

用激光全息干涉术研究 α -碘酸锂晶体生长的浓度分层现象

陈万春 马文清

(中国科学院物理研究所, 北京 100080)

束继祖

(中国科学院力学研究所, 北京 100080)

摘 要

本文采用新型光导热塑激光全息干涉记录系统, 实时原位观察了 α -碘酸锂晶体的生长过程. 研究了重力场下结晶驱动对流对于溶液浓度分层的影响. 发现溶液浓度分层与 α -LiIO₃ 晶体的籽晶方位密切相关. 当籽晶光轴方向 \mathbf{c} 平行于重力 \mathbf{g} 时, 溶液浓度的分层速度 3 倍于 $\mathbf{c} \perp \mathbf{g}$ 时生长过程的分层速度. 对于 47.6°C 恒温生长的 α -LiIO₃ 结晶系统, 达到稳态浓度分布所需的时间 $\tau \approx 40$ h. τ 对于籽晶方位不敏感.

关键词 α -LiIO₃ 晶体、激光全息干涉术、光导热塑料、微重力晶体生长、结晶驱动对流

微重力资源将是下个世纪人类开发应用的主要近地资源之一. 微重力环境的主要物理过程可归纳为: 浮力驱动对流随重力的减少而变弱, 沉淀几乎消失, 流体内部的静压梯度趋于零^[1,2]. 自 70 年代前期美国于天空实验室进行首次空间晶体生长实验以来, 围绕着晶体生长的重力效应问题, 国内外相继开展了地面微重力模拟实验和空间晶体生长实验^[3-6]. 这些研究表明, 空间晶体生长有着产业化和商业化的应用前景. 要实现产业化和商业化的目标, 深入研究微重力晶体生长的基本问题是十分重要的.

晶体生长过程既是固-液界面反应过程, 又是热力学相变过程. 因流体相是溶液晶体生长的母相, 晶体生长速率和晶体的品质, 既依赖于界面动力学过程, 又依赖于流体相中质量和热量的传输过程, 故研究晶体生长过程中环境相的浓度分布和分层现象, 是晶体生长学科的最重要基础理论课题之一. 在地面上, 流体相结晶体系中, 既有自然对流和 Stokes 对流, 又存在结晶驱动对流. 在空间微重力条件下, 虽然自然对流大大减弱, 但结晶驱动对流依然存在. 如何诊断结晶驱动对流并研究其特征, 对于认识晶体生长规律至关重要.

美国宇航局和欧洲空间局从事微重力科学和应用的学者们认为: 用激光全息术实时观察晶体生长过程, 将使人们对于晶体生长流体效应的认识迈进一大步, 它标志着空间晶体生长进入研究动态过程的新阶段^[7,8]. 本文报道用激光全息干涉术研究 α -LiIO₃ 晶体生长过程的实

1991-07-05 收稿, 1992-04-16 收修改稿

验结果。

一、结晶体系的选择

α -LiIO₃ 晶体为电极性非线性光学晶体, 空间群为 C_6^2 。1968 年发现它具有激光倍频效应, 随后采用溶液蒸发法研制成优质大单晶体^[9]。自 70 年代以来, 该晶体广泛应用于激光倍频和超声压电器件^[10], 有关地面重力场下的晶体生长机制问题已作系列研究^[11,12]。为探索晶体生长的重力效应, 近年来使用我国返回式人造卫星开展了空间晶体生长研究^[13]。对照地面和空间条件下所生长的晶体特征, 发现它们具有相同生长形态——六角双锥棱柱体。换言之, 晶体生长习性为由六角双锥面 $\{10\bar{1}1\}$ 和六方柱面 $\{10\bar{1}0\}$ 组成的聚形, 但是晶体生长速率存在明显差异。若定义 R 为沿晶体正、负光轴方向生长速率之比, 即: $R = V_{[0001]}/V_{[00\bar{0}1]}$, 式中 $V_{[0001]}$ 和 $V_{[00\bar{0}1]}$ 分别为沿晶体正光轴和负光轴方向的生长速率, 则在低 pH 值的 α -LiIO₃ 母液中, 常重力条件下的 R 值远高于微重力时的比值。为什么微重力环境会使 R 值下降? 目前尚不清楚其物理机制。为深入研究晶体生长的流体效应问题, 对 α -LiIO₃ 晶体生长过程进行实时原位观察就尤为必要。

二、实验技术

实验装置由两部分组成。第 1 部分为激光全息干涉系统; 第 2 部分为恒温结晶系统。图 1 是实验装置示意图。

1. 激光全息干涉系统

He-Ne 激光器的输出功率为 10mW, TME₀ 横式输出。由分束器 BS 分束, 分为物光束和参考光束, 其物光束与参考光束的能量之比为 1:5。物光束经过扩束和准直成直径为 $\phi 150$ mm 的平行光束, 入射到恒温结晶器 GC 的入射端面, 透过 GC 出射端面的光束, 由场镜会聚, 并照射在全息记录介质 HP 上, 参考光束经扩束和准直后, 亦投射到 HP 上, 与物光照明位置重叠。物光束与参考光束的夹角为 25 度左右。

本实验所用全息记录介质为新型光导热塑记录片。该片是一种非银盐全息记录材料, 其主要优点是: 制作全息图周期短, 能在原位实时地记录、显像和再现, 而且能长期保存。

2. 恒温结晶系统

恒温结晶系统由带观察窗口的两个同轴圆柱体组成。空心圆柱体的壁由特

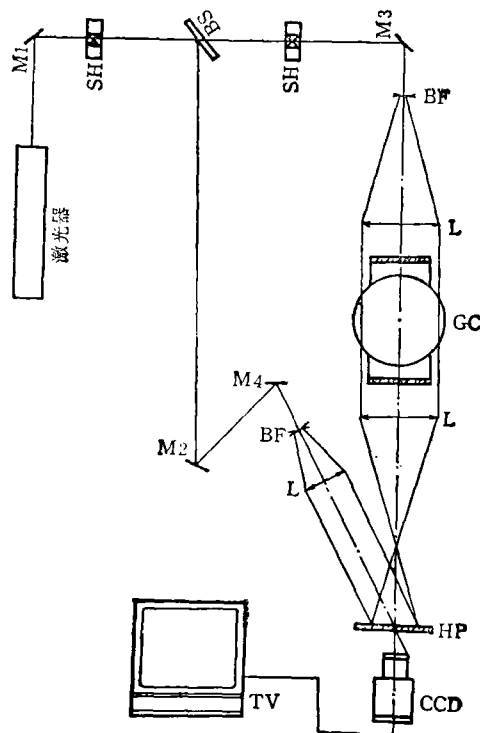


图 1 α -LiIO₃ 晶体生长过程实时原位观察实验装置示意图

BS——分束器, GC——结晶器, M_1 — M_4 ——全反射镜, BF——扩束镜, HP——光导热塑全息片, SH——快门, L——准直镜, CCD——摄像机, TV——显示器

种钢材制作,根据全息干涉实验设计要求进行加工。两空心圆柱体组成双壁容器。外层盛水,内层盛晶体生长母液。为保持晶体生长过程中温度的恒定,本实验采用双组微电阻丝加热,并以电子继电器控温。恒温器和结晶器均未安置搅拌系统。结晶器内温度波动小于 0.1°C 。

3. 全息干涉图的形成和拍摄

$\alpha\text{-LiIO}_3$ 晶体采用恒温慢蒸发生长。晶体生长温度为 47.6°C 。碘酸锂晶体粉末原料的合成、提纯及生长溶液的配制等均与文献[11]相同。籽晶片取自地面条件下生长的左旋 $\alpha\text{-LiIO}_3$ 晶体,直径 25mm ,厚度 1.5mm ,端面法线方向平行于晶体光轴方向,结晶学方位为 $[0001]$ 取向。籽晶方位的判定参阅文献[12]。

实验开始时,先将籽晶置于过饱和 $\alpha\text{-LiIO}_3$ 溶液之中,再将溶液慢升温到晶体生长温度,升温速度 2.5°C/h ,当溶液体系达到稳态平衡后,制作初始参考全息图。在晶体生长过程中,参考光束再现出的初态物光波与实时的物光波在空间叠加,产生干涉条纹。用照相机或 CCD 连续拍摄或记录干涉图,就可实时原位观察晶体生长动态过程。本实验历时 10 天,共拍摄干涉图 140 幅。整个系统工作稳定,图象清晰。

三、实验结果

$\alpha\text{-LiIO}_3$ 晶体生长的显著特征之一是晶体生长速率的各向异性。在中性母液中晶体于 $[0001]$ 方向上的生长速率远高于 $[10\bar{1}0]$ 方向上的生长速率。为研究结晶驱动对流对于生长速率的影响,作者设计了两组实验。第 1 组:籽晶光轴方向 c 平行于重力方向 g ;第 2 组:籽晶光轴方向 c 垂直于重力方向 g 。以下分别叙述其实验结果。

1. $c//g$ 的生长过程

图 2 是在 $c//g$ 实验条件下 $\alpha\text{-LiIO}_3$ 晶体生长过程的实时全息干涉图。图面垂直方向的粗黑杆是籽晶杆。与籽晶杆相垂直的盘面(因入射光垂直于盘面,图中为垂直于籽晶杆的黑粗线)为籽晶固定盘。 $[0001]$ 取向的籽晶片固定于籽晶盘下方。籽晶片的延伸部分则是生长着的 $\alpha\text{-LiIO}_3$ 晶体。

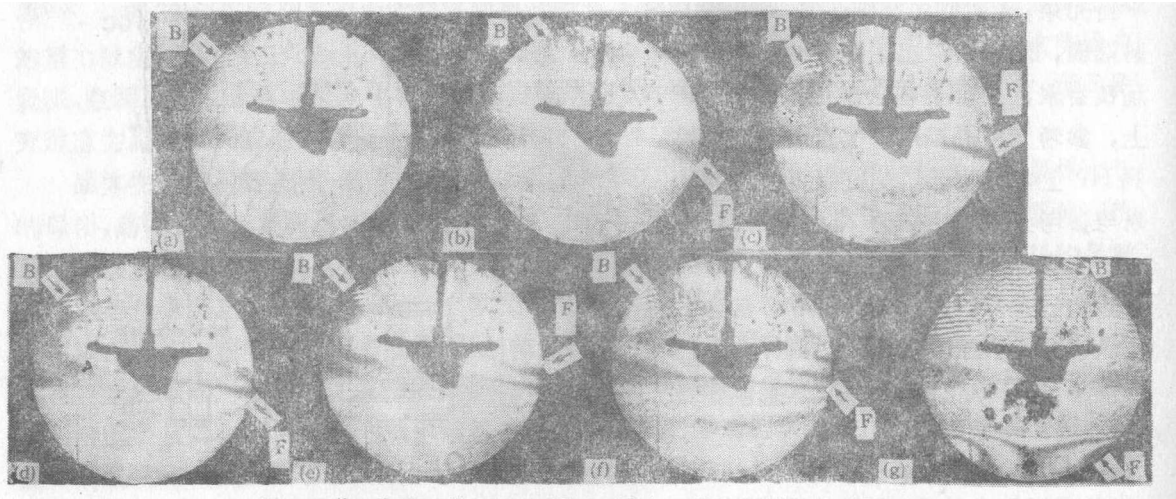


图 2 $c//g$ 实验条件下, $\alpha\text{-LiIO}_3$ 晶体生长的实时全息干涉图

■ 为背景条纹, F 为干涉条纹。(a) $t = 0$, (b) $t = 11\text{min}$, (c) $t = 21\text{min}$,
(d) $t = 31\text{min}$, (e) $t = 41\text{min}$, (f) $t = 49\text{min}$, (g) $t = 40.16\text{h}$

图 2(a) 为初态参考干涉图。此图反映了在 $t = 0$ 时刻的生长过程。该图显示在籽晶盘的下方没有任何干涉花纹。籽晶盘的上方可见到一些干涉花纹和斑点, 它表明溶液中存在卷流。该卷流的产生与溶液的蒸发和水汽在结晶器上盖的凝聚有关。图 2(b)–(f) 分别是生长时间 $t = 11, 21, 31, 41$ 和 49 min 时的全息干涉图。图 2(b) 中仅有一根干涉条纹, 表明在晶体生长进行到 11 min 时, $\alpha\text{-LiIO}_3$ 溶液开始形成分层。然后, 再过 10 min 之后出现第 2 根条纹, 又再过 10 min 出现第 3 根干涉条纹……随着生长过程的持续进行, 条纹密度不断增加, 条纹间距不断减小。当晶体生长过程进行到 $t = 40.16 \text{ h}$ 时, 晶体-液体界面区的干涉条纹已开始简并。远离界面处可见到曲率较大的稳态条纹分布。这时溶液体系达到稳态浓度分布, 干涉图案不随晶体生长过程的延续而变化。

2. $c \perp g$ 的生长过程

图 3 是在 $c \perp g$ 实验条件下, $\alpha\text{-LiIO}_3$ 晶体生长过程中溶液浓度分布的实时原位激光全息干涉图。与 $c // g$ 的生长过程相比, 实验配置方面的区别在于籽晶固定盘旋转了 90° , 使盘面平行于籽晶杆。

图 3(a) 为初态参考干涉图。图中右上角的阴影(B 区), 是光导热塑片上未擦除的背景斑纹和卷流条纹。F 区域内的黑条纹是干涉条纹, 它表明在此区域内已建立浓度梯度, 其方向平行于 $\{10\bar{1}1\}$ 晶面。而在 $c // g$ 情况下, 初始干涉条纹的方向同样平行于 $\{10\bar{1}1\}$ 晶面。这意味着在结晶过程的初期, 结晶驱动对流对于分层的形成起主导作用。图 3(b)–3(e) 表征晶体生长过程中溶液浓度分布的演变过程。图 3(b) 是生长进行到 100 min 时的干涉图。图中有 3 根条纹, 其方向仍然平行于 $\{10\bar{1}1\}$ 晶面。图 3(c) 和 3(d) 两张照片分别摄自 $t = 165 \text{ min}$ 和 230 min , 有 5 根和 7 根干涉条纹。在此状态下, 约 33 min 出现一根新条纹。值得注意的是生长条纹方向发生偏转。即: 条纹由最初平行于 $\{10\bar{1}1\}$ 晶面, 逐步旋转到重力场 g 的方向。图 3(e) 和 3(f) 分别对应于生长过程进行到 15.75 h 和 17.75 h 时的浓度分布。此刻在晶体/溶液界面附近区域已出现十几根平行直条纹, 其取向垂直于 g 。但在籽晶上方远离界面的区域, 生长溶液中的条纹取向仍未全部旋转过来。当达稳态分布时, 籽晶上方溶液中的条纹, 几

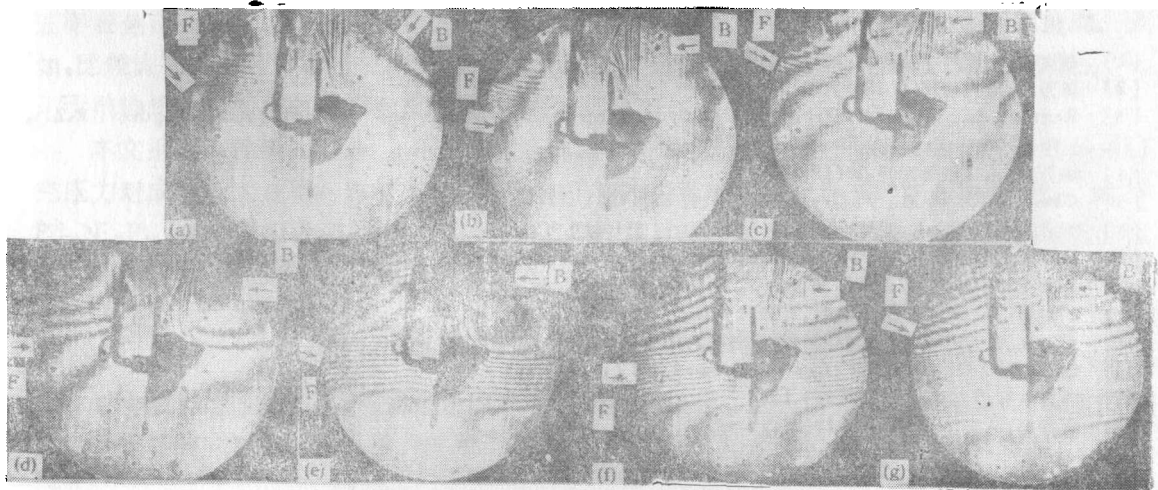


图 3 $c \perp g$ 实验条件下, $\alpha\text{-LiIO}_3$ 晶体生长的实时全息干涉图

■ 为背景条纹, F 为干涉条纹。(a) $t = 0$, (b) $t = 100 \text{ min}$, (c) $t = 165 \text{ min}$,
(d) $t = 230 \text{ min}$, (e) $t = 15.75 \text{ h}$, (f) $t = 17.75 \text{ h}$ (g) $t = 39.96 \text{ h}$

乎全部垂直于 g , 干涉条纹致密, 并趋于简并, 如图 3(g) 所示。生长过程到达稳态分布所需的时间 $\tau = 39.96\text{h}$ 。

四、结 论

基于上述结果描述和分析, 可以得出以下结论:

1. 用新型光导热塑激光全息干涉记录系统可实时研究透明溶液体系的晶体生长过程。它的特点是全息图制作周期短, 能在原位实现全息像的实时记录、显影和再现。

2. 在用恒温蒸发法生长 $\alpha\text{-LiIO}_3$ 晶体的水溶液体系中, 存在稳态浓度场分布。在 $c//g$ 和 $c \perp g$ 两种情况下, 体系具有相同的稳态分布时间。在 47.6°C 时, $\tau = 40\text{h}$ 。

3. $\alpha\text{-LiIO}_3$ 晶体的籽晶方位明显影响溶液的浓度分层速度。 $c//g$ 生长过程的分层速度 3 倍于 $c \perp g$ 生长过程中的分层速度。

4. 应用晶体生长初始阶段结晶方位对于干涉条纹的旋转效应, 在地面可以研究晶体生长过程中的二级力效应。迄今为止, 人们认为在地面上重力是晶体生长流体效应的一级力, 其它力均为二级力效应。只有在空间微重力条件下方可研究二级力效应。

空间晶体生长实验表明: 在微重力条件下的晶体生长过程中, 晶体位置可能漂移, 晶体方位亦可能旋转^[7]。这增加了理论工作的困难。因为晶体座位的漂移和方位的变化, 势必破坏浓度场分布, 从而使扩散微分方程的解失去意义。本实验发现在 $\alpha\text{-LiIO}_3$ 生长体系中, 在 $c//g$ 和 $c \perp g$ 两种情况下, 体系具有相同的稳态浓度分布时间和干涉图。这表明在空间晶体生长实验条件下, 即使晶体位置有可能飘移, 晶体方位有可能旋转, 只要保持生长状态的稳定, 对流扩散微分方程的解仍然具有保守性。

致谢 作者在安装、设计本实验装置时, 曾与中国科学院物理研究所陈岩松先生进行过有益的讨论, 在此深表感谢。

参 考 文 献

- [1] 胡文瑞, 中国科学院院刊, 5(1990), 95.
- [2] 陈万春, 现代物理, 6(1989), 11.
- [3] Regel, L.L., *Materials Processing in Space: theory, Experiment and Technology* (Ed. Sagdeev, R.Z.), Consultants Bureau, New York, 1990, 173.
- [4] 陈万春, 人工晶体学报, 18(1989), 344.
- [5] Chen, W.C. et al., *J. Crystal Growth*, 99(1990), 1273.
- [6] Mai, Z.H. et al., *Chinese Physics Letter*, 8(1991), 191.
- [7] Walter, H.U., *Fluid Sciences and Materials Sciences in Space*, Springer-Verlag, Berlin, 1987, 430.
- [8] Yoo Hak-Do & Wilcox, W.R., *J. Crystal Growth*, 92 (1988), 101.
- [9] $\alpha\text{-LiIO}_3$ 晶体研究小组, 物理, 1(1972), 28.
- [10] 贾寿泉、陈万春等, 发明与专利, 4(1983), 26.
- [11] Chen, W. C., et al., *J. Crystal Growth*, 84 (1987), 303.
- [12] 陈万春等, 人工晶体, 16(1987), 126.
- [13] 陈万春、马文漪, 人工晶体, 18(1989), 93.