

KDP 晶体台阶生长动力学的激光干涉实验研究*

卢贵武^{a,c}, 李春喜^{a,**}, 王子镐^a, 夏海瑞^b, 孙大亮^b, 于锡玲^b, 关继腾^c

(a. 北京化工大学化学工程学院, 北京 100029 ;

b. 山东大学晶体材料国家重点实验室, 济南 250100 ;

c. 石油大学(华东)应用物理系, 东营 257062)

摘要: 采用迈克尔逊干涉技术, 通过测量 KDP 晶体生长的法向速率和台阶斜率来研究其台阶生长的动力学系数、台阶自由能、溶质在边界层内的扩散特征以及激发晶体生长台阶的位错活性。实验表明, KDP 中不同活性位错的台阶动力学系数差异较大, 例如高活性和低活性台阶动力学系数分别为 10.3×10^{-2} 和 5.21×10^{-2} cm/s, 位错源在晶体表面的形状、面积的变化, 以及 Burgers 矢量的变化是造成晶体生长动力学测量数据重复性差的主要原因。

关键词: 迈克尔逊干涉; KDP 晶体; 台阶生长; 动力学系数

中图分类号: O781 文献标识码: A

A Study on the Step Growth Kinetics of KDP Crystal by Michelson Laser Interferometer Experiment*

Lu Guiwu^{a,c}, Li Chunxi^{a,**}, Wang Zihao^a, Xia Hairui^b,

Sun Daliang^b, Yu Xiling^b, Guan Jiteng^c

(a. College of Chemical Engineering, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029 ;

b. National Key Laboratory of Crystal Materials, Shandong University, Ji'nan 250100 ;

c. Department of Applied Physics, Petroleum University, Dongying 257062)

Abstracts The dislocation hillock slope and the normal growth rate determined by this dislocation source were simultaneously measured by using the Michelson laser interferometer technology. The crystal growth kinetic parameters, including the step growth kinetic coefficient and step free energy are measured or calculated and the mass diffusion characters on the step plane and the activity of different dislocation sources are discussed. It has been shown that the step kinetic coefficients have significant differences between high and low-activity dislocation sources. For example, the step kinetic coefficients are calculated to be 10.3×10^{-2} and 5.21×10^{-2} cm/s for high-activity and low-activity steps, respectively. The most important conclusion is that the surface diffusion does not play a noticeable role in the crystal growth of KDP. It has been believed that the variations of the shape and size of dislocation sources, along with the change of Burgers vectors, are the main reasons for the poor repeatability of kinetic experimental data of KDP crystals.

Key words Michelson laser interferometer technology, KDP crystal, Step growth, Kinetic coefficient

* 国家自然科学基金资助项目(20076001). ** 通讯联系人, E-mail: licx@mail.buct.edu.cn

收稿日期: 2002-07-10; 修回日期: 2003-03-25.

1 引言

近年来,作为惯性约束聚变(ICF)中高能强激光的倍频和开关材料,KDP晶体的生长动力学研究在国内外均受到极大重视.1996年Alexandru等发现了随着溶液过饱和度的升高^[1],KDP晶体生长从螺旋位错机制(BCF)转变为二维成核机制(转变点的过饱和度约为7%);Krasinski和Rolandi用原子力显微镜观察了不同过饱和度条件下晶体表面的生长台阶形貌、二维成核以及空核^[2];1997年Yoreo等用原子力显微镜研究了KDP(101)晶面上生长丘的细节及台阶速度^[3],发现生长丘上台阶宽度与过饱和度及位错结构无关,而每个生长丘中心为一位错源,当Burgers矢量大于一个晶胞高度时位错中心有一空核,这要求对BCF模型关于生长丘斜率 P 与过饱和度 σ 的线性依赖关系进行修正;1998年Sangwal等也发现 P 与 σ 的非线性关系^[4],认为斜率 P 、台阶速率 v 、晶面法向速率 R 与 σ 的关系可用指数规律来表征;1999年Alexandru对大量动力学实验数据进行了综合分析^[5],通过调整生长丘的线性维度(即晶体表面生长丘周长 $2L$ 与Burgers矢量 m 的比值)对不同实验者的数据进行拟合,得到了与BCF模型一致的结果.可见有关KDP晶体生长动力学模型还没有定论,而且由于结晶体系复杂,从实验上精确测定晶体生长速率有一定的难度,使得动力学过程的可重复性不理想,不能对理论模型的研究提供可靠的数据.因此,在KDP晶体生长动力学的研究中当前最关键的问题是提高实验精度和速率测定的可重复性.有鉴于此,我们采用迈克尔逊激光干涉技术,通过测量KDP晶体生长的法向速率和台阶斜率,对KDP晶体的(100)面生长动力学进行了研究.

2 实验

图1为我们的实验装置模式.一束来自40 mW He-Ne激光器的激光通过扩束和准直后射向分束镜,参考光和物光分别由反射镜和晶体表面反射,两束光在重叠区的干涉条纹通过物镜成像,该像用摄像机和录像机进行观察和记录.滤膜用于平衡参考光和物光的强度.为了避免育晶器窗口的鬼线对实验的影响,该窗口与晶体表面之间有 15° 的夹角.

当参考光和物光等光程时,光滑晶面的干涉条纹是一系列平行直线.在此平面上台阶的干涉条纹

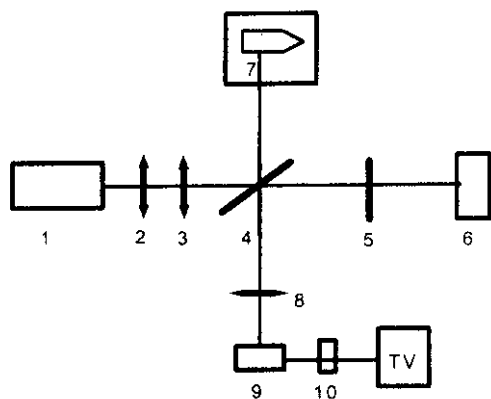


图1 迈克尔逊干涉实验装置模式图

1. 激光器, 2. 扩束器, 3. 准直镜, 4. 分束镜, 5. 滤膜,
6. 反射镜, 7. 晶体表面, 8. 物镜, 9. 摄象机, 10. 录像机.

Fig. 1 Experimental setup of a Michelson laser interferometer

1. Laser; 2. Beam expander; 3. Beam collimator;
4. Beamsplitter; 5. Filter; 6. Mirror; 7. Crystal surface;
8. Object lens; 9. Pickup camera; 10. Recorder.

是一系列同心环,同一环上各点的高度相等,相邻两环的高度差 d 为:

$$d = \lambda/2n \quad (1)$$

n 为溶液的折射率; λ 为激光波长.所谓台阶斜率 P 就是相邻两环的 d 与环间距 S 的比值.对KDP在 $25 \sim 45^\circ\text{C}$ 溶液折射率 n 与温度 T 的关系为:

$$n = 1.371 + 0.006(T - 25) \quad (2)$$

随着晶体的生长,生长面和窗口之间的溶液厚度逐渐减小,因此,干涉条纹由中心向外扩展,给定某点的光强度呈现周期性变化.设变化周期为 τ ,则晶体的法向生长速率

$$R = d/\tau \quad (3)$$

饱和温度为 35°C 的晶体生长溶液用分析纯 KH_2PO_4 和蒸馏水按30.3:100的质量比进行配制,子晶尺寸为 $4 \times 4 \times 20 \text{ mm}^3$,生长面(柱面)用滑石粉和酒精抛光.育晶器是自行研制的小型KDP晶体生长系统,用微机自动控制系统温度和降温速度,精度为 0.02°C .所有测量均在静态生长条件下进行,因为干涉条纹移动缓慢,例如,在 34°C 时每分钟约有0.25~0.33个干涉环冒出,所以,我们用干涉条纹计数器来测量条纹变化周期.

3 实验结果及讨论

3.1 不同活性台阶干涉条纹的形貌特征

在晶体生长表面通常可以观察到许多生长丘,图2为在(100)面观察到的两个不同台阶丘的干涉

条纹形貌特征,生长温度为 33.6°C,即 σ 为 0.038. 图 2a 条纹较疏,向外扩展较慢(0.25 circle/min),相应的法向生长速率为 0.95 nm/s,比文献 [6] 中同过饱和度下的测量结果(约 0.16×10^{-6} cm/s)低得多,即该台阶丘活性较低;图 2b 条纹较密,向外扩展较快(0.33 circle/min),相应的法向生长速率约 0.13×10^{-6} cm/s,与文献 [6] 在同过饱和度下的测量结果相近,我们称该台阶丘为高活性台阶丘.

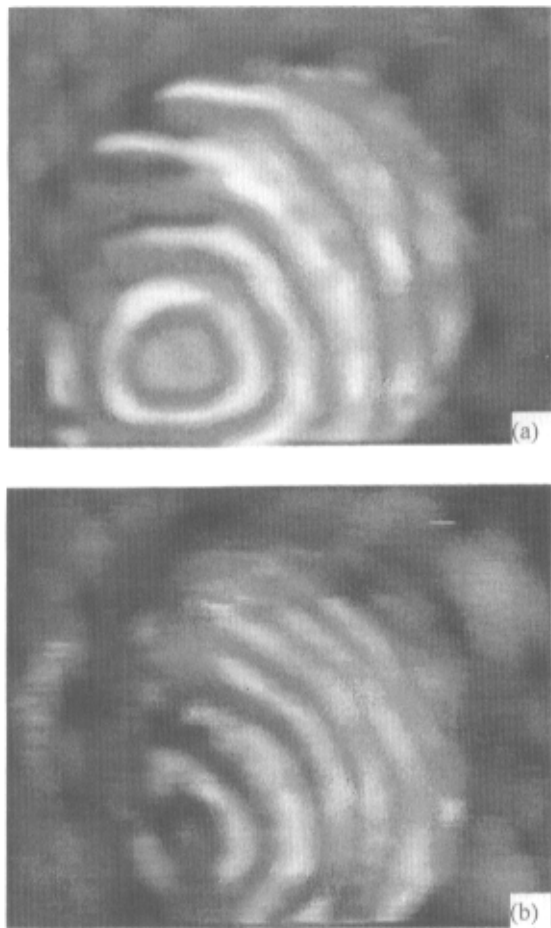


图 2 在 KDP 晶体 (100) 晶面上观察到的两个不同台阶丘的干涉条纹特征图
a. 低活性台阶丘; b. 高活性台阶丘
Fig. 2 Interference character figures for two different active step hillocks on the (100) face of KDP crystals
a. Low-active step, b. High-active step

3.2 台阶斜率和法向生长速度

我们通过缓慢降低溶液温度,测量了 KDP 晶体柱面两个不同台阶丘的台阶斜率和法向生长速度与溶液过饱和度的关系,测量结果分别显示在图 3(a) 和 (b). 台阶速率 v (即切向生长速率)是法向生长速

度 R 与台阶斜率 P 的比值,即 $v = R/P$,图 3(c) 给出了 v 随溶液 σ 的变化规律.

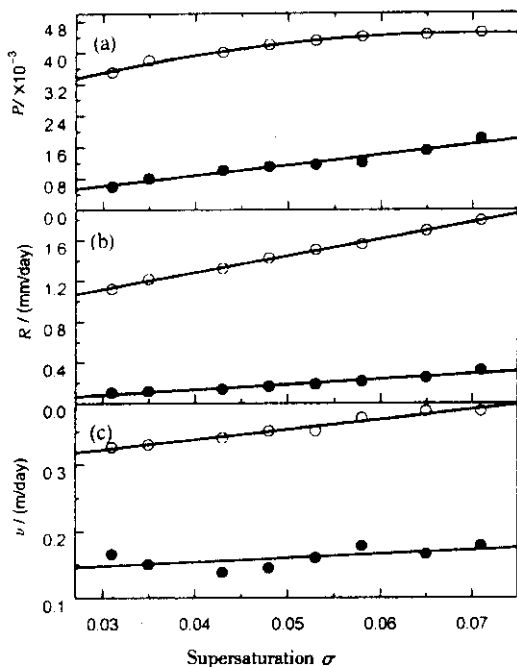


图 3 台阶斜率 (a)、法向生长速度 (b)、切向生长速度 (c) 与溶液过饱和度的关系
○ 高活性台阶, ● 低活性台阶, — 拟合结果.

Fig. 3 Supersaturation dependence of the growth hillock slop (a), normal growth rate (b), and tangential step growth rate (c) for the (100) face of KDP crystals. Open and solid circles represent high-active and low-active steps, respectively. Solid lines represent fitting results.

3.3 台阶动力学系数和活化能

按照 BCF 理论,晶体的 R 、 v 和 P 与 σ 的关系可以表述为^[7-9]:

$$R = P i(\sigma), \quad i(\sigma) = \omega C_e \beta_i \sigma \quad (4)$$

$$P = \frac{mh}{19\rho_c + 2L}$$

式中, $\sigma = (C - C_e)/C_e$, $C = a + bT + cT^2$, $C_e = a + bT_e + cT_e^2$, 而 C 和 C_e 分别为溶液的真实浓度和平衡浓度(质量比浓度); T 和 T_e 分别为溶液的真实温度和平衡温度; ω 为分子的体积; β_i 为台阶生长动力学系数; m 为长度为 $2L$ 的圆周内一组生长丘的 Burgers 矢量; h 为初级台阶高度. 临界成核半径为:

$$\rho_c = \omega \alpha_i / h k T \sigma \quad (5)$$

α_i 为单位长度台阶自由能. KDP 浓度-温度系数 a 、 b 、 c 分别为 15.9、0.208 和 0.00602.

用最小二乘法拟合得到低活性台阶丘的 P 和 v 可分别表示为 σ 的函数:

$$P = 0.026\sigma, \quad v = 0.95\sigma + 0.13 \quad (6)$$

相似的处理得到高活性台阶丘的切向生长速率为:

$$v_h = 1.22\sigma + 0.28 \quad (7)$$

由以上两式可见,不同活度台阶源的 v (其差异不超过 25%) 均随 σ 线性上升,但从图 3 可看出高活性台阶源的台阶斜率比低活性台阶源增大近 7 倍,这说明台阶之间由表面扩散引起的相互作用较弱.

取分子体积 $\omega = 9.68 \times 10^{-23} \text{ cm}^3$, 计算动力学系数时, C_e 应折算为分子数密度,我们取 $C_e = 1.07 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$, 由(4)式计算得到在 33.8°C 时高活性和低活性台阶动力学系数 β_l 分别为 89.01 m/day (为 $10.3 \times 10^{-2} \text{ cm/s}$) 和 45.03 m/day (为 $5.21 \times 10^{-2} \text{ cm/s}$), 其中高活性台阶动力学系数与文献 [6] 基本一致. 由于表面的扩散不重要, β_l 主要反映台阶的溶解和吸附过程.

β_l 和温度的关系可表述为^[9]:

$$\beta_l = \frac{2\pi a_0 kT}{h} e^{-E/kT} \quad (8)$$

其中, a_0 为基元尺寸; k 为玻耳兹曼常数; h 为普朗克常数; E 为活化能. 取 $a_0 = 3 \text{ \AA}$, $\beta_l = 10.3 \times 10^{-2} \text{ cm/s}$, 我们得到在 33.8°C 时高活性台阶的活化能 $E = 41.5 \text{ kJ/mol}$, 与文献 [6] 的结果一致.

3.4 台阶自由能的估算

由(4)和(5)式得到台阶斜率 P 和台阶自由能的关系为:

$$P = \frac{mh^2 kT\sigma}{19\omega\alpha_l + 2LhkT\sigma} \quad (9)$$

较弱的台阶其 P 和 σ 存在线性依赖关系(见(6)式), 即 $L = 0$, Alexandru 等估计 Burgers 矢量 m 小于 $27^{[5]}$ 取 $h = 7.46 \text{ \AA}$ (单位原胞参数), $m \in 1 \sim 27$, 在 $T = 306 \text{ K}$ 时, 我们得到:

$$\alpha_l = (0.048 \sim 1.30) \times 10^{-4} \quad (10)$$

忽略自由能中含熵项, 得到低活性台阶的表面有效自由能:

$$\alpha = \alpha_l/h = (0.65 \sim 17.4) \times 10^2 \quad (11)$$

这比文献 [3] 的结果 20 erg/cm^2 大 $1 \sim 2$ 个数量级.

用(9)式对高活性生长丘进行曲线拟合, 得到:

$$P = \frac{0.0058\sigma}{0.019 + \sigma} \quad (12)$$

由此得到 $mh/2L = 0.0058$, $\alpha_l = 0.002LhkT/\omega = 0.17mh^2 kT/\omega$ 相应的计算得到:

$$\alpha = \alpha_l/h = 5.53 \sim 149.4 \quad (13)$$

当 $m = 4$ 时, 计算得到的 α 为 22.1 erg/cm^2 , 与文献

[3] 的结果一致.

确定 Burgers 矢量的具体数值, 是计算晶体生长的动力学参数的关键. 近几年透射电镜 (TEM) 技术已广泛应用于晶体表面形貌特征的观察, 例如陈友存等用 TEM 观察了不同生长条件下 SiC 晶须的表面形貌^[10], 并对其生长动力学进行研究; 王翠英等用 TEM 分析了 NaCl 溶液中不同金属电极对晶粒形貌的影响^[11]. 这些工作表明, TEM 技术在观察晶体生长表面形貌、确定 Burgers 矢量的具体数值等方面有应用前景, 进一步的工作我们将陆续予以报导.

4 结 论

用迈克尔逊干涉方法同时测量了 KDP 晶体的台阶斜率和法向生长速率与溶液过饱和度的关系, 对位错源的测量允许我们计算台阶生长的动力学系数, 估计台阶自由能, 实验结果与螺旋位错台阶生长模型符合得相当好. 我们认为位错源活性的改变以及在晶体表面其形状、面积和 Burgers 矢量的变化是造成晶体生长动力学参量计算误差较大的原因, 对各种位错源的动力学参量进行加权平均或许是一个好的策略.

参 考 文 献

- [1] Alexandru H V, Berbecaru C, Grancea A, Iov V. *Journal of Crystal Growth*, 1996, **166**: 162
- [2] Krasinski M J, Rolandi R. *Journal of Crystal Growth*, 1996, **169**: 548
- [3] De Yoreo J J, Land T A, Lee J D. *Phys. Rev. Lett.*, 1997, **78**: 4462
- [4] Sangwel K, Borc J, Palczynska T. *Journal of Crystal Growth*, 1998, **194**: 214
- [5] Alexandru H V. *Journal of Crystal Growth*, 1999, **205**: 215
- [6] Chernov A A, Rashkovich L N. *Journal of Crystal Growth*, 1987, **84**: 389
- [7] Chernov A A, Rashkovich L N, Mkrtychan A A. *Journal of Crystal Growth*, 1986, **74**: 101
- [8] Burton W K, Cabrera N, Frank F C. *Phil. Trans. Roy. Soc. London*, 1951, **A243**: 299
- [9] Chernov A A. *Crystal Growth*, Springer Series in Solid State Science, V. 36 (Springer, Berlin, 1984)
- [10] Chen Youcun (陈友存), Wang Qibao (王启宝). *Chin. J. Chem. Phys.* (化学物理学报), 1998, **11**: 256
- [11] Wang Cuiying (王翠英), Chen Zuyao (陈耀祖). *Chin. J. Chem. Phys.* (化学物理学报), 2001, **14**: 350