

晶体生长过程中的浮力对流现象研究

段俐, 康琦*

中国科学院力学研究所国家微重力实验室, 北京 100190

* E-mail: kq@imech.ac.cn

收稿日期: 2007-11-30; 接受日期: 2008-09-01

国家自然科学基金(批准号: 10672171, 10432060)和中国科学院三期创新方向性项目(批准号: KJ CX2-YW-L08)

摘要 将实时相移 Mach-Zehnder 干涉技术与成像技术相结合, 应用计算机技术、图象处理技术完成对 NaClO_3 晶体的实时诊断, 实时观测了 NaClO_3 晶体溶解和结晶过程, 得到了该过程的溶解条纹和生长条纹, 反演计算出该过程的浓度场分布, 同时分析了晶体生长过程中由重力引起的浮力对流现象, 实验证明了这种对流现象直接影响着晶体各个晶面的生长速率.

关键词

晶体生长
干涉测量
浮力对流

1 引言

晶体生长过程是一个热量、质量和动量相互作用的输运过程. 该输运过程影响了晶体生长速率, 同时支配着生长界面的稳定性, 从而影响生长晶体的质量^[1]. 因此晶体生长过程中流体的运动、流体的传热和传质特征与生长晶体的微观结构有密切的关系. 在溶液晶体生长过程中, 必然存在变化的浓度场. 在重力的作用下, 溶液浓度变化引起的浮力对流就不可避免. 浮力对流又改变了溶液中的浓度场分布, 影响着结晶界面的质量输运, 也直接影响着结晶晶体的质量. 在微重力环境中, 基本上消除了浮力对流的作用, 有可能实现基本接近纯扩散的晶体生长过程. 因此在微重力环境中, 用溶液法生长晶体也是一直受关注的研究方向. 本文将光学干涉测量技术与计算机技术、图象处理技术等相结合, 发展形成了一种对晶体生长过程实时诊断的实验方法——光学干涉测量技术.

光学干涉测量技术是非接触的测量技术, 能够实时观测流场的变化情况, 是研究溶液晶体生长过程, 探索该过程的浮力对流现象, 进而研究重力效应以及微重力效应的一个好的选择. 该技术是连结晶

体生长技术与流体计算的纽带, 能够从流体力学的理论观点上为探索晶体生长规律提供实验参数, 因而也是探索微重力环境下晶体生长规律, 从而指导空间实验的重要实时观测实验技术.

人们早就注意到晶体生长过程中环境因素起很大作用, 晶体生长的扩散层浓度、温度等参数直接影响了其生长形态、质量等. Kazuo 等人^[2]和 Miyashita 等人^[3]分别采用光学干涉测量方法对晶体生长进行了观测, 他们均着重于对光学实验技术的研究; Duan 等人^[4]研究了蛋白质晶体生长过程中的扩散传质过程, 分析了蛋白质晶体生长过程的扩散特征; Duan 等人^[5]还研究了微重力环境中蛋白质溶液和水之间的扩散传质过程, 给出了杜仲蛋白质溶液的扩散系数. 本文采用光学干涉的实验方法实时观测无机盐晶体生长过程, 采用流体力学理论^[6]对晶体生长过程进行分析和研究, 在理论上解释无机盐晶体生长过程存在对流现象的原因, 探索晶体生长过程, 分析该过程的流体动力学机理.

2 原理

2.1 对流的基本理论

在重力场作用下的浮力对流是一个典型的流体

力学问题, 也被广泛应用于许多工程问题之中. 由于温度或浓度的不均匀而造成流体的密度不均匀, 密度低的流体趋于向重力场相反的方向移动, 即受到浮力的作用. 当浮力和热效应足以克服粘性阻力的作用时, 流体中就会产生对流, 称之为自然对流. 通常引用 Rayleigh 数作为临界参数, 浓度对流的 Rayleigh 数定义为

$$Ra = \frac{\rho g \beta_c \Delta C d^3}{\mu D}$$

其中 β_c , μ , D 分别为液体的溶质膨胀系数、运动粘度系数和溶质扩散系数, d 为特征尺度, ΔC 为浓度差. 当 $Ra \approx 1700$ 时可出现对流胞元, 相应的 Rayleigh 数就是临界 Rayleigh 数, 记为 $(Ra)_c$. 因此重力场中, 浮力对流是影响晶体生长的主要环境因素.

在微重力环境中, 重力加速度 g 值很小, Rayleigh 数极大地减小, 抑制了浮力对流的发生. 这时其它的对流就突显出来, 其中经常讨论的就是表面张力梯度驱动对流, 即由于表面张力不均匀驱动流体在表面从高温部分向低温部分运动, 从浓度高的部分向浓度低的部分运动, 并形成对流. 只要在表面有温度或浓度的不均匀性, 就会驱动流体运动. 当表面的温差或浓度差超过一个临界值时, 这种表面张力驱动的热毛细对流或浓度毛细对流可以由定常流转变为振荡流. 因此, 微重力环境中毛细流动现象成为了影响晶体生长的主要环境因素.

2.2 相移的基本原理

本文采用四步相移技术分析干涉条纹, 并从干涉条纹中分析出所测量的物理量. 相移的基本原理是在物光波或参考光波中引入一个已知的位相变化(本实验在参考光波中), 从而获得一个变化的光强分布. 对多次相移后获得的不同的光强分布进行处理, 可以获得原始条纹的位相分布. 本文采用等步长四

步相移法, 步长可以在 $0 \sim \pi/2$ 之间任选. 通过连续引进四个步长为 $\delta = 2\varepsilon$ 的等步长相移后, 所得四幅条纹图用如下四式表示:

$$\begin{cases} A(x, y) = I_0 \{1 + \gamma \cos[\phi(x, y) - 3\varepsilon]\}; \\ B(x, y) = I_0 \{1 + \gamma \cos[\phi(x, y) - \varepsilon]\}; \\ C(x, y) = I_0 \{1 + \gamma \cos[\phi(x, y) + \varepsilon]\}; \\ D(x, y) = I_0 \{1 + \gamma \cos[\phi(x, y) + 3\varepsilon]\}. \end{cases} \quad (1)$$

求解上述四式组成的方程组, 可得:

$$\bar{\phi} = \arctan \left\{ \frac{\sqrt{[(A-D) + (B-C)] \cdot [3(B-C) - (A-D)]}}{|(B+C) - (A+D)|} \right\}, \quad (2)$$

式中 $\phi \in [0, \pi/2]$, 为了便于位相展开, 应将其扩展到 $[-\pi, \pi]$, 方法如下:

$$\bar{\phi}(x, y) = \begin{cases} \phi(x, y), & (B-C) > 0, (B+C) - (A+D) > 0; \\ \pi - \phi(x, y), & (B-C) > 0, (B+C) - (A+D) < 0; \\ -\pi + \phi(x, y), & (B-C) < 0, (B+C) - (A+D) < 0; \\ -\phi(x, y), & (B-C) < 0, (B+C) - (A+D) > 0. \end{cases} \quad (3)$$

3 实验及实验结果

3.1 实验技术

Mach-Zehnder 干涉系统如图 1 所示, He-Ne 激光器发射激光经透镜 L1 扩束, 经透镜 L2 准直形成平行光束, 经分束镜 Bs1 分束, 其中一束光作为物光波经反射镜 M1 反射后通过晶体生长池, 再通过分束镜 Bs2. 另一束光作为参考光经安装在用于做四步相移的压电陶瓷上的反射镜 M2 而射向分束镜 Bs2 上而反射, 经过 Bs2 后, 物光波与参考光波在空间相遇产生干涉条纹. 透镜 L3, L4 及 CCD 组成全流场成像系统, 实际测量尺寸为 $4 \text{ mm} \times 5 \text{ mm}$. 根据 Mach-Zehnder 干

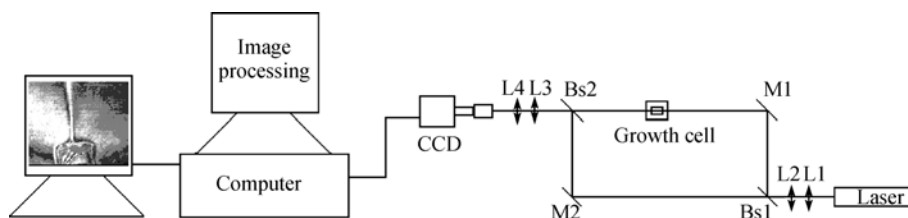


图 1 光学细观干涉测量系统简图

涉条纹可以计算出与晶体生长过程中母液的浓度分布直接相关的折射率的分布。

3.2 折射率与浓度关系的测量

由实验图象只能获得折射率的变化情况, 在本实验中折射率的变化与浓度直接相关。为了进一步获得我们所关心的浓度变化情况, 采用阿贝折射率仪测量了 NaClO_3 溶液折射率 n 与浓度 C 的关系, 实验中采用循环水浴系统保证测量时溶液恒温, 因此折射率仅随溶液浓度的变化而变化, 溶液折射率 n 与浓度 C 的关系曲线如图2所示。

折射率 n 与浓度 C 的关系为:

$$n = 1.3385 + 0.0108C.$$

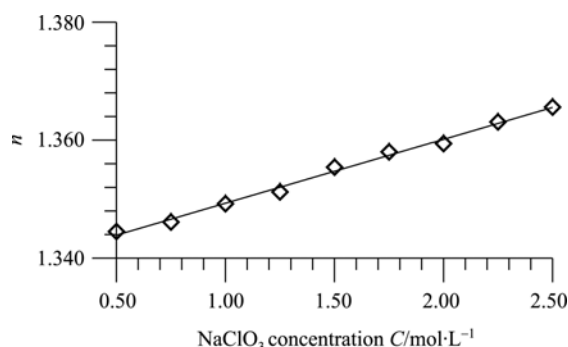


图2 折射率与浓度关系曲线

3.3 实验条件及采集图像方式

在温度为 21.0°C 的条件下配制浓度为 46.43% 的 NaClO_3 溶液, 将该溶液注入容积为 $20\text{ mm}\times 12\text{ mm}\times 14\text{ mm}$ 的晶体生长池中, 再放入 $1.80\text{ mm}\times 5.02\text{ mm}\times 0.82\text{ mm}$ 尺寸的 NaClO_3 晶体作为子晶。晶体的上表面是(001)面, 左右两个侧面是(010)面。晶体开始放入生长池内时, 由于此时的溶液不是饱和溶液, 因此晶体处于缓慢溶解状态, 使溶液降温逐渐到饱和状态至过饱和状态, 晶体逐渐生长, 晶体生长时溶液温度保持在 $17\sim 20^\circ\text{C}$ 。

图象采集系统用 Matrox parlsa 图象板及配套图象采集软件将干涉条纹按预定的采集图像间隔 $\Delta t = 120\text{ s}$ 用四步象移法采集到计算机中, 采集图像总数65帧, 采集图像时间 130 min , 晶体生长时间 370 min 。根据四步象移的图象可以计算出晶体生长过程中溶液的折射率分布, 根据折射率分布获得浓度的信息。

3.4 实验结果及分析

实验结果如图3所示。晶体开始放入生长池中时, 由于溶液不饱和而处于溶解状态, 靠近晶体表面的溶液, 由于晶体的溶解, 其浓度比周围溶液浓度大, 因而变得较重而向下运动, 形成一股向下的液流, 该液流就是由于在重力场中浓度变化而产生的浮力对流现象, 称之为溶解涡流。由于本实验中, 干涉条纹反映了浓度的信息, 某种意义上讲, 同一干涉条纹是等浓度的区域, 因此在 Mach-Zehnder 干涉系统中所观测到的干涉条纹是围绕着晶体呈向下趋势, 干涉条纹和浓度分布如图3(a)。降温至 20°C 时, 溶液逐渐达到饱和状态, 晶体既不溶解也不生长, 由于开始溶解了部分晶体, 生长池中已经形成了浓度梯度, 此时由于重力的作用, 在生长池中有浓度分层现象, 干涉条纹呈水平状态, 如图3(b)。再继续降温至 $17\sim 20^\circ\text{C}$ 范围, 生长池中的溶液达到过饱和状态, 过饱和度较低, 此时晶体处于缓慢生长状态, 溶液中的溶质逐渐输运到晶体上, 靠近晶体表面的溶液浓度较低, 因而形成一股向上运动的液流, 该液流也是由于在重力场中浓度变化而产生的浮力对流现象, 我们称之为生长涡流。在 Mach-Zehnder 干涉系统中所观测到的干涉条纹呈羽毛状, 图3(c)和(d)反映了一个变化的过程。实验结果证明了在晶体生长过程中, 由重力引起的浮力对流现象非常明显, 这种对流现象使溶质交换加速, 影响晶体生长动力学、杂质俘获、组分均匀性、形态稳定性。对流的存在, 使某些晶面生长所需的溶质供应不足, 与其它晶面处溶液的过饱和度差别很大。使晶面花纹在发展过程中不断发展加深, 最终造成母液包藏, 在晶体上出现云层。有包藏的晶面会引发位错, 能量较高, 生长速度显著加快, 因此对流使各晶面不能均衡生长, 直接影响着晶体各晶面的生长速率。 370 min 后晶体尺寸 $2.44\text{ mm}\times 1.02\text{ mm}\times 5.44\text{ mm}$, 因此晶体的平均生长速率为:

$$U_{(010)} = \frac{(2.44 - 1.80) \times 10^{-3}}{3600 \times 6 + 60 \times 10} \times \frac{1}{2} = 1.44 \times 10^{-8} \text{ m/s},$$

$$U_{(001)} = \frac{(1.02 - 0.82) \times 10^{-3}}{3600 \times 6 + 60 \times 10} = 9.0 \times 10^{-9} \text{ m/s}.$$

由于浮力对流平行于(010)面, 垂直于(001)面, (010)面的生长速率必然要比(001)面快。此外, 干涉条纹图还表明了晶体生长过程中存在扩散层, 根据

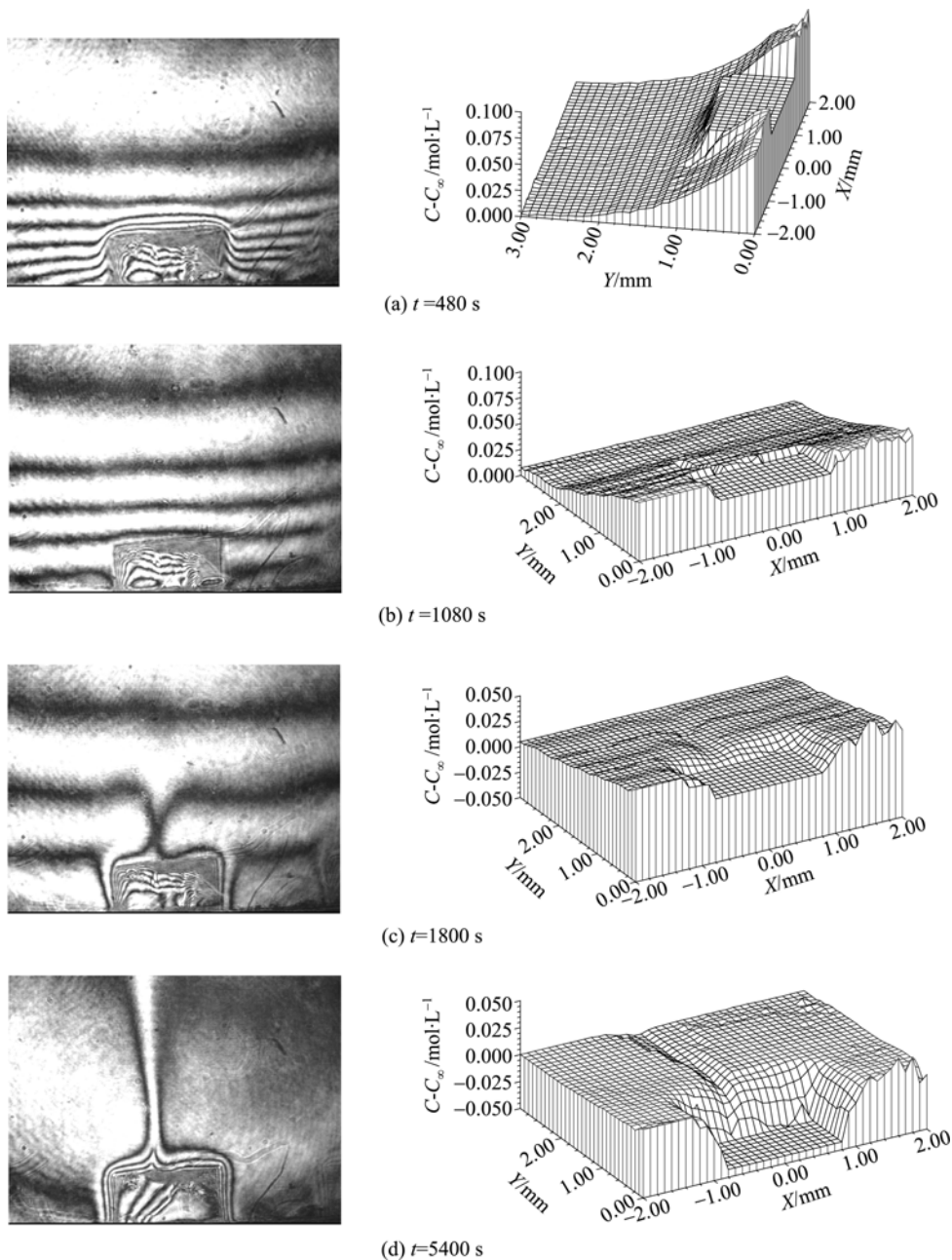


图 3 NaClO_3 晶体生长过程的干涉条纹及浓度分布(5 mm×4 mm)

(晶体上表面是(001)面, 两个侧面是(010)面)

$t = 5400 \text{ s}$ 的实验结果所计算出的浓度变化的数据, 给出直线 $y = 3.2465 \text{ mm}$ 上和 $x = 2.5592 \text{ mm}$ 直线上浓度分布情况, 其中 X 轴表示位置, Y 轴表示当地浓度与晶体边界位置处浓度差, 如图 4 所示. 从两条曲线中可见, 晶体生长过程中存在明显的扩散层, (010)面处的扩散层为 $300 \mu\text{m}$, (001)面处的扩散层为 $600 \mu\text{m}$ 对于两个晶面处, 在扩散层内浓度变化相同, 均为

0.046 mol/L , 但是由于扩散层厚度不同, 因此浓度梯度不同, (010)面处的梯度大, 因此(010)面生长速率快.

由该实验结果可以预测, 在微重力条件下生长 NaClO_3 晶体, 由于浮力对流被抑制, 不会产生羽毛状的干涉条纹, 干涉条纹只能是围绕着晶体, 晶体靠扩散作用而缓慢生长, 各个晶面的生长速率应该是相同的.

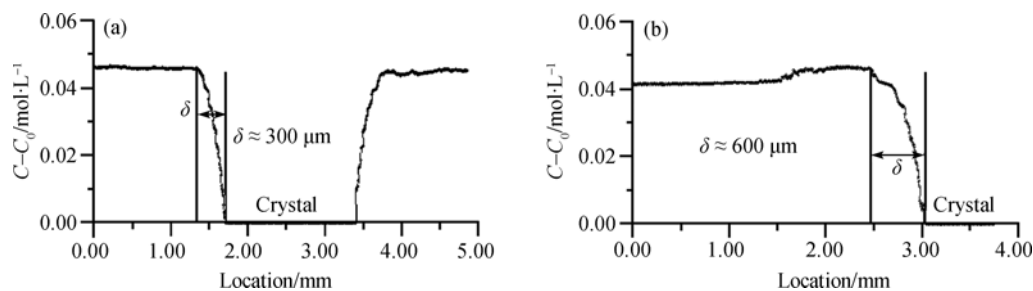


图 4 晶体周围的浓度分布

(a) 直线 $y=3.2465$ mm 处; (b) 直线 $x=2.5592$ mm 处

根据流体动力学的理论, Rayleigh数的大小表征对流的有无, 当 $Ra=1700$ 时, 即可出现浮力对流. 根据这一理论, 我们计算一下 NaClO_3 晶体生长体系的Rayleigh数.

对于 NaClO_3 溶液, 溶液密度 $\rho=1.446 \times 10^3 \text{ kg/m}^3$, 溶质膨胀系数 $\beta_c=5.5 \times 10^{-5} \text{ m}^3/\text{mol}$, 运动粘性系数 $\mu=1.3 \times 10^{-6} \text{ m}^2/\text{s}$, 溶质扩散系数 $D=1.5 \times 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$, 特征尺度应该是晶体生长过程中浓度变化的范围, 实验中浓度的变化只存在于一个薄层内, 称之为扩散层. 由于重力的影响, 在不同晶面处扩散层的厚度稍有不同, 对于 NaClO_3 晶体生长, (010)面处扩散层厚度约为 $300 \mu\text{m}$, (001)面处扩散层厚度约为 $600 \mu\text{m}$. 实验中浮力对流出现在(001)面处, 因此选择特征尺度 $d \approx 6.0 \times 10^{-4} \text{ m}$, 浓度差 ΔC 为 0.046 mol/L , Rayleigh数为:

$$Ra = \frac{g\beta_c\Delta Cd^3}{\mu D} = \frac{9.8 \times 5.5 \times 10^{-2} \times 0.046 \times (6.0 \times 10^{-4})^3}{1.3 \times 10^{-6} \times 1.5 \times 10^{-9}} = 2746.$$

由计算结果可知, 在 NaClO_3 晶体生长过程中, 必然出现浮力对流现象, 理论计算结果与实际观测结果相符合.

4 结论

本套实时相移Mach-Zehnder干涉系统可以实时、无干扰观测晶体生长过程的溶液浓度的变化, 进而研究晶体生长过程中流体的运动、流体的传热和传质特征与生长晶体的微观结构的密切关系. 为从流体力学的角度研究晶体生长奠定实验基础, 为空间晶体生长做充分的地面实验准备工作提供可靠的实验手段. 本文采用Mach-Zehnder干涉测量系统实时观测了 NaClO_3 晶体的溶解和结晶过程, 得到了晶体的溶解条纹和生长条纹, 根据该干涉条纹计算出溶液的浓度分布情况. 实验观测到晶体生长过程中的扩散层以及由重力引起的浮力对流现象, 该对流现象直接影响了晶体各晶面的生长速率. 预测了在微重力条件下的晶体生长状况. 本文所采用的实验方法和分析理论广泛适用于对透明溶液晶体生长的研究.

参考文献

- 1 胡文瑞, 徐硕昌. 微重力流体力学. 北京: 科学出版社, 1999
- 2 Onuma K, Tsukamoto K, Nakadate S. Application of real time phase shift interferometer to the measurement of concentration field. J Cryst Growth, 1993, 129(3-4): 706—718 [DOI](#)
- 3 Miyashita S, Komatsu H, Suzuki Y, et al. Observation of the concentration distribution around a growing lysozyme crystal. J Cryst Growth, 1994, 141(3-4): 419—424 [DOI](#)
- 4 Duan L, Kang Q, Hu W R, et al. Mass transfer process and growth rate of protein crystal growth. Biophys Chem, 2002, 97(2-3): 189—201 [DOI](#)
- 5 Duan L, Sun Z W, Kang Q, et al. Observation of diffusion process of a water droplet immersed in protein solution in microgravity. Chinese Phys Lett, 2007, 24(12): 3358—3361 [DOI](#)