



晶体生长原理与技术

Principle and Technology of Crystal Growth

介万奇 编著



科学出版社
www.sciencep.com

国家科学技术学术著作出版基金资助出版

晶体生长原理与技术

Principle and Technology of Crystal Growth

介万奇 编著

科学出版社

北京

内 容 简 介

本书分4篇探讨晶体生长的原理与技术。第一篇为晶体生长的基本原理,对晶体生长的热力学原理、动力学原理、界面过程、生长形态以及晶体生长初期的形核相关原理进行论述。第二篇为晶体生长的技术基础,分3章进行晶体生长过程的涉及传输行为(传质、传热、对流)、化学基础问题(包括材料的提纯与合成问题)以及物理基础(电、磁、力的作用原理)的综合分析。第三篇为晶体生长技术,分4章分别对以 Bridgman 法为主的熔体法晶体生长、以 Czochralski 方法为主的熔体法晶体生长、溶液法晶体生长以及气相晶体生长技术与最新发展进行介绍。第四篇分2章分别对晶体生长过程中缺陷的形成与控制 and 晶体的结构与性能表征方法进行论述。

本书可供从事晶体生长的科研和工程技术人员阅读,也可作为该领域研究生的教学参考书。

图书在版编目(CIP)数据

晶体生长原理与技术=Principle and Technology of Crystal Growth/介万奇编著. —北京:科学出版社,2010.8
ISBN 978-7-03-028708-3

I. ①晶… II. ①介… III. ①晶体生长 IV. ①O781

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2010)第 161799 号

责任编辑:吴凡洁 / 责任校对:张凤琴
责任印制:赵 博 / 封面设计:耕者设计工作室

科学出版社出版

北京东黄城根北街16号

邮政编码:100717

<http://www.sciencep.com>

双青印刷厂印刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

*

2010年9月第一版 开本:787×1092 1/16

2010年9月第一次印刷 印张:47 1/4

印数:1—2 500 字数:1 097 000

定价:120.00元

(如有印装质量问题,我社负责调换)

前 言

本书收笔了,释然与惆怅并存。

3年多的努力终于有了结果。完成了100多万字的书稿自然是一个庞大的工程。但凡从事过类似工作的人,必与我有同感,如释重负。这是释然的理由。

本人所学为凝固技术,凝固与晶体生长原理相通,本无界线。近20年来一直对晶体生长的相关理论与技术抱有很大兴趣,并做了一些研究工作,自觉有些体会。因此,4年前动了写本书的念头,并制订了一个较为庞大的计划。然而,动笔写作以后,才逐步体会到晶体生长原理的深奥、技术的复杂,同时也感到自我的肤浅。另外,教学科研任务繁忙,难以集中精力。庆幸没有放弃,边学边写。虽然4年来,见缝插针,孜孜钻研,夜以继日,然而,完稿之时深感深度和广度不够。许多内容自己的理解非常有限,纰漏必然难免。因此惆怅。

本书的定位以技术为主,追求对工程应用起指导作用。这样考虑的原因,首先是本人的工学背景,对于纯科学原理方面的内容把握不准,而且晶体生长原理方面的著作国内外已有数本。国际上,如斯坦福大学 Tiller 教授的两本 *The Science of Crystallization*, 俄罗斯学者 Chernov 的 *Modern Theory of Crystal Growth* 等;国内,闵乃本院士 1982 年出版的《晶体生长的物理基础》至今仍是经典。其次,技术层面上的内容时效性强,知识更新快,虽然这方面也有一些优秀著作,如张克从、张乐惠等主编的《晶体生长科学与技术》,但仍有可能写出一些新的内容来。本书也没有拘泥于技术,希望从原理分析入手,对不同晶体生长技术的共性原理和特殊晶体生长技术的出发点和基本思路有所论述,期望对读者的技术创新有所启发。

在内容安排上,本书共分4篇14章。第一篇首先对晶体生长所涉及的热力学与动力学原理及其已经广被接受的晶体生长的基本理论,包括晶体生长的形核和生长的界面过程、晶体生长过程的形态演变等作了简要介绍。第二篇对晶体生长技术涉及的共性基础进行了分析,其中包括传质、传热和流体流动的基本原理;晶体生长的化学原理及其在原材料的提纯与合成中的应用;应用于晶体生长的各种物理原理。第三篇主要探讨晶体生长技术,分类对各种晶体生长方法的发展及其控制原理和技术进行了分析,分4章分别讨论了 Bridgman 法及其相关方法、Czochralski 法及其相关方法、溶液生长方法和气相生长方法。第四篇分2章分别讨论了各种晶体缺陷及其形成原理,晶体成分、结构和主要物理性能表征方法及其测试技术。

本书的目标是较为系统地反映近代晶体生长理论和技术的发展历程、现状和研究成果。这些成果是数以万计的科技工作者潜心研究的结果,本书想根据作者的理解,加以归纳,呈现给读者。属于作者原创性的工作则寥寥无几。因此,书中引用了较多的文献。对此有两点需要说明:其一,对于许多以前不很熟悉的内容,临时学习,难免会有“断章取义”的问题;其二,对所引用的内容努力做到全部标注,可能会有疏漏。为此对原创的作者表

示感谢。若有不妥之处,恳请指正和谅解。

本书获得国家科学技术学术著作出版基金的资助,感谢在基金申请中闵乃本院士和周尧和院士等的推荐。

本书的写作,得到西北工业大学多位师长、学长、同事和研究生的鼓励和大力支持,课题组的其他教师分担了本人的许多工作,为本人腾出了宝贵的时间。在与课题组其他教师、同学以及业内同仁的讨论中,获得很多启发。特别是本书中的许多内容取自本人指导研究生的学位论文,包含着他们的贡献。本该一一列出,分别致谢,但因涉及的人很多,名单太长,又恐顾此失彼,在此一并感谢!

介万奇

2009年10月

目 录

前言

第一篇 晶体生长的基本原理

第 1 章 导论	3
1.1 晶体的基本概念	3
1.1.1 晶体的结构特征	3
1.1.2 晶体结构与点阵	4
1.1.3 晶向与晶面	5
1.1.4 晶体的结构缺陷概述	6
1.2 晶体材料	11
1.2.1 常见晶体材料的晶体结构	11
1.2.2 按照功能分类的晶体材料	16
1.3 晶体生长技术的发展	21
1.4 晶体生长技术基础及其与其他学科的联系	23
参考文献	25
第 2 章 晶体生长的热力学原理	27
2.1 晶体生长过程的物相及其热力学描述	27
2.1.1 气体的结构及热力学描述	27
2.1.2 液体的结构及热力学描述	30
2.1.3 固体的结构及其热力学参数	33
2.1.4 相界面及其热力学分析	37
2.1.5 晶体生长的热力学条件	42
2.2 单质晶体生长热力学原理	44
2.2.1 单质晶体生长过程中的热力学平衡	44
2.2.2 液相及气相生长的热力学条件及驱动力	48
2.2.3 固态再结晶的热力学条件	50
2.3 二元系的晶体生长热力学原理	52
2.3.1 二元合金中的化学位	52
2.3.2 液-固界面的平衡与溶质分凝	53
2.3.3 气-液及气-固平衡	56
2.4 多组元系晶体生长热力学分析	58

2.4.1	多元体系的自由能	58
2.4.2	多元系结晶过程的热力学平衡条件	59
2.4.3	相图计算技术的应用	60
2.5	化合物晶体生长热力学原理	63
2.5.1	化合物分解与合成过程的热力学分析	64
2.5.2	复杂二元及多元化合物体系的简化处理	67
2.5.3	化合物晶体非化学计量比的成分偏离与晶体结构缺陷	70
2.5.4	熔体中的短程序及缔合物	72
	参考文献	75
第3章	晶体生长的动力学原理	78
3.1	结晶界面的微观结构	78
3.1.1	结晶界面结构的经典模型	78
3.1.2	界面结构的 Monte-Carlo(MC)模拟	83
3.2	结晶界面的原子迁移过程与生长速率	86
3.3	晶体生长的本征形态	97
3.3.1	晶体生长形态的热力学分析	97
3.3.2	晶体生长形态的动力学描述	98
	参考文献	107
第4章	实际晶体生长形态的形成原理	110
4.1	晶体生长驱动力与平面结晶界面的失稳	110
4.2	枝晶的形成条件与生长形态	116
4.3	枝晶阵列的生长	121
4.3.1	Hunt 模型	122
4.3.2	Kurz-Fisher 模型	124
4.3.3	Lu-Hunt 数值模型	126
4.4	强各向异性晶体强制生长形态	129
4.5	多相协同生长	132
4.5.1	亚共晶生长	132
4.5.2	共晶生长	133
4.5.3	偏晶生长	137
4.5.4	包晶生长	138
	参考文献	139
第5章	晶体生长过程的形核原理	142
5.1	均质形核理论	142
5.1.1	熔体中的均质形核理论	142
5.1.2	气相与固相中的均质形核	145

5.1.3 均质形核理论的发展	146
5.2 异质形核	149
5.2.1 异质形核的基本原理	149
5.2.2 异质外延生长过程中的形核	151
5.3 多元多相合金结晶过程中的形核	153
5.3.1 多组元介质中的形核	153
5.3.2 多相形核过程的分析	157
5.4 特殊条件下的形核问题	160
5.4.1 溶液中的形核	160
5.4.2 电化学形核	161
5.4.3 超临界液体结晶过程中的形核	162
参考文献	163

第二篇 晶体生长的技术基础

第6章 晶体生长过程的传输问题	169
6.1 晶体生长过程的传质原理	169
6.1.1 溶质扩散的基本方程	169
6.1.2 扩散过程的求解条件与分析方法	172
6.1.3 扩散系数的本质及其处理方法	173
6.1.4 晶体生长过程扩散的特性	175
6.1.5 多组元的协同扩散	177
6.1.6 外场作用下的扩散	178
6.2 晶体生长过程的传热原理	179
6.2.1 晶体生长过程的导热	179
6.2.2 晶体生长过程的辐射换热	184
6.2.3 晶体生长过程的对流换热与界面换热	187
6.2.4 晶体生长过程温度场的测控方法与技术	188
6.3 晶体生长过程的液相流动	196
6.3.1 流动的起因与分类	196
6.3.2 流体的黏度	198
6.3.3 流体流动的控制方程	199
6.3.4 流体流动过程的求解条件与分析方法	201
6.3.5 层流与紊流的概念及典型层流过程分析	202
6.3.6 双扩散对流	204
6.3.7 Marangoni 对流	207
参考文献	208

第 7 章 晶体生长过程中的化学问题	209
7.1 晶体生长过程相关的化学原理	209
7.1.1 晶体生长过程的化学反应	209
7.1.2 物质的主要化学性质和化学定律	212
7.1.3 化学反应动力学原理	216
7.1.4 化学反应过程的热效应	220
7.1.5 化学反应的尺寸效应	221
7.1.6 晶体生长过程的其他化学问题	222
7.2 原料的提纯	226
7.2.1 气化-凝结法	227
7.2.2 萃取法	237
7.2.3 电解提纯法	243
7.2.4 区熔法	244
7.3 晶体生长原料的合成原理	246
7.3.1 熔体直接反应合成	246
7.3.2 溶液中的反应合成	248
7.3.3 气相反应合成	251
7.3.4 固相反应合成	257
7.3.5 自蔓延合成	259
参考文献	262
第 8 章 晶体生长过程物理场的作用	265
8.1 晶体生长过程的压力作用原理	265
8.1.1 重力场中的压力	265
8.1.2 微重力场的特性与影响	266
8.1.3 超重力场的特性与影响	268
8.1.4 晶体生长过程的高压技术	270
8.2 晶体生长过程中的应力分析	274
8.2.1 应力场计算的基本方程	275
8.2.2 应力场的分析方法	278
8.2.3 应力作用下的塑性变形	280
8.2.4 薄膜材料中的应力	282
8.3 电场在晶体生长过程中的作用原理	284
8.3.1 材料的电导特性	285
8.3.2 材料的电介质特性	286
8.3.3 晶体生长相关的电学原理	287
8.3.4 电场在晶体生长过程应用的实例	289

8.4 电磁场在晶体生长过程中应用的基本原理	295
8.4.1 电磁效应及磁介质的性质	296
8.4.2 电磁场的作用原理	299
8.4.3 电磁悬浮技术	303
8.4.4 电磁场对对流的控制作用	305
参考文献	309

第三篇 晶体生长技术

第9章 熔体法晶体生长(1)——Bridgman 法及其相似方法	317
9.1 Bridgman 法晶体生长技术的基本原理	317
9.1.1 Bridgman 法晶体生长技术简介	317
9.1.2 Bridgman 法晶体生长过程的传热特性	323
9.1.3 Bridgman 法晶体生长过程结晶界面控制原理	324
9.2 Bridgman 法晶体生长过程的溶质传输及其再分配	326
9.2.1 一维平界面晶体生长过程中的溶质再分配	326
9.2.2 多元合金及快速结晶条件下的溶质分凝	331
9.2.3 实际 Bridgman 法晶体生长过程中的溶质分凝分析	333
9.3 Bridgman 法晶体生长过程的数值分析	338
9.3.1 Bridgman 法晶体生长过程数值分析技术的发展	338
9.3.2 Bridgman 法晶体生长过程多场耦合的数值模拟方法	339
9.3.3 晶体生长过程应力场的数值分析	345
9.4 Bridgman 法晶体生长工艺控制技术	347
9.4.1 Bridgman 法晶体生长过程的强制对流控制	347
9.4.2 Bridgman 法晶体生长过程的电磁控制	356
9.4.3 水平 Bridgman 法及微重力条件下的 Bridgman 法晶体生长	359
9.4.4 高压 Bridgman 法晶体生长	362
9.4.5 其他 Bridgman 生长方法	364
9.5 其他定向结晶的晶体生长方法	367
9.5.1 垂直温度梯度法	367
9.5.2 区熔-移动加热器法	369
9.5.3 溶剂法	372
9.5.4 浮区法	374
参考文献	380
第10章 熔体法晶体生长(2)——Cz 法及其他熔体生长方法	389
10.1 Cz 法晶体生长的基本原理与控制技术	389
10.1.1 Cz 法晶体生长的基本原理	389

10.1.2	Cz 法晶体生长过程的控制技术	395
10.2	Cz 法晶体生长过程的传热与生长形态控制	401
10.2.1	Cz 法晶体生长过程的传热特性	401
10.2.2	环境温度和气相传输的影响	404
10.2.3	晶体内辐射特性的影响	408
10.2.4	晶体旋转与温度的波动	412
10.3	电磁控制技术在 Cz 法晶体生长中的应用	415
10.3.1	静磁场控制 Cz 法晶体生长中的对流	415
10.3.2	交变磁场对 Cz 法晶体生长过程的影响	418
10.3.3	电流场和磁场共同作用下的 Cz 法晶体生长	422
10.4	Cz 法晶体生长过程传质特性与成分控制	425
10.4.1	多组元熔体 Cz 法晶体生长过程中的溶质再分配及其宏观偏析	425
10.4.2	Cz 法晶体生长过程中熔体与晶体中的成分控制	430
10.5	其他熔体法晶体生长的方法	438
10.5.1	成形提拉法(导模法)	438
10.5.2	泡生法	444
10.5.3	火焰熔融生长法	448
	参考文献	449
第 11 章	溶液法晶体生长	456
11.1	溶液法晶体生长的基本原理和方法	456
11.1.1	溶液的宏观性质	456
11.1.2	溶液中溶质的行为及溶剂的选择	459
11.1.3	实现溶液中晶体生长的条件及控制参数	462
11.1.4	溶液中的晶体生长机理	467
11.2	溶液法晶体生长的基本方法	469
11.2.1	溶液的配制	469
11.2.2	溶液法晶体生长的基本方法与控制原理	470
11.2.3	溶液法晶体生长的控制方法	475
11.3	溶液法晶体生长过程的传输过程及其控制	479
11.3.1	结晶界面附近的溶质传输特性	479
11.3.2	溶液法晶体生长过程的对流传输原理和方法	482
11.3.3	溶液法晶体生长过程中对流的控制	485
11.3.4	溶液液区移动法晶体生长过程的传质	490
11.4	其他溶液晶体生长技术	492
11.4.1	高温溶液生长	492
11.4.2	助溶剂法	496

11.4.3 水热法·····	501
11.4.4 液相电沉积法·····	504
参考文献·····	507
第12章 气相晶体生长方法 ·····	513
12.1 气相生长方法概述·····	513
12.2 物理气相生长技术·····	516
12.2.1 物理气相生长的基本原理·····	516
12.2.2 生长界面的结构与晶体的非平衡性质·····	518
12.2.3 物理气相生长过程中气体分压的控制·····	524
12.2.4 物理气相生长过程中的传输·····	527
12.3 化学气相生长技术·····	532
12.3.1 化学气相生长的特性·····	532
12.3.2 气相分解方法·····	533
12.3.3 气相合成法·····	535
12.3.4 复杂体系气相反应合成·····	538
12.3.5 化学气相输运法·····	541
12.4 其他气相生长方法简介·····	549
12.4.1 气-液-固法·····	549
12.4.2 溅射法晶体生长技术的基本原理·····	552
12.4.3 分子束外延生长技术的基本原理·····	556
12.4.4 MOCVD生长技术的基本原理·····	560
参考文献·····	564

第四篇 晶体缺陷分析与性能表征

第13章 晶体缺陷的形成与控制 ·····	577
13.1 晶体中点缺陷的形成与控制·····	577
13.1.1 点缺陷对晶体性能的影响·····	577
13.1.2 简单晶体中热力学平衡点缺陷浓度的计算·····	579
13.1.3 化合物晶体中平衡点缺陷浓度的热力学计算·····	581
13.1.4 晶体生长过程中点缺陷的形成与控制·····	590
13.1.5 晶体后处理过程中点缺陷的形成与控制·····	593
13.2 成分偏析及其形成原理·····	596
13.2.1 成分偏析的类型及其成因·····	596
13.2.2 多组元晶体中的成分偏析及其对性能的影响·····	597
13.2.3 杂质与掺杂的偏析·····	602
13.2.4 条带状偏析·····	606

13.2.5	胞晶生长引起的成分偏析	608
13.3	沉淀相与夹杂的形成	610
13.3.1	沉淀与夹杂的类型及其对晶体性能的影响	610
13.3.2	液相中夹杂的裹入	615
13.3.3	结晶界面附近夹杂的形成	616
13.3.4	固相中沉淀相的析出与退火消除	618
13.4	位错的形成	619
13.4.1	典型晶体中位错的类型及其对晶体性能的影响	619
13.4.2	籽晶与异质外延生长引入的位错	622
13.4.3	应力与位错的形成	626
13.4.4	成分偏析引起的位错	632
13.4.5	夹杂引起的位错	634
13.5	晶界与相界及其形成原理	637
13.5.1	晶界和相界的结构及其对晶体性能的影响	637
13.5.2	晶界成分偏析	640
13.5.3	晶界扩散	643
13.5.4	晶界与相界的形成与控制	645
13.6	孪晶与层错的形成	648
13.6.1	孪晶与层错的结构和性质	648
13.6.2	变形孪晶的形成	649
13.6.3	生长孪晶与层错	651
13.6.4	退火孪晶与层错	654
13.7	晶体的表面特性	655
13.7.1	晶体表面的基本性质与清洁表面的获得	655
13.7.2	表面原子结构	656
13.7.3	表面电子结构的研究	659
13.7.4	功函数的研究	660
	参考文献	661
第 14 章	晶体的结构与性能表征	672
14.1	晶体性能表征方法概论	672
14.1.1	晶体结构、缺陷、组织与成分分析	672
14.1.2	晶体物理性能分析	676
14.2	晶体组织结构的显微分析	684
14.2.1	光学显微分析	684
14.2.2	电子显微分析	687
14.2.3	原子力显微镜及扫描隧道显微镜分析	688

14.2.4 晶体显微分析试样的制备	689
14.3 晶体结构的衍射分析	695
14.3.1 X射线衍射分析的基本原理	695
14.3.2 电子衍射	697
14.3.3 单晶体结构缺陷的衍射分析	699
14.3.4 晶体应力应变的衍射分析	704
14.4 晶体电学参数的分析	712
14.4.1 I - V 和 C - V 测量	713
14.4.2 van der Pauw-Hall 测试	717
14.4.3 载流子迁移率和寿命乘积($\mu\tau$)的测试	718
14.4.4 介电材料的性能测定	720
14.5 晶体光学、磁学及其他物理性能的分析	722
14.5.1 晶体的基本光学性质测定	722
14.5.2 晶体透射光谱分析	724
14.5.3 光致发光	726
14.5.4 晶体的 Raman 散射特性	730
14.5.5 晶体的磁学性能	731
14.5.6 晶体的磁光性质	734
14.5.7 其他物理性能概论	737
参考文献	738

第一篇 晶体生长的基本原理

第 1 章 导 论

1.1 晶体的基本概念

1.1.1 晶体的结构特征

构成物质的基本元素(如原子或分子)在三维空间的周期性排列是晶体的基本特征。图 1-1 为 NaCl 晶体中原子的空间排列方式,即空间点阵。 Na^+ 和 Cl^- 在空间的三维方向上相间排列,每个 Cl^- 与相邻 4 个 Na^+ 形成离子键,而每个 Na^+ 也与相邻 4 个 Cl^- 成键。这种结构在三维空间广延构成 NaCl 晶体。

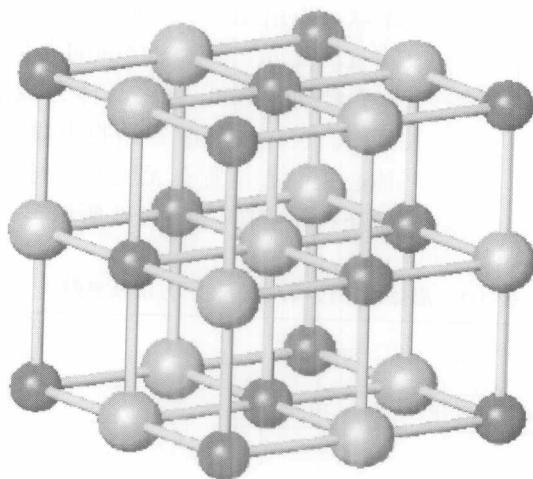


图 1-1 NaCl 晶体中原子的空间排列方式

晶体的典型特征包括:①具有一定的几何外形,该几何外形主要取决于晶体的内部结构,但可能随着晶体生长条件的变化而改变,并可通过强制的加工手段控制;②具有固定的熔点,在加热过程中只有当温度升高到熔点温度时才会熔化;③具有一定的各向异性,包括其光学、电学、磁学、力学等性能。

构成晶体的基本元素可以是原子、离子、分子或络合离子。结合键的类型也可以是离子键、金属键、共价键或分子间作用力。根据晶体的成键类型不同,晶体可以分成 4 种基本类型:

(1) 离子晶体。晶格结点上的质点是正、负离子,并且有规则地交替排列,如图 1-1 所示的 NaCl 晶体。