

文章编号: 1000-324X(2006)02-0335-05

## 锗酸铅晶体枝蔓晶生长的实时观察研究

洪 勇<sup>1</sup>, 金蔚青<sup>1</sup>, 潘秀红<sup>1</sup>, 依田真一<sup>2</sup>

中国科学院上海硅酸盐研究所, 上海 200050; 2. 宇宙航空研究开发机构, 日本茨城县)

**摘 要:** 利用实时观察方法对锗酸铅晶体生长枝蔓晶的生长过程进行了描述和分析. 发现, 枝蔓晶的产生与杂质相关, 杂质作为一个成核中心, 在其周围存在一个溶质扩散层, 这个溶质扩散层的厚度随着晶体生长而增大. 当该扩散层的厚度超过某个临界值时, 出现枝蔓晶生长, 溶质扩散层的临界厚度约为  $12\mu\text{m}$ . 枝蔓晶主干的生长速度受分支出现以及主干转向的影响.

**关 键 词:** 氧化物晶体; 生长缺陷; 实时观察; 枝蔓晶

中图分类号: O78 文献标识码: A

### 1 引言

自 20 世纪 70 年代日本学者 IWASAKI 等人发现锗酸铅 ( $\text{Pb}_5\text{Ge}_3\text{O}_{11}$ : PGO) 单晶铁电性和电致旋光效应以来, 锗晶体一直受到人们的关注<sup>[1,2]</sup>. 锗酸铅晶体具有小的介电常数和比较大的热释电系数, 被认为是优秀的电探测器材料, 而其旋光性则可应用于信息存储和信号处理等过程. 此外, 锗酸铅晶体还具有声光、电及光折变等性能, 在声电器件、光电器件、远程感应器件、热成像器件等方面有潜在的应用价值<sup>[3,4]</sup>.

实际的 PGO 晶体生长过程通常会产生产很多常见的生长缺陷, 比如包裹体, 生长条纹和气泡等. 因为这些晶体生长缺陷直接影响了晶体的品质, 所以对这些生长缺陷的研究也已经广泛的开展, 并且取得了大量的实验和理论方面的结果. 我们在实验中观察到了枝蔓晶生长过程, 这种枝蔓晶的生长在氧化物晶体生长领域是罕见的. 通常枝蔓晶生长是  $\text{Pr}<1$  的金属和半导体凝固生长领域的一个重要特征, 但是对于熔体  $\text{Pr}>1$  的氧化物熔体晶体生长中, 枝蔓晶生长是不常见的. 所以, 相对于氧化物熔体晶体生长, 显然这种枝晶的出现引入了一种新的生长缺陷. 本文主要对晶体生长过程中出现的这些缺陷, 特别是枝蔓晶的生长进行了实时观察.

### 2 实验

图 1 为坩埚的示意图. 环形坩埚由铂金丝 ( $\phi 0.2\text{mm}$ ) 围成, A 端焊接的 Pt-10% Rh 热电偶 ( $\phi 0.08\text{mm}$ ) 用于测量坩埚的温度. 整个加热环内径为  $1.5\text{mm}$ . 在环的两端各有一个 V 形的结构, 用于防止坩埚高温变形. 坩埚的升温过程由连续可调的直流稳压电源控制. 实时

收稿日期: 2005-03-25, 收到修改稿日期: 2005-05-26

基金项目: 国家自然科学基金 (50331040); 中国科学院创新项目 (KJXCZ-SW-105-03)

作者简介: 洪 勇 (1978-), 男, 博士研究生. E-mail: hongyong@mail.sic.ac.cn

观察部分, 运用并结合了休仑技术的微分干涉显微镜放大实验图像, 并且这个图像信号通过一个 CCD 的摄像枪输入视频捕捉卡进行视频采集, 图像文件保存在计算机中, 以便于后期的实验数据处理。

将一小块锆酸铅晶体放置在内径为 1.5mm, 高为 0.2mm 的环形坩埚<sup>[5]</sup>上, 加热至 1200K 使之熔化, 由于表面张力的作用熔体在坩埚中形成了厚度约为 0.2mm 的熔体膜。多次升温熔化和降温凝固使熔体混合均匀后, 缓慢升温使得凝固的固体熔化至一个小籽晶, 然后降温使得熔体逐渐凝固。

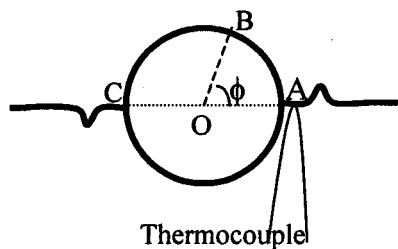


图 1 坩埚示意图

Fig. 1 Schematic diagram of the heater

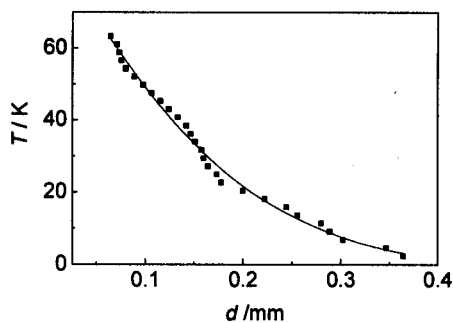


图 2 坩埚内熔体径向温度分布

Fig. 2 Radial temperature distribution of the melt

### 3 结果和讨论

坩埚的径向温度分布如图 2 所示。由于坩埚内熔体的上下两个自由表面在空气中自然冷却, 所以获得了径向逐渐递减的温度梯度。图 3 是平坦界面生长的 PGO 晶体, 从图中可以看出它是平坦界面生长的六边形的晶体。晶体表面有少量的常规缺陷, 如包裹体和气泡等, 这些缺陷直径的量级约几十个微米, 如图所示。

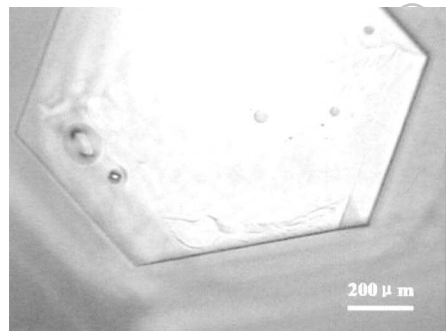


图 3 六边形的平坦界面生长

Fig. 3 Hexagon flat interface growth

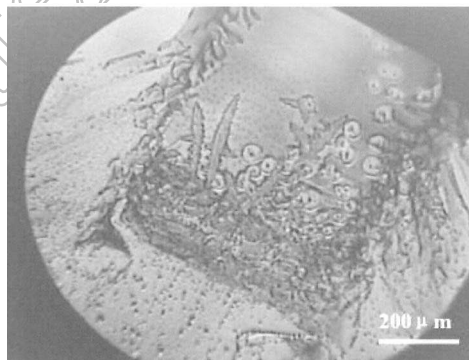


图 4 晶体表面的缺陷

Fig. 4 Defect in the surface of the crystal

图 4 是实时捕捉的另一张图片, 图片的右上角是晶体生长界面, 左下角是晶体熔解界面。这张图片明显体现了多种生长缺陷: 生长条纹, 气泡, 包裹体和枝晶。如引言所述, 生长条纹和气泡等缺陷在熔体晶体生长过程中比较常见。但据我们了解, 在氧化物高温熔体晶体生长中, 典型的枝晶生长的研究少有报道, 通常说来枝晶生长是金属凝固过程的特征,

而氧化物熔体由于具有较高的 Pr 数, 不容易出现枝晶生长<sup>[6~9]</sup>. 另一方面, 也因为技术在很难实现高温熔体环境中的晶体生长缺陷的实时观察研究. 通常对于熔体晶体生长的缺陷研究都是当晶体生长完成后, 进行一些后期处理, 找其缺陷的规律, 然后结合一些理论或者数值模拟计算来进行研究. 然而我们的实验装置正是可以对整个过程进行实时观察.

我们在实验中观察到了典型的 PGO 枝晶生长. 图 5 显示了枝晶生长的过程, 在晶体的表面有一些杂质, 这个杂质点作为一个成核中心, 它的周围出现一个圈形的溶质扩散层, 这个溶质扩散层的半径迅速增大, 超过一个临界值的时候, 在溶质扩散层的外围出现枝蔓晶的生长. 图 5(a) 中刚刚出现枝晶生长, 图 5(b) 中枝晶主干开始出现分支, 图 5(c) 中分支和主干一起生长, 图 5(d) 中主干前端开始出现第二部分的分支生长.

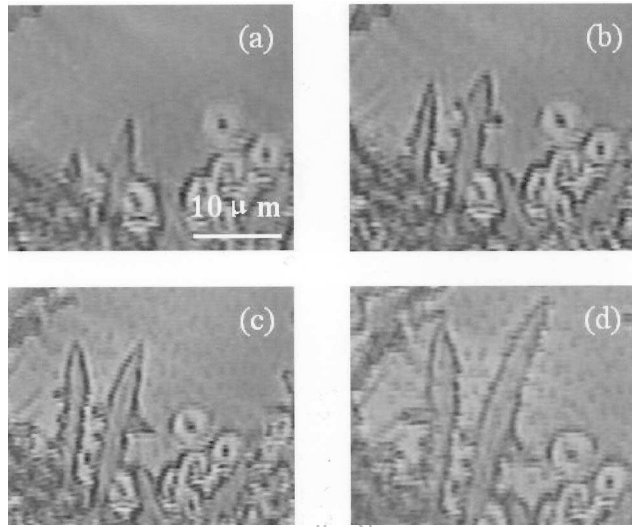


图 5 枝晶生长过程  
Fig. 5 Process of the dendrite growth

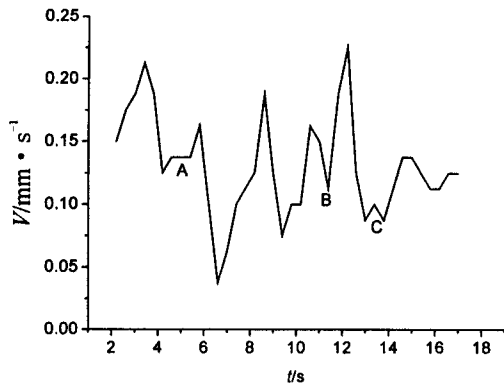


图 6 枝晶生长速度的波动  
Fig. 6 Fluctuation in the rate of the dendrite growth

考虑到在晶体表面不存在大的熔体区域以形成对流效应, 所以我们认为这种枝晶生长的过程主要是由扩散控制的. 根据我们对 PGO 晶体的成品和原料的 XRD 分析<sup>[10]</sup>, 这种杂质中心是富 PbO 的包裹体, 因为生长锗酸铅晶体的原料 PbO 和 GeO<sub>2</sub> 的熔点分别为 886 和 1115°C, 这使得原料在较锗酸铅晶体 738°C 熔点稍高的生长温度下不易完全熔化, 从而形成富 PbO 的包裹体. 而这种包裹体作为一个成核中心, 由于在其周围存在一个溶质浓度梯度, 从而引发了溶质扩散, 进而引发了枝蔓晶的生长. 如果在实验中控制这种包裹体的形成, 就可能抑止枝蔓晶生长缺陷的出现. 实验中测得开始出现枝晶生长的临界溶质扩散层的厚度约为 12 μm.

利用视频捕捉系统采集并保存了实验的视频文件, 这就能够对实验过程的缺陷进行数据分析. 图 6 是枝晶主干的生长速度随时间的变化曲线. 从图中可以看出, 枝晶的生长速度是波动的. 当我们进一步结合实时采集的视频图像进行参照分析, 可以得出一些定性的结果. 图 6 中在第 5s, 第 11s 和第 13s 附近出现了三个反常的速度波动, 如图中的 A、B 和 C 点所示. 通过分析实验视频文件发现, 在 A 点和 C 点附近分别出现了枝晶分支的生长, 表明枝晶的生长速度容易受枝晶分支出现的影响; 而 B 点附近枝晶主干出现了转向, 这也说

明枝晶主干的生长速度受其生长方向的影响。但是这两种影响因素的影响机理还有待后续的工作来完善。

## 4 结论

利用熔体晶体生长实时观察设备观察了锗酸铅晶体生长过程中一些生长缺陷,特别是枝蔓晶的生长过程。我们发现,枝蔓晶的产生与杂质有关,在其周围出现溶质扩散层,扩散层的厚度增大并超过某个临界值时,出现典型的枝晶生长。溶质扩散层的临界厚度约为 $12\mu\text{m}$ 。我们还对枝蔓晶生长的一些特性做了分析。首先,枝晶生长速度本身是波动的;其次,枝晶主干的生长速度容易受分支出现和生长方向的影响。

## 参考文献

- [1] Iwasaki H, *et al. Appl. Phys. Lett.*, 1971, **18**: 444–445.
- [2] Nanamatsu S, *et al. J. Phys. Soc. Jap.*, 1971, **31**: 616–618.
- [3] Iwasaki H, *et al. Appl. Phys. Lett.*, 1971, **19**: 92–93.
- [4] Iwasaki H, *et al. Ferroelectrics*, 1972, **3**: 157–161.
- [5] Jin W Q, *et al. Micrograv. Sci. Technol.*, 1997, 194.
- [6] Krishnaumurti R. *J. Fluid. Mech.*, 1973, **60**: 285.
- [7] Sunagawa I. *Forum*, 1999, **14**: 147–166.
- [8] Xiao R F, *et al. J. Crystal Growth*, 1990, **100**: 313–329.
- [9] Chernov A A. *J. Crystal Growth*, 1974, **24/25**: 11–13.
- [10] 吴宪君, 徐家跃, 金蔚青. 人工晶体学报, 2004, **33(3)**: 350–353.

## *In Situ* Observation of Dendrite in $\text{Pb}_5\text{Ge}_3\text{O}_{11}$ Crystal Growth

HONG Yong<sup>1</sup>, JIN Wei-Qing<sup>1</sup>, PAN Xiu-Hong<sup>1</sup>, YODA Shinichi<sup>2</sup>

(Shanghai Institute of Ceramics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 200050, China; 2. Space Utilization Research Center, Office of Space Utilization System, JAXA, 2-2-1, Sengen, Tsukuba, Ibaraki 305, Japan)

**Abstract:** The whole process of the dendrite growth in PGO melt crystal growth was visualized in the *in situ* observation system. It was pointed out that the dendrite had relation with the PbO impurity. An concentration diffusive layer arising from the impurity was observed, and the dendrite growth was triggered when the diameter of the layer exceeded the critical value about  $12\mu\text{m}$ . The rate of the main trunk of the dendrite against the time was measured. It was noted that the rate was affected by some factors such as the appearance of the branches and the turning of the main trunk, which was assumed according to our early work.

**Key words** oxide melt crystal growth; defect of growth; *in situ* observation; dendrite growth