

定向凝固单晶冰的取向确定与选晶

张桐鑫 王志军 王理林 李俊杰 林鑫 王锦程

Orientation determination and manipulation of single ice crystal via unidirectional solidification

Zhang Tong-Xin Wang Zhi-Jun Wang Li-Lin Li Jun-Jie Lin Xin Wang Jin-Cheng

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 67, 196401 (2018) DOI: 10.7498/aps.67.20180700

在线阅读 View online: <http://dx.doi.org/10.7498/aps.67.20180700>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn/CN/Y2018/V67/I19>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

[Bi 在固液混合相区的冲击参数测量及声速软化特性](#)

Softening of sound velocity and Hugoniot parameter measurement for shocked bismuth in the solid-liquid mixing pressure zone

物理学报.2018, 67(4): 046401 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.67.20172166>

[深过冷条件下 Co₇Mo₆ 金属间化合物的枝晶生长和维氏硬度研究](#)

Dendrite growth and Vickers microhardness of Co₇Mo₆ intermetallic compound under large undercooling condition

物理学报.2018, 67(4): 046402 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.67.20172156>

[聚乙烯醇水溶液二维定向凝固的微观组织演化](#)

Microstructure evolution of polyvinyl alcohol aqueous solution solidated in two-dimensional direction

物理学报.2017, 66(19): 196402 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.66.196402>

[电磁悬浮条件下液态 Fe₅₀Cu₅₀ 合金的对流和凝固规律研究](#)

Fluid convection and solidification mechanisms of liquid Fe₅₀Cu₅₀ alloy under electromagnetic levitation condition

物理学报.2017, 66(13): 136401 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.66.136401>

[微重力下 Fe-Al-Nb 合金液滴的快速凝固机理及其对显微硬度的影响](#)

Rapid solidification mechanism of Fe-Al-Nb alloy droplet and its influence on microhardness under micro-gravity condition

物理学报.2017, 66(10): 106401 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.66.106401>

定向凝固单晶冰的取向确定与选晶*

张桐鑫¹⁾ 王志军^{1)†} 王理林²⁾ 李俊杰¹⁾ 林鑫¹⁾ 王锦程¹⁾

1)(西北工业大学, 凝固技术国家重点实验室, 西安 710072)

2)(西安理工大学材料科学与工程学院, 西安 710048)

(2018年4月16日收到; 2018年7月24日收到修改稿)

基于六方冰晶偏振光学特性, 定义了用于确定冰晶晶体取向的三个参数: 光轴倾角 α , 消光角 β 和与冰晶基面(0001)面内晶体学择优方向 $\langle 11\bar{2}0 \rangle$ 与温度梯度的夹角 γ , 提出了定量判定冰晶晶体取向的理论基础, 并在定向凝固平台上采用偏光显微镜成功实现了冰晶晶体取向的精确主动控制, 获得了任意取向的单晶冰. 本文成功解决了冰晶的定向凝固晶体取向确定和选择的难题, 为冰晶生长过程中相关理论问题的研究提供了有效的途径.

关键词: 六方冰晶, 晶体取向控制, 定向凝固, 晶体光学

PACS: 64.70.D-, 78.20.-e, 81.10.-h, 81.30.Fb

DOI: 10.7498/aps.67.20180700

1 引言

冰晶生长过程广泛存在于大气物理^[1]、冻土物理^[2]、晶体生长^[3]、冰物理学^[4]、微生物生态学^[5]、冰模板法^[6]等众多领域. 有关冰的研究历史极为悠久. 在冰的晶体结构研究方面, Dennison首次正确地确定了六方冰晶晶格参数; 随后, Bragg于1922年采用这些参数提出了包含有氢、氧原子的结构模型; 直至1929年, Barnes才通过详细的单晶冰X射线衍射实验确定了冰晶的六方结构以及氧原子所处的位置; 最终, Pauling于1935年建立了关于六方冰晶晶体结构的完整模型^[4]. 近代科学的发展使冰进入不同领域科学家的视野. 地质学家和冰川学家关心地球表面大量冰的演化过程^[7]; 土木力学学家关心和结冰有关的建筑安全问题^[8]; 气象学家关心冰如何影响天气^[9]; 物理学家则关心冰的各种可能存在的物相、物理性质、结构缺陷^[4]等. 对冰晶生长进行研究的驱动力不仅源自人类对自然的好奇心, 也源自解决众多工程、环境问题的关键

需求.

冰晶的生长形态演化及选择是冰晶研究的重要方向. 其生长形貌与晶体结构存在必然关联. 冰晶因其具有特殊的晶体结构而具有界面能和生长动力学各向异性, 再加上其对生长条件的高度敏感性, 最终产生的生长形貌极为丰富^[10]. 目前, 人们已经对过冷水中的冰晶生长形态进行了大量的研究^[11-14]. 研究表明^[12], 过冷度小于 3°C 时, 冰呈盘状生长; 在过冷度增加至 3°C 时, 盘状生长出现分叉, 呈对称倒金字塔状生长; 过冷度继续增大至 5.5°C 时, 金字塔片层主轴上进一步分叉, 形成更复杂的生长形态. 目前, 冰晶生长形态的研究多集中在过冷水的自由生长过程中. 除自由生长以外, 定向冰晶生长是自然界和工程问题中常见的另一类冰晶生长问题, 例如冻土冻胀^[8]、海上浮冰^[15]、冰模板法^[6]. 虽然人们已经积累了关于冰晶生长的许多知识, 但冰晶定向生长过程中仍然存在许多悬而未解的问题, 例如寒冷地区冻土中的带状组织形成机理^[16], 冰模板法中的陶瓷桥形成机理^[17]. 定向冰晶生长中的问题与冰晶晶体取向与热流方向

* 国家自然科学基金(批准号: 51701155)、陕西省自然科学基金(批准号: 2017JM5112)和凝固技术国家重点实验室(批准号: 158-QP-2016, SKLSP201627)资助的课题.

† 通信作者. E-mail: zhjwang@nwpu.edu.cn

等因素密切相关. 以上科学问题的解决需要对不同取向的冰晶定向生长进行定量研究, 而这必须以冰晶体取向的确定及特定取向单晶的选取为前提.

在晶体生长领域, Czochralski^[18]于1916年提出了里程碑式的Cz法, 为单晶制备工艺做出了革命性的贡献, 也为信息工业的高速发展奠定了物质基础; 随后由于航空工业的应用需求, 高推重比的航空发动机急需高性能涡轮叶片以提高其进口温度, 金属合金单晶叶片的定向凝固工艺迅猛发展^[18], 这同样体现了单晶在金属领域的特殊地位. 冰晶定向生长过程的深入研究也同样需要单晶, 其取向的确定与主动控制更加重要. Harrison和Tiller^[19]通过液相激冷随机获得不同取向的冰晶晶粒, 但难以定量控制其取向, 也无法对实验结果进行定量的理论分析. 最近的研究表明, 借助楔形选晶器可以实现单晶生长, 但难以实现指定取向冰晶的生长^[20]. 目前冰晶晶体取向对晶体生长形态的影响已经引起人们的普遍关注^[6,21-25], 然而取向选择受限于形核晶粒取向的随机性以及高难度的选晶过程等挑战, 定向生长条件下冰晶晶体取向的主动控制仍难以实现.

本文基于冰的晶体偏振光学特性, 提出了定量判定冰晶晶体取向的理论基础, 并在定向凝固平台上采用偏光显微镜成功实现了冰晶晶体取向的精确确定, 从而对晶体取向进行主动控制, 获得了任意取向的单晶冰. 本文成功解决了冰晶的定向凝固晶体取向确定和选择的难题, 为冰晶生长过程中相关理论问题的研究提供了有效的途径.

2 冰的偏振光学特性及其取向确定

在正交偏光系统下, 不同晶体结构的矿物将呈现出不同的光学特性. 最常见的Ih相的冰的空间群 $P6_3/mmc$ 或 $P6_3cm$, 属六方晶系. 因此, 在晶体光学上, 它属于中级晶族, 是一轴晶, 其光轴惟一, 具有双折射特性^[26].

在晶体生长过程中, 冰晶生长于试样盒中, 试样盒在载物台上用光学系统观察. 为空间定位方便, 按照图1(a)建立显微镜坐标系 $A-P-L$ 、矩形冰晶试样盒直角坐标系 xyz 和晶体学坐标系. 其中, 正交偏光显微镜坐标系的方向由检偏器偏振方向 $A-A$ 、起偏器偏振方向 $P-P$ 和入射光方向 L (垂直于 $A-P$ 平面向上)确定; 试样盒相对于显微镜坐标

系的位置关系由固连于试样盒的直角坐标系 xyz 与 $A-A$, $P-P$ 和 L 的关系确定; 冰晶可用六棱柱表示, 其六次对称轴为光轴, 对应 $\langle 0001 \rangle$ 取向, $\langle 0001 \rangle$ 基面内对角线方向为择优取向 $\langle 11\bar{2}0 \rangle$. 需要两个独立角度参数 α (定义为光轴与入射光 L 所成的锐角)和 β (定义为光轴在 $A-P$ 平面上的投影线与 $P-P$ 的夹角)来确定光轴相对于显微镜坐标系 $A-P-L$ 的取向关系 (α 和 β 如图1(a)所示). 冰在试样盒中的空间位向关系 (α 和 β 的大小)由偏振光学特性决定, 而择优取向 $\langle 11\bar{2}0 \rangle$ 还需在基面内利用定向凝固非平衡凝固形貌的侧枝对称性另加确定^[27].

在定义了空间几何关系后, 显微镜中冰晶的干涉色及光强等光学特性取决于冰晶取向与显微镜坐标系 $A-P-L$ 的空间位向关系. 以下将对其原理做详细介绍. 冰晶双折射率参数为:

$$N_e = 1.313, \quad N_0 = 1.309. \quad (1)$$

对于不同 α 的入射光, 可以证明^[26], N'_e 与 α 满足如下关系:

$$N'_e = N_0 \cdot N_e \sqrt{\frac{1}{N_e^2 \cdot \cos^2 \alpha + N_0^2 \cdot \sin^2 \alpha}} \quad (0^\circ \leq \alpha \leq 90^\circ), \quad (2)$$

$$\Delta N_\alpha = N'_e - N_0 \leq \Delta N_{\max}, \quad (3)$$

其中, N_e 表示非常光的最大折射率, N'_e 表示入射光与光轴夹角为 α 时的非常光折射率, N_0 表示寻常光的折射率, ΔN_α 表示入射光 (与图1(a)的 z 轴方向相同)与光轴夹角为 α 时的双折射率. Ih单晶冰光率体为正光性长条状椭球体, 类似于石英晶体的光率体形状, 双折射率最大值 $\Delta N_{\max} = N_e - N_0 = +0.004$.

由(2)和(3)式易知, 入射光与单晶冰光轴呈不同夹角时, 对应的双折射率不同. 根据晶体光学原理^[26], 可推得其中的光程差 R 与双折射率 ΔN_α 以及单晶冰厚度 d 的关系为

$$R = \Delta N_\alpha \cdot d. \quad (4)$$

结合(1), (2), (3)和(4)式可知, 晶片厚度 d 一定时, 相应的光程差 R 随具有不同光轴倾角 α 的不同晶粒的变化规律与双折射率 ΔN_α 随光轴倾角 α 的变化规律相似, 如图1(b)所示. 在入射光为全波段自然光条件下, 通过正交偏光系统, $\alpha \neq 0^\circ$ 的冰晶将产生色偏振现象.

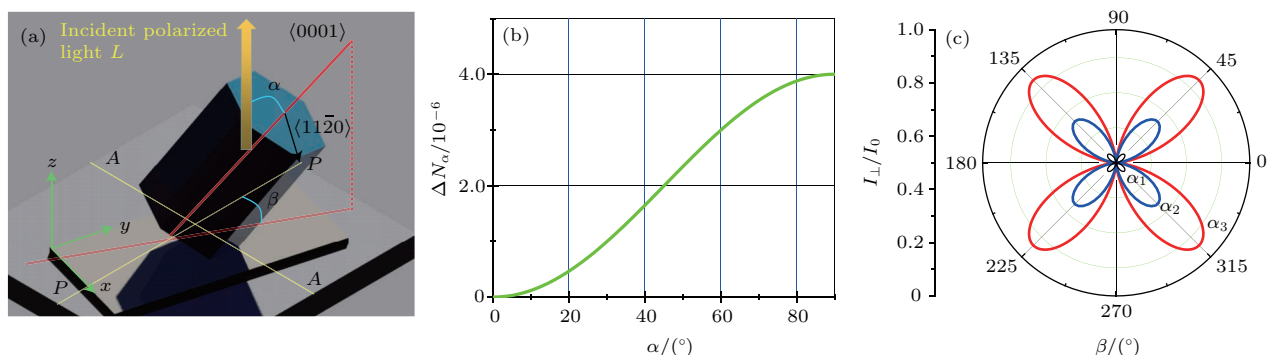


图1 六方冰晶的取向定义及其晶体光学原理 (a) 显微镜坐标系 $A-P-L$ ($A-A$ 方向代表检偏器的偏振方向, $P-P$ 方向代表起偏器的偏振方向, L 方向代表入射偏振光方向)、矩形冰晶生长试样盒直角坐标系 xyz 和晶体学坐标系 (包括基面 (0001) 及其择优取向 $\langle 11\bar{2}0 \rangle$) 的定义图, 注意图中与入射光 L 夹角 α (光轴倾角) 的红色线段代表光轴, 而 $A-P$ 平面内的红色线段为光轴在该平面内的投影线, 该投影线与 $P-P$ 方向的夹角为消光角 β ; (b) 双折射率 ΔN_α 随 α ($0^\circ \leq \alpha \leq 90^\circ$) 变化的曲线, 随着 α 的增大, ΔN_α 单调递增至最大值; (c) 无量纲光强 I_\perp/I_0 随消光角 β 变化的极坐标曲线, 具有四次对称性: 当 $\beta = 0^\circ, 90^\circ, 180^\circ$ 或 270° 时会发生消光, 称为“消光位”; 当 $\beta = 45^\circ, 135^\circ, 225^\circ$ 或 315° 时则达到干涉色亮度最大的位置, 称为“45°位置”; 在其他偏离消光位的位置下, 干涉色亮度则明显小于“45°位置”; 随着光轴倾角 α 的减小 ($\alpha_1 < \alpha_2 < \alpha_3$), 干涉效应逐渐减弱, 无量纲光强 I_\perp/I_0 的最大值也相应减小

Fig. 1. Orientation definition of hexagonal ice and related crystal optics principles. (a) Graphical representation of optical coordinates $A-P-L$ (direction $A-A$ is the direction of analyzer, direction $P-P$ is the direction of polarizer and direction L is the direction of incident polarized light) and Cartesian coordinates xyz of specimen box and of crystallographic coordinates of ice crystal (including basal plane (0001) and the preferred orientation $\langle 11\bar{2}0 \rangle$). Note that the red line which is at an acute angle α (tilt angle of optical axis) to the incident beam L indicates the position of the optical axis relative to the specimen box and the other red line lying in plane $A-P$ is the projection of optical axis in this plane, the angle of this projection line with direction $P-P$ being extinction angle β . (b) ΔN_α - α curve shows that the birefringent index ΔN_α monotonically increases with tilt angle of optical axis α ($0^\circ \leq \alpha \leq 90^\circ$) to a maximum value. (c) The polar curve of dimensionless intensity I_\perp/I_0 against extinction angle β has a quartic symmetry: when $\beta = 0^\circ, 90^\circ, 180^\circ$ or 270° , extinction will appear and such direction is called “extinction direction”; on the other hand, when $\beta = 45^\circ, 135^\circ, 225^\circ$ or 315° , the intensity I_\perp/I_0 will reach to its maximum value and such direction is called “45° direction”; in other directions deviating from “45° direction”, the intensity will be much lower. In addition, when α decreases ($\alpha_1 < \alpha_2 < \alpha_3$), the interference effect is reduced with a corresponding effect of lower maximum value of I_\perp/I_0 .

除了光轴倾角 α , 消光条件是判定单晶冰取向的另一关键因素, 对应参数为消光角 β . β 为光轴在载物台平面 ($A-P$ 平面) 内的投影线与 $P-P$ 方向所成的角度 ($0^\circ \leq \beta \leq 360^\circ$), 如图 1(a). 在正交偏光系统下, 通过检偏器的光强 I_\perp 与消光角 β 的关系为

$$I_\perp = I_0 \cdot \sin^2 \left(\frac{\pi R}{\lambda} \right) \cdot \sin^2 2\beta, \quad (5)$$

其中, I_0 表示与入射光振幅有关的常数, R 表示透过晶片产生的光程差, λ 表示偏振光的波长. 根据(5)式在极坐标下做出不同光轴倾角 ($\alpha_1 < \alpha_2 < \alpha_3$) 下相应的 I_\perp/I_0 - β 曲线如图 1(c). 由图 1(c) 可知, I_\perp/I_0 - β 曲线具有四次对称性, 即在 0° — 360° 周期内: 当 $\beta = 0^\circ, 90^\circ, 180^\circ$ 或 270° 时会发生消光, 称为“消光位”; 当 $\beta = 45^\circ, 135^\circ, 225^\circ$ 或 315° 时则达到干涉色亮度最大的位置, 称为“45°位置”^[26]; 在其他偏离消光位的位置下, 干涉色亮度则小于“45°位置”. 随着光轴倾角 α 的减小, 干涉光强的最大值也相应减小, 干涉效应也逐渐减弱. 当入射光与光轴平行, 即 $\alpha = 0^\circ$ (双折

射率为 0) 时, 相应的 I_\perp - β 曲线将退化成原点, 无论怎么改变 β 都不会发生干涉加强, 此时为“全消光”^[26], 该位置不存在消光角 β . 利用 CCD 相机的长时间曝光对光强的高度敏感性以及样品盒旋转角的精密控制, 可以实现取向的高精度控制.

根据如上偏振光学原理结合晶体生长, 我们可以判定冰晶的晶体学取向. 通过色偏振可以测量光轴倾角 α , $\alpha = 0^\circ$ 的位置则可以通过全消光唯一确定. 消光角 β 的测量则只需根据消光角的定义, 相应地在焦平面上旋转单晶冰样品进行确定. 根据冰晶基面在一定条件下的非平衡凝固形貌还可确定晶向指数 $\langle 11\bar{2}0 \rangle$ 的取向.

3 冰晶取向的主动控制

在判定冰晶晶体学取向的基础上, 我们可以进行冰晶取向的选取, 并且可以主动实现任意取向冰晶的定向生长. 对冰晶取向的主动控制方案中, 我们先在试样盒中制备出一个单晶冰, 再利用晶体光

学原理在载物台上相应调整不同试样盒之间的位置关系, 从而改变晶体在试样盒中的位向关系.

定向凝固研究时, 试样盒平放在具有温度梯度 G 的载物台上, 试样盒坐标和显微镜光学坐标的关系一般为: z 轴与入射光方向 L 一致; xy 平面为试样盒观察平面, 与 $A-P$ 平面平行, y 轴方向表示试样盒长度方向, 为定向凝固时的温度梯度 G 方向和试样盒抽拉方向 V_p . 选晶过程中, 试样盒不仅能实现平放或与载物台平面垂直这两种操作, 即实现 xy 平面与 $A-P$ 平面平行或垂直, 还能使试样盒在显微镜载物台平面上精密旋转, 即 xy 平面相对于 $A-P$ 平面以共同的法向 z 轴/ L 轴为旋转轴旋转, 冰晶则在两试样盒相对位置固定的条件下以外延生长的方式逐步从一个试样盒长入另一个试样盒. 在正交偏光条件下, 基于 CCD 相机的长时间曝光对光强的高度敏感性, 可实现对消光位 $\beta = 0^\circ$ 或 90° 的准确定位. 进一步根据几何关系, 可通过两试样盒底面相互垂直对接时外延生长的方式获得 $\alpha = 0^\circ$ 的晶种, 以此方式不断主动调整单晶冰取向, 并结合凝固形貌, 最终获得取向完全确定的晶种. 具体过程可分为如下五步.

1) 获得一个具有较大 α 的单晶冰

首先, 设法在充有较低浓度 KCl 水溶液 (0.2 mol/L) 的长方形玻璃薄片试样盒 (记为 B_0 , 长 \times 宽 \times 高为 5 mm \times 2 mm \times 0.15 mm) 内通过局部激冷激发若干冰晶晶核, 在装配有定向温度梯度 G 的载物台上, 通过偏光显微镜观察, 不断旋转试样盒, 寻找具有明显干涉色的晶粒. 根据 (4) 式, 冰晶的明显干涉色意味着足够大的 α . 对试样盒激

冷区局部反复加热熔化, 只保留一个具有明显干涉色的晶种, 并使其外延长大, 充满整个试样盒, 可获得较大 α 的单晶冰 (标记此时 B_0 内的晶种为 I_0), 此时 I_0 在显微镜光学坐标系 $A-P-L$ 中的位向关系为 α_0 和 β_0 , 如图 2(a) 所示.

2) 获得一个 $\alpha_1 = \alpha_0, \beta_1 = 0$ 的晶种

取同样规格且充满相同浓度 KCl 溶液的试样盒 B_1 , 预先使 $x_{B1}y_{B1}z_{B1}$ 与显微镜光学坐标系 $A-P-L$ 完全重合 (如图 2(b)). 将长满 I_0 的 B_0 在 $A-P$ 平面内旋转, 使其在视野里处于消光位且失稳片层垂直于温度梯度 G 的方向 (如图 2(c), 实验前已经将 G 的方向与 $P-P$ 方向调整至相互平行). 用 KCl 溶液连接 B_0 和 B_1 的末端, 使 I_0 外延生长进入 B_1 (标记此时 B_1 内的晶种为 I_1), 外延生长过程中避免产生杂晶. 两个试样盒的位向关系如图 2(b) 所示. 此时, I_1 在显微镜光学坐标系 $A-P-L$ 中的位向关系为 $\alpha_1 = \alpha_0, \beta_1 = 0$. 图 2(c) 给出了 B_1 中晶体生长的形态, 界面失稳后, 沿垂直于温度梯度方向 G 铺展.

3) 获得一个 $\alpha_2 = 90^\circ, \beta_2 = 90^\circ - \alpha_0$ 的晶种

取同样的试样盒 B_2 , 预先使 $x_{B2}y_{B2}z_{B2}$ 与显微镜光学坐标系 $A-P-L$ 完全重合. 使 B_1 的长方形底面 $x_{B1}y_{B1}$ 垂直于 B_2 的长方形底面 $x_{B2}y_{B2}$, 且 $z_{B1} // x_{B2}$ (如图 3(a)). 用同样的方法将 I_1 引入 B_2 (标记此时 B_2 内的晶种为 I_2), 并使其外延长大, 充满整个试样盒 (如图 3(b)). 此时 I_2 在显微镜光学坐标系 $A-P-L$ 中的位向关系为 $\alpha_2 = 90^\circ, \beta_2 = 90^\circ - \alpha_0$, 其生长形貌如图 3(c) 所示, 为典型的冰的垂直于光轴的片层失稳.

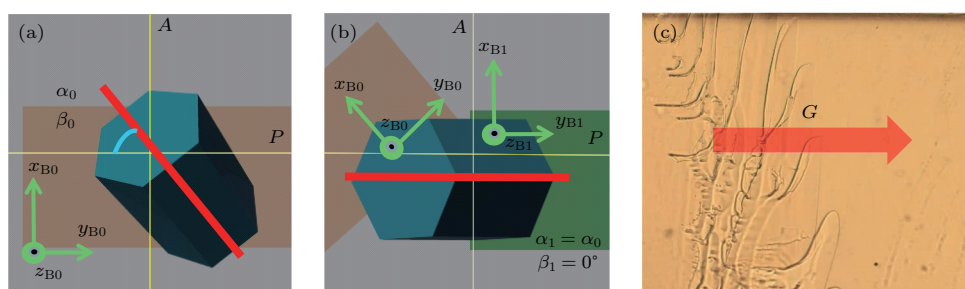


图2 引晶位置关系以及 B_1 内的实际生长形貌 (a) B_0 内初始单晶 I_0 相对于显微镜光学坐标系 $A-P-L$ 的取向关系为 α_0, β_0 ; (b) B_0 与 B_1 的相对位置关系, 此时光轴的投影与 $P-P$ 方向平行, B_1 内 I_1 相对于显微镜光学坐标系 $A-P-L$ 的取向关系为 $\alpha_1 = \alpha_0, \beta_1 = 0^\circ$; (c) B_1 内的实际生长形貌, 界面失稳后, 基面片层沿垂直于温度梯度方向 G 铺展, 试样盒抽拉速度 $V_p = 19.4 \mu\text{m/s}$

Fig. 2. Orientation relation between two specimen boxes and the S/L interface morphology in B_1 : (a) The orientation relation of I_0 in B_0 in optical coordinates $A-P-L$ is α_0, β_0 ; (b) the orientation relation between B_0 and B_1 , with the projection of optical axis parallel to $P-P$ direction, with the orientation relation of I_1 in B_1 in optical coordinates $A-P-L$ being $\alpha_1 = \alpha_0, \beta_1 = 0^\circ$; (c) the S/L interface morphology in B_1 , when the interface becomes unstable, basal plane lamellae grow and extend themselves in the direction perpendicular to the direction of G , the pulling velocity being $V_p = 19.4 \mu\text{m/s}$.

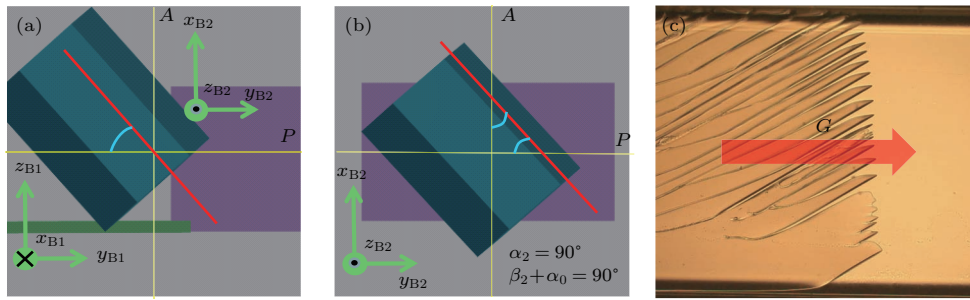


图3 引晶位置关系以及B₂内的实际生长形貌 (a) B₁内初始单晶I₁相对于显微镜光学坐标系A-P-L的取向关系为 $\alpha'_1 = 90^\circ$, $\beta'_1 = 90^\circ - \alpha_0$; (b) B₁与B₂的相对位置关系,此时光轴的投影线正好落在A-P平面内,B₀及B₁内的光轴倾角 α_0 与 β_2 互为余角,B₂内I₂相对于显微镜光学坐标系A-P-L的取向关系为 $\alpha_2 = 90^\circ$, $\beta_2 = 90^\circ - \alpha_0$; (c) B₂内的实际生长形貌,此时光轴的投影与生长片层的棱边垂直,为典型的冰的垂直于光轴的片层失稳,试样盒抽拉速度 $V_p = 4.63 \mu\text{m/s}$

Fig. 3. Orientation relation between two specimen boxes and the S/L interface morphology in B₂: (a) The orientation relation of I₁ in B₁ in optical coordinates A-P-L being $\alpha'_1 = 90^\circ$, $\beta'_1 = 90^\circ - \alpha_0$; (b) the orientation relation between B₁ and B₂, with the projection of optical axis lying in the plane A-P and the angle between the projection of optical axis and the direction of G and tilt angle α_0 of optical axis in B₀ and B₁ being complementary angles, with the orientation relation of I₂ in B₂ in optical coordinates A-P-L being $\alpha_2 = 90^\circ$, $\beta_2 = 90^\circ - \alpha_0$; (c) the S/L interface morphology in B₂, the pulling velocity being $V_p = 4.63 \mu\text{m/s}$, typical of edge plane instability perpendicular to its optical axis with lamellar morphology.

4) 获得一个 $\alpha_3 = 90^\circ$, β_3 任意的晶种

这里以两个极端情况为例: 其一为 $\alpha_3 = 90^\circ$ 且 $\beta_{3a} = 0^\circ$; 另一为 $\alpha_3 = 90^\circ$ 且 $\beta_{3b} = 90^\circ$. 取同样的试样盒B_{3a}和B_{3b}, 令其较长的一边(y轴)与P-P方向平行. 预先使 $x_{B3a}y_{B3a}z_{B3a}$ 和 $x_{B3b}y_{B3b}z_{B3b}$ 均与显微镜光学坐标系A-P-L完全重合. 先将B₂在A-P平面内旋转至消光位且失稳片层垂直于P-P的方向(片层见图4(c)), 再用同样的方法使冰晶长入B_{3a}, 并使其外延长大, 标记B_{3a}内的晶种为I_{3a}. 最终I_{3a}与显微镜光学坐标系A-P-L的位向关系为 $\alpha_3 = 90^\circ$ 且 $\beta_{3a} = 0^\circ$, 如图4(a)所示. 又将B₂在A-P平面内旋转至消光位且失稳片层平行于P-P的方向(片层见图4(d)), 再用同样的方法使冰

晶长入B_{3b}, 并使其外延长大, 标记B_{3b}内的晶种为I_{3b}, 最终I_{3a}晶体与显微镜光学坐标系A-P-L的位向关系为 $\alpha_3 = 90^\circ$ 且 $\beta_{3b} = 90^\circ$. I_{3a}和I_{3b}的最终生长形貌分别如图4(c)和图4(d)所示. 图4(c)中晶体以垂直于G方向的平铺为主要特征, 图4(d)为冰的垂直于光轴(且平行于G方向)的片层失稳.

5) 获得一个 $\alpha_4 = 0^\circ$, γ 确定的晶种

通过以上4个步骤的操作, 我们已经实现了对单晶冰两个取向参数 α 和 β 的控制, 还需要最后一个和基面(0001)内的晶体学择优方向 $\langle 11\bar{2}0 \rangle$ 有关的参数 γ 才能惟一确定单晶冰取向. 需通过晶体定向生长的取向测量 γ .

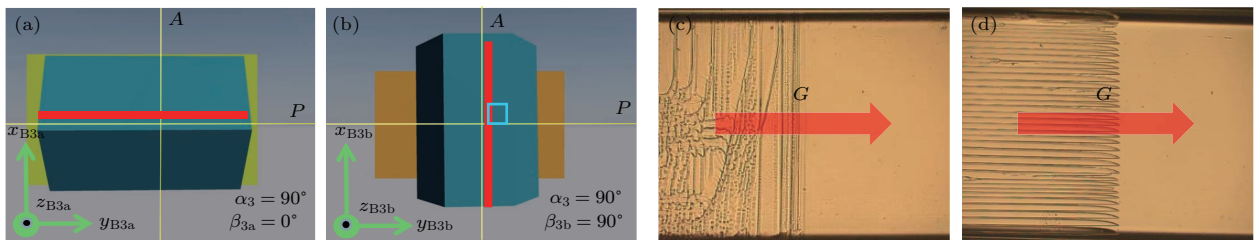


图4 引晶位置关系以及B_{3a}和B_{3b}内的实际生长形貌 (a) 此时光轴的投影与G方向平行,B_{3a}内I_{3a}相对于显微镜光学坐标系A-P-L的取向关系为 $\alpha_3 = 90^\circ$, $\beta_{3a} = 0^\circ$; (b) 此时光轴的投影与G方向垂直,B_{3b}内I_{3b}相对于显微镜光学坐标系A-P-L的取向关系为 $\alpha_3 = 90^\circ$, $\beta_{3b} = 90^\circ$; (c) B_{3a}内的实际生长形貌,为典型的冰的基面失稳,试样盒抽拉速度 $V_p = 10.3 \mu\text{m/s}$; (d) B_{3b}内的实际生长形貌,为典型的冰的垂直于光轴的片层失稳,试样盒抽拉速度 $V_p = 13.4 \mu\text{m/s}$

Fig. 4. Orientation relation between two specimen boxes and the S/L interface morphology in B_{3a} and B_{3b}: (a) The projection of optical axis is parallel to the direction of G, with the orientation relation of I_{3a} in B_{3a} in optical coordinates A-P-L being $\alpha_3 = 90^\circ$, $\beta_{3a} = 0^\circ$; (b) the projection of optical axis is normal to the direction of G, with the orientation relation of I_{3b} in B_{3b} in optical coordinates A-P-L being $\alpha_3 = 90^\circ$, $\beta_{3b} = 90^\circ$; (c) the S/L interface morphology in B_{3a}, the pulling velocity being $V_p = 10.3 \mu\text{m/s}$, typical of basal plane instability; (d) the S/L interface morphology in B_{3b}, the pulling velocity being $V_p = 13.4 \mu\text{m/s}$, typical of edge plane instability perpendicular to its optical axis with lamellar morphology.

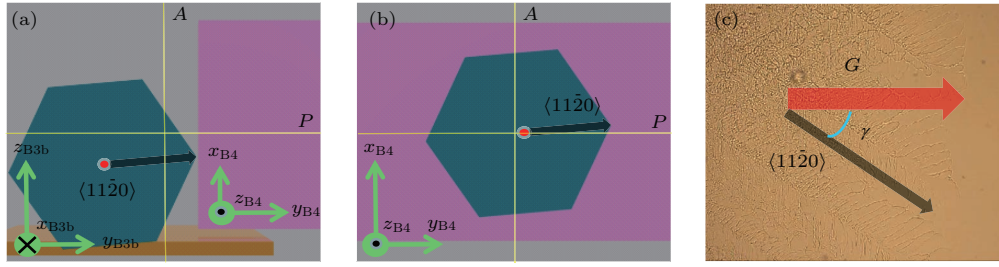


图5 引晶位置关系以及B₄内的实际生长形貌 (a) 此时光轴的投影与L方向平行, B_{3b}内I_{3b}相对于显微镜光学坐标系A-P-L的取向关系为 $\alpha'_3 = 0^\circ$, β'_{3b} 不存在, $\langle 11\bar{2}0 \rangle$ 与G所成夹角 γ 待测; (b) 此时光轴的投影与L方向平行, B₄内I₄相对于显微镜光学坐标系A-P-L的取向关系为 $\alpha_4 = 0^\circ$, β_4 不存在, $\langle 11\bar{2}0 \rangle$ 与G所成夹角 $\gamma \approx 33^\circ$; (c) B₄内的实际生长形貌, 为典型的冰的基面失稳, 试样盒抽拉速度 $V_p = 100 \mu\text{m/s}$

Fig. 5. Orientation relation between two specimen boxes and the S/L interface morphology in B₄: (a) The projection of optical axis is parallel to the direction of L, with the orientation relation of I_{3b} in B_{3b} in optical coordinates A-P-L being $\alpha'_3 = 0^\circ$, β'_{3b} non-existent, the angle between preferred orientation $\langle 11\bar{2}0 \rangle$ and G to be measured in Fig. 5(c); (b) the projection of optical axis is parallel to the direction of L, with the orientation relation of I₄ in B₄ in optical coordinates A-P-L being $\alpha_4 = 0^\circ$, β_4 non-existent, the angle between preferred orientation $\langle 11\bar{2}0 \rangle$ and G being $\gamma \approx 33^\circ \pm 1^\circ$; (c) the S/L interface morphology in B₄, typical of basal plane instability. The pulling velocity is $V_p = 100 \mu\text{m/s}$.

取同样的试样盒B₄, 预先使 $x_{B4}y_{B4}z_{B4}$ 与A-P-L完全重合. 调整B_{3b}的位置, 使其长方形底面 $x_{B3b}y_{B3b}$ 垂直于B₄的长方形底面 $x_{B4}y_{B4}$ (如图5(a)), 再用同样的方法使冰晶长入B₄, 并使其外延长大, 标记B₄内的晶种为I₄. B₄内的I₄的基面, 即(0001)与B₄底面 $x_{B4}y_{B4}$ 平行, 即I₄与显微镜光学坐标系A-P-L的位向关系为 $\alpha_4 = 0^\circ$ (完全消光), β_4 不存在. 可利用凝固形貌判断法其 γ 的大小.

已有研究结果证明^[28], 对于单相合金体系, 倾斜生长方向仅仅是枝晶生长择优取向、一次间距和Péclet数的函数. 随着Péclet数的增大, 生长方向和热流方向的夹角与择优取向和热流方向的夹角的比值趋近于1. 本实验凝固参数条件下, 对于基面枝晶生长^[28], 其Péclet数 $P = \lambda_1 V_p / D = \lambda_1 V_I \cos \gamma / D$. KCl溶液在0 °C附近的扩散系数数量级为^[29] $10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$, 在界面位置达到准稳态^[27]时, 界面生长速率 $V_I \approx V_p = 100 \mu\text{m/s}$, 注意虽然 $0^\circ \leq \gamma \leq 30^\circ$, 而图5(c)的实际测量结果取 $\cos \gamma = \cos 30^\circ \approx 0.839$, 一次间距 $\lambda_1 = 2.65 \times 10^{-4} \text{ m}$, 故估算Péclet数约为

$$\begin{aligned}
 P &= \frac{\lambda_1 V_p}{D} = \frac{\lambda_1 V_I \cos \gamma}{D} \\
 &= \frac{2.65 \times 10^{-4} \text{ m} \times 100 \times 10^{-6} \text{ m/s} \times 0.839}{10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}} \\
 &= 22.2 > 10,
 \end{aligned} \tag{6}$$

故主轴尖端生长方向近似等于其晶体学择优方

向 $\langle 11\bar{2}0 \rangle$, 因此, 根据冰晶基面内快速生长时胞状枝晶生长方向的选择特性可实现冰晶晶体学方向 $\langle 11\bar{2}0 \rangle$ 的判定.

以上所选取取向 α , β 和 γ 的精度取决于如上试样盒操作过程中引入的误差, 即显微镜光学系统对样品产生的干涉光光强的灵敏度与试样盒之间位置关系的控制精度. 可以通过高精度的角度旋转、垂直角度测定及长时间曝光来保证取向的精度. 在选晶过程中, 观察到了许多界面失稳形貌. 失稳形貌是所选冰晶晶体取向的形貌学标志, 这样的形貌与所选冰晶内部的晶体缺陷(冰晶的晶体品质)没有直接联系. 在保温足够长时间的条件下, 所产生的失稳形貌都会因为粗化而消失.

4 结 论

本文基于冰晶的定向凝固和偏振光学理论, 推导出冰晶生长取向的判定原理. 在取向判定的原理上进一步提出了单晶冰定向生长的精确选晶方法, 能够在试样盒中获得所需任意晶体取向的单晶冰样品. 本文成功解决了冰晶的定向凝固研究中晶体取向确定和选择的难题. 在此研究基础上, 选取不同取向的冰晶将可以用于原位定量研究冰晶定向生长的界面热力学及动力学特性、形态选择规律及机理等一系列基础理论问题. 本文的研究将对冰晶定向凝固的定量研究产生深远的影响.

参考文献

- [1] Ma J, Hung H, Tian C, Kallenborn R 2011 *Nat. Clim. Change* **1** 255
- [2] Fu Q, Hou R, Li T, Jiang R, Yan P, Ma Z, Zhou Z 2018 *Sci. Rep.* **8** 1325
- [3] Furukawa Y, Nagashima K, Nakatsubo SI, Yoshizaki I, Tamaru H, Shimaoka T, Sone T, Yokoyama E, Zepeda S, Terasawa T, Asakawa H, Murata K I, Sazaki G 2017 *Sci. Rep.* **7** 43157
- [4] Petrenko V, Whitworth R 2002 *Physics of Ice* (New York: Oxford University Press) pp3–4, 24–30
- [5] Morris C E, Sands D C, Vinatzer B A, Glaux C, Guimbaud C, Buffière A, Yan S, Dominguez H, Thompson B M 2008 *ISME J.* **2** 321
- [6] Deville S, Nalla R K 2006 *Science* **312** 1312
- [7] Anesio A M, Lutz S, Christmas N A M, Benning L G 2017 *Npj Biofilms Microbiomes* **3** 10
- [8] Xu X Z, Wang J C, Zhang L X 2001 *Physics of Frozen Soil* (Beijing: Science Press) pp1–4 (in Chinese) [徐学祖, 王家澄, 张立新 2001 冻土物理学 (北京: 科学出版社) 第1—4页]
- [9] Dachs J 2011 *Nat. Clim. Change* **1** 247
- [10] Libbrecht K G 2001 *Eng. Sci.* **64** 10
- [11] Furukawa Y, Shimada W 1993 *J. Cryst. Growth* **128** 234
- [12] Macklin W C, Ryan B F 1965 *J. Atmos. Sci.* **22** 452
- [13] Singer H M 2006 *Phys. Rev. E* **73** 051606
- [14] Shibkov A A, Golovin Y I, Zheltov M A, Korolev A A, Leonov A A 2003 *Physica A* **319** 65
- [15] Thomas D N, Dieckmann G S 2003 *Sea Ice: An Introduction to its Physics, Chemistry, Biology and Geology* (Blackwell: John Wiley & Sons) p24
- [16] Saruya T, Kurita K, Rempel A W 2013 *Phys. Rev. E* **87** 9
- [17] Deville S 2017 *Scr. Mater.* **147** 119
- [18] Rudolph P 2014 *Handbook of Crystal Growth: Bulk Crystal Growth* (USA: Elsevier) pp46–47, 414–415
- [19] Harrison J D, Tiller W A 1963 *J. Appl. Phys.* **34** 3349
- [20] Bai H, Chen Y, Delattre B, Tomsia A P, Ritchie R O 2015 *Sci. Adv.* **1** e1500849
- [21] Deville S, Adrien J, Maire E, Scheel M, Di Michiel M 2013 *Acta Mater.* **61** 2077
- [22] Lasalle A, Guizard C, Maire E, Adrien J, Deville S 2012 *Acta Mater.* **60** 4594
- [23] Deville S, Maire E, Lasalle A, Bogner A, Gauthier C, Leloup J, Guizard C 2009 *J. Am. Ceram. Soc.* **92** 2497
- [24] Zhao L S, Pan L Q, Ji A L, Cao Z X, Wang Q 2016 *Chin. Phys. B* **25** 075101
- [25] Jia L, Wang L L, Shen J N, Zhang Z M, Li J J, Wang J C, Wang Z J 2017 *Acta Phys. Sin.* **66** 196402 (in Chinese) [贾琳, 王理林, 申洁楠, 张忠明, 李俊杰, 王锦程, 王志军 2017 物理学报 **66** 196402]
- [26] Wang X 2014 *Crystal Optics* (Nanjing: Nanjing University Press) pp9–13, 43–51 (in Chinese) [汪相 2014 晶体光学·彩色第2版 (南京: 南京大学出版社) 第9—13页, 第43—51页]
- [27] Nagashima K, Furukawa Y 1997 *J. Cryst. Growth* **171** 577
- [28] Wang Z J, Li J J, Wang J C 2011 *J. Cryst. Growth* **328** 108
- [29] Gosting L J 1950 *J. Am. Chem. Soc.* **72** 4418

Orientation determination and manipulation of single ice crystal via unidirectional solidification*

Zhang Tong-Xin¹⁾ Wang Zhi-Jun^{1)†} Wang Li-Lin²⁾ Li Jun-Jie¹⁾
Lin Xin¹⁾ Wang Jin-Cheng¹⁾

1) (State Key Laboratory of Solidification Processing, Northwestern Polytechnical University, Xi'an 710072, China)

2) (School of Materials Science and Engineering, Xi'an University of Technology, Xi'an 710048, China)

(Received 16 April 2018; revised manuscript received 24 July 2018)

Abstract

The growth of ice crystal has been widely investigated by researchers from various fields, but efficient method that can meet the experimental requirements for identifying and reproducing the ice crystal with specific orientation is still lacking. In this paper, an ice crystal can be characterized with unique orientation information, where tilt angle of optical axis α , extinction angle β and the angle γ relative to preferred orientation $\langle 11\bar{2}0 \rangle$ in the basal plane (0001) and the direction of temperature gradient G are determined based on the properties of optic polarization of hexagonal ice in the directional solidification. An integrated criterion for determining the orientation of hexagonal ice is proposed by combining the crystal optics and solidification interface morphology. Precise manipulation of the orientation of single ice crystal is achieved by using a step-by-step method via a unidirectional platform combined with a polarized optical microscope. Three coordinate systems are established to achieve the manipulation of ice. They are the microscope coordinate system termed as “A-P-L”, where A, P and L refer to the directions of analyzer, polarizer and incident beam of the optical microscope, respectively, the specimen box coordinate system named “xyz”, and the crystallographic coordinate system described by the optical axis and $\langle 11\bar{2}0 \rangle$ in the basal plane (0001). Ice crystals are all confined in a series of glass specimen boxes filled with KCl solution (0.2 mol/L) and the growth sequence of the single ice crystal from one specimen box to another is specially designed to ensure the specific orientation relations among specimen boxes, and the orientation relations among the specimen boxes are adjusted according to the integrated criterion. Single ice crystals with three typical orientations ($\alpha_3 = 90^\circ$, $\beta_{3a} = 0^\circ$; $\alpha_3 = 90^\circ$, $\beta_{3b} = 90^\circ$; $\alpha_4 = 90^\circ$, β_4 dose not exist, $\gamma \approx 33^\circ$) relative to the microscope coordinate A-P-L are obtained, and their morphological characteristics of S/L interface are observed in situ under different pulling velocities (10.3 $\mu\text{m/s}$, 13.4 $\mu\text{m/s}$ and 100 $\mu\text{m/s}$, respectively). In this paper we successfully solve the problem of orientation determination and manipulation of ice orientation in the study of directional solidification of ice crystal, which may provide an effective experimental approach for investigating the theoretical problems concerning ice crystal growth.

Keywords: hexagonal ice, manipulation of crystal orientation, unidirectional solidification, crystal optics

PACS: 64.70.D-, 78.20.-e, 81.10.-h, 81.30.Fb

DOI: 10.7498/aps.67.20180700

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 51701155), Natural Science Foundation of Shaanxi Province of China (Grant No. 2017JM5112), and State Key Laboratory of Solidification Processing, China (Grant Nos. 158-QP-2016, SKLSP201627).

† Corresponding author. E-mail: zhjwang@nwpu.edu.cn