

LiNbO_3 晶体-熔体界面的失稳及向胞状界面演化的实验研究*

闵乃本 周方桥¹⁾

(南京大学物理系)

1986年2月28日收到

提 要

利用周期旋转生长条纹作为时标 (timemarker), 研究了直拉法掺钇 LiNbO_3 的各向异性生长系统中晶体-熔体界面的失稳及向胞状界面的演化. 测得平界面失稳的临界条件, 观测到失稳初期的界面上存在的两种干扰, 即正弦式干扰和正弦式行波干扰. 实验结果表明, 平界面失稳后, 经历正弦干扰、干扰振幅的增长、干扰的小面化、干扰的合并, 最后演化为稳态胞状界面. 实验观测还表明, 稳态胞状界面的波长甚大于界面初始干扰的波长, 且为初始干扰波长的整数倍; 以及同一系统中平界面向胞状界面转变的临界生长速度小于胞状界面向平界面转变的临界速度, 这表明小面化的胞比非小面的平面更为稳定.

一、引 言

自从 Mullins 和 Sekerka^[1]提出界面稳定性理论以来, 关于烯二元熔体凝固时的线性形态稳定性理论已经得到充分的发展, 应用线性干扰理论分析熔体中的对流和界面稳定性的耦合效应也取得了成果^[2,3]. 线性形态稳定性理论能够给出在无限小干扰下界面的失稳条件, 说明该条件下原界面不能继续存在, 必然向新的稳定的界面演化. 然而线性形态稳定性理论不能预言初始干扰是如何演化为胞状界面的. 为了说明这类演化过程, 近年来发展了非线性形态稳定性理论^[4,5]; 另一方面, 基于非平衡态热力学中更为普遍的判据, 即基于 Glansdoff-Prigogine 演化判据, 解释了稳态胞的形成^[6]. 关于胞状界面演化过程的实验观测, 在各向同性的生长系统中已经完成了不少工作^[7-9], 但在各向异性系统中尚缺乏系统的研究. 本文报道在直拉法掺钇的 LiNbO_3 各向异性生长系统中关于平界面失稳以及向胞状界面演化的实验结果.

二、实 验 方 法

研究界面失稳和胞状界面形成的传统方法^[7-9,11], 是在生长的不同阶段利用“倾倒法”使晶体和熔体快速地分离, 再观察界面形态. 这种方法在精确测定失稳的临界速度和细致研究其演化过程方面存在一定困难. 因而我们采用了周期性生长条纹方法.

* 中国科学院科学基金资助的课题.

1) 永久通讯地址: 武汉, 华中工学院固体电子学系.

晶体生长过程中,生长条纹记录了不同时刻的界面形态,因而已被用来追溯晶体-熔体界面的演变和测量晶体的瞬态生长速度^[10,11].在直拉法生长系统中,有意识地使籽晶旋转轴偏离温场对称轴,这可通过改变旋转晶体与加热器的相对位置来实现.这样,当晶体旋转时,将产生周期性温度起伏,因而产生了周期旋转生长条纹.内部生长条纹是由于晶体内容质浓度的周期变化所引起,而表面生长条纹是由于生长速度径向分量的周期起伏所引起^[12-14].在实验过程中使晶体转速保持恒定,由于形成二相邻生长条纹的时间间隔等于晶体的旋转周期,于是晶体内任一点的瞬态生长速度可以通过测定相邻生长条纹的间距而求得^[13].因而应用生长条纹作为时标,不仅能显示界面形态的演化,还能精确测定界面失稳的临界速度.在本实验中也应用传统的“倾倒法”来显示稳态胞状界面形态.

用于研究的所有样品是从掺有不同浓度钇的 LiNbO_3 熔体中用直拉法^[14]生长的.生长轴沿 $[2\bar{1}\bar{1}0]$ 方向.晶体在用 X 射线劳厄背射法定向后,平行于 $(01\bar{1}0)$ 和 (0001) 的纵截面经研磨抛光后,浸入一份 HF 和二份 HNO_3 (体积比) 的混合液中,于 100°C 浸蚀 10min 以显示内部生长条纹.表面生长条纹则直接应用金相显微镜的斜照明技术进行观测.表面条纹与内部条纹的一一对应关系已经得到证实^[12,13],因而可用两类条纹作为时标去追溯界面失稳和演化过程.

$\text{Pt-10\%Rh}$ 电偶固定于旋转晶体上,其结点置于界面下的熔体中,温度信号通过旋转滑环进入温度记录仪^[12].当晶体旋转轴与温场对称轴一致时,提拉晶体所测得的温度变化被记录下来,据此确定界面邻近熔体中的温度梯度.结果表明,界面邻近熔体中的温度梯度与晶体的转速有关,例如在生长直径为 2cm 的晶体时,转速为 6rpm 时,测得温度梯度为 $8.3^\circ\text{C}/\text{cm}$,转速为 12rpm 时,温度梯度为 $9.5^\circ\text{C}/\text{cm}$.

三、实验结果

平界面失稳的临界条件

当晶体转速保持恒定和提拉速度递增时,我们应用周期旋转生长条纹测定了平界面失稳的临界生长速度和研究了初始干扰的行为.其典型结果如图 1 (见图版 1) 所示.该晶体是从掺有 1wt% 钇的熔体中沿 $[2\bar{1}\bar{1}0]$ 生长的,转速恒为 20rpm.在图 1(a) 中相邻旋转生长条纹的时间间隔为 3s,因而图 1 中瞬时生长速度由左到右递增.当干扰在界面上出现并增长时,界面失稳,此时的瞬时生长速度为临界生长速度.相应于图 1(a) 所示区域内的生长速度变化示于图 1(b),可以看到其临界生长速度为 $11.7 \times 10^{-4}\text{cm/s}$.

于是,可测得不同溶质浓度的临界生长速度,其结果示于图 2. 可以看到温度梯度 G_L 和临界生长速度 v_c 的比值是溶质浓度 c_L 的线性函数. 该直线将坐标平面划分为两个区域,即平界面的稳定区域和胞状界面的稳定区域.这和过去在其他二元凝固系统所得的结果相符^[17,18],并和组分过冷理论的预言一致.由于缺乏 LiNbO_3 晶体和熔体的导热率、扩散率以及界面能的数据,不能细致地检验不同的界面稳定性理论^[1,2,17].

初始干扰

实验观测表明,界面失稳初期存在两种类型的干扰.其一,类似于正弦式干扰,如图

3(a) (见图版 I) 所示。其二, 类似于正弦式行波干扰, 如图 3(b) (见图版 I) 和图 1(a) 所示。两类导致界面失稳的初始干扰的波长相同, 都在 $60-100 \mu\text{m}$ 范围内。由图 3(b) 和图 1(a) 可以看出, 随着界面向前推进, 干扰的极值相对于界面并不是静止的, 而是沿着界面运动。由相邻生长条纹显示出来的干扰波的形状, 可以测得在该时间间隔内干扰波沿界面的位移, 从而可以得到行波的相速度, 于是测得行波干扰的相速度为 $3.8-4.7 \mu\text{m/s}$ 。另一方面, 可测得行波极值的轨迹与界面间的夹角为 70° , 该夹角取决于界面法向生长速度与行波相速度的比值, 由此得到的夹角大小也与之相符。上述结果表明, 在正弦式干扰作用下, 界面不稳定性的发展表现为干扰的振幅随时间而增长, 这与 Mullins 和 Sekerka 的理论模型^[1]相符。而在正弦式行波干扰作用下, 虽然失稳行为同样表现为行波的振幅随时间而增长, 但对界面上的给定点, 其行为则完全不同, 当生长界面向前推进时, 该点关于界面平均位置作振幅增长的振动, 类似于流体动力学稳定性理论中的过稳定性 (overstability)^[19]。实验观测表明, 正弦式干扰往往出现在晶体中近于旋转轴的区域, 而行波干扰出现于旋转晶体的边缘区域, 这和重掺杂锗晶体直拉法生长中所观察到的结果相似^[20]。看来行波干扰的出现与旋转晶体近邻熔体中的切变流动有关, 是流体动力学不稳定性与生长形态不稳定性的耦合效应, 而界面失稳时观测到的界面的振动是形态稳定性理论中所预言的过稳定性的证明^[2,21]。

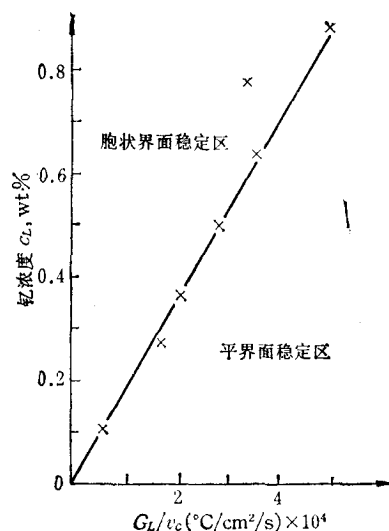


图2 平界面失稳的临界生长速度 v_c 关于熔体中钽浓度 c_L 的变化
 LiNbO_3 晶体沿 $[2\bar{1}\bar{1}0]$ 生长, 晶体转速为 6rpm

正弦干扰的小面化

平界面失稳时, 干扰将在界面上显现并能进一步长大。如上所述, 初始干扰类似于正弦曲线行波。然而, 随着这两种正弦干扰的继续长大, 将出现干扰的小面化。所谓干扰的小面化是指在弯曲的连续的干扰界面将被折皱的不连续的小晶面 (facet) 所代替。实验结果表明, 只当正弦干扰的振幅 δ 与波长 λ 的比值达到某临界值时, 干扰的小面化才能发生。通过显微测量, 对沿 $[2\bar{1}\bar{1}0]$ 生长的 LiNbO_3 晶体, 此临界值 $(\delta/\lambda)_c$ 为 0.15。关于干扰小面化的典型图象如图 4 (见图版 II) 和图 3(b) 所示。通过测量, 由生长条纹显示出来的小面与纵截面和与横截面的交迹, 或是直接测量通过“倾角法”所暴露出来的小面, 都能确定小面的面指数, 所得的结果相符, 对沿 $[2\bar{1}\bar{1}0]$ 生长的晶体, 其小面的面指数为 $(1\bar{1}02)$ 和 $(10\bar{1}\bar{2})$ 。

我们过去的工作表明, 在各向异性 LiNbO_3 的熔体生长系统中只存在一组小面, 即 $(1\bar{1}02)$, $(1\bar{1}02)$, $(01\bar{1}2)$ 及其反面^[15,22]; 以及小面在固液界面上出现的必要条件是, 小面与弯曲的固液界面相切^[16]。由此得到小面在正弦干扰界面上出现的临界判据为

$$(\delta/\lambda)_c = (\tan\theta)/2\pi.$$

其中 $(\delta/\lambda)_c$ 是正弦干扰的临界振幅与波长比; θ 是小面面法线与晶体生长方向间的夹角, 取决于晶体生长方向和生长习性; 对沿 $[2\bar{1}\bar{1}0]$ 生长的 LiNbO_3 晶体, $\theta = 44^\circ$. 于是由上式得 $(\delta/\lambda)_c = 0.154$, 大体上与上述实验值相符.

干扰的合并与稳定胞状界面的波长

如前所述, 界面失稳后, 首先出现正弦式干扰或正弦式行波干扰, 随着干扰振幅的增长, 出现了干扰界面的小面化. 此后, 观察表明干扰将相继合并, 并进一步向胞状界面演化. 干扰的合并如图 1(a) 和图 5(见图版 II) 所示. 图 1(a) 显示了正弦式行波干扰的合并, 可以看到四个初始干扰合并为一个波长为四倍的大干扰, 但其相速度保持不变. 而正弦式干扰的合并如图 5 所示. 干扰的合并将继续发生, 直到形成稳定的胞状界面. 值得注意的是, 稳定胞状界面的波长与初始干扰的波长是完全不同的, 前者甚大于后者, 且为后者的整数倍. 图 6(见图版 II) 显示了如何由初始干扰演化为稳定的胞状界面. 该晶体是由掺入 0.26 wt% 钇的 LiNbO_3 熔体中沿 $[2\bar{1}\bar{1}0]$ 生长的, 转速为 6rpm, 其纵截面为 $(01\bar{1}0)$. 结果表明, 导致平界面失稳的临界生长速度 $v_c = 3.95 \mu\text{m/s}$, 相应的初始干扰的波长为 $60 \mu\text{m}$; 在生长速度 $v = 5.0 \mu\text{m/s}$ 的条件下, 形成的稳定胞状界面的波长为 $720 \mu\text{m}$.

正如熟知的形态稳定性理论所预言, 界面失稳时任意干扰的不同波长的傅氏分量将在生长着的界面上出现并传播^[23], 因而平界面失稳的临界态, 或向胞状界面演化的初始态, 可用 Mullins 和 Sekerka 理论中的干扰波长 λ_{M-s} 来表征, 这 λ_{M-s} 正是我们所观测到的初始干扰的波长. 而在界面失稳的临界态和通常用“倾倒法”所观测到的稳定态 (即稳定的胞状界面) 之间, 必然经历了一瞬态过程, 正如我们实验所指出的, 经历了干扰长大, 干扰小面化, 干扰合并等瞬态过程. 因此过去文献中所提到的实验观测到的波长与 Mullins 和 Sekerka 理论中的波长间的分歧是可以理解的. 实际上, 前者是稳定的胞状界面的表征, 后者是界面失稳临界态的表征.

胞状界面向平界面的转变

为了研究稳定的胞状界面向平界面的转变, 在生长速度 $v = 5 \mu\text{m/s}$, 熔体中钇浓度 $c_L = 0.26\text{wt}\%$, 以及转速为 6rpm 的条件下, 在稳态胞状界面形成(如图 6)后, 再缓慢地降低生长速度, 其结果如图 7(见图版 III) 所示. 结果表明, 生长速度由 $5 \mu\text{m/s}$ 降低到临界值 $2.65 \mu\text{m/s}$ 之前, 界面胞不发生任何变化, 并能保持稳定, 这表明胞状界面确实是一种稳定组态. 当生长速度降低到临界值时, 从图 7(a) 中可以看到, 在界面胞的顶端出现了小平面, 并逐渐扩大, 最后界面胞为一平面(等温面)所取代. 值得注意的是, 在同一生长系统中对同一晶体, 平面到胞的临界转变速度为 $3.95 \mu\text{m/s}$, 而胞到平面的临界转变速度为 $2.65 \mu\text{m/s}$, 这似乎表明小面胞比非小面的平面更为稳定.

胞状界面的形态

在保持胞状界面的稳态生长条件下, 快速地将生长界面与熔体分离(倾倒法), 可以大

体上将稳定的胞状界面保存下来。直拉法各向异性生长系统中,胞状界面的形态决定于晶体可能出现的小面类型以及晶体的生长方向。我们过去的工作表明,对沿 $[0001]$ 生长的 LiNbO_3 晶体,其界面胞呈三角锥形,可按二维密排点阵或二维正方点阵分布在界面上^[15],因而在纵截面上用生长条纹来显示胞状界面的形态将得到较为复杂的图象。但是沿 $[2\bar{1}\bar{1}0]$ 生长的晶体,胞状界面的形态比较简单。稳定的胞状界面是由一系列相互平行的溶质富集的沟槽所构成,构成沟槽的二小面的面指数为 $(10\bar{1}\bar{2})$ 和 $(1\bar{1}02)$,如图 8(见图版 III)所示。在干扰小面化之前,实验观察表明,初始干扰是一系列平行的细槽,在平行于 (0001) 和 $(01\bar{1}0)$ 的纵截面上用生长条纹显示出来的图象十分近似于正弦曲线,参阅图 1(a)。这就是我们着重研究沿 $[2\bar{1}\bar{1}0]$ 生长的原因。另一方面,从正弦式的初始干扰向胞状界面的演化的实验结果,易于与最近的理论分析对比^[4,6]。

四、结论与讨论

1. 上述实验结果表明,生长条纹方法在确定界面失稳的临界速度和研究由初始干扰向着胞状界面的演化过程方面较传统上应用的“倾倒法”^[17]更为有效。

2. 在掺钇的 LiNbO_3 的各向异性直拉法生长系统中,在给定的转速下,平界面失稳的临界条件是: G_L/ν_c (G_L 为温度梯度, ν_c 为临界生长速度) 为溶质(钇)浓度 c_L 的线性函数。

3. 在直拉法生长系统中观测到两类初始干扰,即正弦式干扰与正弦式行波干扰。二者波长都在 $60-100\mu\text{m}$ 范围内,行波干扰的相速度为 $3.8-4.7\mu\text{m/s}$ 。在直拉法生长系统中观测到界面失稳时的界面振动,为存在形态的过稳定性 (overstability) 提供了直接证据。

4. 在各向异性生长系统中,对正弦干扰的小面化,存在一个振幅与波长的临界比值。关于沿 $[2\bar{1}\bar{1}0]$ 生长的 LiNbO_3 晶体,其实验测定的临界比值与理论值相符。

5. 界面失稳的初始干扰波长与稳态胞状界面的波长不同,后者甚大于前者且为前者的整数倍。可以认为后者是稳态胞状界面的表征,前者是界面失稳临界态的表征。

6. 在同一生长系统中,平面向胞状界面转变的临界生长速度大于胞状界面向平面转变的临界生长速度,这表明小面化的胞比非小面的平面更为稳定。

参 考 文 献

- [1] W. W. Mullins and R. F. Sekerka, *J. Appl. Phys.*, **35**(1964), 444.
- [2] D. T. J. Hurle, E. Jakeman and A. A. Wheeler, *J. Cryst. Growth*, **58**(1982), 163.
- [3] S. R. Coriell, M. R. Cordes, W. J. Boettinger and R. F. Sekerka, *J. Cryst. Growth*, **49**(1980), 13.
- [4] R. Sriranganathan, D. J. Wollkind and D. B. Oulton, *J. Cryst. Growth*, **62**(1983), 265.
- [5] G. I. Sivashinsky, *Physica D*, **8**(1983), 243.
- [6] B. Billia, H. Ahdout and L. Capella, *J. Cryst. Growth*, **51**(1981), 81.
- [7] L. R. Morris and W. C. Winegard, *J. Cryst. Growth*, **5**(1969), 361.
- [8] T. Sato and G. Ohira, *J. Cryst. Growth*, **40**(1977), 78.
- [9] D. G. McCartney and J. D. Hunt, *Acta Metall.*, **29**(1981), 1851.
- [10] J. R. Curruthers and A. F. Witt, in: *Crystal Growth and Characterization*, ed. R. Ueda and J. B. Mullin, North-Holland, (1975), p. 107—154.
- [11] 闵乃本、洪静芬、冯端, *科学通报*, **25**(1980), 134.
- [12] 闵乃本、洪静芬、孙政民、杨永顺, *物理学报*, **30**(1981), 1672.

- [13] Nai-ben Ming (闵乃本), Jing-fen Hong (洪静芬) and Duan Feng (冯端), *J. Mater. Sci.*, **17**(1982), 1663.
- [14] 洪静芬、孙政民、杨永顺、闵乃本, 物理, **9**(1980), 5.
- [15] 闵乃本, 物理学报, **28**(1979), 33.
- [16] 闵乃本、杨永顺, 物理学报, **28**(1979), 285.
- [17] B. Chalmers, *Principles of Solidification*, Wiley, (1964), p. 150—163.
- [18] 闵乃本, 晶体生长的物理基础, 上海科学技术出版社, (1982), 189—234 页.
- [19] S. Chandrasekhar, *Hydrodynamic and hydromagnetic stability*, Oxford, (1961).
- [20] R. Singh, A. F. Witt and H. C. Gatos, *J. Electrochem. Soc.*, **121**(1974), 380.
- [21] R. T. Delves, in: *Crystal Growth*, ed. B. R. Pamplin, Pergamon, (1975), p. 40—103.
- [22] 洪静芬、闵乃本、杨永顺, 南京大学学报(自然科学版), **3**(1982), 623.
- [23] R. F. Sekerka, *J. Phys. Chem. Solids*, **28**(1976), 983.

EXPERIMENTAL INVESTIGATION OF STABILITY OF PLANAR CRYSTAL-MELT INTERFACE AND EVOLUTION OF CELLULAR INTERFACE DURING CZOCHRALSKI GROWTH OF LiNbO₃ SINGLE CRYSTALS DOPED WITH YTTRIUM

MING NAI-BEN ZHOU FANG-QIAO

(Department of Physics, Nanjing University)

ABSTRACT

By using periodic rotational striations as a time marker, the initial instability of a planar interface and the development of the cellular interface have been studied in Czochralski growth system of anisotropic LiNbO₃ crystals doped with yttrium. The critical condition for very birth of instability of planar interface has been obtained. And there are two kinds of initial perturbations to be observed, that is, sinusoidal perturbation and sinusoidal travelling wave perturbation. Experimental results revealed that the planar interface evolves from sinusoidal perturbation to faceted perturbation to coarse faceted perturbation, finally, to stable cellular interface. It has been found that the wave-length of stable cellular interface is different from that of initial perturbation and always integral times larger than that of initial one. There is also a difference to be found between critical velocity of the plane-to-cell transition and that of cell-to-plane transition for a same crystal grown from the same system. It may be implied that the faceted cell is more stable than the nonfaceted plane.