

$K_xNa_{1-x}Cl$ 复合基质晶体生长*

林碧洲 许承晃 邱继展

(华侨大学物化所, 泉州 362011)

摘要 运用相变动力学和相变热力学的基本原理, 分析、讨论复合基质晶体生长的难易程度、生产界面与组分过冷的关系等问题, 给出了 $K_xNa_{1-x}Cl$ 复合基质晶体生长的研究结果。

关键词 晶体生长, 晶体复合材料, 基质, 掺杂

分类号 O 78

F_2^+ 型色心激光具有波长可调谐范围宽、线宽窄等特性, 在近红外领域中具有诱人的应用前景。利用阴、阳离子扰动效应, 在单一基质碱卤晶体中掺杂可提高激光工作心的稳定性, 并在一定范围内调整色心的吸收光谱特性, 扩展激活心的波长发射范围^[1]。针对可供有效选用的碱卤化合物基质晶体种数少, 文[2]提出了复合基质类 F_2^+ 型色心晶体研究的新方向。这种复合基质 F_2^+ 型色心晶体具有更宽的波长可调谐范围。与单一基质色心晶体一样, 复合基质 F_2^+ 型色心晶体的制备也需经过晶体生长、赋色、热处理、光聚集转型等步骤。其中, 晶体生长是关键。晶体质量的好坏直接关系到晶体后续处理条件的控制, 对色心的有效形成、色心的稳定性和重现性等有着重要的影响。本文从相变热力学、相变动力学的基本原理出发, 分析、讨论提拉法生长复合基质晶体的一些基本问题, 报道了在 $KCl-NaCl$ 体系上取得的一些研究结果。

1 复合基质晶体生长的难易程度

本质而言, 复合基质晶体生长与掺杂晶体生长的结晶过程是相同的。那就是在一定驱动力下, 熔体以某一确定的速度自发地从液相转变为固相, 掺质(或复合组分)以某一确定的比例进入晶体。两者不同之处在于前者属大组分复合结晶过程, 后者则属微量掺杂结晶过程。衡量晶体生长难易程度的经验尺度, 是保证晶体质量前提下许可生长速度的大小。许可生长速度越大, 晶体生长越容易; 反之, 越困难。

在提拉法晶体生长中, 对晶体的许可生长速度起限制作用的有熔体的热量运输和溶质(掺杂体系的掺质, 复合体系的少数组元)的输运过程、掺杂离子进入晶格的方式和途径、复合基质组元的复合形式和晶格占位机制等因素。通常, 溶质输运过程对晶体的许可生长速度的限制起着主要作用。为得到质量好的晶体, 必须避免出现组分过冷现象。理论和实验研究表明, 抑制组分过冷现象的临界条件为^[3]

$$\frac{G_L}{v} > \left(\frac{G_L}{v}\right)_c = \frac{m_L C_\infty}{D_L} \left(\frac{1 - k_0}{k_0}\right) k_{eff}, \quad (1)$$

* 1994-01-21 收到, 国家自然科学基金资助项目

式中, G_L 为生长的固液界面前沿熔体中的温度梯度, v 为晶体生长速度, 下标 c 表示临界值, m_L 为相图中液相线斜率, C_∞ 为熔体中溶质浓度, D_L 为溶质在熔体中的扩散系数, k_0 为溶质平衡分配系数(可由图 1 给出), k_{eff} 为溶质有效分配系数. k_{eff} 与固液界面生长层的厚度, δ_c 有关, 并随着液流速度增大而减小. 在提拉法中, 通常采用强液流条件. 此时, $k_{eff} = k_0$. 对同一种晶体, $(\frac{G_L}{v})_c$ 与 C_∞ 成正比. 即溶质浓度越大, 越难生长出质量好的晶体. 这一点, 我们在掺杂晶体、KCl-NaCl 和 KBr-KCl 复合基质的晶体生长中都得到了证实.

为了便于衡量不同种晶体生长的难易程度, 文[4]利用结晶过程中物质的供求关系给出了 $(\frac{G_L}{v})_c$ 的半定量表达式

$$(\frac{G_L}{v})_c = \frac{m_L}{D_L} (C_L - C_\infty) = \frac{\Delta\theta}{D_L} S^{-1}, \quad (2) \quad \text{图 1 二元体系部分相图}$$

式中 $\Delta\theta$ 为过冷度, 是晶体生长得以进行的驱动力, C_L, C_s 的物理意义见图 2 所示, S 为固相供应率. 有

$$S = \frac{C_L - C_\infty}{C_L - C_s} = \frac{\Delta\theta}{\Delta\theta + m_L(C_\infty - C_s)}. \quad (3)$$

对某一确定组分熔体的晶体生长而言, m_L 可认为是常数. 由式(2)可知, 在其它条件相同下, $C_L - C_s$ 值越大, 生长过程中越容易出现组分过冷现象, 要生长出质量好的晶体就越困难. 这与文[5]利用固液界面生长层溶质的浓度变化, 所得的结论是一致的.

为实现基质的有效复合和获得质量好的复合基质晶体材料, 复合基质体系一般选用固液相均完全互溶的热力学体系, 如 KCl-NaCl 体系(图 3), KBr-KCl 体系(图 4)等. 比较图 3, 4, 不难发现: 对相同的 C_L , KCl-NaCl 体

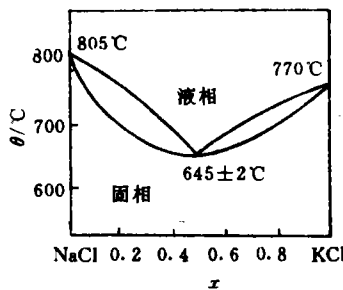


图 3 KCl-NaCl 体系相图

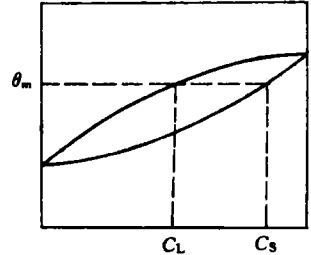


图 2 二元体系相图

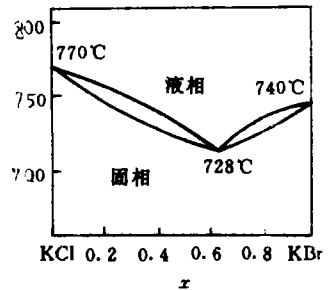


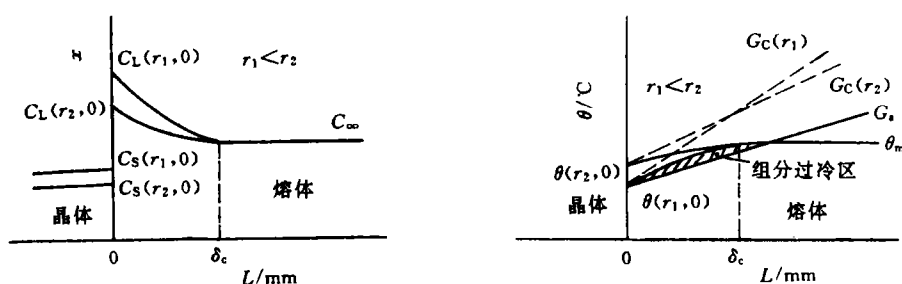
图 4 KBr-KCl 体系相图

系的液相线斜率 m_L 大于 KBr-KCl 体系的 m_L , 在相同的 $\Delta\theta$ 下, 对相同的 C_L , KCl-NaCl 体系 $C_L - C_s$ 差值也大于 KBr-KCl 体系 $C_L - C_s$ 差值. 由式(3)可知, KCl-NaCl 复合基质晶体生长较 KBr-KCl 复合基质晶体生长困难. 我们的实验研究也证实了这一点. KBr-KCl 体系几乎可以任意组分比生长出质量的 $K_xNa_{1-x}Cl$ 复合基质晶体, 而 KCl-NaCl 体系只有在 KCl : NaCl > 22 : 3 和 NaCl : KCl > 9 : 1 的组合比范围内才较容易生长出质量好的晶体.

2 生长界面与组分过冷

生长着的固液界面有凸形、凹形和平坦形三种. 界面的形状除与熔体组元晶格占位机制

及进入晶格的方式和途径有关外, 主要与生长系统的热量传输和物质传输有关. 从分凝效应、避免热应力和减少生长缺陷等角度看, 平坦界面最为理想. 事实上, 要在较大范围获得并保持平坦界面生长是有困难的. 也就是说, 平坦界面稳定性较差. 凸界面具有较好的稳定性和排除缺陷的能力; 凹界面生长则容易产生缺陷并使之延续, 因而增加了晶体的应力. 实际晶体生长通常采用微凸面生长. 忽略动力学效应, 界面温度等于与固溶体共存的熔体的凝固点. 不考虑 Gibbs-Thomson 效应, 从相图分析可知, 凝固点与溶质的浓度有关. 对分凝系数 $k \neq 1$ 的生长系统, 固相成分不同于熔体的成分. 由于运输的滞后, 必然造成界面溶质的偏聚, 使界面熔体的浓度不相等, 因而生长界面不是等温面. 对图 3, 4 的提拉法生长体系而言, 溶质偏聚的结果使界面层溶质的浓度中心大, 并随径向 r 增大而减少至 C_L . 相应的凝固点 θ_m 中心低, 并随径向往外越来越高, 见图 5 所示. 即使是溶质输运也无法改变这种溶质浓度的不均匀性.



(a) 溶质边界层的浓度分布

(b) 边界层凝固点分布以及组分过冷区的形成

图5 边界层的浓度分布与组分过冷

研究表明^[3], 溶质边界层厚度取决于熔体的粘滞系数 γ , 扩散系数 D_L 和转速 ω . 即

$$\delta_c = 1.6\gamma^{1/6}D_L^{1/3}\omega^{-1/2}. \quad (4)$$

从图 5(为便于说明, 图中的浓度和凝固点差异作了放大)不难看出, 克服组分过冷所需的临界温度梯度 G_L , 处在中心区域的要比外层的大. 由节 1 分析知道, 中心区域比其外层区域更容易产生组分过冷. 实验发现, 当掺杂晶体掺杂浓度达到某一极限值时, 总是从中心部分首先发生晶体偏析现象^[6]. 在复合基质晶体中的析晶现象, 同样也是首先在中心区域开始的.

3 $K_xNa_{1-x}Cl$ 复合基质晶体生长

系统的温场、转速、拉速等是晶体生长的工艺参数. 其中, 系统的温场及其控制是提拉法晶体生长的关键工艺参数. 由节 1 知, 要克服组分过冷现象, G_L/v 要大于 $(G_L/v)_c$. 大温度梯度有利于提高晶体的许可生长速度. 从图 5 也可看出, 增大温梯有利于克服组分过冷现象. 此外, 较大的正温梯还有利于界面的稳定性, 有利于晶体生长的人工控制. 当然, 太大的温梯将不利于提高晶体的质量. 由式(5)可见, 转速的大小及其稳定情况决定了晶体生长界面层的厚度及界面稳定程度. 界面的形状及其稳定情况, 关系到晶体生长的人工控制程度, 关系到生长的晶体中溶质的分布情况. 拉速则直接表现为晶体的生长速度, 其大小应控制在由式(1)决定的许可生长速度范围之内.

在现有的实验条件下^[6], 我们利用籽晶杆水冷, 通过晶体导热、表面散热等办法, 建立了一

个径向轴对称均匀分布、轴向具有较大正温梯的温度场,转速控制在 $15\sim 17\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$ 范围,提拉速度在 $2\sim 4\text{ mm}\cdot\text{h}^{-1}$ 内,生长出复合比例为 $0<x<0.1$ 和 $0.88<x<1$ 的质量好的 $\text{K}_x\text{Na}_{1-x}\text{Cl}$ 复合基质单晶.当 $0.1<x<0.88$ 时,尽管在高温下容易生长出外观完整的均匀透明晶体,但在室温下却呈晶内雾状颗粒分布状或整块晶体呈乳白色,甚至出现肉眼都能观察到的析晶现象.这个实验结果可由前两节和文[5]关于晶体中组织变化的分析得到解释.

实验观察到,复合基质晶体较纯组元晶体或微量掺杂晶体硬而脆、解理面不光滑.此现象的原因是复合基质晶体中的化学应力较后者大.化学应力的本质是晶体中化学缺陷引起的晶体晶格场的变化.在图5中,生长界面熔体的溶质径向分布呈不均匀.同时,在生长中随着熔体液面的下降,熔体中溶质含量也在不断变化,引起了轴向溶质浓度的不断变化.这种熔体溶质分布的不均匀性,必然造成晶体化学成分的不均匀性而产生了化学应力.复合基质中少数组元的浓度大于单一基质中掺杂浓度,也就具有更大的化学应力.

4 结束语

复合基质晶体生长较单一基质晶体生长难.必须严格控制其生长工艺参数才能生长出质量好的晶体.晶体生长的难易程度取决于 m_L , (C_L-C_S) 因素.文中对结晶过程的两相分析不仅适用于固液相完全互溶体系的复合基质晶体生长,而且适用于不同热力学性质掺杂体系的晶体生长.同时,对多元体系晶体生长的相变过程分析具有参考价值.

参 考 文 献

- 1 许承晃. 掺杂碱卤晶体中的类 F_2^+ 型色心. 华侨大学学报(自然科学版), 1990, 11(3): 209~221
- 2 黄长沧, 许承晃. 复合基质类 F_2^+ 型色心晶体初探. 华侨大学学报(自然科学版), 1990, 11(3): 252~257
- 3 闵乃本. 晶体生长的物理基础. 上海: 上海科学技术出版社, 1982. 90~209
- 4 吴乾章, 陈庆汉. 提拉法晶体生长的难易程度问题. 人工晶体, 1982, 11(1): 1~4
- 5 许承晃, 黄继泰, 丁朝木. 几个与色心晶体材料有关的物理化学问题. 华侨大学学报(自然科学版), 1982, 3(2): 13~26
- 6 邱继展, 李建华, 丁长荣等. 高浓度均匀掺杂 KCl 单晶的研制. 华侨大学学报(自然科学版), 1984, 5(1): 43~46

Crystal Growth of $\text{K}_x\text{Na}_{1-x}\text{Cl}$

Lin Bizhou Xu Chenghuang Qiu Jizhan

(Inst. of Mater. Phys. Chem., Huaqiao Univ., 362011, Quanzhou)

Abstract The growth of complex host crystal was studied by applying the basic principle of phase transition kinetics and thermodynamics. The results centred on the growth of the complex host crystal $\text{K}_x\text{Na}_{1-x}\text{Cl}$. A discussion was made on the difficult degree of growing a complex host crystal; and the relation between growth interfaces and constitutional supercooling, etc.

Keywords crystal growth, eutectic composite materials, matrix, doping