结晶生长的化学键合理论及其在稀土晶体快速生长中的应用

孙丛婷, 薛冬峰*

中国科学院长春应用化学研究所稀土资源利用国家重点实验室, 长春 130022

*通讯作者, E-mail: dongfeng@ciac.ac.cn

收稿日期: 2018-03-26; 接受日期: 2018-04-23; 网络版发表日期: 2018-07-03

国家重点研发计划“材料基因工程关键技术与支撑平台”重点专项(编号: 2016YFB0701004)资助项目

摘要 高温稀土晶体的快速生长能够在很大程度上降低晶体的生长成本, 然而过快的生长速度会造成熔体上方过冷, 带来晶体开裂等严重的质量问题. 本文从生长界面处的微观化学键合结构出发研究晶体的可控生长过程, 理论上证明了结晶热力学和动力学协同控制晶体生长界面处的化学键合过程. 计算结果表明界面处化学键合结构在单晶生长中具有决定性作用. 本文还从轨道杂化的角度研究了稀土离子的成键特性, 可用于研究稀土离子在生长界面处的化学键合结构. 针对大尺寸稀土氧化物晶体, 结晶生长的化学键合理论可以定量优化晶体的系列生长参数, 将各向异性的结晶热力学表达和各向同性的结晶动力学表达控制在不同尺度区间, 实现高品质稀土晶体快速生长.

关键词 稀土晶体, 结晶生长的化学键合理论, 快速生长, 轨道杂化, 生长界面

1 引言

稀土晶体是指稀土元素可以完整占据结晶学结构中某一格点的晶体, 具有独特的磁学和光学特性, 被广泛地应用于光纤通讯、航空航天、国防安全等领域^[1-3]. 高品质稀土晶体的生长是实现稀土高值化利用的有效途径之一, 结晶过程决定了晶体品质^[4,5]. 结晶是一个复杂的动态相变过程, 受到多参数如温度、压力、浓度、溶剂的共同影响^[6-8]. 在这个动态的过程中, 热力学和动力学控制之间的竞争和协同决定了稀土晶体组成从原子/离子/分子到凝固态的相变路径^[9-11]. 热力学上, 吉布斯自由能降低推动了相变的发

生, 而吉布斯自由能降取决于相变的始态和终态, 不考虑过程. 动力学控制结晶过程, 通过动力学控制能够获得一系列的多尺度稀土晶态材料, 如胶体^[12,13]、微纳米颗粒^[14,15]、粉体^[16]和块体单晶^[17].

可通过结晶过程实现局域结构和长程有序结构框架的组建, 成核和生长是获得固态材料的两个核心阶段^[18,19]. 成核是材料形成结晶学结构的主要阶段, 从组成和结构方面决定了材料性质. 许多材料可以形成多个稳态和亚稳态的结晶学结构, 相选择是材料化学中面临的基本问题之一^[20,21]. 为了构建预期的结晶学结构, 揭示结构形成机制可以为稀土晶态材料的设计和合成提供指导. 经典成核理论的提出在很大程度上帮

引用格式: Sun C, Xue D. Chemical bonding theory of single crystal growth and its application to fast single crystal growth of rare earth inorganic materials. *Sci Sin Chim*, 2018, 48: 804-814, doi: [10.1360/N032018-00065](https://doi.org/10.1360/N032018-00065)

助人们理解了材料的成核过程, 但是仍有许多与晶体形成相关的问题无法获得定量或定性的解释或预测. 实验上, 原位观测可以用于解析成核阶段的结构演变, 帮助揭示晶体结构的形成机制^[22-24]. 成核结束后进入晶体生长阶段, 此时, 动力学参数之间的协同作用促进了生长表/界面结构和材料微结构的构筑. 在典型的材料形成过程中, 由于表面原子结构与材料特性(如催化性能、电学性能和光电性能)之间存在密切关系, 晶面控制生长显得尤为重要, 也是获得具有不同几何外形材料的最常用方法. 具有可编程式结构的自组装是能够构筑具有特定几何外形晶态材料的有效途径, 构筑单位之间的协同作用能够赋予复杂材料体系优异的物理化学性质, 然而如何精确地控制这些单元之间的相互作用是一个巨大挑战^[25,26]. 化学键合作为材料组成(如原子或离子)之间直接的微观连接, 控制相界面处的化学键合可以诱导相变并控制材料微结构.

本文从化学键合观点出发, 在结晶生长的化学键合理论框架下, 总结了晶体生长过程中的化学势降低、界面处发生化学反应和传质过程对晶体各向异性生长的本质规律, 从理论上证明了结晶热力学和动力学协同控制晶体生长界面处的化学键合过程, 揭示了界面处化学键合结构在单晶生长中起到的决定性作用. 针对大尺寸稀土氧化物晶体 $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ 、 $\text{Gd}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$ 、 $\text{GdAl}_3(\text{BO}_3)_4$ 、 $\text{Y}_{0.2}\text{Lu}_{1.8}\text{SiO}_5$, 利用理论计算优化晶体生长参数, 将结晶热力学表达和结晶动力学表达控制在不同尺度区间, 在微观生长界面处诱导预成核团簇的形成, 构筑长程、均一的介尺度化学键合结构, 实现高品质稀土晶体生长; 在宏观生长界面处实现各向同性的生长行为, 最大限度地暴露高指数晶面, 加快稀土晶体的生长速率.

2 结晶生长的化学键合理论

在结晶过程中, 结晶热力学和动力学之间存在着竞争和协同的复杂作用, 加剧了结晶过程的复杂程度. 为了深化对结晶过程的理解, 找出关键影响因素, 实现高品质晶体的生长, 分别从物理、化学、工程学的角度出发研究结晶过程. 根据自由能降低、界面处发生化学反应和传质过程建立化学势降低公式、反应速率方程、传质通量方程, 开展理论推导, 从理论上证明结晶热力学和动力学协同控制晶体生长界面处的化学键

合过程.

2.1 化学势的降低诱导结晶过程

从物理学角度上研究结晶过程, 由于受到结晶系统中能量变化的驱动, 材料组成经历了从无序到长程有序的排列变化. 在这一相变过程中, 仅材料组成的相态发生改变, 即从一种相(如气、液、固相)转换成结晶态固相. 因此, 我们可以通过考虑始态和终态之间的能量变化来描述这一相变^[27]. 由于晶体组成经历了从无序到有序的重排, 即随着结晶的进行, 整个系统的紊乱程度降低, 从而导致熵减小. 由于结晶体系是一个开放系统, 系统和环境之间同时存在着物质和能量的交换. 结晶过程中系统将释放大量的热量, 从而导致结晶体系的Gibbs自由能降低(图1).

结晶过程中Gibbs自由能降低可以表示成

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (1)$$

$$dG = -SdT + Vdp + \sum_A \mu_A dn_A \quad (2)$$

其中, G 、 H 、 S 、 T 、 V 和 p 分别是结晶系统的Gibbs自由能、焓、熵、温度、体积和压力, μ_A 是晶体组成A的化学势, n_A 是晶体组成A的物质的量.

在一定温度、压力下, 晶体组成A的化学势为

$$\mu_A = \frac{\partial G}{\partial n_A}, n_A = \frac{\rho V}{M_A} \quad (3)$$

其中, ρ_A 和 M_A 分别是晶体组成A的密度和摩尔质量. 在结晶过程中, 系统与环境之间不发生晶体组成的物质交换(仅发生溶剂的物质交换). 进一步晶体组成A的化

图1 化学势的降低推动结晶过程(网络版彩图)

Figure 1 Chemical potential decrease driving the crystallization process (color online).

学势降低表示成

$$\Delta\mu_A = \frac{\partial G}{\partial(\rho_A V/M_A)} \Big|_{\text{Initial state}}^{\text{Final state}} = \frac{\Delta G}{\rho_A V/M_A} \quad (4)$$

晶体组成之间化学键的形成驱动了相变过程, 导致Gibbs自由能降低. 因此, 从无序到长程有序排列的相变中, 组成A的化学势降低可以由释放的键能 E'_{bond} 表示, 即

$$\Delta\mu_A = \frac{E'_{\text{bond}}}{\rho V/M_A} \quad (5)$$

由式(5)可得, 组成A的化学势降低随体积的增加而减小, 即相变驱动力随着晶体生长的进行而降低, 最后趋于保持恒定, 释放的键能值高造成组成A的化学势降低大.

晶体的生长速率 R 取决于生长界面处组成化学势的降低, 即

$$R \propto \sum_i \Delta\mu_i \quad (6)$$

因此, 晶体沿 $[uvw]$ 方向的生长速率可以表示成

$$R_{uvw} = K \cdot \frac{E_{\text{bond}}}{A_{uvw} d_{uvw}} \quad (7)$$

其中, A_{uvw} 是沿 $[uvw]$ 生长方向的相变区的面积, d_{uvw} 是沿 $[uvw]$ 生长方向的相变区的厚度, K 是材料组成的密度和摩尔质量的函数^[28]. 根据式(7), 较高的化学键合能、较小的投影面积、较薄的相变层使晶体沿 $[uvw]$ 方向产生较大的各向异性生长速率.

2.2 生长界面处的化学反应推动晶体生长

晶体生长是一个动态过程, 从动态角度考虑生长过程, 生长界面的不断产生及推移推动了晶体的生长过程. 在晶体生长过程中, 根据晶体组成的存在状态将生长体系划分为三个相区, 即液相区、固相区和界面相区. 晶体组成在界面处发生化学反应形成界面相, 随着反应的不进行, 界面相朝向液相推移, 促进了晶体在液相中的各向异性生长. 在液相中, 自由态的晶体组成(离子、原子或分子)首先形成聚集态的聚集体. 受到浓度梯度的影响, 聚集体逐渐接近晶相. 在固/液界面处, 由于受到来自于晶面较强的成键驱动, 聚集体内部结构发生变化自调整, 使其整体的化学键合方式接近晶相键合形式. 界面处的化学反应使聚集体和晶相之间形成化学键, 驱动团簇的结构调整并选择性地

在晶体表面上沿特定方向键合并进入晶格, 形成新的界面相, 推动了固/液界面向液相区推移的微观过程.

在生长界面处发生稳态相变 $A_L + A_C \rightarrow A_I$. 从化学反应的角度出发, 液相和固相中晶体组成的变化速率为

$$R_A = -kC^2 X_{A_C} X_{A_L} \quad (8)$$

其中, A_L 、 A_C 和 A_I 分别表示液相、晶相和界面相中的晶体组分A, C 是液相中的溶质浓度, X_A 是溶质中晶体组成A的浓度, k 是反应动力学系数. 根据式(8), 晶体组成A的化学反应速率随着溶质浓度的增加和反应动力学系数的增大而提高. 根据Arrhenius方程, 动力学反应系数取决于指前参数、活化能和温度. 在特定温度下, 降低活化能同样能够提高晶体组成A的反应速率.

对于稳态生长而言, 各向异性单晶生长界面处没有质量累积, 根据Fick第一定律, 稳态传质方程可以表示为^[29,30]

$$\begin{aligned} N_{A_C,y} &= -CD_{A_C,y} \frac{dX_{A_C}}{dy} + X_{A_C}(N_{A_C,y} + N_{A_L,y}) \\ N_{A_L,y} &= -CD_{A_L,y} \frac{dX_{A_L}}{dy} + X_{A_L}(N_{A_C,y} + N_{A_L,y}) \end{aligned} \quad (9)$$

其中, D 是扩散系数, N 是质量通量.

在生长界面处, 在液态和结晶态的组成A之间发生快速化学反应, 使得液相区和晶相区没有其他相态物质, 界面相的总传质通量为0. 建立边界条件得到生长界面处晶体组成A的传质通量为

$$N_{A_C,y} \Big|_{y=0} = \frac{CD_{A_C} \Delta\mu_A}{RTl} \left(1 + \frac{D_{A_L,y} X_{A_2}}{D_{A_C,y} X_{A_1}} \right) \quad (10)$$

结合界面相向液相推移线速度的定义和传质通量的定义, 获得界面相沿 $[uvw]$ 方向的推移速率 R_{uvw} ,

$$R_{uvw} = \frac{CD_{A_C,uvw} \Delta\mu}{RT\rho A_{uvw} l_{uvw}} \left(1 + \frac{D_{A_L,uvw} X_2}{D_{A_C,uvw} X_1} \right) \quad (11)$$

如图2所示, 在生长界面处形成的化学键起到了连接液态晶体组成和晶态组成的作用, 导致晶体组成化学势降低. 晶体沿着 $[uvw]$ 方向生长速率主要取决于沿该方向的化学势梯度以及晶体组成沿该方向的投影面积. 式(11)可以进一步表示为

$$R_{uvw} = K_{uvw} \cdot \frac{E_{\text{bond}}}{A_{uvw} d_{uvw}} \quad (12)$$

其中, E_{bond} 是沿 $[uvw]$ 生长方向的化学键合能, A_{uvw} 是晶

图2 生长界面处的化学反应和传质驱动界面相推移(网络版彩图)

Figure 2 Chemical reaction and mass transfer at the growing interface promoting the development of phase transition during crystallization (color online).

体组成沿 $[uvw]$ 生长方向的投影面积, d_{uvw} 是沿 $[uvw]$ 生长方向生长界面增长的厚度, K 是材料组成的密度和摩尔质量的函数. 晶体的各向异性生长速率 R_{uvw} 正比于单位晶胞体积的各向异性化学键合能.

2.3 生长单元的传质控制晶体生长过程

从传质的角度研究晶体生长过程, 生长界面相的变化还取决于晶体组成在母液相和生长界面相之间的传递. 当晶体组成从液相到生长界面相传递占主导地位时, 晶体不断生长; 反之, 晶体溶解. 为了进入晶格, 晶体组成向界面传递过程中发生小范围聚集并且调整组成之间的相对位置与晶格相匹配, 即形成生长单元. 工程学角度上, 生长单元从母液相传递到晶体表面结合位点推动了液/固相变. 生长单元由母液向晶体表面的传质主要取决于扩散(图2). 因此, 沿晶体生长方向传递的通量密度 J 由生长单元浓度和化学键合能量密度共同影响^[31], 其数学表达式可表示成

$$J = -D \left(C_{\text{unit}} \frac{d(\rho V_{\text{unit}})}{dl} + \rho V_{\text{unit}} \frac{dC_{\text{unit}}}{dl} \right) \quad (13)$$

其中, D 是扩散系数, C_{unit} 和 V_{unit} 分别是生长单元的浓度和体积, ρ 是生长单元的化学键合能量密度, $\rho = \frac{E_{\text{bond}}}{V_{\text{unit}}} = \frac{E_{uvw}^{\text{bond}}}{A_{uvw} \cdot h_{uvw}}$, A_{uvw} 是生长单元沿 $[uvw]$ 的投影面积, h_{uvw} 是生长单元进入晶格产生的晶体表面台阶高度.

根据传质通量密度和晶体生长线速度之间的关

系, 晶体生长的线速度可以表示成

$$R = -D \left(\frac{d(\rho V_{\text{unit}})}{dl} + \rho \frac{V_{\text{unit}}}{kT} \frac{d\mu}{dl} \right) \quad (14)$$

其中, $d\mu/dl$ 表示生长单元从液相到晶体表面的化学势降低梯度, k 是Boltzmann常数, T 是温度. 在传质过程中, 由于生长单元的体积和化学键合能量密度保持不变, 因此式(14)简化成 $R = -D\rho \frac{V_{\text{unit}}}{kT} \frac{d\mu}{dl}$.

在晶体生长过程中, 利用单位时间内新形成沉淀物的体积 dV/dt 表达原子扩散通量密度

$$J = \frac{dV}{dt} \frac{1}{\Omega S} = -\frac{D}{\Omega kT} \frac{\Delta\mu}{\Delta l} \quad (15)$$

其中, Ω 为晶体组成化学式的体积.

生长单元经历两个传质过程, 将生长单元首先传递到晶体表面的梯田面, 该过程的原子通量密度为 J_1 , 生长单元进一步传递到台阶处的结合位点, 该过程原子通量密度为 J_2 . 稳态生长过程中, 上述两个阶段单位时间内的体积变化可以表示为

$$\frac{dV_1}{dt} = -\frac{D_1 S}{kT} \frac{\Delta\mu_1}{\Delta l} \quad (16)$$

$$\frac{dV_2}{dt} = -\frac{D_2 S}{kT} \frac{\Delta\mu_2}{\Delta l} \quad (17)$$

其中, D_1 和 D_2 分别是上述2个传质过程中的扩散系数. 此外, 在稳态生长过程中, 生长界面处没有物质累积, 即 $dV_1/dt = dV_2/dt$, 式(17)进一步表示成

$$\sum_i \frac{\Delta\mu_1^i}{\Delta l_1} / \sum_j \frac{\Delta\mu_2^j}{\Delta l_2} = \frac{D_2 \sum_j S_2^j}{D_1 \sum_i S_1^i} \quad (18)$$

利用图3所示的相邻生长方向上生长界面的几何关系^[32], 得

$$\sum_i \frac{\Delta\mu_1^i}{\Delta l_1} / \sum_j \frac{\Delta\mu_2^j}{\Delta l_2} \cong \frac{D_2}{D_1} \quad (19)$$

将式(19)带入式(14)得到晶体沿相邻方向的相对生长速率

$$\frac{R_{u_1 v_1 w_1}}{R_{u_2 v_2 w_2}} = \frac{E_{u_1 v_1 w_1}^{\text{bond}} / (A_{u_1 v_1 w_1} \cdot h_{u_1 v_1 w_1})}{E_{u_2 v_2 w_2}^{\text{bond}} / (A_{u_2 v_2 w_2} \cdot h_{u_2 v_2 w_2})} \quad (20)$$

式(20)表明晶体沿 $[uvw]$ 方向生长的相对生长速率 R_{uvw} 取决于连接生长单元和晶体之间化学键合能量密度. 晶体沿 $[uvw]$ 方向生长速率可以表示成

图3 凸几何多面体单晶的几何划分(网络版彩图)

Figure 3 Geometric partition of single crystal with convex polyhedral shape (color online).

$$R_{uvw} = K \frac{E_{\text{bond}}}{A_{uvw} \cdot h_{uvw}} \quad (21)$$

其中, E_{bond} 是生长单元沿 $[uvw]$ 生长方向的化学键合能,

$K = -D \frac{V_{\text{unit}}}{kT} \frac{d\mu}{dl}$, 是扩散系数、温度、化学势梯度的综合函数。

上述理论证明, 结晶热力学和动力学协同控制晶体生长界面处的化学键合过程, 因此, 从化学键合的角度提出结晶生长的化学键合理论。该理论描述了晶体生长过程, 晶体组成经历了从自由态、团簇、短程有序到长程有序排列的结晶态相变。晶体结构和结晶环境共同决定了生长界面处的离子/分子排布, 进一步决定了化学键合结构^[33]。热力学上, 化学键合结构的各向异性决定各向异性生长; 动力学上, 受结晶环境影响的各向异性键合结构决定了晶体的生长速率^[32,34]。

3 稀土元素外层轨道参与成键行为研究

根据结晶生长的化学键合理论, 晶体生长界面处的化学键合过程决定了晶体的各向异性生长速率。晶体组成的成键特征是研究生长界面处化学键合结构的基础。对于稀土晶体而言, 稀土元素可以完整占据结晶学结构中某一格点。在晶体生长过程中需要考虑到稀土元素的成键特性。稀土元素由于其独特的电子结构 $4f^{0-14}5d^{0-1}6s^2$ 使其呈现出多元化的成键特性^[35-37], 从而导致稀土元素的配位数可以在一个较宽范围内变化 $CN=2\sim 16$ 。为了揭示稀土元素的成键特性, 从轨道杂化角度出发^[38,39], 通过研究不同外层轨道之间的杂化行为, 发现稀土元素可以形成三种类型化学键, 第一类采用 sp 轨道杂化方式, 稀土元素配位数为 $2\sim 4$; 第二类化学键采用 spd 轨道杂化方式, 稀土元素配位数为 $5\sim 9$;

第三类化学键采用 $spdf$ 轨道杂化方式, 稀土元素配位数为 $10\sim 16$ ^[40,41]。当稀土离子与不同配体配位时, 将采用不同的外层轨道杂化方式。由于并不是所有价电子层内的价电子轨道都参与杂化, 因此, 能够通过稀土元素配位数判断稀土离子与配体发生配位时的外层轨道杂化方式及成键特征。研究表明, 当配位数达到 10 及以上时, $4f$ 轨道参与形成化学键。当材料中稀土元素配位数 ≤ 9 时, $4f$ 轨道没有参与杂化成键, 其成键特性和其他元素相似, 在计算生长界面处的化学键合行为时, 其处理方式同其他金属元素一致。而当材料中稀土元素配位数 > 9 时, $4f$ 轨道参与杂化成键, 不同于其他金属元素成键特征, 需要单独考虑稀土元素行为。进一步, 我们还可以通过判断稀土元素 $4f$ 轨道是否参与成键来选择替代元素, 实现稀土的高效平衡利用: 当材料中稀土元素的 $4f$ 轨道没有参与杂化, 可以用过渡金属替代稀土元素; 当材料中稀土元素 $4f$ 轨道参与杂化, 考虑用轻稀土替代重稀土元素^[42,43]。

在实验上, 利用分子振动光谱对比具有不同配位数稀土离子与配体之间的成键行为, 揭示不同外层轨道参与成键的成键特征^[44-46]。为了揭示稀土离子 $4f$ 轨道参与成键的成键特性, 选择临界配位数 ($CN=9, 10$) 的稀土晶态材料体系, 如 $\text{Ln}(\text{H}_2\text{O})_9^{3+}$ ($\text{Ln}=\text{La}\sim\text{Lu}$) 和 $\text{Ln}(\text{NO}_3)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($\text{Ln}=\text{Pr}\sim\text{Tm}$)。利用原位观测手段通过中配体构型的变化间接反映 $\text{Ln}-\text{O}$ 键的成键特性(图4)。ATR-IR 光谱特征表明, 当稀土离子配位数等于 9 时, $\text{Ln}(\text{H}_2\text{O})_9^{3+}$ 中 H_2O 配体的红外吸收带在 $\text{Ln}-\text{O}$ 键的影响下显示出“四分组”现象, 该现象归结于镧系元素独特的 $4f$ 电子构型, 表明 $4f$ 电子参与 $\text{Ln}-\text{O}$ 成键。当稀土离子配位数等于 10 时, 稀土元素的 $4f$ 轨道参与杂化成键, 降低了中心离子的化学键强度, 增加了 $\text{Ln}(\text{NO}_3)_3 \cdot (\text{H}_2\text{O})_4$ 中 Ln^{3+} 周围的化学键构型的各向同性程度。此外, 随着 $4f$ 电子数的增加, $\text{Ln}-\text{O}$ 化学键中 $4f$ 轨道的参与杂化成键的概率降低, 导致 $\text{Ln}-\text{O}$ 键强增强。

4 大尺寸稀土晶体的快速生长实践

晶体的快速生长有利于降低生长成本。稀土氧化物晶体属于高温晶体, 生长界面处的温度梯度大, 稀土晶体的提拉速率过快, 未完成相变的晶体组成在熔体上方“过冷”, 严重降低晶体质量。保证稀土晶体质量的同时实现快速生长是目前生长稀土氧化物晶体主

图 4 不同配位数稀土离子和配体之间成键的光谱观测(网络版彩图)

Figure 4 Molecular vibrational spectral observations of the chemical bonding of rare earth cations with different coordination numbers (color online).

要面临的挑战之一. 为了提高生长速率, 首先利用结晶生长的化学键合理理论计算稀土晶体在热力学上允许的最快生长速度, 在该速率框架下完成晶体组成从液相到晶相的转变^[47]. 结合传质和传热方程, 计算生长稀土晶体所需的温度梯度. 根据计算所得的三维空间内的温度梯度, 利用不同保温材料的热导率设计保温材料在三维空间的组装结构, 与计算的温度场结构相匹配. 设计的生长参数配套温度场结构, 满足稀土晶体的生长需求.

通常而言, 我们在同一尺度区间内考虑结晶热力学和结晶动力学, 这就导致晶体多个晶面的暴露. 以 $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ (YAG) 稀土晶体为例, 首先利用结晶生长的化学键合理理论计算YAG晶体的热力学形态, 如图5所示, YAG晶体在热力学上倾向于暴露 $\{110\}$ 、 $\{111\}$ 、 $\{100\}$ 表面, 呈现截顶12面体几何外形. 当晶体沿 $[111]$ 方向提拉生长时, 晶体沿径向的生长界面由6个等价的 $\{0-11\}$ 面围成. 动力学上, 为了降低两相邻表面交界处的能量, 垂直于 $[-1-12]$ 方向的表面暴露. 动力学计算结果表明, 当晶体沿 $[111]$ 方向提拉生长时, 晶体沿径向的生长界面倾向于呈现截顶六边形(图5).

在稀土晶体生长实践中, 结晶生长的化学键合理理论证明各向异性键合结构导致晶体的各向异性生长.

晶体的热力学表达为热力学稳定的晶面暴露, 在晶体生长过程中, 生长界面处的化学键合结构决定了晶体的各向异性生长, 结晶环境的构筑实现与热力学要求相匹配的能量. 在计算生长界面处的化学键合能时, 首先考虑不同晶体组成在生长界面处的成键行为. 例如, 在 $\text{GdAl}_3(\text{BO}_3)_4$ 中 Gd^{3+} 的配位数为6, 根据稀土元素外层轨道杂化方式与配位数之间的关联, 判断 Gd^{3+} 的4f轨道未参与成键. 因此, 在处理晶体中稀土元素成键行为时与其他金属离子 Al^{3+} 保持一致. 利用结晶生长的化学键合理理论, 定量计算 $\text{GdAl}_3(\text{BO}_3)_4$ 的热力学形态, 热力学上倾向暴露 $\{110\}$ 、 $\{-120\}$ 、 $\{012\}$ 表面. 进一步确定优势生长方向为 $[001]$ 方向. 在助熔剂法生长 $\text{GdAl}_3(\text{BO}_3)_4$ 晶体过程中, 高黏度熔体降低了各向同性传质的影响, 使得晶体生长主要受到生长界面处的各向异性化学键合结构的控制. 因此, 热力学倾向的晶面在大尺寸区间内暴露, 因此, 其界面轮廓遵循热力学形态从小尺度到体块演变^[48].

另一方面, 结晶环境的构筑也会引入动力学控制, 如流体性质、络合剂、浓度等. 在提拉生长体系中, 晶体的旋转(动力学影响因素)带来各向同性传质, 诱导晶体的各向同性生长. 热力学控制的各向异性生长和动力学控制的各向同性生长相互竞争影响生长过程.

图5 径向生长方向上高指数晶面的暴露(网络版彩图)

Figure 5 Exposure of high index surfaces along the radial directions (color online).

以提拉生长钆镓石榴石晶体($\text{Gd}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$, GGG)为例, 在GGG晶体中 Gd^{3+} 的配位数为8, 根据稀土元素外层轨道杂化方式与配位数之间的关联, 判断 Gd^{3+} 的4f轨道未参与成键。因此, 在处理晶体中稀土元素成键行为时与 Ga^{3+} 保持一致。结晶生长的化学键合理论热力学形态表明, GGG晶体倾向暴露 $\{100\}$ 和 $\{110\}$ 表面, 进一步确定优势生长方向为 $[111]$ 方向。从而获得热力学上沿 $[111]$ 方向提拉生长倾向暴露的 $\{-110\}$ 晶面及界面处的键合结构。另一方面, 生长过程中的各向同性传质受到径向温度梯度的影响, 在不同的径向位点上, 生长界面处化学键合速率和传质速率的比值不同。为了使热力学和动力学协同控制, 将热力学表达和动力学表达分别控制在不同尺度区间。在沿 $[111]$ 方向提拉生长GGG过程中, 将热力学倾向暴露的 $\{-110\}$ 晶面控制在微观尺度区间, 将各向同性生长控制在宏观尺度区间, 使得GGG晶体生长界面呈现圆形轮廓。沿 $[100]$ 方向提拉生长GGG晶体, 不同尺度区间的热力学表达($\{010\}$ 和 $\{011\}$ 微面暴露)和动力学表达(各向同性生长)使得生长界面呈现圆形轮廓^[49]。

基于对熔体中生长稀土晶体的热力学和动力学表达分析, 利用结晶生长的化学键合理论确定与热力学相匹配的动力学生长参数, 实现了沿任意方向提拉快

速生长高品质、大尺寸稀土激光晶体和闪烁晶体的目标^[50-54]。结合结晶生长的化学键合理论和传质方程计算稀土晶体的热力学和动力学相对生长速率, 根据各向异性化学键合控制和各向同性传质控制的边界条件计算并获得晶体生长参数, 即晶体尺寸相关的提拉生长速率和旋转速率。与温度场结构相匹配, 设计的生长参数一方面满足结晶热力学要求, 在微观生长界面处构筑长程、均一的化学键合结构, 保障稀土晶体的品质。另一方面, 在宏观生长界面处实现各向同性的生长行为, 最大限度地暴露高指数晶面, 加快稀土晶体的生长速率(图6)。通过将热力学和动力学表达控制在不同尺度区间内实现了系列大尺寸稀土激光晶体和稀土闪烁晶体的快速生长, 例如, $\phi 80 \text{ mm} \times 240 \text{ mm}$ 的系列稀土离子掺杂钆铝石榴石激光晶体, 生长速率达 3.0 mm/h ; $\phi 80 \text{ mm} \times 240 \text{ mm}$ 的铈掺杂钆铝石榴石和 $\phi 64 \text{ mm} \times 220 \text{ mm}$ 的铈掺杂硅酸钆铝石榴石闪烁晶体, 生长速率达 3.5 mm/h , 达到同类技术的1~2倍(图7)。在生长设备方面, 针对晶体提拉生长设备在生长高温稀土晶体中存在的难题, 建立了温度梯度监测新方法并实现了晶体生长全过程的远程在线观测, 实现了稀土晶体生长专用设备的精准化、智能化控制, 显著提升了大块单晶的生长效率^[55-58]。在改造升级后的生长设备上成功生长了系列公斤级晶体, 2016

图 6 热力学和动力学的多尺度区间表达实现大尺寸稀土晶体快速生长(网络版彩图)

Figure 6 Fast growth of large size rare earth single crystals by controlling the crystallization thermodynamics and kinetics in different size zones (color online).

大尺寸稀土激光晶体

大尺寸稀土闪烁晶体及器件

图 7 快速生长的大尺寸稀土激光晶体和稀土闪烁晶体(网络版彩图)

Figure 7 Large size rare earth laser and scintillation single crystals grown by the fast growth technique (color online).

年8月通过中国科学院验收, 相关研究成果入选“2016年中国稀土十大科技新闻”。

5 结论

结晶生长的化学键合理论聚焦于生长界面处的微观化学键合过程, 在结晶热力学和结晶动力学之间组建有效桥梁。热力学上, 生长界面处发生相变时产生

能量的变化, 取决于界面处化学键合结构的形成; 另一方面, 生长界面处的扩散-反应耦合机制从动力学上影响了界面处的化学键合过程, 从而产生不同的化学键合结构。晶体的各向异性化学键合能量密度决定了各向异性生长速率, 生长界面处不同的化学键合结构使晶体产生了多形态生长。稀土晶体在生长界面处的化学键合结构取决于稀土离子和其他组成离子之间的成键特性。稀土元素与其他元素成键差异在于其4f轨

道是否参与成键. 利用中心离子外层轨道杂化模型揭示了配位数9是区分4f轨道是否参与成键的临界点. 针对大尺寸稀土氧化物晶体, 利用结晶生长的化学键合理论研究了生长界面处的化学键合结构, 结合稀土离子的成键特性和各向同性传质过程计算并优化了晶体宏观生长参数, 将结晶热力学表达和结晶动力学表达

控制在不同尺度区间. 在微观生长界面处诱导预成核团簇的形成, 从而构筑长程、均一的化学键合结构, 保障晶体质量; 在宏观生长界面处实现各向同性的生长行为, 最大限度地暴露高指数晶面, 加快稀土晶体的生长速率, 能够实现高品质稀土晶体如石榴石类稀土晶体和硅酸钇镧稀土闪烁晶体的快速生长.

参考文献

- 1 Xu L, Sun C, Xue D. *J Chin Soc Rare Earths*, 2018, 36: 1–17 (in Chinese) [徐兰兰, 孙丛婷, 薛冬峰, 中国稀土学报, 2018, 36: 1–17]
- 2 Morrison G, Latshaw AM, Spagnuolo NR, Zur Loye HC. *J Am Chem Soc*, 2017, 139: 14743–14748
- 3 Hatada N, Shizume K, Uda T. *Adv Mater*, 2017, 29: 1606569
- 4 Wang Y, Sun C, Tu C, Xue D. *Cryst Growth Des*, 2018, 18: 1598–1604
- 5 Quan J, Yang X, Yang M, Ma D, Huang J, Zhu Y, Wang B. *J Cryst Growth*, 2018, 483: 200–205
- 6 Chen K, Pan W, Xue D. *J Phys Chem C*, 2016, 120: 20077–20081
- 7 Cui D, Ebrahimi M, Rosei F, Macleod JM. *J Am Chem Soc*, 2017, 139: 16732–16740
- 8 Zhang LLM, Mak TCW. *Angew Chem Int Ed*, 2017, 56: 16228–16232
- 9 Sahoo PK, Memaran S, Xin Y, Balicas L, Gutiérrez HR. *Nature*, 2018, 553: 63–67
- 10 Whittaker ML, Smeets PJM, Asayesh-Ardakani H, Shahbazian-Yassar R, Joester D. *Angew Chem Int Ed*, 2017, 56: 16028–16031
- 11 Rao F, Ding K, Zhou Y, Zheng Y, Xia M, Lv S, Song Z, Feng S, Ronneberger I, Mazzarello R, Zhang W, Ma E. *Science*, 2017, 358: 1423–1427
- 12 Chen K, Xue D. *Nanotechnology*, 2018, 29: 024003
- 13 Chen K, Xue D. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2016, 8: 29522–29528
- 14 Fu J, Skrabalak SE. *Angew Chem Int Ed*, 2017, 56: 14169–14173
- 15 Sun C, Li X, Wang H, Xue D. *Inorg Chem*, 2016, 55: 2969–2976
- 16 Corma A, Li C, Moliner M. *Angew Chem Int Ed*, 2018, doi: 10.1002/anie.201711422
- 17 Sun C, Xue D. *Cryst Growth Des*, 2014, 14: 2282–2287
- 18 Chen K, Xue D. *CrystEngComm*, 2017, 19: 1230–1238
- 19 Chen K, Song S, Liu F, Xue D. *Chem Soc Rev*, 2015, 44: 6230–6257
- 20 Ruiz-Agudo E, Burgos-Cara A, Ruiz-Agudo C, Ibañez-Velasco A, Cölfen H, Rodríguez-Navarro C. *Nat Commun*, 2017, 8: 768
- 21 Kim YY, Freeman CL, Gong X, Levenstein MA, Wang Y, Kulak A, Anduix-Canto C, Lee PA, Li S, Chen L, Christenson HK, Meldrum FC. *Angew Chem Int Ed*, 2017, 56: 11885–11890
- 22 Sun C, Xue D. *CrystEngComm*, 2015, 17: 2728–2736
- 23 Sun C, Xue D. *Cryst Growth Des*, 2015, 15: 2867–2873
- 24 Sun C, Chen X, Xue D. *Cryst Growth Des*, 2017, 17: 3178–3184
- 25 Chen K, Xue D. *Nanoscale*, 2016, 8: 17090–17095
- 26 Chen K, Sun C, Xue D. *Phys Chem Chem Phys*, 2015, 17: 732–750
- 27 Sun C, Xue D. *J Cryst Growth*, 2017, 470: 27–32
- 28 Sun CT, Xue DF. *Sci Sin Tech*, 2014, 44: 1123–1136 (in Chinese) [孙丛婷, 薛冬峰. 中国科学: 技术科学, 2014, 44: 1123–1136]
- 29 Sun CT, Xue DF. *Funct Mater Lett*, 2017, 10: 1741001
- 30 Sun C, Xue D. *CrystEngComm*, 2016, 18: 1262–1272
- 31 Sun C, Xue D. *Phys Chem Chem Phys*, 2017, 19: 12407–12413
- 32 Sun C, Xue D. *Phys Chem Chem Phys*, 2013, 15: 14414–14419
- 33 Xu D, Xue D. *J Syn Cryst*, 2006, 35: 598–603 (in Chinese) [许东利, 薛冬峰. 人工晶体学报, 2006, 35: 598–603]
- 34 Sun C, Xue D. *J Phys Chem C*, 2013, 117: 5505–5511
- 35 Zhang Q, Hu SX, Qu H, Su J, Wang G, Lu JB, Chen M, Zhou M, Li J. *Angew Chem Int Ed*, 2016, 55: 6896–6900

- 36 Polinski MJ, Grant DJ, Wang S, Alekseev EV, Cross JN, Villa EM, Depmeier W, Gagliardi L, Albrecht-Schmitt TE. *J Am Chem Soc*, 2012, 134: 10682–10692
- 37 Minasian SG, Krinsky JL, Arnold J. *Chem Eur J*, 2011, 17: 12234–12245
- 38 Strange P, Svane A, Temmerman WM, Szotek Z, Winter H. *Nature*, 1999, 399: 756–758
- 39 Minasian SG, Batista ER, Booth CH, Clark DL, Keith JM, Kozimor SA, Lukens WW, Martin RL, Shuh DK, Stieber SCE, Tyliczszak T, Wen XD. *J Am Chem Soc*, 2017, 139: 18052–18064
- 40 Xue D, Sun C, Chen X. *J Rare Earths*, 2017, 35: 837–843
- 41 Xue D, Sun C, Chen X. *Chin J Chem*, 2017, 35: 1452–1458
- 42 Xue DF, Sun CT. *Sci China Technol Sci*, 2017, 60: 1767–1768
- 43 Xue D, Zhang H, Liu Y, Yin S, Lu L, Boo JH. *Mater Res Bull*, 2017, 96: 1
- 44 Chen X, Sun C, Wu S, Xue D. *Phys Chem Chem Phys*, 2017, 19: 8835–8842
- 45 Sun C, Chen X, Xue D. *Cryst Growth Des*, 2017, 17: 2631–2638
- 46 Sun C, Xue D. *Dalton Trans*, 2017, 46: 7888–7896
- 47 Sun C, Xue D. *CrystEngComm*, 2014, 16: 2129–2135
- 48 Sun C, Wang Y, Tu C, Xue D. *CrystEngComm*, 2015, 17: 3208–3213
- 49 Wang Y, Sun C, Tu C, Xue D. *CrystEngComm*, 2015, 17: 2929–2934
- 50 Xu L, Sun C, Xue D. *Sci Sin Tech*, 2016, 7: 657–673 (in Chinese) [徐兰兰, 孙丛婷, 薛冬峰. 中国科学: 技术科学, 2016, 7: 657–673]
- 51 Xue D, Sun C. Low cost growth of rare earth scintillation single crystals. China Patent, 201710059833.9, 2017-01-27 (in Chinese) [薛冬峰, 孙丛婷. 低成本稀土闪烁晶体的生长. 中国专利, CN201710059833.9, 2017-01-27]
- 52 Xue DF, Sun CT. Low cost growth of rare earth scintillation single crystals. China Patent, 201710060012.7, 2017-01-27 (in Chinese) [薛冬峰, 孙丛婷. 低成本稀土闪烁晶体的生长. 中国专利, CN201710060012.7, 2017-01-27]
- 53 Xue DF, Sun CT. Scintillation single crystals grown by low cost rare earth raw materials and the fast growth technique. China Patent, 201610115940.4, 2016-03-02 (in Chinese) [薛冬峰, 孙丛婷. 由低成本稀土原料制备的闪烁晶体及其低成本生长工艺. 中国专利, CN201610115940.4, 2016-03-02]
- 54 Xue DF, Sun CT. Low cost growth of rare earth scintillation single crystals. China Patent, 201610115971.X, 2016-03-02 (in Chinese) [薛冬峰, 孙丛婷. 低成本稀土闪烁晶体的生长. 中国专利, CN201610115971.X, 2016-03-02]
- 55 Xue DF, Sun CT. Calculation method and program of pulling growth rate in low cost growth of rare earth single crystals. China Patent, 201710785757.X, 2017-09-02 (in Chinese) [薛冬峰, 孙丛婷. 低成本稀土晶体的生长工艺中提拉生长速率的计算方法和计算系统. 中国专利, 201710785757.X, 2017-09-02]
- 56 Xue DF, Sun CT. Temperature field design and low cost growth technique of rare earth single crystals. China Patent, 201710786661.5, 2017-09-02 (in Chinese) [薛冬峰, 孙丛婷. 一种用于稀土晶体生长工艺的温度场结构的设计方法及低成本稀土晶体的生长工艺. 中国专利, CN201710786661.5, 2017-09-02]
- 57 Xue DF, Sun CT. Growth equipment and technique for rare earth crystals and their application to fast growth of rare earth single crystals. China Patent, 201611059073.3, 2016-11-28 (in Chinese) [薛冬峰, 孙丛婷. 稀土晶体生长设备、稀土晶体生长工艺及应用. 中国专利, CN201611059073.3, 2016-11-28]
- 58 Xue DF, Sun CT. Growth equipment and technique for rare earth crystals and their application to fast growth of rare earth single crystals. China Patent, 201611059074.8, 2016-11-28 (in Chinese) [薛冬峰, 孙丛婷. 稀土晶体生长设备、稀土晶体生长工艺及应用. 中国专利, CN201611059074.8, 2016-11-28]

Chemical bonding theory of single crystal growth and its application to fast single crystal growth of rare earth inorganic materials

Congting Sun, Dongfeng Xue*

State Key Laboratory of Rare Earth Resource Utilization, Changchun Institute of Applied Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Changchun 130022, China

**Corresponding author (email: dongfeng@ciac.ac.cn)*

Abstract: Fast growth of rare earth single crystals with high melting point can effectively reduce the cost of crystal growth. However, too fast growth rate will cause supercooling upon the melt interface, which will result in a series of quality problems such as cracking. In this paper, the crystal growth process is studied from the perspective of chemical bonding at the growing interface. Combining the potential variations of crystal constituents and the coupling of chemical reaction and diffusion at the growing interface, we demonstrate that both crystallization thermodynamics and kinetics coordinately control the chemical bonding process and enhance the dominant role of chemical bonding architectures at the growing interface during crystal growth. In addition, the bonding characteristics of rare earth ions are further studied in the view of the orbital hybridization, which is useful to study the chemical bonding architecture of rare earth ions at the growing interface. For large-size rare earth oxide single crystals, the optimized crystal growth parameters can be designed on the basis of chemical bonding theory of single crystal growth. These growth parameters promote the anisotropic crystal thermodynamic expression and the isotropic crystal kinetic expression that are controlled in different scales, and help to realize the fast growth of large-size rare earth single crystals with high quality.

Keywords: rare earth crystals, chemical bonding theory of single crystal growth, fast growth, orbital hybridization, growing interface

doi: [10.1360/N032018-00065](https://doi.org/10.1360/N032018-00065)