



BaB₂O₄ 单晶快速生长时的界面形态与表面台阶形貌

潘秀红* 金蔚青 刘 岩 艾 飞 张 英

(中国科学院上海硅酸盐研究所, 上海 200050)

摘要 利用微分干涉显微镜和原子力显微镜, 分别研究了快速生长的 BaB₂O₄ 单晶固液界面形状的演化和晶体(0001)显露面上的台阶形貌. 结果显示, 在快速生长条件下, 晶体固液界面会由平坦状向骸晶状界面转变; 而晶体表面台阶的形貌与晶体生长的方向密切相关, 沿着 $\langle 10\bar{1}0 \rangle$ 方向运动的台阶束构成台阶流形貌, 而沿着 $\langle 01\bar{1}0 \rangle$ 方向运动的台阶束则表现为台阶片段的形貌. 通过 AFM 分别计算了表面上不同方向排列的纳米尺度上台阶的高度, 从而估算了晶体生长构造单元的尺寸, 结果说明在快速生长时溶液过饱和场的极度不均匀性造成的构造单元尺度和台阶聚并行为的各向异性是引起台阶流形貌各向异性的主要原因.

关键词 晶体生长 形态稳定性 生长台阶 原子力显微观察

通常情况下, 为了商业技术的提高, 许多晶体需要在高的生长速度下获得, 然而, 生长速度的加快往往会引起晶体物理性能的恶化^[1]. 为了解决这个问题, 研究者们相继开展了快速生长条件下晶体生长习性、流体对流效应与界面质热输运以及快速生长条件的优化与技术改进等方面的研究^[2~6], 然而到目前为止, 仅仅有极少数的情况, 在快速生长的同时能够保证晶体的性能不会产生较大的恶化^[7,8].

造成晶体快速生长工艺改进进展缓慢的主要原因是对于单晶体快速生长机理的认识不够. 由于在快速生长过程中扩散控制的质热输运机理的加强, 以及晶体界面附近流动场的显著变化, 会引起晶体生长机理以及微观组织形态的变化^[9], 目前对于快速生长条件下晶体生长机理以及晶体微观形貌的研究鲜有报道. 此外, 对许多氧化物晶体来说, 对流效应的减弱又会引起过冷度的降低^[10], 容易形成包裹体以及孪晶等晶体结构的不完整性, 使得大尺寸晶体生长变得困难, 这些同样与快速生长引起的晶体生长机理的改变有关. 由此可见, 深入了解晶体生长机理是提高单晶快速生长技术的关键.

近年来, 原子力显微镜(AFM)技术已经被证明是研究晶体表面微观形貌以及晶体生长机

收稿日期: 2007-03-13; 接受日期: 2007-04-16

国家自然科学基金(批准号: 50331040)和中国科学院上海硅酸盐研究所创新项目基金(批准号: SCX0623)资助项目

* E-mail: xhpan@mail.sic.ac.cn

理的有效工具^[11]. 本文的目的就是以具有优异光学性能与极强应用前景的 BaB_2O_4 (BBO)单晶为对象, 在观察晶体生长过程的基础上, 利用AFM观察技术, 研究单晶表面的微观组织形貌, 重点探讨快速生长的单晶表面台阶的不稳定性, 以深入了解晶体生长的物理机理.

1 实验

将质量分数为 70% 的 BBO 与质量分数为 30% 的 $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ (LBO) 混合并压制成块, 取一小块混合体放置在由铂金丝(直径 0.2 mm)制成的内圈直径为 1.6 mm 的水平炉圈上, 炉圈温度通过 YJ-69 直流稳流稳压电源和 ZK-50 可控硅电压调整器来控制, 温度值由直径为 0.08 mm 的铂铑热电偶(Pt-13%Rh)测出, 温度控制可达 1100℃, 控温稳定度小于等于 $\pm 2^\circ\text{C}$.

加热炉圈至 855℃ 使样品熔化, 调整熔体的量以及炉圈温度使熔体中心形成一个晶核, 然后降低炉圈温度以产生一个过冷度使晶体在水平方向上进行二维生长, 晶体生长速度可通过调整熔体过冷度大小来控制. 采用 Olympus BH-2 型光学显微镜的透射模式^[12]观察晶体的固液界面形态以及单晶外形. 生长后的晶体冷却到室温后移至日本 Seiko II SPI3800V&SPA300HV 型 AFM 系统下进行表面微观形貌的原位观察.

2 结果与讨论

2.1 生长速度对晶体外形的影响

图 1(a)和(b)分别显示的是生长速度 $V = 10$ 和 $80 \mu\text{m/s}$ 条件时, 微分干涉显微镜下观察到的 BBO 晶体界面形态. 在生长速度较小情况下, 固液界面是平坦的, 晶体外形为规则的六边形结构. 而在快速生长条件下, 界面容易表现出非稳定性, 从图 1(b)可以看出, 此时的固液界面发生明显的变形, 晶体呈现出雪花状外形, 这种生长面中心凹陷的情况通常称为骸晶界面^[13]. 在晶体的快速生长过程中, 往往容易产生包裹体, 实际上就与界面形态的不稳定性有关, 本文将重点讨论快速生长情况下的晶体表面形貌.

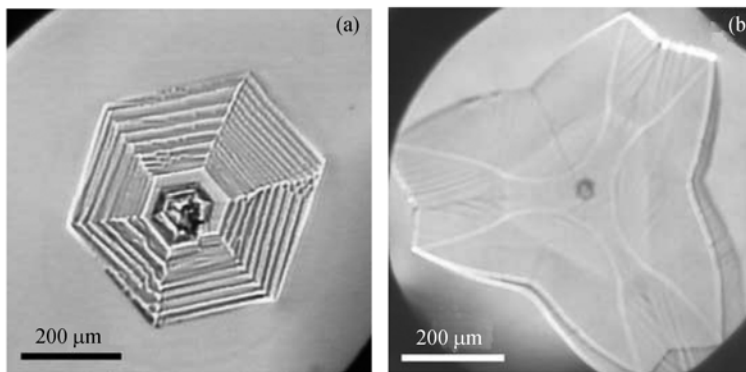


图 1 微分干涉显微镜下观察到的 BBO 单晶形貌
(a) 生长速度 $10 \mu\text{m/s}$; (b) 生长速度 $80 \mu\text{m/s}$

图 2 是骸晶形成过程的示意图, 在晶体生长初始阶段, 晶体外形呈规则的六边形结构(图 2(a)), 但是随着晶体尺寸的增大, $\{10\bar{1}0\}$ 面生长速度快而逐渐消失, $\{\bar{1}010\}$ 面却由于生长慢而顽强显露, 形成如图 2(b)所示的准六方形态. 当晶体尺寸进一步增大, 平坦的固液界面向中间

凹陷,最终形成了如图 2(c)所示的骸晶形貌。BBO晶体生长过程中不同面族生长速度的差异跟晶体生长基元在生长面上的叠合方式的不同有关^[14];而骸晶界面的形成,是随着晶体尺寸的变大,过快的生长速度造成的界面过饱和度的极度不均匀所致。因为通常情况下,熔体中的对流能够促进质量和热量的传输,而在快速生长条件下,界面附近对流效应被削弱,降低了界面质量和热量的输运,从而加剧了界面过饱和场的不均匀性。光学显微镜下只能观察到晶体外形的变化,对于晶体表面上的微观形貌不易区分,而AFM可以获得在亚微米尺度下晶体表面的三维清晰图像,下边我们将利用AFM对快速生长后的BBO单晶体(0001)面上显微结构进行观察,以探讨晶体快速生长的机理。

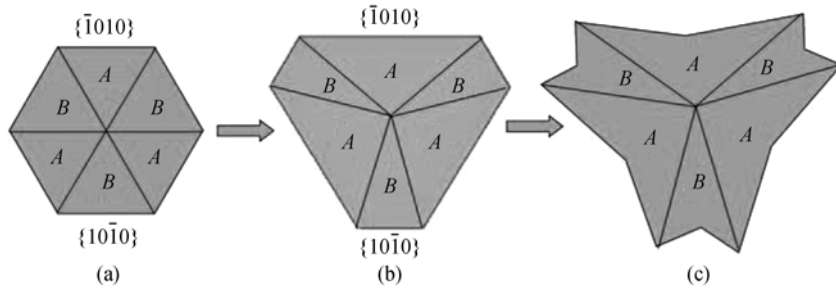


图2 BBO快速生长过程中晶体外形的演化示意图

2.2 晶体表面形貌的 AFM 观察

为了讨论的方便,按照晶体结构的对称性,我们把(0001)显露面划分为多个区域,如图2, A区表示其对应的外边界为 $\{\bar{1}010\}$ 晶面族,而 B区表示其对应的外边界为 $\{10\bar{1}0\}$ 面族。晶体表面形貌的 AFM 观察结果显示在图 3 中。

图 3(a)为 A区表面上典型的 AFM 图像,可以看出 A区内的表面是由台阶流构成的阶梯状结构,台阶沿着 $\langle 10\bar{1}0 \rangle$ 的方向发展,台阶流的方向指向 $\langle 12\bar{3}0 \rangle$ 方向。结合晶体生长过程的光学观察,我们发现台阶总是从生长面的端点位置处(A区与 B区的交界线处)向面中心处发展,这是因为顶端处溶质的浓度较高,生长组分供给更为充足^[15],容易成为台阶形成的“源”。此外,

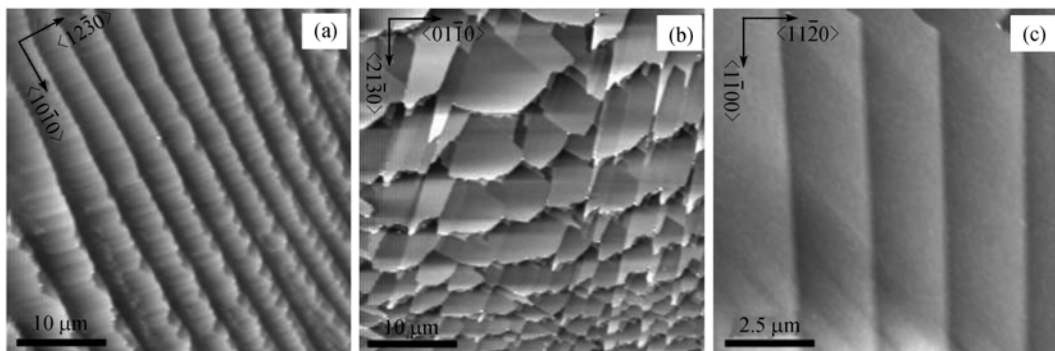


图3 BBO单晶(0001)表面不同区域的 AFM 观察形貌

(a)~(c)分别对应于图 2 中的 A 和 B 区以及 A 和 B 两区域交界位置的表面形貌

A 区内台阶流的显著特征还在于, 台阶由生长面端点向面中心移动过程中会变得越来越粗糙(见图 3(a)中右下方区域), 台阶的粗糙化是由生长过程中的台阶聚并造成的, 同时它还会影响到最终的界面形态演变.

与 A 区形貌相比, B 区内具有显著不同的微观形态(图 3(b)). 该区域内台阶很难形成平行的台阶流形貌, 主要表现为一些不稳定的台阶片段, 图中 $\langle 21\bar{3}0 \rangle$ 为固液界面移动的方向(即晶体生长的方向), 台阶片段的形成同样与局部范围内台阶的聚并有关, 沿着晶体生长的方向看, 台阶片段的长度以及台阶平台的面积均越来越小.

此外, 通过 AFM 还观察到 A 区与 B 区交界附近狭窄的区域内, 有长度较小但排列规则的直台阶流的存在, 如图 3(c), 根据前文的叙述, 这些直台阶就是最先形成的台阶, 即源头处的台阶. 我们称这些台阶源区域为 C 区, C 区内的台阶实际上是在高指数面 $\{2\bar{1}10\}$ 内发展的台阶, 由于高指数面 $\{2\bar{1}10\}$ 以更快的速度移动而更容易消失, 所以在台阶流方向上台阶的长度越来越小, 并最终消失. A, B, C 区的 AFM 显微形貌以及相对位置可通过图 4 的三维立体视图显示出来, 鉴于 A 区以及 B 区内的台阶均是从 C 区内的台阶位置处开始发展的, 因此 A, B 两区内的台阶形貌具有显著区别的现象不可能是台阶源的差异造成的. 整个表面的 AFM 微观扫描结果没有发现螺旋位错, 同时也没有二维晶核, 说明晶体生长主要是以台阶流机理的形式进行的.

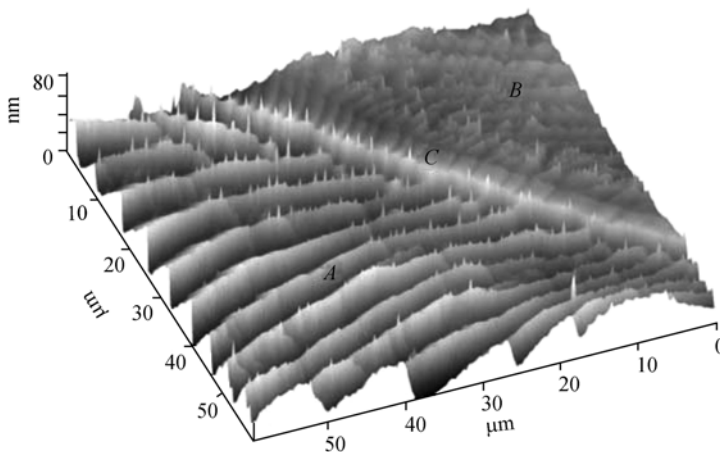


图 4 BBO(0001)表面上的 AFM 形貌三维视图

A, B 和 C 区分别对应于图 2 中的 A 和 B 区以及 A 和 B 两区域交界位置

2.3 晶体(0001)面上阶梯高度的测量

对于显露面高度的测量有助于我们定量地表述表面的形貌, 图 5 显示了晶体表面不同区域内的表面高度 z 随平行于台阶流方向(即固液界面移动的方向)的矢量 x 的变化. 数据显示晶体表面阶梯状形貌的错排角 φ (台阶化表面与相邻奇异面的夹角)非常小, 各个区域内错排角的平均值分别为 $\varphi_A = 2.20^\circ$, $\varphi_B = 0.64^\circ$, $\varphi_C = 0.11^\circ$, 这就意味着我们观察的显露面是与(0001)面偏离一个非常小角度的邻位面, 且显露面上不同方向上阶梯状表面的斜率各不相同, 说明 A, B 和 C 区域分别代表了具有不同斜率的邻位面. 在 C 区台阶的高度最小, 平均高度仅有 5 nm 左

右, 约为 4 个晶胞的高度(BBO 晶体为三方晶系, 单胞常数 $c = 1.2717 \text{ nm}$), 台阶流的平均间距约为 $2.8 \mu\text{m}$. A 区的阶梯高度最大, 平均高度 36 nm 左右, 约为 28 个晶胞的高度, 该区内台阶流间距也最大, 约 $6 \mu\text{m}$. B 区阶梯平均高度约 12 nm , 约为 10 个晶胞高度, 平均台阶间距为 $4 \mu\text{m}$. 因为 B 区是一些不连续的台阶片段构成, 因而其高度以及台阶流间距均具有不规则性的排列.

晶体的生长过程实际上是晶体生长单元在固液界面上的叠加过程, 在 BBO 熔体中主要的晶体生长单元为 $[\text{B}-\text{O}_3]^{3-}$ 型负离子配位体或它们的聚集体^[14], 而聚集体的尺度与溶液或熔体的状态以及生长条件有关. 通常情况下, 晶体台阶高度与生长构造单元的尺度大小相当^[16], 图 5 的结果说明, 本生长体系中 BBO 晶体生长单元的尺度在纳米量级, 且快速生长条件下不同方向上生长构造单元的尺寸具有明显的差别, 在生长较快的高指数面前进的方向上, 生长构造单元尺寸小, 而移动较慢的生长面上生长构造单元尺寸较大, 这种现象主要是由快速生长条件下极度不均匀的表面过饱和场引起的. 正是晶体生长单元尺寸的各向异性, 造成了不同方向上的邻位面斜率的不同, 并对显露面上不同取向台阶形貌的差异产生一定的作用.

生长速度的变化不仅使晶体生长单元的尺度发生改变, 还会引起构造单元向界面上的叠加方式发生变化, 这主要体现在台阶聚并行为的变化上. 台阶的聚并往往是由溶液中杂质引起的, 而杂质对台阶运动的作用同样具有选择性, $\{2\bar{1}10\}$ 晶面位置处由于生长组分供给充足而最容易形成台阶, 且晶面面积小, 受到杂质的影响不明显, 因而能够表现出非常直的台阶流; $\{\bar{1}010\}$ 晶面移动相对较慢, 界面前沿的过饱和场变化缓慢, 该晶面上的台阶在杂质作用下略有粗糙化趋势; $\{10\bar{1}0\}$ 晶面却因为生长速度快而台阶聚并现象显著, 形成了台阶片段的形貌, 杂质对晶体生长习性的这种作用主要是通过改变固液界面处吸附层的特点从而影响到生长单元的叠加^[17,18]来实现的.

Sangwal^[16]曾经指出, 溶液生长中台阶聚并以及生长单元的尺度(即台阶高度)均应是高度各向异性的, 本文的观察结果在验证这一论断正确性的同时, 还显示了由此引起的晶体显露面上台阶形貌的各向异性以及它们在晶体快速生长机理研究中的作用.

3 结论

BaB₂O₄ 单晶从高温溶液中生长时生长速度的大小对固液界面形态以及表面形貌均产生显

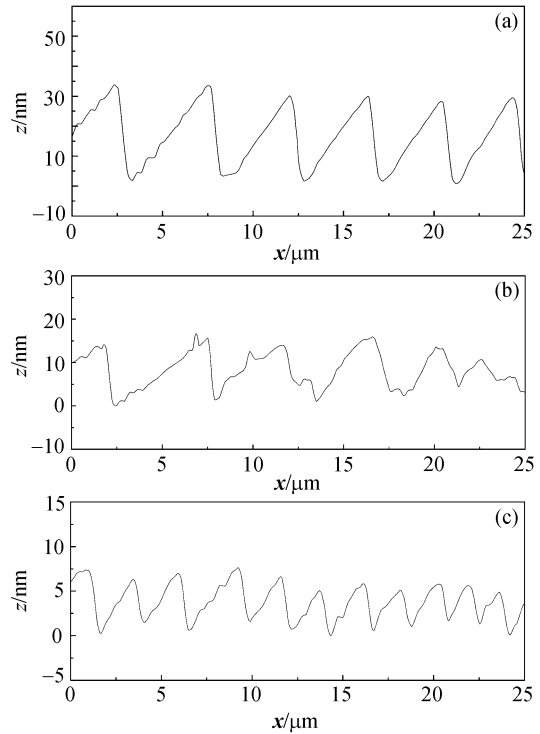


图 5 BBO(0001)表面上沿着台阶流方向(即固液界面移动的方向)的表面高度 AFM 测量结果
(a)~(c)分别对应于 A、B 和 C 区内台阶流高度数据, x 表示沿着台阶流方向的位移, z 表示对应位置的表面高度

著影响. 较小的速度生长时晶体固液界面平坦、外形稳定, 而在快速生长条件下, 晶体外形变得不稳定, 最终形成骸晶形态. AFM 研究结果说明 BaB_2O_4 晶体是以台阶流的机理生长, 台阶高度为纳米量级, 而快速生长的晶体(0001)显露面上, 沿着不同方向发展的台阶流形态具有较大的差异, 其主要根源来自于快速生长时溶液过饱和场的极度不均匀性造成的构造单元尺度以及台阶聚并的各向异性.

参 考 文 献

- 1 Yoreo J J D, Rek Z U, Zaitseva N P, et al. Sources of optical distortion in rapidly grown crystals of KH_2PO_4 . *J Crystal Growth*, 1996, 166: 291—297[DOI]
- 2 Tsybalenko V L. The first observation of the thermal effects during fast growth of a helium crystal. *Phys Lett A*, 2006, 353(1): 87—90[DOI]
- 3 Li G H, Su G B, Zhuang X X, et al. Rapid growth of KDP crystal growth with new additive. *J Crystal Growth*, 2004, 269: 443—447[DOI]
- 4 Kazakov P, Kitorov V I, Stepanov V A. Fast growth (FG) method for $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ single crystals. *Solid State Commun*, 1991, 78(11): 983—988[DOI]
- 5 Potapenko S Y. Two-dimensional mass transfer models for high-rate crystal growth from solution. *J Crystal Growth*, 1993, 133(1): 132—140[DOI]
- 6 傅有君, 高樟寿, 王圣来, 等. KDP 晶体生长习性与快速生长研究. *无机材料学报*, 2000, 15(3): 409—415
- 7 Zaitseva N P, Rashkovich L N, Bogatyreva S V. Stability of KH_2PO_4 and $\text{K}(\text{H,D})_2\text{PO}_4$ solutions at fast crystal growth rates. *J Crystal Growth*, 1995, 148(3): 276—282[DOI]
- 8 潘建国, 曾金波, 林秀钦, 等. DKDP 晶体快速生长的研究. *人工晶体学报*, 2005, 34(4): 624—627
- 9 Robey H F, Potapenko S Y, Summerhays K D. Bending of steps on rapidly grown KH_2PO_4 crystals due to an inhomogeneous surface supersaturation field. *J Crystal Growth*, 2000, 213: 340—354[DOI]
- 10 Alexandr E K, Nadezhda G K, Pavel W M. An azimuthal pattern of heat field in $\beta\text{-BaB}_2\text{O}_4$ crystal growth. *J Crystal Growth*, 2000, 216: 359—362[DOI]
- 11 赵珊茸, 王继扬, 孙大亮, 等. 原子力显微镜在晶体生长机理研究中的应用. *硅酸盐通报*, 2001, 2: 40—44
- 12 Jin W Q, Chen J Y, Li W S, et al. Development of optical system for high temperature in situ observation of oxides crystal growth. *Ferroelectrics*, 1993, 142: 13—16
- 13 Nanev C H. Polyhedral instability—skeletal and dendritic growth. *Prog Crystal Growth Character Mater*, 1997, 35(1): 1—26[DOI]
- 14 仲维卓, 华素坤, 唐鼎元, 等. 晶体生长基元与晶体结晶习性. *结构化学*, 1995, 14: 463—468
- 15 Berg W F. Crystal growth from solution. *Proc Royal Soc (London) A*, 1938, 164: 79—84
- 16 Sangwal K. Growth kinetics and surface morphology of crystals growth from solutions: recent observation and their interpretations. *Prog Crystal Growth Character Mater*, 1998, 36(3): 163—248[DOI]
- 17 Chernov A A. Notes on interface growth kinetics 50 years after Burton, Cabrera and Frank. *J Crystal Growth*, 2004, 264: 499—518[DOI]
- 18 Davey R J, Mullin J W. Growth of the $\{100\}$ faces of ammonium dihydrogen phosphate crystals in the presence of ionic species. *J Crystal Growth*, 1974, 26: 45—51