

文章编号: 1001-4888(2016)04-0495-08

## 基于相移干涉技术的晶体溶解 及生长边界层实时监测<sup>\*</sup>

赵 静<sup>1</sup>, 缪 泓<sup>2</sup>

(1. 安徽大学 电气工程与自动化学院, 安徽合肥 230601;

2. 中国科学技术大学 中国科学院材料力学行为和 Design 重点实验室, 安徽合肥 230027)

**摘要:** 晶体在溶解及生长过程中边界层的信息直接影响晶体生长速度和物质输运过程, 进而影响晶体质量和生长机制。本文利用相移干涉技术建立了晶体生长过程实时监测系统, 对无机盐晶体溶解及生长过程中的边界层信息及物质输运过程进行了实时监测, 获得了整个实验过程中的晶体生长速度。实验表明: 在溶解过程中, 边界层内浓度分布与晶体界面距离呈指数下降关系, 边界层内浓度差与晶体溶解速度随时间呈指数减小关系; 在结晶过程中, 边界层内浓度分布规律与溶解过程相反; 边界层内浓度差和晶体生长速度曲线则呈现出先上升再下降最后趋于稳定的规律, 且在重力场和物质输运过程的共同作用下, 晶体表面会产生浮力对流现象。

**关键词:** 相移干涉; 浓度分布; 边界层; 晶体生长速度

**中图分类号:** O34; O78

**文献标识码:** A

**DOI:** 10.7520/1001-4888-16-005

### 0 引言

在晶体优化生长领域, 籽晶接种法是获得高品质晶体最常用手段<sup>[1]</sup>。其基本原理是在较高浓度的溶液中使晶体自发成核形成籽晶, 再将籽晶转移到浓度较低的溶液之中以获得质量更好的晶体。该过程中会涉及到晶体的溶解及再生长过程。晶体溶解、生长过程是一个热量、动量和质量的输运过程<sup>[2]</sup>。在该输运过程和晶体溶解、生长过程的共同作用下, 晶体界面附近会形成一溶质梯度带, 即溶质边界层。边界层宽度及边界层内浓度分布等参数直接影响晶体的生长速率<sup>[3]</sup>, 并进而影响晶体的生长形态、生长界面的稳定性及晶体质量。因此研究晶体溶解及生长过程中的边界层对优化晶体的生长过程有很重要的意义。

要研究边界层信息首先要能实时定量监测晶体溶解、生长过程中的溶液浓度分布, 光学干涉测量技术因具有全场、高精度、适合监测透明物体等特点被广泛应用在晶体生长过程的实时定量研究之中。目前, 应用于晶体生长过程实时监测的干涉仪有 Michaelson 干涉仪和 Mach-Zehnder 干涉仪。Komatsu 首次应用 Michaelson 干涉仪成功地观察到了蛋白晶体的显微形貌和晶体界面浓度梯度层<sup>[4]</sup>。Miyashita 发现边界层内的浓度分布与其到晶体界面距离呈指数函数<sup>[5]</sup>。Hou 等利用 Michaelson 干涉仪研究了溶菌酶晶体在胶体环境下的晶体生长边界层演变过程<sup>[6]</sup>, 发现其边界层内浓度梯度曲线较重力情况下更加平滑, 晶体质量也较好。Mach-Zehnder 干涉仪相比 Michaelson 干涉仪而言, 其结构更为紧凑, 更适合系统的集成。Onuma 建立了一套基于四步相移技术的 Mach-Zehnder 干涉系统, 可以实时监测

<sup>\*</sup> 收稿日期: 2016-01-13; 修回日期: 2016-02-18

基金项目: 国家自然科学基金项目 11072235

通讯作者: 赵静(1985—), 女, 博士, 讲师。主要研究领域: 实验固体力学。Email: zhjnancy@mail.ustc.edu.cn

晶体周围浓度场分布及晶体生长边界层信息<sup>[7]</sup>。中国科学院国家微重力实验室将这两种干涉仪结合在一起,并引入四步相移检测技术,建立了非接触式光学诊断实时观察及测量系统,能够对晶体生长界面浓度分布及生长速率进行显微测量,并利用该系统研究了氯酸钠晶体和溶菌酶晶体生长过程中的边界层及浮力对流现象<sup>[8,9]</sup>。中国科学技术大学结合时间序列位相提取技术建立了一个晶体生长过程实时监测平台,可以获得晶体生长过程中的  $x-y-t$  三维浓度场及实时绝对过饱和度演变,并利用该平台研究了自然蒸发情况下的晶体结晶过程及不同生长条件对晶体质量的影响,研究表明晶体生长速度呈先上升再下降最后基本不变的趋势<sup>[10,11]</sup>。本文的研究目标是利用光学干涉技术结合显微技术建立晶体生长过程监测系统,对无机盐 NaCl 晶体溶解及结晶时的边界层演变进行实时显微原位观测,定量计算自然蒸发情况下晶体溶解及生长速度,为进一步优化结晶过程打下基础。

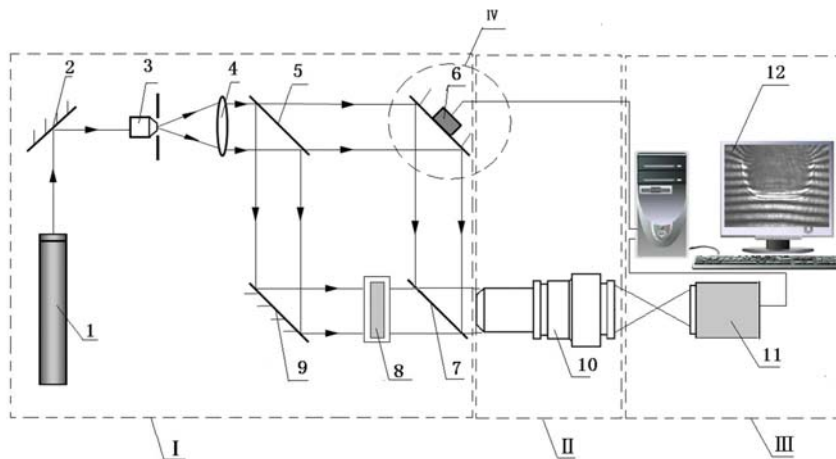
## 1 晶体溶解及生长过程实时监测系统及方法

### 1.1 晶体溶解及生长过程实时监测系统

图 1 是晶体溶解及生长过程实时监测系统的光路示意图。整个系统主要由干涉模块<sup>[12]</sup>(I)、显微放大成像模块(II)、图像数据采集及分析模块<sup>[13]</sup>(III)和相移驱动模块<sup>[14]</sup>(IV)四部分组成。干涉模块以 Mach-Zehnder 干涉仪作为基本光路,由 He-Ne 激光器 1 发射出的激光束经反射镜 2 后通过空间滤波器 3 和准直透镜 4 形成一束直径大约为 30mm 的准直光,分束立方体 5 将准直光束分为等强度的两束光。其中一束作为参考光,经过反射镜 6 到达分束立方体 7,另一束作为物光经过全反镜 9 和晶体生长液池 8。参考光和物光在分束立方体 7 后汇聚,满足干涉条件形成干涉条纹。所产生的干涉条纹经显微放大成像模块(II)放大后被图像数据采集及分析模块(III)实时记录下来。其中,反射镜 6 连接着 PZT 相移驱动模块,在参考光路中产生四步等步长相移,CCD 11 由自编程序驱动通过设置采图间隔和采图总时间实现连续自动采图,从而在每个时刻获得四幅带有相移的干涉图。然后,利用四步相移算法<sup>[15,16]</sup>就可以提取每个时刻溶液的全场位相。由位相图再根据式(1)可以计算出带有溶液浓度信息的溶液折射率变化:

$$\Delta\varphi(x, y) = \frac{2\pi}{\lambda} \Delta n(x, y) \cdot d(x, y) \quad (1)$$

其中,  $\Delta\varphi(x, y)$  是四步相移法计算得到的位相变化;  $\Delta n(x, y)$  是溶液的折射率变化;  $d(x, y)$  是沿光轴方向液池的厚度。



I. 干涉模块; II. 显微放大成像模块; III. 图像数据采集及分析模块; IV. PZT 相移驱动模块  
1. He-Ne 激光器; 2. 激光平面反射镜; 3. 空间滤波器; 4. 准直镜; 5. 分束立方体; 6. PZT 相移驱动的反射镜;  
7. 分束立方体; 8. 生长液池; 9. 激光反射镜; 10. 显微物镜; 11. CCD; 12. 计算机

图 1 晶体溶解及生长过程实时监测系统示意图

Fig. 1 The real-time monitoring system of crystal dissolution and growth process

## 1.2 实验设置

实验是在自然蒸发情况下进行的,实验所用 NaCl 溶液初始浓度为 24.24%(溶质重量/溶液重量),显微物镜放大倍数为  $2\times$ , CCD 像素大小为  $6.7\mu\text{m}\times 6.7\mu\text{m}$ 。将 NaCl 籽晶放入液池中,因为液池中初始溶液是非饱和的,所以 NaCl 晶体逐渐溶解,溶质由晶体进入溶液中。随着溶解的进行,溶液逐渐达到饱和,而自然蒸发则会使溶液逐渐过饱和,因此晶体进而转入生长过程。

实验操作过程如下:1)设备就绪,采图间隔设为每分钟一组四步相移干涉图,采图总时间为 900min,环境温度设为  $18^{\circ}\text{C}$ ;2)将盛放有  $200\mu\text{l}$  NaCl 不饱和溶液的液池放入干涉光路中,调节光路,使视场中无干涉条纹。在实验过程中,干涉条纹的变化直接对应溶液的浓度变化;3)放入 NaCl 籽晶,观察干涉图变化直至结束。

## 2 结果与分析

图 2 为不同时刻的干涉图, $t=1\text{min}$  时刻代表采图开始。可以看到,由于初始溶液是非饱和的,晶体放入溶液中后,即刻开始溶解,视场内产生干涉条纹,说明溶液产生浓度梯度。干涉条纹从晶体周围逐渐向四周蔓延,说明溶质逐渐向四周扩散。随着晶体的溶解及溶质的扩散,条纹间距又逐渐变宽并且条纹数也在减少。从  $t=5\text{min}$ 、 $15\text{min}$ 、 $80\text{min}$  时的干涉图中可以看到,晶体附近,条纹向下发生扭曲;远离晶体,条纹基本是平行条纹,且越往上条纹间距越大。这是因为在晶体溶解过程中,靠近晶体周围浓度较大即溶液比重较大,在重力作用下,晶体附近溶液向下运动。干涉条纹直接反映了浓度的信息,同一干涉条纹是浓度相等的区域,因此干涉图中的晶体周围干涉条纹呈向下弯曲趋势。

随着实验的进行,干涉条纹逐渐消失,溶液接近饱和。由于水分的自然蒸发,溶液逐渐达到过饱和,这时溶质反过来从溶液中沉积到晶体表面,晶体周围干涉条纹再次出现,如图 2 中  $t=160\text{min}$ 、 $310\text{min}$ 、 $390\text{min}$  图。与溶解不同,此时晶体附近干涉条纹沿晶面向上,这是因为在晶体生长过程中,溶液中的溶质逐渐吸附到晶体上,使溶液产生浓度梯度,靠近晶体表面的溶液浓度较低,远离晶体的溶液浓度较大,在重力场的作用下,远场浓度大的溶液向下运动,晶体表面处的溶液则会向上运动,因而形成一股向上运动的液流,表现在干涉图中为晶体周围条纹向上弯曲。该液流就是在重力场中由于溶液浓度变化所导致的浮力对流现象<sup>[8]</sup>,而晶体周围具有浓度梯度的范围就是晶体的生长边界层宽度。图 3 是利用四步相移算法得到的包络位相图。

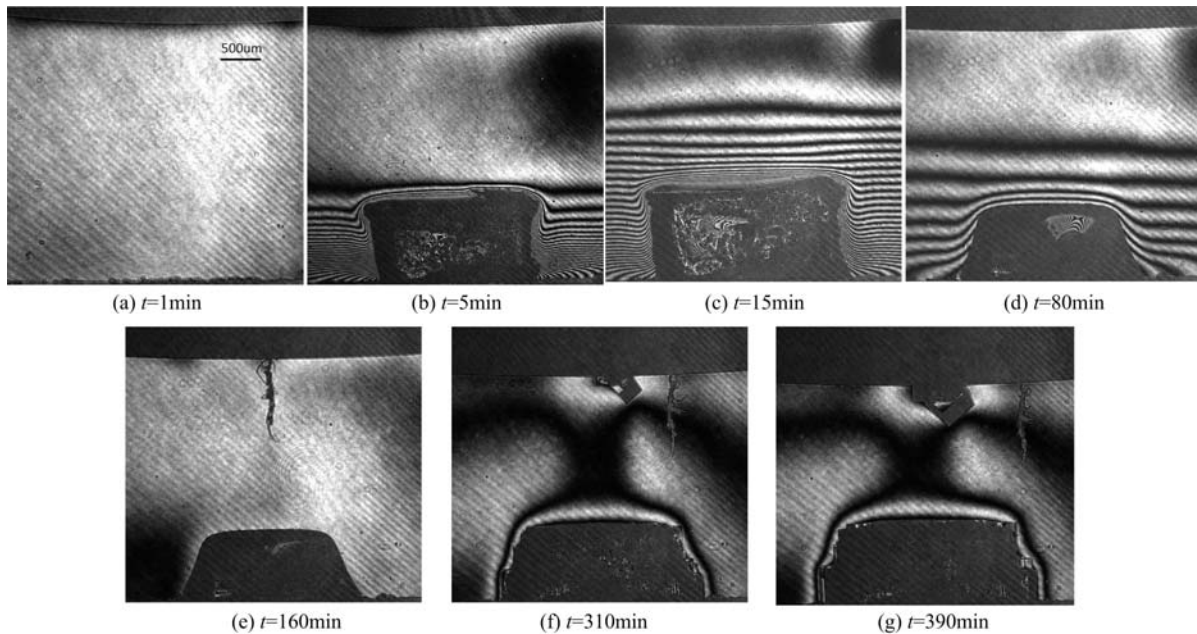


图 2 晶体溶解和生长过程的干涉图

Fig. 2 Sequence interferogram during NaCl crystal dissolution and growth process

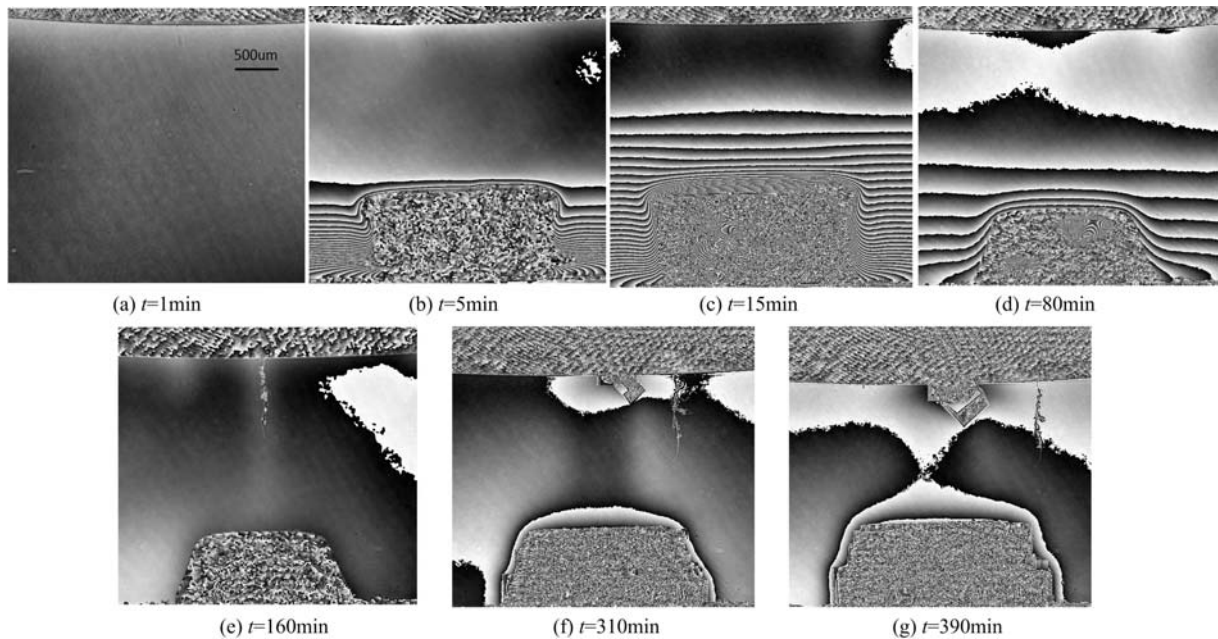
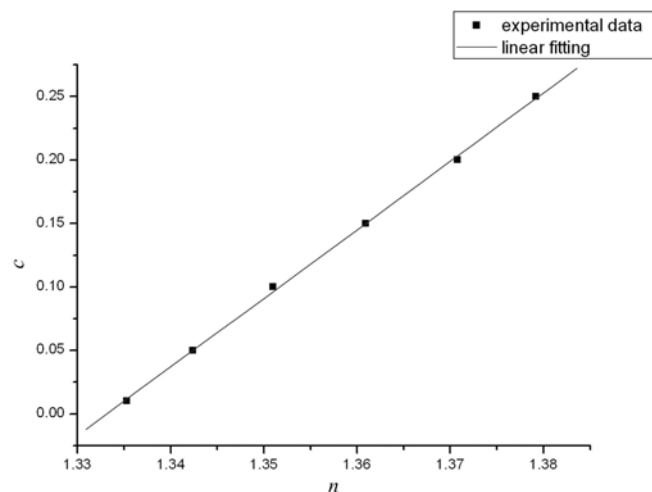


图 3 四步相移算法得到的包络位相图

Fig. 3 Wrapped phase maps obtained by phase shifting algorithm

由位相图根据式(1)计算出折射率的实时变化,由于折射率的变化与浓度直接相关,为了进一步获得浓度变化情况,我们采用阿贝折射率仪测量了 NaCl 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 4 所示。折射率  $n$  与浓度  $c$  的关系可拟合为:

$$c = 5.3899n - 7.3852 \quad (2)$$

图 4 NaCl 溶液折射率  $n$  与浓度  $c$  的关系Fig. 4 Relationship of the concentration  $c$  and index  $n$  of NaCl

为了详细研究晶体溶解及生长过程中的动力学现象,我们分析了晶体 $\langle 100 \rangle$ 晶面在溶解和生长过程中的边界层厚度及边界层内浓度梯度变化。图 5 所示为图 3( $t=80\text{min}$ )中所示的红色线段所对应的位相分布,其中(a)、(b) 对应溶解过程,(c)、(d)对应生长过程。图中有位相突跳的左侧是晶体,右侧是溶液。由图可以清楚看到,无论是溶解或生长,晶体附近的溶液都有浓度梯度分布,远离晶体则浓度趋近不变,且边界层内浓度分布与界面距离呈指数下降或上升趋势<sup>[5]</sup>。不同的是,溶解过程中,越靠近晶体表面,浓度越大;生长过程则刚好相反。从晶体右侧到溶液浓度维持不变的地方即为晶体溶解和生长过程中所产生的边界层。由图 5 可以获得边界层所占像素数目及边界层内位相差,根据式(1)和式(2)就

可以计算出边界层内浓度差。此外根据图像的放大倍数及像素尺寸还可以很方便地计算出边界层厚度。图5中 $\delta$ 、 $\Delta c$ 分别代表边界层厚度和边界层浓度差。

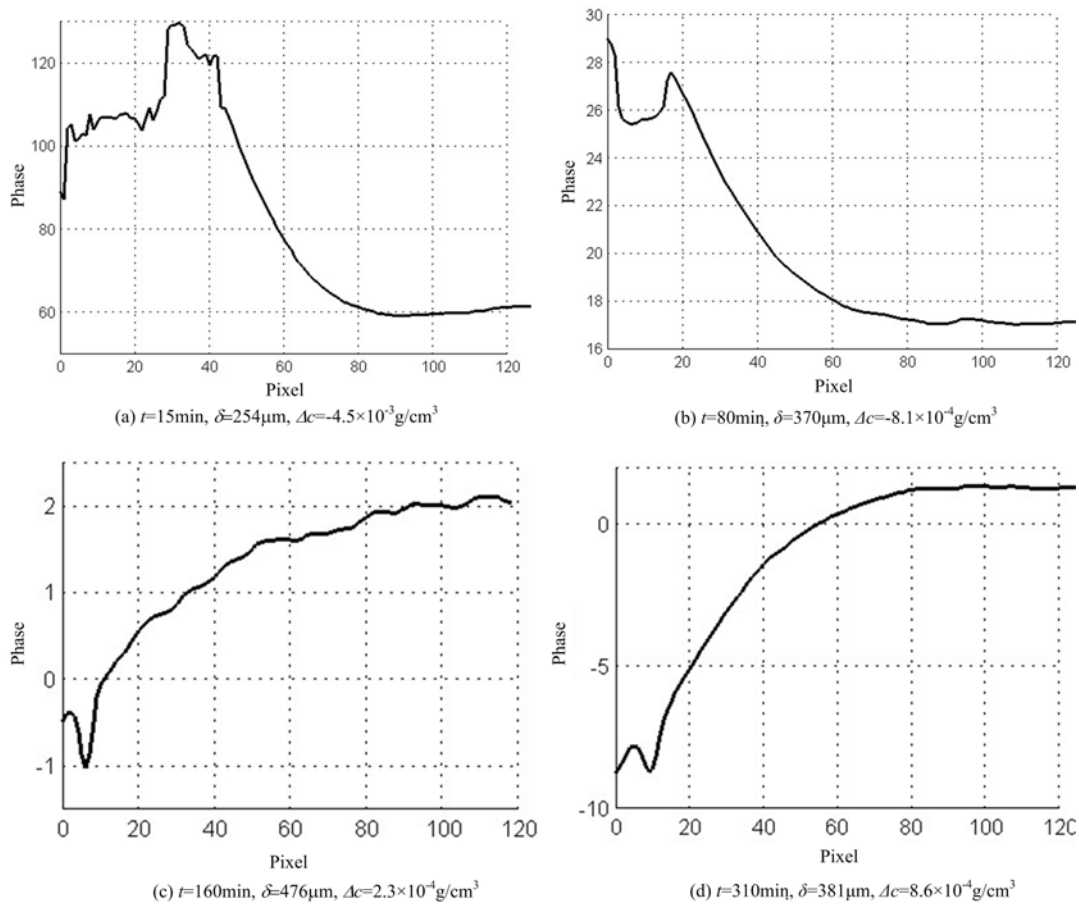


图5 <100>晶面的边界层. 其中(a)(b)溶解过程;(c)(d)生长过程

Fig. 5 Boundary layer of <100> crystal face. (a)(b) dissolution process; (c)(d) growth process

图6是晶体在溶解和生长过程中的边界层内浓度差以及边界层厚度随时间的变化曲线。籽晶被放入溶液以后,由于溶液处于非饱和状态,晶体溶解,边界层内浓度差为负值,而且起始时刻的边界层内浓度差是最大的;随着溶解的进行,其绝对值呈指数形式变小并趋于零;边界层厚度随着溶解过程的进行呈指数形式变宽。而对于生长过程,边界层内浓度差是正值,先是逐渐增大达到最大之后又开始下降,最终维持基本恒定;晶体生长过程中的边界层厚度则呈先减小再增大最后恒定的趋势。

晶体生长速度是晶体生长动力学中的重要参数,直接影响晶体的质量。根据晶体生长的扩散学理论,已知晶体生长界面溶质边界层信息和物质运输方式,晶体生长过程中的物质运输现象可用下面模型表示。溶质扩散的动力来源于溶液浓度梯度,恒稳态下,物质扩散过程满足 Fick 第一定律<sup>[17]</sup>:

$$J = -D \frac{\partial c}{\partial x} \quad (3)$$

其中, $J$ 为物质运输通量,即单位时间内通过单位面积的物质质量; $D$ 为溶质扩散系数; $\frac{\partial c}{\partial x}$ 为浓度梯度,负号表示溶质沿着浓度降低的方向扩散。因此,已知边界层厚度及边界层内浓度差就可以由式(4)计算出实时的晶体溶解速度或生长速度:

$$v = \frac{D}{\rho\delta}(\Delta c) \quad (4)$$

其中, $v$ 是晶体溶解或生长速度; $D$ 为溶质扩散系数; $\rho$ 是晶体密度。NaCl 的的溶质扩散系数为  $1.6 \times 10^{-5} \text{cm}^2/\text{s}$ ,密度为  $2.165 \text{g/cm}^3$ 。

图7中,(a)是晶体在溶解过程中的晶面溶解速度随时间的变化曲线;(b)是晶体在生长过程中的

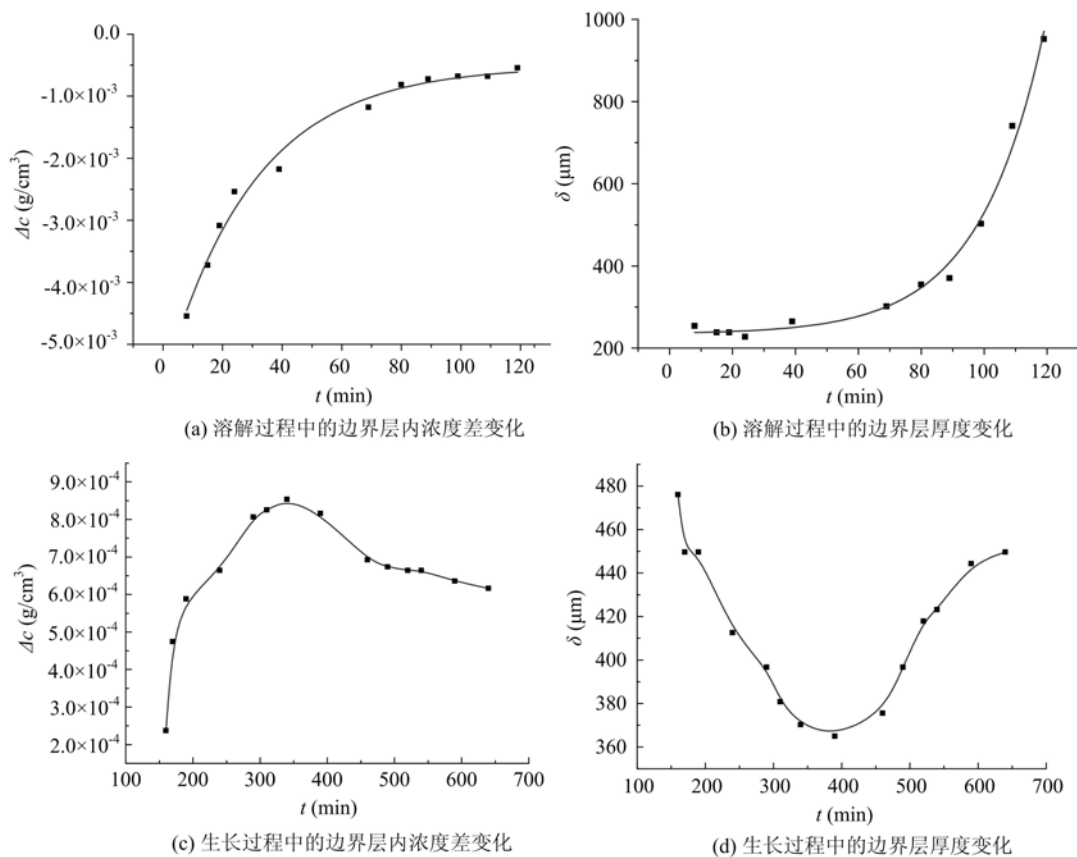


图 6 晶体在溶解和生长过程中的边界层信息

Fig. 6 The evolution of boundary layer crystal during crystal dissolution and growth process

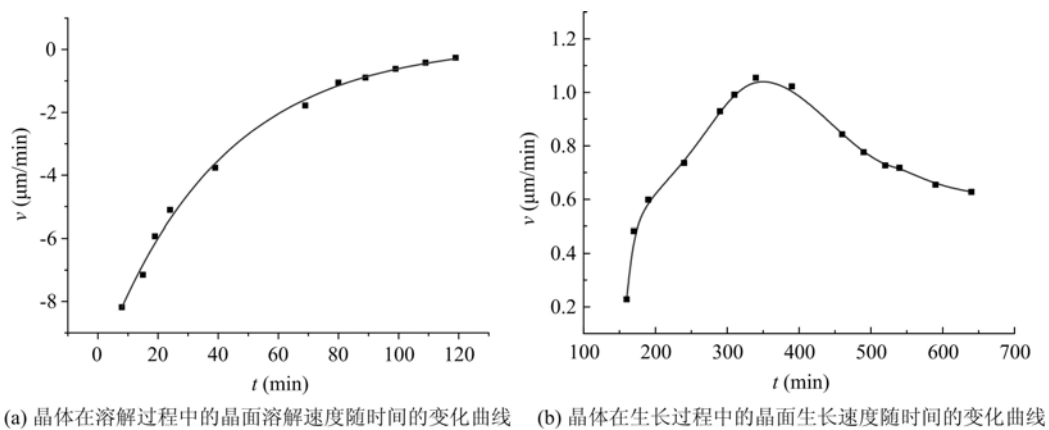


图 7 晶体溶解及生长速度曲线

Fig. 7 Velocity curves of crystal dissolution and growth

晶面生长速度随时间的变化曲线。将溶解过程和生长过程结合起来就可以获得整个实验过程中晶体生长速度随时间变化的浓度曲线,如图 8 所示。可以得出以下结论:不饱和度越大,晶体溶解速度越大;随着溶质的溶解及蒸发过程的进行将导致溶液逐渐达到饱和乃至过饱和,晶体溶解速度变小并逐渐转为生长状态;过饱和度较小时,晶体生长速度也较小,当生长速度与蒸发速度一致时,晶体生长速度基本维持不变。其中在晶体生长阶段,生长速度曲线变化规律与文献[10]一致。

### 3 结论

本文利用相移干涉技术建立了晶体溶解及生长过程实时监测系统,研究了自然蒸发情况下 NaCl 晶体的溶解及生长过程,观察到了晶体生长过程由于物质运输及重力作用所导致的浮力对流现象,获得

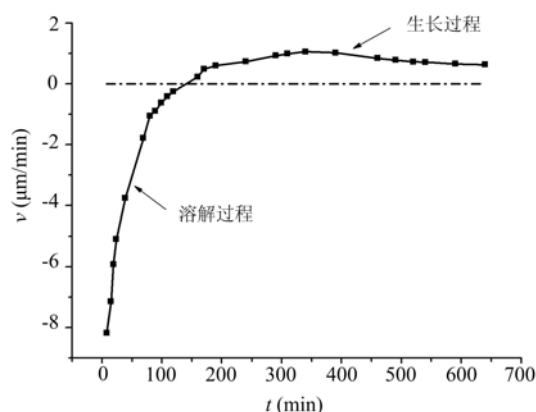


图8 自然蒸发下的晶体溶解及生长速度

Fig. 8 Velocity curves of crystal dissolution and growth conducted by evaporation

了晶体溶解和生长过程中的边界层厚度以及边界层内浓度差随时间变化的曲线,并根据扩散理论计算出了在自然蒸发情况下晶体的溶解及生长速度变化曲线。结果显示,晶体溶解过程中,溶解速度随边界层内浓度差的减小而变慢。在晶体生长过程中,当水分蒸发速度大于物质输运速度时,晶体生长速度逐渐增大;而随着生长速度的增加,物质输运速度反过来大于蒸发速度,则晶体生长速度开始减小,最终当生长速度与蒸发速度一致时,晶体生长速度趋于不变。本文结果为进一步优化结晶过程、研究晶体结晶机制提供了定量数据基础。

#### 参考文献:

- [1] Chayen N E. Methods for separating nucleation and growth in protein crystallisation[J]. Progress in Biophysics and Molecular Biology, 2005, 88:329-337.
- [2] 段俐, 康琦. 晶体生长过程中的浮力对流现象研究[J]. 中国科学:技术科学, 2009, 39(4):740-744 (DUAN Li, KANG Qi. Study on the convection during the crystal growth[J]. Scientia Sinica(Technologica), 2009, 39(4): 740-744 (in Chinese))
- [3] Kang Q, Duan L, Hu W R. Mass transfer process during the  $\text{NaClO}_3$  crystal growth process[J]. International Heat Mass Transfer, 2001, 44:3222-3223.
- [4] Komatsu H, Miyashita S, Suzuki Y. Interferometric observation of the interfacial concentration gradient layers around a lysozyme crystal[J]. Journal of Applied Physics, 1993, 32:1855-1857.
- [5] Miyashita S, Saito Y, Uwaha M. Fractal aggregation growth and the surrounding diffusion field[J]. Journal of Crystal Growth, 2005, 283:533-539.
- [6] Hou W B, Kudryavtsev A B, Bray T L, et al. Real time evolution of concentration distribution around tetragonal lysozyme crystal: case study in gel and free solution[J]. Journal of Crystal Growth, 2001, 232(1):265-272.
- [7] Onuma K, Tsukamoto K, Nakadate S. Application of real-time phase-shift interferometer to the measurement of concentration field[J]. Journal of Crystal Growth, 1993, 129:706-718.
- [8] Duan L, Shu J Z. The convection during  $\text{NaClO}_3$  crystal growth observed by the phase shift interferometer[J]. Journal of Crystal Growth, 2001, 223:181-188.
- [9] Duan L, Kang Q, Hu W R, et al. The mass transfer process and the growth rate of protein crystals[J]. Biophysical Chemistry, 2002, 97:189-201.
- [10] Zhao J, Miao H, Duan L, et al. The mass transfer process and the growth rate of  $\text{NaCl}$  crystal growth by evaporation based on temporal phase evaluation[J]. Optics and Lasers in Engineering, 2012, 50:540-546.
- [11] Zhao J, Miao H, Duan L, et al. In situ observation of  $\text{NaCl}$  crystal growth by the vapor diffusion method with a Mach-Zehnder interferometer[J]. Chinese Physics Letters, 2011, 28:108121-108124.
- [12] 赵静, 杨翀, 孔繁羽等. 晶体生长过程实时监测系统[J]. 实验力学, 2015, 30(1):59-66 (ZHAO Jing, YANG Chong, KONG Fanyu, et al. Real-time monitoring system of crystal growth process [J]. Journal of Experimental Mechanics, 2015, 30(1):59-66 (in Chinese))

- [13] 刘献俊, 缪泓. 光测实验平台的控制驱动系统[J]. 中国科学技术大学学报, 1999, 29(6):651—657 (LIU Xianjun, MIAO Hong. A controlling and driving system for the optical measurement experimental platform [J]. The Journal of University of Science and Technology of China, 1999, 29(6):651—657 (in Chinese))
- [14] 缪泓, 邓建华. 基于 PC 的多通道自带缓存数据采集系统的设计与实现[J]. 实验力学, 1997, 12:169—173 (MIAO Hong, DENG Jianhua. PC-based multichannel data acquisition system with on-board ARM[J]. Journal of Experimental Mechanics, 1997, 12:169—173 (in Chinese))
- [15] 钱克予, 续伯钦, 伍小平. 对相移技术中 Carré 算法的相移步长的讨论[J]. 实验力学, 2000, 15(2):188—191 (QIAN Kemao, XU Boqin, WU Xiaoping. A discussion on the phase step in Carré algorithm of phase shifting interferometry[J]. Journal of Experimental Mechanics, 2000, 15(2):188—191 (in Chinese))
- [16] 钱克予, 续伯钦. 光学干涉计量中的位相测量方法[J]. 实验力学, 2001, 16(3): 239—249 (QIAN Kemao, XU Boqin. Phase measurement methods in optical interferometry[J]. Journal of Experimental Mechanics, 2001, 16(3):239—249 (in Chinese))
- [17] Nývlt J, Söhnel O, MatachováM, et al. The kinetics of industrial crystallization[D]. Elsevier, 1985.

## Real-time Monitoring of Boundary Layer Evolution in Crystal Dissolution and Growth Process Based on Phase Shifting Interferometry

ZHAO Jing<sup>1</sup>, MIAO Hong<sup>2</sup>

(1. College of Electrical and Automation Engineering, Anhui University, Hefei 230601, China; 2. Key Laboratory of Mechanical Behavior and Design of Chinese Academy of Sciences, University of Science and Technology of China, Hefei 230027, China)

**Abstract:** Information of boundary layer in process of crystal dissolution and growth directly influences the crystal growth rate and the mass transport process, and then influences the crystal quality and growth mechanism. A real-time monitoring system for crystal growth process was established, based on phase shifting interferometry. Boundary layer information in process of inorganic salt crystal dissolution and growth and the mass transport process were monitored in real-time, and the crystal growth rate in full experimental process was obtained. Experimental results indicate that during crystal dissolution process, concentration distribution in boundary layer decreased exponentially with the increase of distance to the crystal interface; the concentration difference in boundary layer and crystal dissolution rate decrease exponentially with the time. In the process of crystallization, the relation between concentration distribution in boundary layer and the distance to crystal interface is opposite to that in crystal dissolution process; the evolution of crystal growth rate is similar to concentration difference in boundary layer, that increases first and then decreases, finally tends to be stable. The buoyancy convection occurs on the crystal surface due to the combined action of gravitational field and mass transport.

**Keywords:** phase shifting interferometry; concentration distribution; boundary layer; crystal growth rate