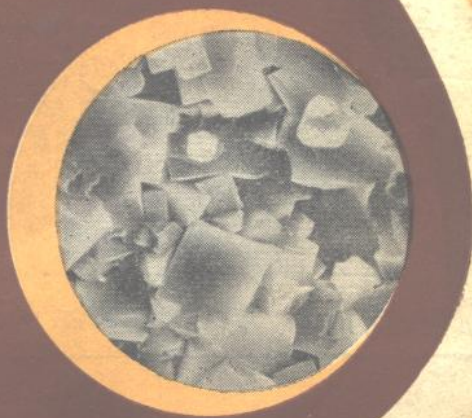


硅酸盐材料 现状和动向



上海科学技术文献出版社

出 版 说 明

以往人们把玻璃、陶瓷、搪瓷、建筑材料、水泥、耐火材料等统称为硅酸盐材料。为了适应空间、能源、红外、激光等新技术的兴起和电子工业发展的要求，人们在硅酸盐材料的基础上，用无机非金属材料为原料，经高温处理制得大量无机非金属材料（广义地列入硅酸盐材料范围内）如人工晶体、特种玻璃和陶瓷、复合材料及涂层等，为新技术的发展提供了关键性的功能材料。

为了进一步促进我国硅酸盐材料的研究和应用，使有关科技工作者、教师了解硅酸盐材料的现状和动向，我们编辑了本译文集，内容包括该材料的新品种、新工艺、新应用和理论研究的新进展。

本译文集编辑过程中得到中国科学院上海硅酸盐化学与工学研究所等单位大力支持，在此谨表谢意。

由于编者水平有限，敬请读者对译文错误之处，批评指正。

21547 / 2 /

编 者

1979 年 7 月

目 录

1. 晶体生长技术及发展动向	1
2. 玻璃在工艺和应用方面的进展	38
3. 光学玻璃最近的发展和今后的展望	52
4. 共价难熔化合物化学的某些新进展	58
5. 固体中的快离子迁移	66
6. 陶瓷声表面波滤波器的特点及应用	84
7. 烧结透明陶瓷	88
8. 生物陶瓷	97
9. 陶瓷-基体复合材料述评	99
10. 耐热保护涂层和特种涂层	120
11. 搪瓷的进展	127
12. 水泥生产技术的发展和新品种水泥	131
13. 炼钢用耐火材料的现状和几个问题	140
14. 硅酸盐材料最近技术动向的展望	163

小 资 料

精细陶瓷的功能、材料和用途(上)、(中)、(下).....	65.127.130
新陶瓷的各种性质.....	139

晶体生长技术及发展动向

张绶庆

一、绪 论

1. 晶体材料

自然界出产的矿物绝大多数呈结晶状态的。具有完整外形的结晶矿物称为单晶体。人们在长期的生产斗争和科学实验过程中,对天然产矿物的形态、性质进行了观察研究,发展了矿物学及与矿物学有关的分支学科。随后由于科学研究的深入和实验手段的发展,又探明了晶体外形及构成它的原子排列状态与物性之间的关系。在此基础上对晶体的形成规律、对称性、组成、结构与性能关系的认识逐渐深化,于是,不仅从科学研究的角度,同时也从应用的角度出发,对晶体作为材料在各种技术上的应用进行了试验和研究。如人们早就知道用硬度高的石榴石和金刚石作磨料,用具有双折射性的方解石(冰洲石)制成偏光棱镜,用具有压电性的水晶或电气石作压电振荡器等。随着晶体材料用量的增多,自然界天然产的矿物,不仅在数量上,而且在质量上均难以满足日益增长的需要。为了克服这种供不应求的状态,便着手研究用人工方法生长或培育晶体。上世纪末到本世纪初进行的金刚石、红宝石、水晶等的合成研究,可以认为是晶体生长这门学科的滥觞。另一方面,其他各门学科如化学、物理学和固体物理学等研究的深入和发展,合成出许多自然界没有的各种物质,并发现这些物质中有不少具有奇异的性质或性能,为了探明它们表现出现象本质,需要获得质地纯洁、结构完整的单晶体,供作样品进行性能测试和研究。因此也有力地推动了人工生长晶体的研究,同时也丰富了晶体材料的品种,对发展新技术起了一定的促进作用。

目前,凡是天然产的矿物晶体,几乎已都能用人工的方法合成和生长,并且还用人工方法培育出大量天然不出产的新晶体,而且在各种技术上得到广泛应用。从单纯依靠天然产物发展到用人工方法合成、生长或培育晶体,为晶体材料的应用开辟了广阔的前景。今天,晶体材料已是各种技术,特别是新技术不可缺少的重要材料之一,它的应用范围和使用量还在不断扩大和增加。兹将晶体材料的主要品种及与晶体材料发展有关的科学基础的关系示于图 1。

由图 1 可见,晶体材料主要是用作各种新技术上所需的功能材料。众所周知,晶体是原子、离子或分子在三维空间的无限有序排列物质,按其排列方式表现的对称性可分为 7 种晶系和 32 种点群。一般用标量表示的物理性质,如密度、熔点、比热等,同晶体的对称性虽无联系,但以张量表示的各种性质是与一定的点群对称性有联系的。关于用张量表示的物理性质及它们之间的关系,如表 1、图 2 所示。对称性与某些宏观物理性质的关系示于表 2。

晶体作为一种材料,在初期主要是利用其所固有的单一性质和上述以张量表示的宏观物性。随着科学研究的发展,由宏观深入到微观,阐明了晶体所表现的各种敏感物性,是同晶体结构中存在的各种缺陷和含有杂质的成分密切相关。由此又发展到有意识地控制晶体

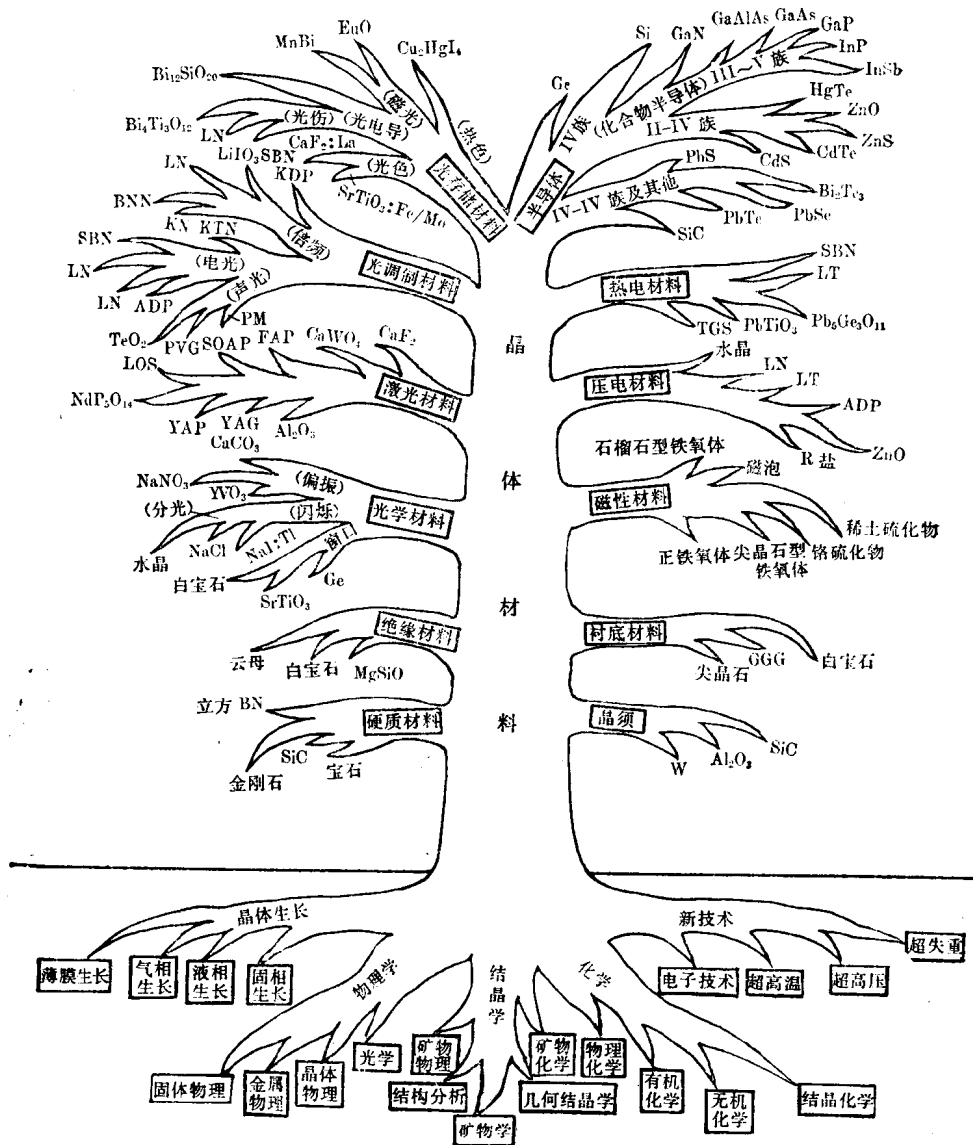


图 1 晶体材料及其有关的基础科学

表 1 晶体的物理量与张量的关系

张量阶数	物理量
0阶(标量)	密度, 熔点, 相变温度, 自由能(G), 内能(U)
1阶(矢量)	电场(E), 电力线密度(D), 磁场(H), 磁力线密度(B), 热电系数(t)
2阶(矢量)	应力(T), 应变(S), 介电率(ϵ), 透磁率(μ), 热膨胀系数(α), 电导率(σ)
3阶(矢量)	压电常数(d), 压磁常数(g), 非线性光学系数(r)
4阶(矢量)	弹性柔顺常数(s), 弹性刚性常数(c), 光弹性常数(p)

表 2 晶体的对称性与宏观物理性质

晶 族	晶 系	空 间 群	对称中心	压电性	热电性	旋光性	光 性
低	三斜	C_1 C_i, S_2	1 $\bar{1}$	无 有	有 无	有 无	双轴性
	单斜	C_2 C_s, C_h C_{2h}	2 m $2/m$	无 有 有	有 有 无	有 有 无	双轴性
	斜方	D_2, V C_{2v} D_{2h}, V_h	222 $mm2$ mmm	无 有 有	无 有 无	有 有 无	双轴性
中	四 方	C_4 S_4 C_{4v} D_4 C_{4v} D_{2d}, V_d D_{4h}	4 $\bar{4}$ $4/m$ 422 $4mm$ $\bar{4}2m$ $4/mmm$	无 有 有 有 有 有 有	有 有 有 有 有 有 有	有 有 有 有 有 有 有	单轴性
		C_3 C_{3v}, S_6 D_3 C_{3v} D_{3d}	3 $\bar{3}$ 32 $3m$ $\bar{3}m$	无 有 有 有 有	无 有 有 有 有	有 有 有 有 有	单轴性
		C_6 C_{3h} C_{6h} D_6 C_{6v} D_{3h} D_{6h}	6 $\bar{6}$ $6/m$ 622 $6mm$ $\bar{6}m2$ $6/mmm$	无 有 有 有 有 有 有	有 有 有 有 有 有 有	有 有 有 有 有 有 有	单轴性
		T T_h O T_d O_h	23 $3m$ 432 $\bar{4}3m$ $3m\bar{1}$	无 有 有 有 有	有 有 有 有 有	有 有 有 有 有	等方性
高	等						
级	轴						

中的缺陷和掺入杂质，以制取具有各种功能的新型晶体材料，有力地促进了新技术的发展，如半导体、激光晶体等。

以单晶状态使用的晶体材料同多晶体的陶瓷和非晶态的玻璃不同，要获得具有预期特性的材料，必须生长出完整性良好的晶体和严格控制其中的缺陷和杂质含量。所以晶体材料的制备技术同陶瓷和玻璃的制造工艺相比，难度更高，而且价格也贵得多。因此，单晶体作为材料一般说来，只有在它呈单晶状态时加以利用，才能充分发挥其固有的特性。附表 1 列出了主要晶体材料的用途、功能及生长方法。

近年来，随着晶体材料需要量的增多，对晶体的生长方法及其有关的理论开展了大量的研究。自 1949 年在英国举行了第一次晶体生长理论讨论会以来，这方面的研究引起了

晶体材料的发展,除有赖于晶体生长方法或技术发展外,为了深入了解晶体材料的物性而有效地加以利用,和丰富晶体材料品种而探索新的晶体材料,还必须开展晶体物理和晶体化学的研究。因此,晶体生长、晶体物理和晶体化学是构成晶体材料的三大支柱,它们之间的关系及有关的研究内容示于图3。

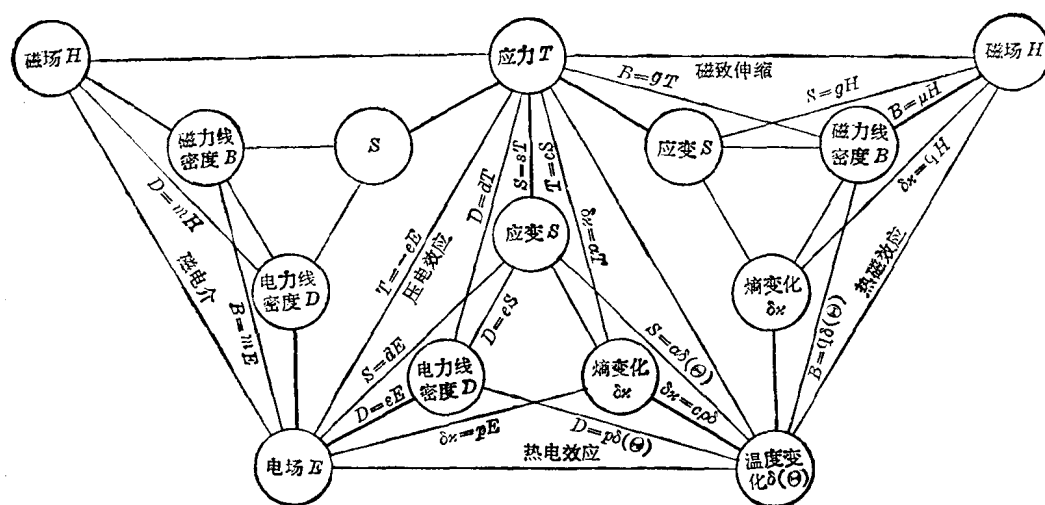


图 2 晶体的各种物理效应之间的联系

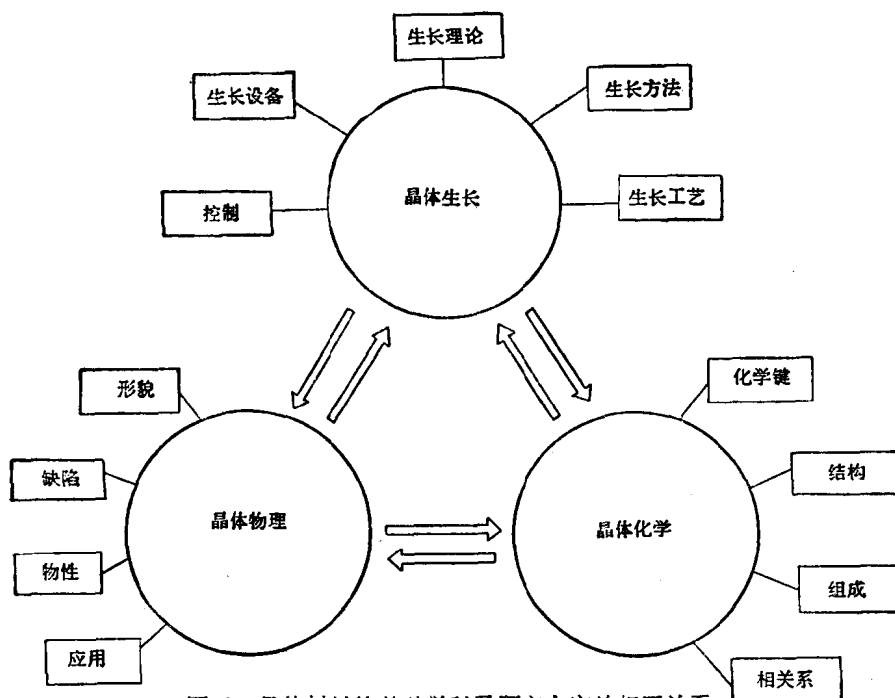
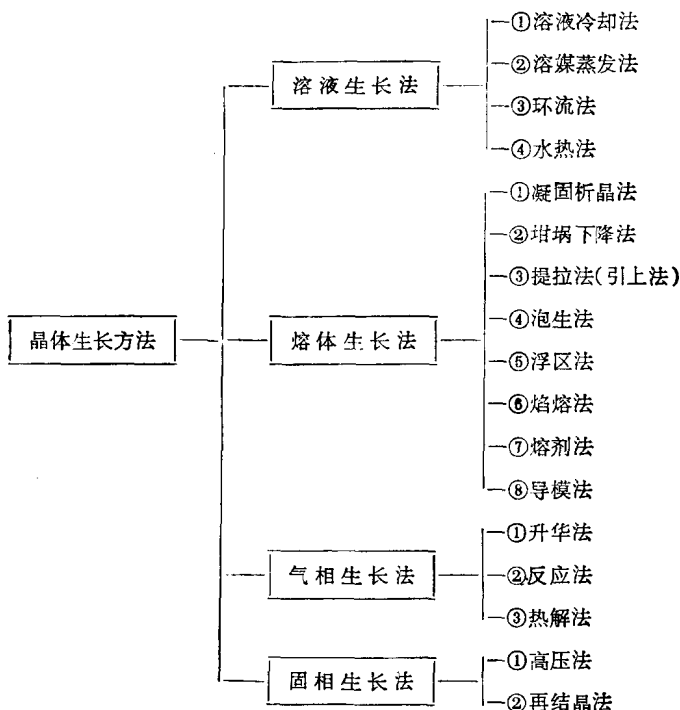


图 3 晶体材料的基础学科及研究内容的相互关系

2. 晶体生长技术的发展动向

如上所述,人工生长晶体方法的研究早在上世纪末即已开始,迄今已有八十多年的历史。在此期间也已发明或设计出了许多种方法。按母相的状态进行分类,可分为气相、液相、固相生长三种,如再将液相分为溶液和熔体,则现有的主要晶体生长方法可分类如表 3

表 3 晶体生长方法分类



所示。下面简单介绍这些方法的细节。这里拟先谈一下晶体生长技术的最近发展动向作为以下叙述的引子。如前所述,自然界出产的矿物晶体,现在虽然几乎已都能以人工方法生长,但这并不意味着晶体的生长方法和技术已达到完善的地步,从某种角度来看甚至还相差很远。特别是用于各种新技术的晶体材料,对质量的要求越来越高,品种不断增多。已有的生长方法和技术,或已过时不适用,或因对象改变而无能为力。另外,为了适应晶体材料大量使用的趋势,还有必要提高成品的合格率和利用率,降低生产成本。为此需要从各个不同角度对晶体生长方法和技术开展研究。从晶体材料的使用和需要情况来看,近来,晶体生长技术的发展动向,大体上可归纳如表 4 所示。

从生长方法和技术的研究本身来看,为了实现表中列出的四个方面的目的,除对已有的一些方法进行改进和提高外,又提出了不少新的生长方法和技术。兹将已有的和最近报道的一些新的生长方法的简写和暂拟译名列于附表 2。另据《晶体生长杂志》近十年(1966~1976 年,第一卷到第四十卷)刊登的晶体生长方法的论文和报道,按溶液、熔体、气相和薄膜单晶生长分类进行统计,如图 4 所示。总的看来,早先已有的实用价值较大的方法中,以熔体提拉法研究得较多;早已提出尚无实用价值的方法中,最近引起人们重视的有熔剂法;新发展的方法中,单晶薄膜生长技术的气相沉积法和各种外延生长法进展特别迅速。这种情况是同提高材料的利用率和完整性密切相关。一些新的生长方法主要是为了生

长一些新的晶体而提出来的。其中有些已具有实用价值，但多数尚处于试验摸索阶段，还有待于进一步改进和提高。

表 4 晶体生长技术的发展动向

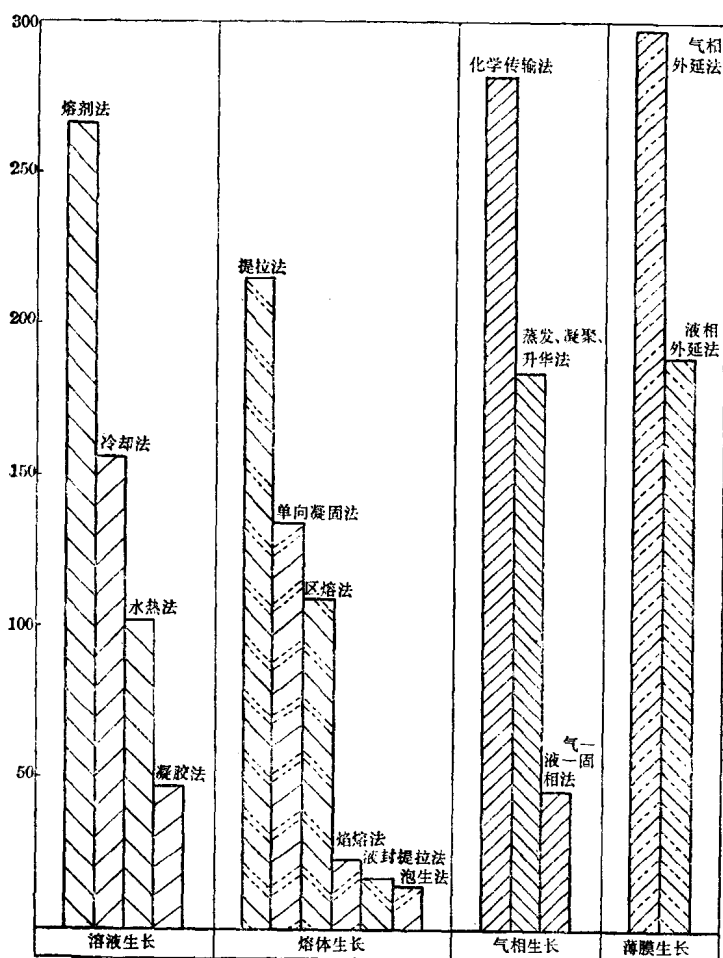
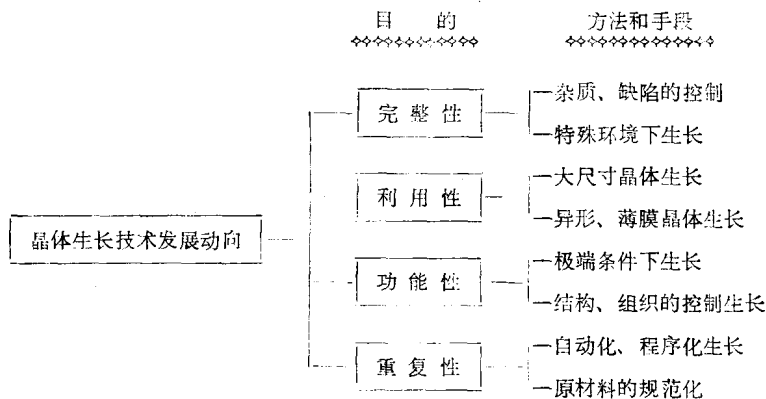


图 4 晶体生长方法论文的统计(据 Journal of Crystal Growth 杂志 Vol. 1~Vol.40)

下面拟先就指导晶体生长实践的晶体生长理论作一扼要介绍，再对现有的晶体生长方法进行简短的介绍，然后着重介绍一下一些晶体生长方法和技术的最近发展。

二、晶体生长理论概述

已提出的晶体生长的机制有各种理论和模型，但至今尚无一种完善的理论能对晶体的生长过程做出全面而圆满的解释。因为不同种类的晶体在不同的相中生长时，其情况是互不相同的，很难找出一种均适用的共同理论。下面简单地介绍一下较为成熟有代表性的四种理论，并简单论述一下国外生长机制研究的动态。

1. 反应动力学理论^[1]

这是假设在晶体与母相(溶液)的接触界面上存在厚度为 δ 的二维薄层(Volmer层)。在此层中，溶质分子容易移动，能有规律地排列在晶体表面上。设 C 、 C_1 分别表示溶液、薄层中的溶质浓度， D 为扩散系数，在时间 dt 内向面积 A 的晶体表面上扩散的溶质量 m 为：

$$dm = (DA/\delta)(C - C_1)dt \quad (1)$$

设此溶质分子在晶体表面上的排列反应为一级反应， C_0 为平衡状态下溶质的饱和溶解度， k 为排列速度系数，则：

$$dm = kA \cdot (C_1 - C_0)dt \quad (2)$$

由(1)、(2)两式得：

$$\frac{dm}{dt} = \frac{A}{\delta/D + 1/k} \cdot (C - C_0) \quad (3)$$

一般可表示为：

$$\frac{dm}{dt} = K \cdot (C - C_0)^n \quad [n=1 \sim 2] \quad (4)$$

这里：

$$K = \frac{\delta}{D} + \frac{1}{k} = \frac{1}{k_D} + \frac{1}{k} \quad (5)$$

K 为晶体生长速度常数总和， k_D 是与扩散有关的速度常数， k 是与排列反应有关的速度常数。

2. 完整晶面生长理论(Kossel模型)^[2]

设附着在晶体表面上的分子 A ，通过表面扩散以某一几率附着到弯结(坎坷) K 上，使弯结发展成一行，然后按同样方式反复进行(见图5)最后台阶 $S-T$ 便发育成为一层分子层布满整个晶体表面。在已形成的晶面上，首先要再生成一个晶核(二维核)，随后重复弯结和台阶的发育，又形成新的一层，如此反复进行乃生长成晶体。在这个过程中，生长速度的快慢取决于二维成核的难易。设晶体的晶格间距为 a ，界面能为 σ ，单位体积的晶体在生长成晶体时的自由能变化为 ΔF_v ，则在生长出半径为 r 的二维晶核所需的自由能 ΔF 为：

$$\Delta F = 2\pi r \sigma a \times \pi r^2 a \cdot \Delta F_v \quad (6)$$

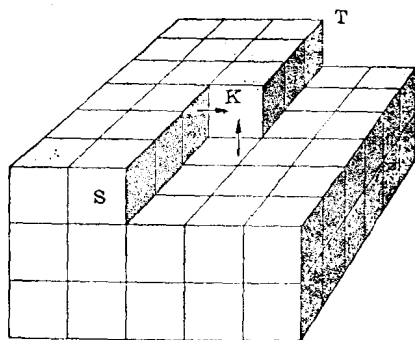


图 5

设过饱和度为 α , 分子体积为 V_m , 熵的变化为 ΔS , 饱和温度为 T_s , 在温度 T , 过饱和度为 ΔT , 热焓为 $\Delta H(=\Delta ST_s)$ 时, 则:

$$\Delta F_v = -RT \ln \alpha / V_m = -\Delta S(T_s - T) / V_m = -\Delta S \Delta T / V_m \quad (7)$$

$$\therefore \Delta F = 2\pi r \sigma a - \pi r^2 a \Delta S \Delta T / V_m \quad (8)$$

求 ΔF 的极大值, 使 r 微分为 0, 设这时的 r 为 r^* 时, 则有:

$$r^* = \frac{\sigma V_m}{\Delta S \Delta T} = \frac{\sigma T_s V_m}{\Delta H \Delta T} \quad (9)$$

r^* 称为二维晶核的临界半径。二维晶核在 $r > r^*$ 时, 继续生长, 在 $r < r^*$ 时消失。还有, 过饱和温度 ΔT 越大, r^* 变得越小, 所以小的二维晶核也可以生长。半径为 r^* 的二维晶核在生长时所需的能量 ΔF^* , 由 (8)、(9) 式得出为:

$$\Delta F^* = \pi \sigma^2 a V_m T_s / \Delta H \Delta T \quad (10)$$

晶体的生长速度 v 与二维晶核的形成速度成比例, 设气体常数为 R , 可得:

$$v = \text{const}, \exp \left\{ -\frac{\pi \sigma^2 a V_m T_s}{RT \Delta H \Delta T} \right\} \quad (11)$$

即完整晶面的生长可以表示为:

$$v \propto \exp(-K/\Delta T) \quad (12)$$

3. 准理想晶面生长理论 (Frank 模型)^[3]

这一理论先是从气相生长时观察到的现象提出来的, 在用气相生长出的晶体表面上常可看到涡旋状的生长图象。这种涡旋状图象如图 6 所示, 这表示晶体中存在的螺旋位错形成的台阶。当气体分子在生长时附着到晶面上, 沿此台阶依次发展便呈现为涡旋状生长。由于在台阶处成核比前述的在完整晶面上容易, 所以在较低的过饱和度下, 生长速度比预期的快得多。

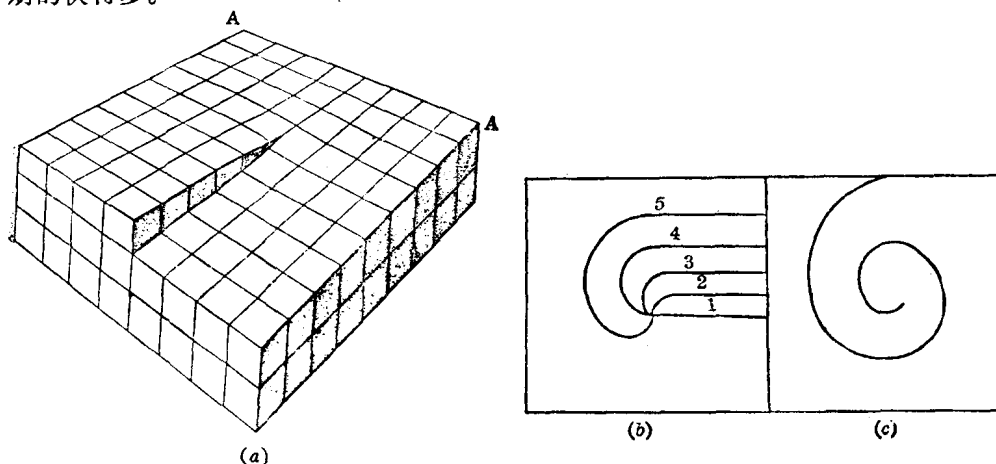


图 6 晶面的涡旋状生长示意图

设晶体生长时的蒸气压 P 与饱和蒸气压间的差为 ΔP , 扩散系数为 D , 分子在晶面上的跃迁距离为 l 时, 则生长速度 v 为:

$$v = D(\Delta P/P_s)/l \quad (13)$$

因 $\Delta P/\Delta T = \Delta H/RT \cdot 1/T$, 如设 $P = P_s$, $T = T_s$, 则,

$$\Delta P/P_s = \Delta H \Delta T / RT^2 = \Delta S \Delta T / RT \quad (14)$$

设在晶面上实际参与反应部分的比率为 α , 将(14)式代入(13)式则得,

$$v = \alpha D \Delta S \Delta T / RTl \quad (15)$$

设螺旋为阿基米德螺旋线, 用极坐标 (r, θ) 表示时, $r = \alpha \theta$, 由于涡旋中心部分的半径同(9)式的二维晶核临界半径 r^* 相等, $r = 2r^* \theta$, 当 $\theta = 2\pi$ 时, 由台阶长度与分子的跃迁距离 l 可求得 a 为:

$$a = l / 4\pi r^* = l \Delta S \Delta T / 4\pi \sigma V_m \quad (16)$$

由(15)、(16)式得:

$$v = \frac{D(\Delta S)^2(\Delta T)^2}{4\pi V_m RT \sigma} \quad (17)$$

即螺旋生长的速度可简单的用下式表示:

$$v \propto (\Delta T)^2 \quad (18)$$

4. 粗糙面生长理论 (Wilson-Frenkel 理论)^[4]

主要是对金属熔体凝固时晶体生长过程提出的一种理论。一般, 金属的凝固点比粗糙面的临界温度高, 所以在生长表面上存在着许多弯结, 当分子聚集到一起时会立即形成为弯结多的粗糙面而进行生长。如图7所示, 设熔体内扩散的活化能为 Q , 晶体与熔体之间的自由能差为 ΔF , 则在单位时间内由熔体到达晶面上的分子数为 $(kT/h) \cdot \exp(-Q/RT)$, 这里的 k 为波尔兹曼常数, h 为普朗克常数, 由晶面跃迁到熔体中的分子数为 $(kT/h) \cdot \exp\{-(\Delta F + Q)/RT\}$ 。聚集到晶面上的净分子数 n , 相当于这两者之差, 故:

$$n = (kT/h) \cdot \exp(-Q/RT) \cdot \{1 - \exp(-\Delta F/RT)\} \quad (19)$$

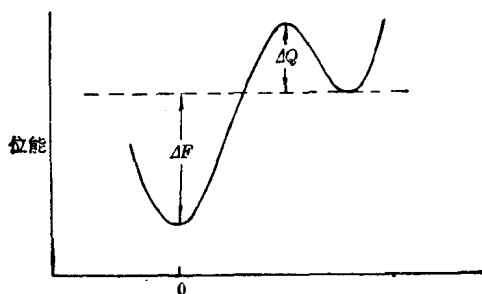


图7 熔体的位能与活化能

将 $\exp(-\Delta F/RT)$ 展开成级数, 第三项以后的各项省去则为:

$$n = (kT/h) \cdot \exp(-Q/RT) \cdot \Delta F/RT \quad (20)$$

设熔点为 T_0 , 热焓为 ΔH , 因 $\Delta H - T_0 \Delta S = 0$, 所以:

$$\Delta F = \Delta H - T \Delta S = \Delta H - T \Delta H / T_0 = \Delta H \Delta T / T_0 \quad (21)$$

另外, 扩散系数:

$$D = a^2 (kT/h) \cdot \exp(-Q/RT) \quad (22)$$

晶体生长速度可用 $v = na$ 表示, 故:

$$v = \frac{D}{a} \cdot \frac{\Delta H \Delta T}{RT T_0} = \frac{D \Delta H \Delta T}{a R T^2} \quad (23)$$

利用爱因斯坦-斯托克斯公式: $D\eta/kT=1/3\pi a$, 设阿佛加德罗数为 N 时, 得:

$$v = \frac{\Delta H \Delta T}{3\pi a^2 \eta T_0 N} \quad (24)$$

即对粗糙面的生长, 可表示为:

$$v \propto \Delta T \quad (25)$$

5. 晶体生长的界面效应

从上述几种生长机制的介绍可以看出, 每种生长机制都确定了一种固定的生长界面, 没有明确考虑生长界面结构与生长的关系。例如粗糙面生长理论就认为原子传输到生长界面时并不改变生长界面结构, 这显然与生长的实际情况不符。

晶体生长, 即使是本征晶体生长也必须同时考虑原子的传输和生长界面结构的变化, 晶体生长是这两个过程的综合效应。

最近国外在 BCF^[5] 理论的基础上对生长界面结构进行了研究。

在六十年代, Jackson^[6] 和 Temkin^[7] 先后提出了两层界面模型和多层界面模型, 用统计方法具体地研究了生长界面的粗糙度和扩散层特性。为晶体生长界面动力学研究打下了基础。

在七十年代初, 运用 Monte-Carlo 计算机模拟法研究了晶体生长界面动力学^[8], 克服了统计方法较难考虑分子聚集对体系自由能作用的困难, 从而获得了与实验较为一致的结果。

近几年, 对一些缺陷, 例如螺型位错、平行台阶、杂质等对非完整晶体的微观机制的影响都进行了深入的研究^[9]。

三、晶体生长方法简介

1. 溶液生长

一般从溶液生长晶体时, 溶媒主要是用水, 所以也把溶液生长称为水溶液生长。这时, 生长的晶体物质即溶质对溶媒的溶解度是决定生长条件的重要因素。图 8 表示温度与浓度的关系。晶体不会在饱和溶液中生成, 需将溶液保持在一定过饱和条件下, 才可能形成晶核

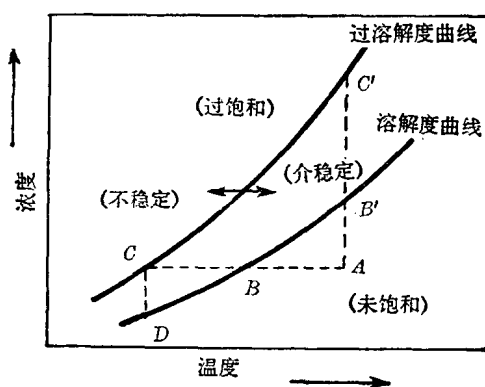


图 8 溶解度曲线与过饱和度的关系

并成长。为此可采取不同的方法。一是将未饱和和溶液保持在一定浓度, 降低溶液的温度冷却的方法; 二是将未饱和溶液保持在一定温度使溶媒蒸发的方法; 三是将过饱和溶液不断传输到放有晶种的容器中的环流法。如图 8 所示, 由 A 点冷却到 B 点, 是为冷却法, 保持在 A 点进行蒸发变到 B' 点的状态, 是为蒸发法。这两个过程进行到溶液的状态处于 BC 或 B'C' 之间, 达到 CC' 线, 即可形成晶核。BB' 与 CC' 之间的区域称为介稳定区, 晶体在此区域内生长。

在生长晶体时, 溶液的选择、添加剂效果和试剂纯度、晶种取向与质量等都是影响生长出晶体好坏的重要因素。水溶液法生长晶体用的装置一例如图 9 所示。

水热法是利用水或其他溶媒在高温高压下会增大对溶质的溶解度和反应速度的特性，用来生长在常温常压不易溶解或难于生长的晶体，从广义上说也是溶液生长方法的一种。与一般的溶液生长方法所不同的，是溶媒置于高温高压的环境中，抑制其沸腾，在沸点以上仍起着溶媒的作用，所以叫做水热法。水热法生长晶体是在高压釜内进行的，其装置如图 10 所示。

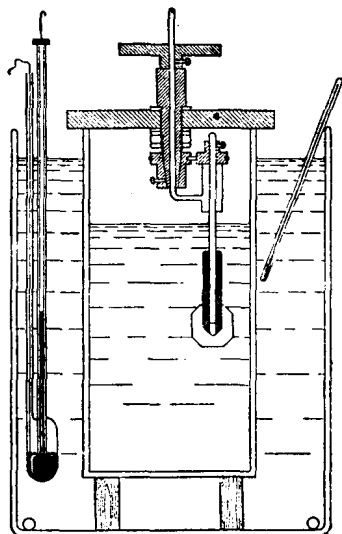


图 9 水溶液法生长晶体用装置(冷却法)

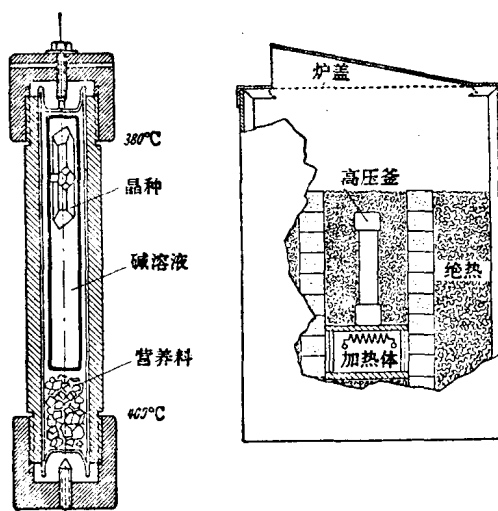


图 10 水热法生长晶体用装置

这种方法最初用于生长水晶，随后又发展到应用于生长红宝石、氧化锌、硫化锌等晶体。目前在工业上主要是用于人工水晶的生长。用这种方法生长出的晶体，热应力小，空位浓度和位错密度也低。由于是在熔点以下的较低温度进行生长，是生长具有多种晶型的低温型晶体不可缺少的方法。缺点是生长速度较慢，在生长过程中对生长的状况无法直接观察。

2. 熔体生长

熔体生长是一种将相应组成的熔体固化生长出晶体的方法。它可以用较快的速度生长出大尺寸的晶体，是目前工业上采用最多的一种晶体生长方法。用这种方法生长的晶体，须在其成为液相的温度时以均匀的熔体存在，而且在熔点温度以下的温度不发生相变。其生长速度同固—液界面的过冷度成正比，形状依固相或液相热导率、热辐射、热对流等而定。熔体生长的工艺主要有如下几种：

(1) 凝固析晶法 是将加热熔化了了的熔体冷却使之析晶的方法。如将整个熔体的温度分布保持均匀进行缓冷时，在温度低于析出晶体熔点时，会同时产生许多晶核。由它们可生长出许多成团或成簇的晶体聚集体。这些晶体因很难沿着一定的取向生长，所以这种方法不适用于生长大块的单晶体。目前在工业上主要是利用这种方法生长如氟金云母或石棉之类的结晶块。所用装置如图 11 所示。

(2) 坩埚下降法(温度梯度炉法) 是将原料放入坩埚内熔化，在坩埚底部放置晶种或将坩埚底部做成圆锥形，在熔体内造成温度梯度，使之由晶种或由圆锥尖底处形成晶核生长成单晶的方法。由于晶体是沿着晶种或在坩埚尖底形成单个晶核后缓慢延伸向上成

长的，所以可充满整个坩埚生长出较大的单晶体。这种方法也是工业上采用较多的一种方法，碱金属与碱土金属卤化物单晶、铁氧体磁性单晶和氟金云母的书本状大块单晶，主要是用这种方法生长的。这种方法先是由布里季曼 (Bridgman) 提出，后又经斯托克巴格 (Stockbarger) 加以改进，所以也叫做布里季曼-斯托巴格法。这种方法使用的炉子及炉内温度分布状况如图 12 所示。将炉膛内分隔高低温度区挡板处的温度，正好保持在熔点，通过坩埚或炉体的移动即可使熔体生长成整块的单晶体。有横式和竖式两种。这种方法的缺点是，因生长成的晶体要同容器壁接触，会在晶体中引入热应力或混入杂质。

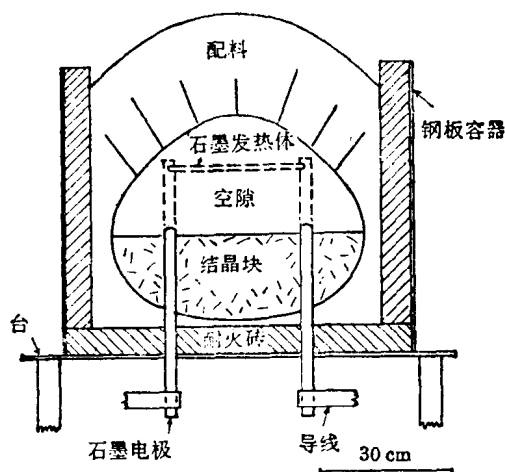


图 11 凝固析晶法(内热法)用装置

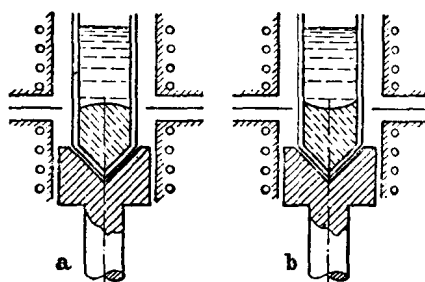


图 12 坩埚下降生长晶体用装置

(3) 提拉法(引上法) 这是把原料放到容器中熔化，再将晶种浸渍到熔体中，从熔体缓慢提拉出晶体的方法，也称为引上法或恰克拉斯基 (Czochralski) 法。用提拉法生长晶体时须考虑到如下的条件：①原料处在熔化状态时是不会分解的；②晶体与坩埚和保护气氛之间不发生反应；③使用的生长炉和坩埚要能加热到晶体熔点温度以上；④温度场、提拉速度和转速能控制。这种方法的最大特点，是在生长过程中直接观察到生长的状况，并以较快的速度生长出大尺寸的晶体。最近已用这种方法生长出了直径为 10cm、长 1m 的硅单晶。

提拉法生长晶体的单晶炉可用高频或电阻加热。用高频加热时，坩埚材料和熔体必须是导电性的。较常用的坩埚材料有石英玻璃、石墨和铂、铱等贵金属。生长炉膛内的环境要根据加热体、坩埚材料和熔体的种类而定，有的需保持在真空或通入适当气体的保护气氛和加压状态，有的也可在空气中进行拉晶操作。在原理上，保持真空状态不易混入杂质，但熔体必须是在低压下为稳定的，即蒸气压低的。一般保护气氛用的气体有氩、氮、氢、氦、二氧化碳等，生长氧化物晶体时使用惰性气体可混入一定量的氧。

用提拉法生长晶体时需要注意控制的工艺因素有：选好晶种，调节好适合的温度场，选择恰当的转速。需要掌握的工艺条件有：收颈、扩肩、提拉速度、固液界面形状和晶体外形等。

晶种中存在的缺陷会延伸到生长出的晶体中，所以要选用缺陷小的晶体切取。另外，晶种的取向对晶体的生长速度、质量、杂质分布等均有影响，要选择最佳的取向。对具体

的晶体来说，何种取向为最好，目前主要是通过实践凭经验来选定。收颈是指晶种下入到熔体后，在提拉晶体之前，先将其一段收缩成较细的部分（通过加快拉速或提高熔体温度来实现），如图 13 所示。这样，可将晶种中存在的缺陷排除掉一部分，有利于生长出完整性较好的晶体。放肩是指随后将晶种扩展成与欲生长的晶体同样直径的操作。放肩的快慢，也随晶体的种类而异。一般是以较慢的速度扩肩，使表征晶体生长习性的棱线或晶面尽可能显露出来为好。

熔体与晶体界面附近的温度分布（温度场或温度梯度），对生长出来的晶体完整性有很大影响。也制约着提拉速度的快慢，为了生长出完整性良好的晶体，必须调节到最适合的状态。一般，晶体的界面多是呈凹形的，这时，随着生长的进行，位错不断增多，以至形成小角度晶界。因此必须将温度分布调节到使晶体界面变为平面或向下凸的形状。从图 14 (a) 可见，界面向上凸提拉晶体时，热量通过晶体不断向外逸出，用高频加热时会出现这种情况。用电阻加热或加辅助加热器的高频加热，则如图 14 (b) 所示，可避免这种情况，使界面稍许向下凸，有利于减少晶体中位错和应力的产生。在生长速度非常慢时，还要注意，将温度梯度调节恰当，避免发生塑性变形。固-液界面的形状是影响晶体完整性的重要因素。界面平坦面时，生长出的晶体质量最好，界面向下凸，是由于晶体中的杂质分布不均造成的，会影响晶体的质量。固-液界面的形状，可采取附加辅助加热器，改变温度分布，或升高炉膛内的充气压力，增加晶体的长度的办法来改善。

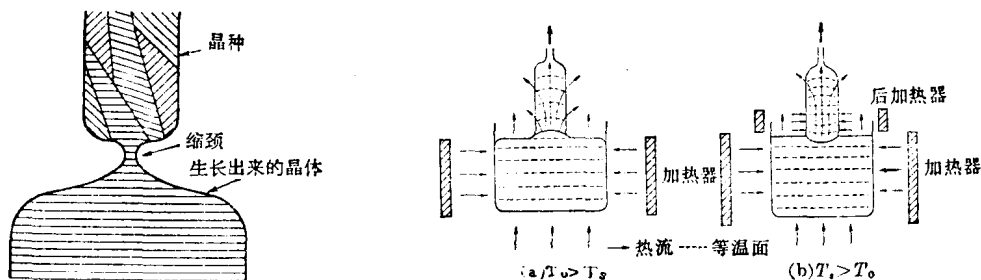


图 13 提拉法生长晶体时的“收颈”效果 图 14 提拉法生长晶体时的温度场与晶体生长面形状的关系
 T_c —晶体下端的中心温度 T_s —晶体下端的表面温度

晶体的提拉速度取决于下列参数：① 生长晶体的直径；② 熔化温度；③ 位错控制；④ 过饱和度。显然，晶体的直径越大，含有的应力和位错越多，生长速度越快，位错越多。所以要根据生长晶体的直径大小、炉膛形状、过饱和度和温度梯度等条件的不同找出最佳的提拉速度。

为使生长炉内的温度分布均匀，避免晶体生长不均匀和提高熔体的均匀度（这对掺杂晶体的生长尤为重要），在晶体生长过程中旋转晶体或坩埚，对熔体进行搅拌是行之有效的办法。但这时，在熔体中会造成各种的流动，包括：① 热的对流——由坩埚壁上升在中心下降；② 由晶体旋转引起的对流——由晶体边缘向外推移，在坩埚中心位置自下向上升；③ 由坩埚旋转产生的对流——同热对流相似，但上升流是呈螺旋状的；④ 由②和③加上①所产生的对流。这些流动状况的模型如图 15 所示^[10]，熔体的实际流动状况依粘度、炉膛的温度场和坩埚形状等而异，同上述模型可能有出入，在选择晶体或坩埚的转速时，快或慢，一方旋转或两方同时旋转，同向旋转或反向旋转，或者同向与反向交互旋转，要按具

体情况而定。

提拉法最初是用于金属单晶的生长(1918年),随后由于半导体材料的发展,用于硅、锗等半导体单晶的生长,取得了很大成功,同时工艺和装置也有了很大改进。进而又应用于氧化物、复合氧化物单晶的生长。对生长蒸发性较强的晶体材料,还设计了液封引上或高压引上用的生长炉(见图16)。目前,引上法已成为生长晶体材料的一种重要手段,在工业生产和科学研究中广泛采用。

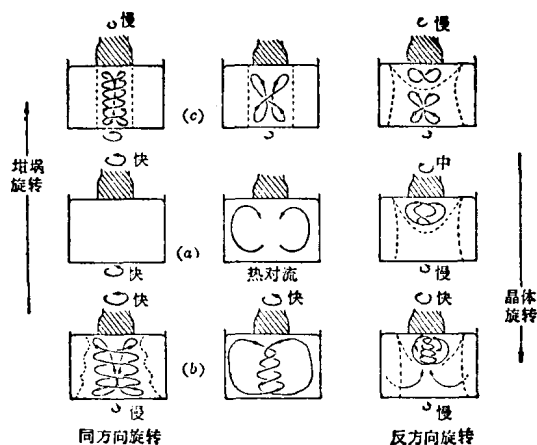


图15 晶体与坩埚旋转对熔体流的影响

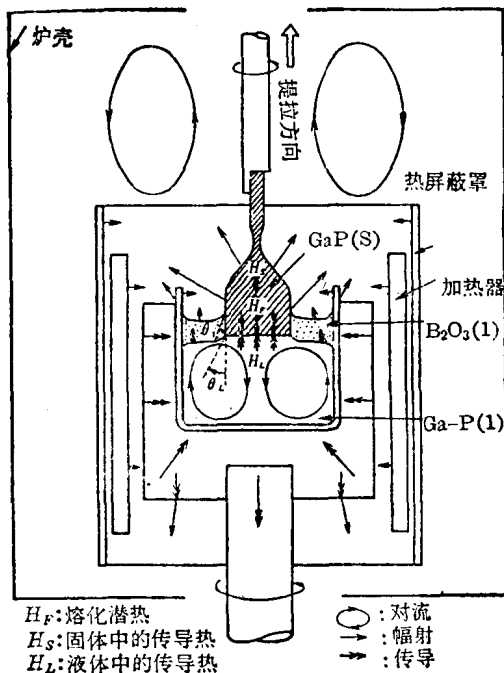


图16 液封提拉法生长GaP晶体

(4) 泡生法(Kyropoulus 基罗泡洛斯法) 这是同提拉法相似的,也是将原料放入坩埚内熔化,把晶种下到熔体中生长出晶体的一种方法。所不同的是,晶种下入到熔体后不提拉,而泡在熔体中,将晶种周围的熔体保持在一个较低的温度下,任其缓慢地生长,由此得名叫泡生法。为了防止晶种被熔化,晶种杆要不断通水冷却以带走热量,此法如图17所示。用提拉法生长出的晶体是长度比直径大的杆状晶体,而用泡生法生长出的晶体,是直径比长度大的片状晶体。其特点是,不象提拉法那样需要复杂的提拉机构,装置较简单。另外,还可在熔体中加入适量助熔剂,降低熔点进行生长。 KNbO_3 、 KTN 等晶体即是用这种方法生长的。后述的顶部下种溶液生长法(TSSG)是在这种方法的基础上发展起来的一种新的生长方法。

(5) 区熔法 将拟生长晶体的原料烧结成多晶体的原料棒,两端用夹具垂直固定,棒的外周用高频线圈、电子束或电子枪等加热,将其一狭小部分熔化成熔区,移动线圈或原料棒,使熔区由一端推移到另一端,这样多晶体的原料棒经熔化凝固生长成为单晶的熔区,可以水平方向和垂直方向移动。后一种的熔化区熔体部分不需盛在容器内,由熔体本身的表面张力和重力的均衡保持着悬浮状态,所以也叫做悬浮区熔法。在原料棒的一端装上晶种,由晶种与原料棒的相接处开始熔化,可以按规定的取向生长出晶体。用这种方法生长晶体因不需要坩埚,不会因坩埚材料造成污染,所以颇适合于生长纯度要求高的晶体或用于高纯度原料的提纯。用此法生长出的硅单晶,其氧、碳、铁、铝等的杂质含量比提拉法生长的晶体低,现已能生长出直径为75mm大尺寸的硅单晶棒,但晶体质量不