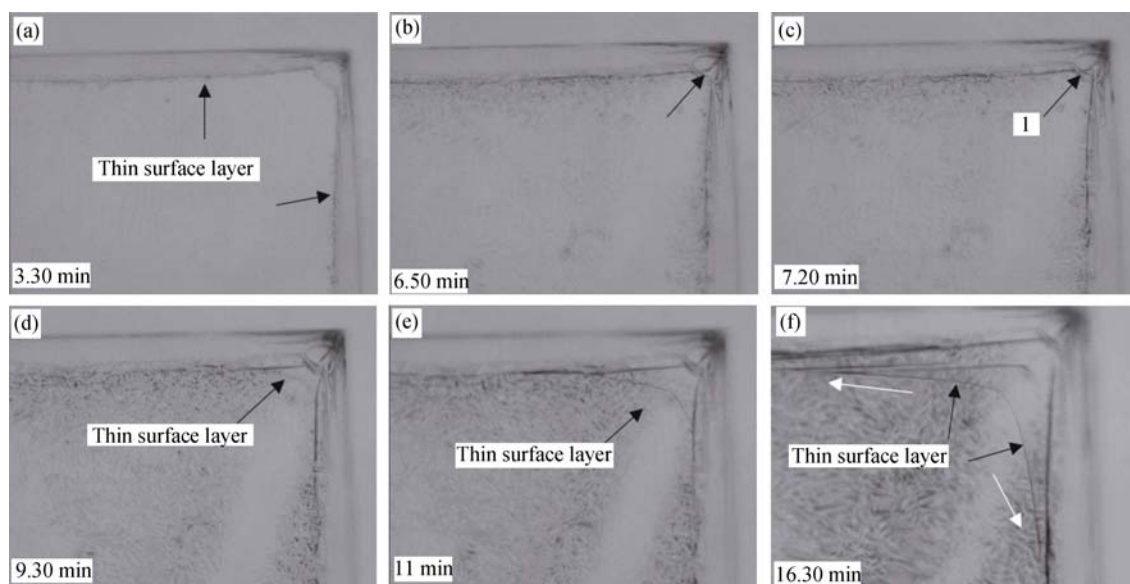


图 5 光学显微镜实时观察 ADP 晶体 Z 切片棱角处薄表面层形成及生长过程

Fig. 5 *In-suit* observation of formation and growth of thin surface layers originated from angles under optical microscope  
(a) Extreme thin surface layers formed at edges; (b,c) Thin surface layers spread to edge angle, and the intersecting angle 1 formed; (d-f) Thin surface layers continuously formed at the intersecting angle and spread to edge

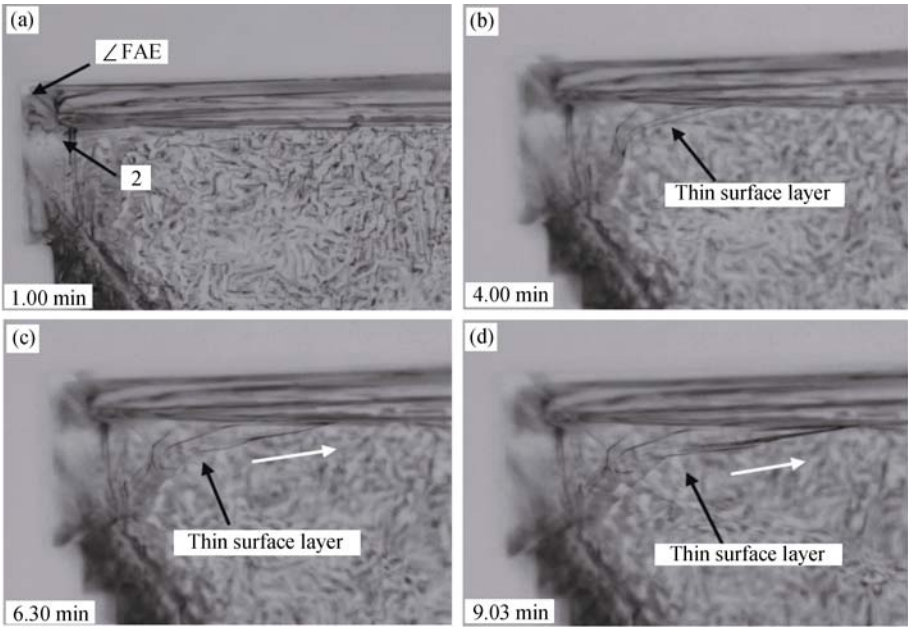


图 6  $\angle$ FAE 部分恢复后该处薄表面层生长特性

Fig. 6 *In-suit* microscopic observation of the growth of thin surface layer at  $\angle$ FAE after partly restored

(a) Intersecting  $\angle 2$  formed at  $\angle$ FAE; (b) Thin surface layers generated rapidly at intersecting  $\angle 2$ ; (c,d) Thin surface layers continuously spread to edge, as shown by white arrows

ADP 晶体 Z 切片成锥效率较差的原因。此外，来自相邻棱边的薄表面层在棱角处的相交合并，也是棱角在 Z 切片对其整体形态的“判断”中“信息传导作用”的微观体现，决定了薄表面层的生长方向，因此形成了如实验 1、2 的薄表面层生长现象。

2.5 薄表面层生长速度及相关动力学计算

利用显微镜实时观测各种形式棱角处薄表面层的生长速度，并计算了相关动力学参数。显微实验样品如图 7 所示，与宏观实验中样品形状相似，在尺寸上按一定比例缩小。表 1 给出了不同棱角处薄表面层生长速度(下标表示棱角位置)，可以看出，正常棱角 1、2、5 处薄表面层的切向生长速度数量级在  $10^{-4} \text{ cm/s}$  左右，与文献[11]中报道的 KDP 晶体薄表面层切向生长速度处于同一数量级，但在数值上略微偏小，这可能是由于文献[11]所述的实验中，溶液处于流动状态，可加快溶液中的物质输运及结晶反应热的释放，更有助于晶体生长的进行，因此其测得的薄表面层切向生长速度相对较大。

薄表面层的切向生长与晶面台阶推移具有一定的相似性，本研究采用台阶推移的动力学公式计算

薄表面层切向生长的动力学系数。台阶切向速率  $V$  与动力学系数  $\beta$  的关系为：

$$V = \omega \beta (C - C_e)$$

其中， $\omega$  是结晶物质的分子体积，ADP 晶体  $\omega = 1.07 \times 10^{-22} \text{ cm}^3$ ，根据测得的 ADP 溶解度经验公式可知，31℃过饱和度为 3%时，溶液的实际浓度  $C = 2.44 \times$

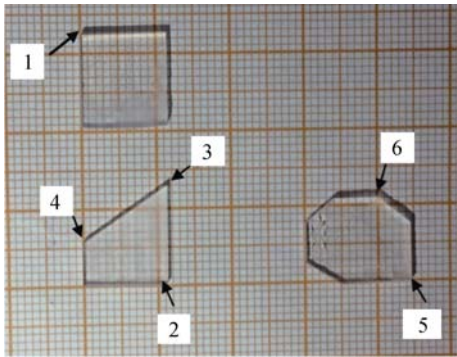


图 7 显微实验样品

Fig. 7 Samples used in microscopic experiments and normal  $\angle 1$ ,  $\angle 2$ ,  $\angle 5$ , and angles with destroy at different degrees ( $\angle 3$ ,  $\angle 4$  and  $\angle 6$ )

表 1 不同形式棱角处薄表面层切向生长速度

Table 1 Tangential growth rate of thin surface layer at different angle types

$V_1$ $/(\mu\text{m}\cdot\text{s}^{-1})$	$V_2$ $/(\mu\text{m}\cdot\text{s}^{-1})$	$V_3$ $/(\mu\text{m}\cdot\text{s}^{-1})$	$V_4$ $/(\mu\text{m}\cdot\text{s}^{-1})$	$V_5$ $/(\mu\text{m}\cdot\text{s}^{-1})$	$V_6$ $/(\mu\text{m}\cdot\text{s}^{-1})$	$V_{3r}$ $/(\mu\text{m}\cdot\text{s}^{-1})$
1.386	1.400	0.090	0.080	1.190	0.160	1.090

表 2 不同形式棱角处薄表面层生长动力学系数  
Table 2 Kinetic coefficients of thin surface layer at different angle types

$\beta_1$ $/(\mu\text{m}\cdot\text{s}^{-1})$	$\beta_2$ $/(\mu\text{m}\cdot\text{s}^{-1})$	$\beta_3$ $/(\mu\text{m}\cdot\text{s}^{-1})$	$\beta_4$ $/(\mu\text{m}\cdot\text{s}^{-1})$	$\beta_5$ $/(\mu\text{m}\cdot\text{s}^{-1})$	$\beta_6$ $/(\mu\text{m}\cdot\text{s}^{-1})$	$\beta_{3r}$ $/(\mu\text{m}\cdot\text{s}^{-1})$
144.300	150.000	9.375	8.300	120.000	17.000	113.500

$10^{21}\text{ cm}^{-3}$ , 平衡浓度  $C_e = 2.35 \times 10^{21}\text{ cm}^{-3}$ 。计算得出图 7 各位置处动力学系数  $\beta$  如表 2 所示。

可以看出, 正常棱角  $\angle 1$ 、 $\angle 2$ 、 $\angle 5$  处薄表面层推移速度相差不大, 属于正常生长, 而非正常棱角  $\angle 3$ 、 $\angle 4$ 、 $\angle 6$  处薄表面层生长速度明显较慢。由图 6 可知,  $\angle 3$  恢复正常形态后, 将不断有薄表面层在此处形成, 生长速度也明显加快, 通过计算发现,  $\angle 3$  恢复后此处薄表面层的生长速度  $V_{3r}$  与正常棱角处基本一致。以上计算定量分析了棱角对薄表面层生长的影响, 从计算结果来看, 棱角是否完整存在, 对薄表面层生长速度有较大影响, 若棱角完整存在, 薄表面层生长速度与文献报道结果基本相符, 反之, 若棱角缺失, 薄表面层生长速度将大大降低, 但当缺失的棱角恢复正常形态后, 该处薄表面层生长速度也将随之提高, 恢复正常, 此结果与上文提出的棱角为薄表面层主要生长源的结论相符。

3 结论

通过实验与显微实时观测结合的方式, 研究了棱角对 ADP 晶体薄表面层形成及生长特性的影响, 得出以下结论:

- 1) 棱角完全缺失后, 薄表面层生长速度明显减慢。薄表面层会首先在棱角形成相交角, 并不断从相交角处向棱边推移, 棱角为薄表面层主要生长源。
- 2) 棱角作为相邻棱边及晶面联接的重要部分, 可在 Z 切片对其原有形态的“判断”中起“信息传导作用”, 对薄表面层的生长取向有较大影响。
- 3) 正常棱角处薄表面层的切向生长速度远大于棱角完全缺失后棱边薄表面层的切向生长速度。正常棱角处薄表面层切向生长的平均动力学系数为  $\beta_n = 131.8\text{ }\mu\text{m/s}$ , 棱角完全缺失处薄表面层切向生长的平均动力学系数为  $\beta_a = 11.6\text{ }\mu\text{m/s}$ 。

参考文献:

[1] DE YOREO J J, BURNHAM A K, WHITMAN P K. Developing  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  and  $\text{KD}_2\text{PO}_4$  crystals for the world's most power laser. *International Materials Reviews*, 2002, **47**(3): 273–285.  
[2] 张克从, 张乐惠. 晶体生长科学与技术下册, 2 版. 北京: 科学出版社, 1997.

[3] LI ZHENG-DONG, HUANG XIANG-JIN, XIONG KE-MING. Measurement of electro-optic coefficients of ADP. *Journal of Synthetic Crystals*, 2001, **30**(2):163–166.  
[4] HAN DAI-ZHAO, MA SU-MIN, CAI YU-PING. Symmetry and order parameter of the antiferroelectrics  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ . *Journal of Synthetic Crystals*, 2004, **33**(2):254–257.  
[5] SASAKI T, YOKOTANI A. Growth of large KDP crystals for laser fusion experiments. *Journal of Crystal Growth*, 1990, **99**(1): 820–826.  
[6] LI GUO-HUI. Rapid Z-plate seed regeneration of large size KDP crystal from solution. *Journal of Crystal Growth*, 2008, **310**(1): 36–39.  
[7] ZAITSEVA N, CARMAN L. Rapid growth of KDP-type crystals. *Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials*, 2001, **43**(1): 1–118.  
[8] ZAITSEVA N, SMOLSKY I, CARMAN L. Growth phenomena in the surface layer and step generation from the crystal edges. *Journal of Crystal Growth*, 2001, **222**(1): 249–262.  
[9] SMOLSKI I, DE YOREO J J, ZAITSEVA N P, et al. Oriented liquid inclusions in KDP crystals. *Journal of Crystal Growth*, 1996, **169**(4): 741–746.  
[10] TENG BING, ZHONG DE-GAO, YU ZHENG-HE, et al. Growth from the edges and inclusion defect of KDP crystal. *Journal of Crystal Growth*, 2009, **311**(3): 716–718.  
[11] ZHANG BING-KAI, YAN MING-SHAN, WANG MAN-FANG. Notes on the growth of single crystal of ammonium dihydrogen phosphate. *Journal of Fuzhou University*, 1962(2):47–54.  
[12] ZHONG DE-GAO, TENG BING, YU ZHENG-HE, et al. Investigation on the regeneration of Z-cut KDP crystals. *Crystal Research and Technology*, 2011, **46**(9): 911–916.  
[13] ZHONG DE-GAO, TENG BING, DONG SHENG-MING, et al. In-situ study on the effect of  $\text{Fe}^{3+}$  on the regeneration on kinetics of Z-cut ADP crystal. *Journal of Synthetic Crystals*, 2010, **39**(S1): 59–63.  
[14] ZHONG DE-GAO, TENG BING, ZHANG SHI-MING, et al. The influence of pH value on the growth mechanism of the thin surface layers formed in the regeneration of Z-cut ADP crystal. *Chinese Conference on Crystal Growth*, 2009.  
[15] CAO YA-CHAO, LI MING-WEI, YU JIANG-TAO, et al. The microstructure to the phase transition interface of the (100) faces of ADP crystals. *Journal of Synthetic Crystals*, 2010, **39**(6): 1359–1366.  
[16] CHENG MIN, LI MING-WEI, FU DONG, et al. KDP crystal growth in differing pH value. *Journal of Chongqing University*, 2008, **31**(7): 809–814.  
[17] ESTER G R, HALFPENNY P J. Observation of two-dimensional nucleation on the {010} face of potassium hydrogen phthalate (KAP) crystals using ex-situ atomic force microscopy. *Journal of Crystal Growth*, 1998, **187**(1): 111–118.  
[18] TORGESEN J L, JACKSON R W. Growth layers on ammonium dihydrogen phosphate. *Science*, 1965, **148**(3672): 952–4.  
[19] CHERNOV A A. Stability of faceted shapes. *Journal of Crystal Growth*, 1974, **s24–25**: 11–31.