

一水甲酸锂单晶生长和(110)面边界层的全息研究

苏 静^{1,2}, 于锡玲^{1,2}, 殷绍唐^{2,1}, 孙大亮¹, 程秀凤¹, 王坤鹏¹

(1. 山东大学晶体材料国家重点实验室, 济南 250100; 2. 中国科学院安徽光学精密机械研究所晶体材料实验室, 合肥 230031)

摘要:本文合成一水甲酸锂原料, 选择适宜生长条件, 用水溶液法培育出完美一水甲酸锂单晶(LFM)。利用全息相衬干涉显微术对(110)面边界层特性进行实时观测和研究。实验表明, 在自然对流情况下, 边界层内折射率梯度分布函数 $\Delta n(x)$ 和浓度分布函数 $C_x(x)$ 为指数形式; 另外, 体过饱和度与晶面过饱和度之间呈指数关系。

关键词:一水甲酸锂单晶; 全息显微术; 边界层; 界面过饱和度

中图分类号: O782.1

文献标识码: A

文章编号: 1000-985X(2003)02-0120-05

Single Crystal Growth and Holographic Study on Interface Boundary Layer of LFM (110) Face

SU Jing^{1,2}, YU Xi-ling^{1,2}, YIN Shao-tang^{2,1},

SUN Da-liang¹, CHENG Xiu-feng¹, WANG Kun-peng¹

(1. State Key Laboratory of Crystal Materials, Shandong University, Jinan 250100, China;

2. Anhui Institute of Optics and Fine Mechanics, Chinese Academy of Sciences, Hefei 230031, China)

(Received 15 January 2003)

Abstract: Lithium formate monohydrate(LFM) raw material was synthesized and the LFM single crystals were got from solution under suitable growth conditions. Holographic phase-contrast interferometric microphotography was used in-situ to study the characteristics of the boundary layers of LFM (110) face. The experiments demonstrated the distributions of the refractive index gradient and the solution concentration within the boundary layer are an exponential function of the position under free convection. The relation between interface supersaturation and bulk supersaturation is an exponential function under our experiment conditions.

Key words: lithium formate monohydrate crystal; holographic microphotography; boundary layer; interface supersaturation

1 引言

在溶液晶体生长中, 晶体的生长速率与过饱和度的关系一直是人们最关注的问题之一。晶体生长的实际驱动力是晶体表面的过饱和度而不是体溶液的过饱和度。F. Bedarida 利用多路全息干涉术得到 NaClO_3 和蔗糖单晶生长过程中晶体附近的浓度分布^[1]; J. C. Van. Dan 等人利用显微 Mach-Zehnder 干涉仪测得钙钛矿晶体周围的浓度分布不是均匀的^[2]; K. Onuma 则用此技术测量了不同流速下的 K-alum 单晶界面过饱和度, 发现流速对界面过饱和度影响显著^[3]; 于锡玲等人创立了激光全息相衬干涉显微术, 并将其应用于研究 KTP, KDP, DKDP 等晶体生长边界层和生长动力学中, 认为边界层内质量输运过程是对流和扩散两种作用的

收稿日期: 2003-01-15

基金项目: 国家自然科学基金重点资助项目(No. 59832080)

作者简介: 苏静(1978-), 女, 甘肃兰州人, 在读硕士研究生。E-mail: sj007@163.com

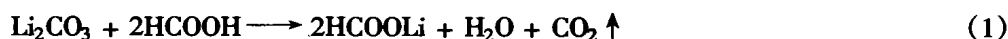
耦合效应,得到边界层内浓度分布是界面距离的指数函数^[4-7]。这些结果都表明,界面过饱和度与体过饱和度是非线性关系;与其它方法相比,激光全息相衬干涉显微术具有三维信息、灵敏度高、可以逼真地反映微区特性等优点。该技术是研究晶体生长边界层的有效方法。

一水甲酸锂单晶是综合性能优良的非线性光学材料之一,有很大的发展潜力,国内外学者对它的结构、性能等方面做了大量的研究^[8],但对它的生长动力学的研究较少。该晶体最发达的面是{010}, {021}和{110}面族,而{110}的生长速度比{021}的慢5倍^[9]。王燕等人利用激光全息相衬干涉显微术,研究了一水甲酸锂(010)轴面,(021)坡面的生长动力学^[10]。本文对(110)柱面生长进行实时观察并对其边界层的浓度分布和界面过饱和度进行了定量计算,为进一步探索各晶面生长机理打下基础。

2 实验部分

2.1 原料的合成和分析

先将分析纯碳酸锂用适量二次蒸馏水溶解,向其中缓慢小心地滴加88%分析纯甲酸,二者发生如下反应:



反应过程中不断搅拌,待二者完全反应后,对溶液进行浓缩抽滤,重结晶得到无色针状固体。对合成的原料做X射线分析和差热分析(DSC),确定合成产物为一水甲酸锂(LFM)。LFM属正交晶系:空间群为 $C_{2v}^9-Pna2_1$,点群为 $C_{2v}-mm2$;单胞常数为: $a = 0.6843\text{nm}$, $b = 0.9973\text{nm}$, $c = 0.4847\text{nm}$,熔点为 97.3°C ,与文献报道一致^[11,12]。

2.2 单晶生长

一水甲酸锂在常温常压下,相对湿度在15~80%时稳定^[12]。将合成的原料放在干燥器内,湿度控制在30~40%之间。待其质量恒定后,用激光纹影法测饱和点。由测定结果,绘制303.15K~323.15K的溶解度曲线,如图1所示。并拟合其溶解度方程为:

$$C_0 = 0.00212T_{\text{sat}} - 0.49212 \quad (2)$$

其中 C_0 为溶质摩尔分数, T_{sat} (K)为饱和温度。将高于室温约10K的饱和溶液10ml放在培养皿内,冷却结晶后取外形完美的小晶粒,置于热电偶控温的恒温水浴中用缓慢降温法得到 $3 \times 3 \times 6\text{mm}^3$ 的完美籽晶。在pH=6.5附近,温区为303.15K~318.15K间一水甲酸锂晶体生长良好。由于一水甲酸锂的溶解度较大,其溶液粘度也大,为避免溶液的分层,将晶体对溶液以60r/min进行相对旋转。在生长的初期,降温速度约 $0.1^\circ\text{C}/\text{d}$,后期约 $0.2 \sim 0.3^\circ\text{C}/\text{d}$ 。4周后,获得尺寸约 $1 \times 1 \times 5\text{cm}^3$ 的完美单晶。

2.3 边界层的测定

全息相衬干涉显微术光路图如文献[6]所述。采用He-Ne激光器做激光光源,波长为632.8nm。生长槽具有两个互相平行的窗口,具有双层保温结构,外层通入来自超级恒温槽(精度为 $\pm 0.05\text{K}$)的水以控制生长槽内溶液温度。晶种选用 $5 \times 5 \times 30\text{mm}^3$ 的完美单晶,使其(110)面完全平行于光路,并固定于生长槽中。获得不同过饱和度下的全息图,见图2和图3。

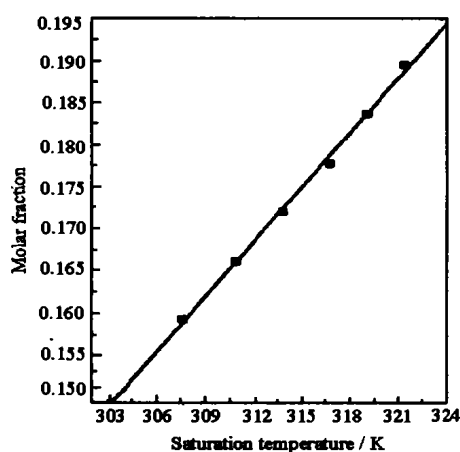


图1 LFM在水中的溶解度曲线

Fig.1 Solubility-temperature curve of LFM in water

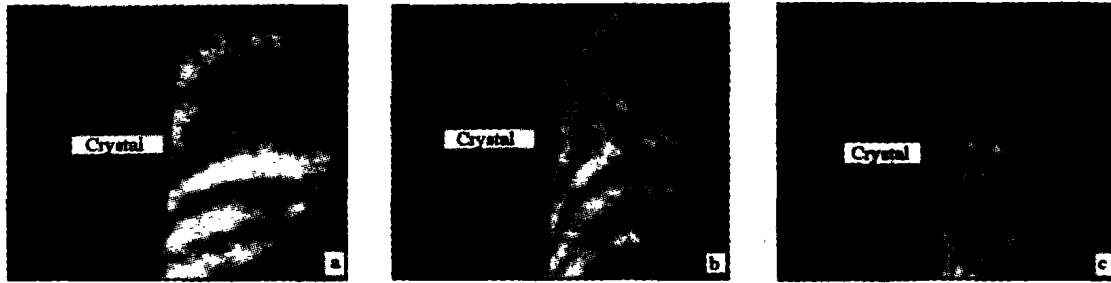


图 2 在自然对流条件下,在不同过饱和溶液中,一水甲酸锂(110)面的全息干涉显微图(放大 18 倍)

Fig.2 Holographic Interferometric microphotography for different supersaturations of LFM(110) face under free convection (Magnification 18 ×), (a) $T = 305.25\text{K}, \sigma = 0\%$; (b) $T = 304.65\text{K}, \sigma = 0.827\%$; (c) $T = 303.75\text{K}, \sigma = 2.094\%$

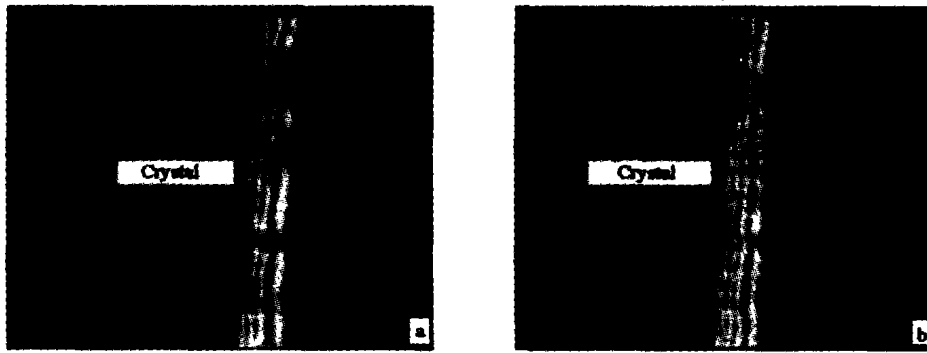


图 3 在自然对流条件下,在不同过饱和溶液中,一水甲酸锂(110)面的全息相衬干涉显微图(放大 22 倍)

Fig.3 Holographic phase-contrast Interferometric microphotography for different supersaturations of LFM(110) face under free convection (Magnification 22 ×), (a) $T = 302.15\text{K}, \sigma = 4.427\%$; (b) $T = 301.55\text{K}, \sigma = 5.33\%$

3 结果与讨论

3.1 全息图分析

由图 2、图 3 可见,边界层和体溶液都观察到干涉条纹。随着过饱和度的增加,边界层的干涉条纹变得细密。图 3 是将全息干涉显微术与相衬技术相结合所得到的全息图,与图 2 相比,更能鲜明地反映边界层信息。在晶体生长过程中,边界层内存在浓度梯度是形成干涉条纹的根本原因。当体过饱和度改变时,边界层内浓度分布改变,反映在全息图上,在不同的体过饱和度下,边界层厚度不同。由图 2(a,b)可见,在低过饱和度下,同一晶体,同一晶面的不同位置边界层厚度是不同的。而在高过饱和度时,同一晶面,不同位置的边界层厚度趋于相等,质量输运趋于稳定,见图 3。这与 KTP, KDP, DKDP 和 LFM 晶体(010), (021)面的边界层实验结果一致。在本实验中,因为一水甲酸锂具有很大的溶解度,如果静置时间过长,很容易分层,产生体浓度不均匀,形成干涉条纹,如图 2 所示。

3.2 折射率梯度和边界层内的溶质分布

根据文献[13],饱和一水甲酸锂溶液的折射率随温度的变化经验关系式为:

$$n = a_1 - b_1(T - 273.15) \quad (3)$$

式中 a_1, b_1 是依赖于溶液饱和温度的常数。综合(2),(3)式可得, $T = 299.95\text{K}$ 时,一水甲酸锂溶液的折射率随浓度的变化关系为:

$$n = 1.35362 + 0.14118C \tag{4}$$

其中 C 为溶质摩尔分数。当光波通过正在生长的晶体时,由于边界层内的溶质浓度差异导致折射率不同。当折射率的变化满足下式时,则形成干涉条纹。

$$\Delta n = (2k + 1)\lambda/2d \tag{5}$$

k 为干涉级数, λ 为激光波长, d 为被测晶面平行于物光的通光长度。分析实验结果,得到 299.95K, $\sigma = 7.815\%$ 时边界层的折射率梯度分布曲线,见图 4,并拟合得层内折射率改变 Δn 与晶面距离 x 的关系式为:

$$\Delta n = A \exp(-Bx) \tag{6}$$

得到 $A = 98.00 \times 10^{-5}$, $B = 83.8 \times 10^{-4}$ 。分析(6)式可知: A 为界面折射率与体溶液折射率的差值,结合(4),(5)式,可以获得边界层内溶质浓度分布曲线,见图 5,拟合边界层内浓度(溶质摩尔分数)与晶面距离 x 的关系式为:

$$C_x = C_b - (C_b - C_1) \exp(-bx) \tag{7}$$

$C_b = 0.15501$, $C_1 = 0.14806$, $b = 83.6 \times 10^{-4}$ 。上式中 C_b 为体溶液浓度, C_1 为界面溶液浓度, b 为边界层内质量输运特征常数,依赖于溶液的物理、化学性质和层内质量输运速率。

由上可见,利用激光全息相衬干涉显微术可以获得生长过程中不同条件下、不同时刻、不同位置的边界层内的浓度分布。

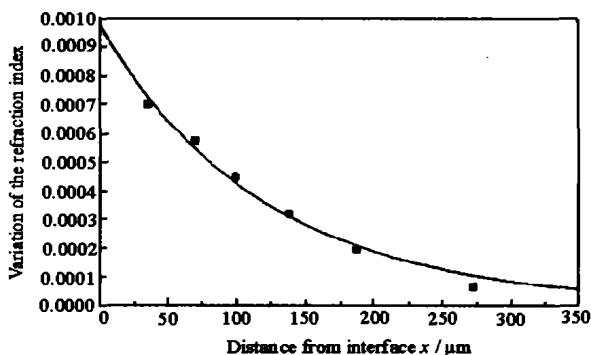


图 4 在自然对流情况下,边界层内折射率梯度分布曲线
Fig.4 The distribution of the refraction index gradient within the boundary layer under free convection. $T = 299.95K$, $\sigma = 7.815\%$

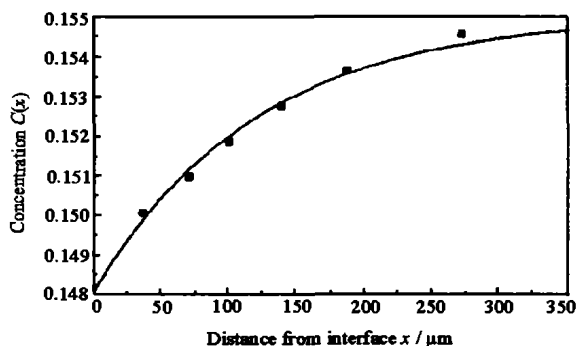


图 5 在自然对流情况下,边界层内溶质浓度分布曲线
Fig.5 The solute concentration distribution profile within the boundary layer under free convection. $T = 299.95K$, $\sigma = 7.815\%$

3.3 界面过饱和度和体过饱和度

在溶液晶体生长动力学研究中,由于测量技术的限制,人们往往用体过饱和度作为晶体生长的驱动力。如果测得一定温度下溶液折射率与浓度的定量关系,利用全息相衬干涉显微术,就可以较精确地获得晶体生长界面的过饱和度;在此基础上,寻求体过饱和度与表面过饱和度的关系对生长机理的研究具有重大的意义。我们的实验结果表明,在自然对流下,晶体表面的过饱和度与体过饱和度存在着差异。而且,也具有非线性关系。观测一水甲酸锂(110)面的同一位置,在自然对流情况下,生长温区从 299K 到 305.25K 的范围内,其表面过饱和度 σ_s 与体过饱和度 σ_b 的近似关系如图 6 曲线所示,拟合结果为:

$$\sigma_s = 0.08806 - 0.08835 \exp(-10.19617\sigma_b) \tag{8}$$

(8)式与实验数据的相关系数的平方为: $R^2 = 0.9991$ 。

4 结 论

在 pH = 6.5 附近,温区为 303.15K ~ 318.15K 间可获得完美单晶。该晶体(110)面的生长,在不同的体过

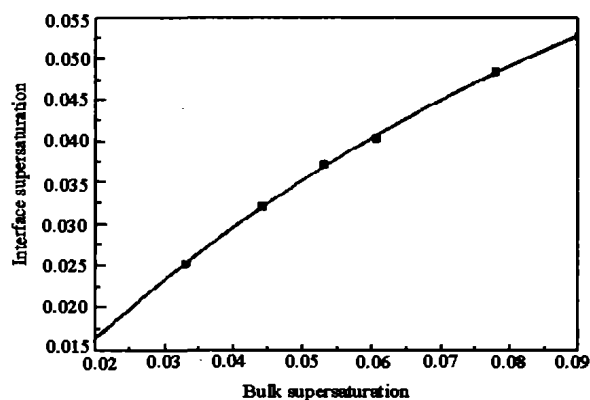


图6 在自然对流条件下,体过饱和度与 LFM(110)面的界面过饱和度示意图

Fig.6 Interface supersaturations of (110) face with different bulk supersaturations obtained by cooling under free convection

饱和度下,边界层厚度不同;在相同的体过饱和度下,同一晶面的不同位置边界层厚度也有差异。在低过饱和度下,晶-液界面的溶质边界层厚度随过饱和度的增加而增加,边界层内,折射率梯度和浓度分布为指数形式,与文献完全一致^[4-7,10]。另外,晶体生长中,体过饱和度与晶面的过饱和度存在差异,具有指数关系。

参 考 文 献

- [1] Bedarida F. Developments of Holographic Interferometry Applied to Crystal Growth from Solution[J]. *J. Crystal Growth*, 1986, **79**(1):43.
- [2] Dam J C, Mischogofsky F H. The Application of a New, Simple Interface Technique to the Determination of Growth Concentration Gradients of the Layer Perovskite $\text{NH}_3(\text{CH}_2)\text{NH}_3\text{CdCl}_4$ [J]. *J. Crystal Growth*, 1987, **84**(3):539.
- [3] Onuma K, Tsukamoto K, Sunagawa I. Measurements of Surface Supersaturations around a Growing K-ALUM Crystal in Aqueous Solution[J]. *J. Crystal Growth*, 1989, **98**(3):377.
- [4] Yu Xiling, Wei Aijian. Holographic Phase-contrast Microphotography for Crystal Growth Research[J]. *J. Crystal Growth*, 1987, **83**(1):11.
- [5] Yu Xiling, Yue Xuefeng, Gao Hangjun, et al. Quantitative Studies of Solute Boundary Layers around Crystal by Holographic Phase-contrast Interferometric Microphotography. *J. Crystal Growth*, 1990, **106**(4):690.
- [6] 于锡玲,刘有臣,岳学峰,等.高-低温溶液晶体生长溶质边界层的全息研究[J].中国科学(A辑),1994, **24**(12):1327.
- [7] Yu Xiling, Sun Yi, Jiang Huizhu, et al. Growth Kinetics of the Metastable Tetragonal Phase of Potassium Dideuterium Phosphate(DKDP) Crystals[J]. *J. Crystal Growth*, 1996, **166**(1-4):195.
- [8] 王燕,于锡玲,孙大亮,等.有机非线性光学晶体—水甲酸锂的研究综述[J].人工晶体学报,2000, **29**(2):187.
- [9] Epelboin J, Ribet H. Quantitative Study of the Contrast of Dislocation in Translation Topographs, Application to Lithium Formate Monohydrate[J]. *Phys. Status Solide A*, 1974, **25**(4):507.
- [10] Wang Y, Yu X L, Sund L, et al. Mass Transport and Growth Kinetics Related to the Interface Supersaturations of Lithium Formate Monohydrate[J]. *Cryst. Res. Technol.*, 2001, **36**(4-5):441.
- [11] Enders-Beumer A, Harkema S. The Crystal Structure of Lithium Formate Monohydrate[J]. *Acta. Cryst.*, 1972, **B29**:682.
- [12] 王福临.一水甲酸锂单晶的培育及其性能研究[J].人工晶体,1983, **12**(3):155.
- [13] Karniewicz J, Kolasinski W, Szewczyk J. Some Properties of Lithium Formate Solution near Saturation Temperature[J]. *J. Crystal Growth*, 1982, **57**(2):462.