



仪器仪表工人
技术培训教材

晶体生长技术

机械工业部仪器仪表工业局 统编



机械工业出版社

1317213
787

仪器仪表工人技术培训教材

晶体生长技术

机械工业部仪器仪表工业局 统编



机械工业出版社

DL53/12

前言

贯彻中共中央、国务院《关于加强职工教育工作的决定》，对广大工人进行系统的技术培训，是智力开发的一件大事，是一项战略性的任务。有计划地开展这项工作，教材是关键。有了教材才能统一教学内容；才能逐步建立起正规的工人技术教育体系，提高工人的技术素质，以适应四化建设的需要。为此，我们在全仪器仪表行业有关的重点企业中，组织了有长期从事技术、教育工作经验的工程技术人员和教师，编写了这套仪器仪表专业工种的初级、中级工人技术培训教材，共七大类四十六本。

这套教材编写的依据是原国家仪器仪表工业总局一九八一年颁发的《工人技术理论教学计划、教学大纲(仪器仪表专业工种初、中级部分)》。学员学完初级技术理论教学计划规定的课程，可系统地达到部颁《工人技术等级标准》中本工种三级以下的“应知”要求；学完中级技术理论教学计划规定的课程，可系统地达到本工种六级以下的“应知”要求。在教材编写过程中，注意了工人培训和仪器仪表行业的特点，力求做到既要理论联系生产实际，学以致用，又要循序渐进。考虑到工种工艺学的特殊性，避免不必要的重复，对工种工艺学初级、中级教材采用合一册或上、下册的形式。通过教学计划和大纲，体现初级、中级培训的阶段性和连续性。

这套教材的出版，得到了北京、天津、上海、江苏等省市仪表局、机械厅和有关企业、学校、研究单位的大力支持。

持，在此特致以衷心的感谢。

由于时间仓促，加上编写经验不足，教材中难免存在缺点和错误，我们恳切地希望同志们在使用中提出批评和指正，以便进一步修订。

机械工业部仪器仪表工业局
工人技术培训教材编审领导小组
一九八二年十二月

目 录

前言

绪论.....	1
第一章 聚集态与相平衡	3
1-1 物质的聚集态	3
一、三态的聚集特点	3
二、晶体的结合	4
1-2 晶体结构简介	6
一、晶体的点阵结构	6
二、典型晶体结构	7
三、晶面与面指数	9
1-3 相律	12
1-4 相图	14
一、单组分相图	14
二、二组分体系	15
三、杠杆原理	22
四、简单相图的绘制	24
五、相图的应用	25
复习题	26
第二章 晶体的形成	27
2-1 晶核的形成	27
一、均匀成核	27
二、非均匀成核	28
2-2 晶体生长过程和形态	29
2-3 完整晶面生长	31
2-4 准理想晶面生长	33

复习题	35
第三章 晶体生长的热量输运和质量输运	36
3-1 热量输运	36
一、热量输运的基本形式	36
二、热损耗和稳定温度	36
三、温场和温度梯度	37
四、液流效应	39
3-2 质量输运	43
一、分凝系数	43
二、溶质分布的均匀化	45
三、生长层	47
3-3 界面的稳定性和组分过冷	48
一、界面的稳定性	48
二、胞状界面和胞状组织(结构)	52
三、产生组分过冷的临界条件	53
复习题	55
第四章 溶液生长	56
4-1 溶液和溶解度	56
一、溶液和溶解过程	56
二、溶液浓度	57
三、饱和与过饱和	57
四、溶解度	58
五、溶剂的性质和选择	59
六、分配系数	61
4-2 从溶液中生长晶体的方法	62
一、降温法	62
二、流动法(温差法)	64
三、蒸发法	65
四、溶液中生长晶体的一般步骤	67
五、晶体常见缺陷和单晶完整性的控制	69

4-3 水热法生长	70
一、水热法生长	70
二、高压釜	72
三、影响晶体生长的因素	75
四、人造水晶的水热生长	79
4-4 熔剂法生长晶体	82
一、熔剂法生长原理	82
二、生长装置	83
三、熔剂的选择	85
四、生长方法	87
复习题	90
第五章 熔体生长	91
5-1 熔体生长原理	91
5-2 提拉法	92
一、提拉法简介	92
二、提拉法装置	93
三、温度分布对晶体生长的影响	96
四、晶体生长对温场的要求	101
五、晶体旋转对晶体生长的影响	102
六、掺杂与有害杂质	104
七、籽晶	104
八、组分过冷	105
九、直径自动控制技术	106
十、挥发材料的生长	107
5-3 导模法与热交换法	107
一、导模法	107
二、热交换法	113
5-4 坩埚下降法	114
一、坩埚下降法生长原理	114
二、生长装置	117

三、坩埚下降法生长工艺	118
5-5 焰熔法	121
一、焰熔法生长工艺	122
二、焰熔法生长技术和设备的改进	125
5-6 区熔法	127
复习题	130
第六章 汽相生长	131
6-1 汽相生长的一般原理	131
6-2 汽相生长技术	132
一、物理输运技术	132
二、化学输运技术	133
三、生长装置	136
复习题	138
第七章 固相生长	139
7-1 固相生长的基础知识	139
一、高压法	139
二、重结晶法	139
三、粉末烧结法	139
7-2 金刚石的人工合成	139
一、碳的同素异构体	140
二、金刚石合成机理	143
三、金刚石合成工艺及装备	144
复习题	153
第八章 晶体的缺陷与检测	154
8-1 晶体缺陷概述	154
一、点缺陷	154
二、线缺陷	156
三、面缺陷	159
四、体缺陷	163
8-2 晶体缺陷的观察和检测	164

一、侵蚀法观察位错	164
二、缀饰法观察位错	166
三、光学法观察位错	167
四、x射线形貌法	168
五、其他观测方法介绍	170
复习题	174
第九章 晶体生长有关技术概述	175
9-1 真空技术	175
一、真空度单位	175
二、真空的获得	176
三、真空测量	184
9-2 热技术	188
一、电阻加热	188
二、保温	200
9-3 测温技术	205
一、温度标准	205
二、膨胀温度计	205
三、热电偶温度计	207
四、电阻温度计	210
五、辐射测温计(光学高温计)	212
9-4 炉内气氛	213
复习题	214

绪 论

在自然界中，晶体的分布是极其广泛的。人们的吃（如盐、糖）、住（如建筑材料）、用（如金属材料）都离不开晶体。

早在五十万年前，我们的祖先就用石英制作工具。后来因生活的需要，出现了用人工方法来制取晶体，如海水晒盐。直到本世纪初，用氢氧焰生长了红宝石后，才开辟了人工生长晶体的工业化前景。此后，水热法、提拉法、坩埚下降法、温梯法、区熔法等生长方法的出现，用人工方法几乎能合成或生长出自自然界存在的全部矿物晶体，并且还能合成或生长出许多自然界不存在的新晶体。

从前，晶体主要用做装饰品；随着科学技术的发展，晶体已成为科学技术、工业生产部门所不可缺少的材料。

在光学技术和红外技术中，晶体常用来制造透镜、棱镜、分光镜、偏光镜以及各种镜头、窗口。光学中的明珠——激光，更需要晶体。激光的工作物质及其配套用的光电开关、调制、偏转、变频等技术所用的关键材料主要是晶体。如钇铝石榴石、红宝石、铌酸锂、磷酸二氢钾等。

电子技术和计算机的发展也依赖于晶体材料的进展。大直径优质单晶硅的生产，使集成度由每平方英寸几千个晶体管发展到5~10万个元件的大规模集成电路。具有理想配比和低缺陷密度的稀土铈石榴石磁泡材料的出现，使存储密度提高到每平方英寸一百万个单元。操作 10^{12} 个开关仅需40毫瓦。

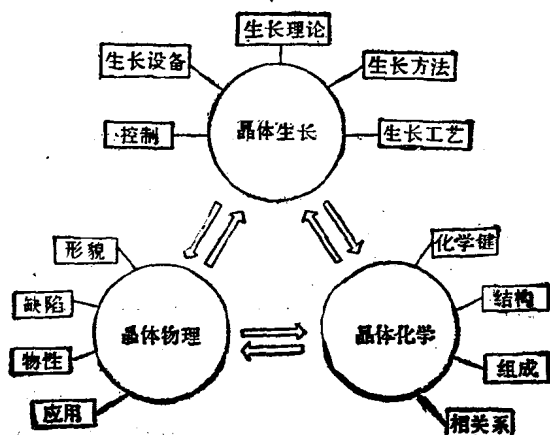
8810083

近来在新能源开发上更需要大量的晶体材料。如能制出太阳能电池上用的价廉而耐用的反射镜材料（其成本降低到目前价格的1/100），太阳能电池就可成为一种主要能源。

现代科学技术的发展，对晶体的质量、数量和品种提出了新的要求。现有的生长方法和技术已跟不上社会发展的需要，因此，要大力开展晶体生长方法与技术的研究，还要加强对晶体物理和晶体化学的研究。

近年来，为了提高材料的利用率、降低成本，片状晶体、单晶薄膜、异形晶体和大块晶体的生长得到很快发展。与此同时，为了稳定地生长出质量良好的晶体，对晶体生长设备、监视与自动控制系统也进行了改进，其中提拉法生长晶体的等径控制技术得到较为广泛的应用，并取得了较好的效果。

晶体材料的基础科学及研究内容的相互关系如下图所示。



晶体材料的基础科学及研究内容的相互关系

第一章 聚集态与相平衡

1-1 物质的聚集态

一、三态的聚集特点

通常我们所见到物质有三种聚集状态，即气态、液态、固态。

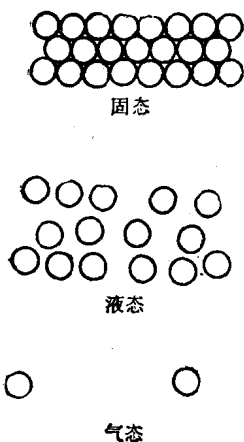


图1-1 物质的三种聚集状态

在气态中，物质具有很大的流动性和扩散性，能均匀地充满任意大小的容器，也容易被压缩。不同种类的气体可按任何比例均匀混合。气体分子间的相互作用力可忽略不计，它们可自由地向任何方向运动。

在液态中，物质无一定的形状，不能象气体那样任意膨胀充满所在容器。液体具有流动性和存在一定的表面。液态中的原子或分子的间距与固态大致相同，所以液体可压缩性很小。液体的

每个质点只与它最邻近的几个质点保持近似有序排列。这种排列称为短程有序。

固态中原子间距大约为 1 埃，相互间存在着很强的作用力，其原子被局限在自己的平衡位置附近以极小的振幅进行振动，所以固态物体具有刚性、一定的外形和机械强度。固体的原子或原子团在很大范围内有一定的排列，即远程有

序。随着温度升高，各质点运动加剧，到了熔点就熔化成液体。这类固体称为晶体。

另外还有一类固体，它没有固定的熔点，实际上是过冷液体(如玻璃)。

二、晶体的结合

晶体是由原子、离子或分子所组成的。它们相互间的结合力构成键。原子与原子间通过化学结合力所构成的键，称为化学键；分子与分子间通过相互凝聚的结合力所构成的键，称为分子键。分子键只有一种。化学键按性质不同可分为三种：离子键、共价键、金属键。由这四种键构成的晶体，在构型上也可分成相应的四种类型：

离子晶体——由正负离子所组成。在离子晶体内，正负离子交替地排列(图1-2)。它们通过静电吸引力相互结合起来，

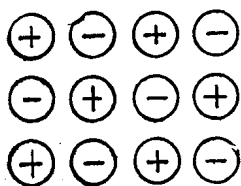


图1-2 离子晶体

形成所谓离子键。离子晶体的熔点、沸点都比较高，熔化物有较大的导电度，在极性溶剂中比在非极性溶剂中容易溶解。几乎所有盐类和很多氧化物为离子晶体，例如NaCl、KBr、CsCl、BaO等。

共价晶体——由中性原子构成。这些原子以公用电子对的形式结合起来，形成所谓共价键。共价键把中性原子连成网状构架的巨大分子(图1-3)，其原子间的作用力特别强。所以共价晶体的熔点和沸点非常高，硬度大，不易被溶剂所溶解。溶体的导电度低，通常是不良导体。典型的共价晶体如金刚石、碳化硼、半导体硅、锗等。

金属晶体——由金属离子和部分中性金属原子构成。在

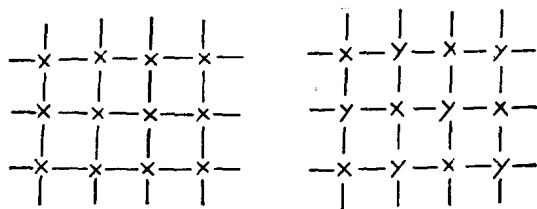


图1-3 共价晶体

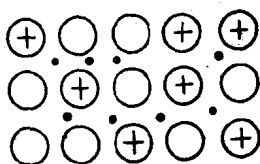


图1-4 金属晶体

离子层中间有流动着的自由电子。金属的结合是靠处于流动着的自由电子和失去电子的原子之间的库仑作用力。

分子晶体——由排列着的分子所组成。分子晶体是靠范德瓦耳力结合的。范氏力是两个分子

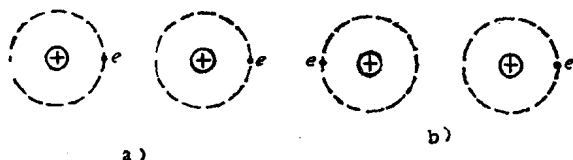


图1-5 分子间作用力

或原子的瞬时偶极矩的相互作用力。图1-5a所示，两个分子间有一引力，而b与a相反，两分子间有一种排斥力。据量子力学分析a情况出现的机率大于b。所以平均吸引力在分子间占优势。这种吸引力远比离子间或原子间作用力弱，所以分子晶体的熔点和沸点低、硬度小。例如由 O_2 、 Cl_2 、 CO_2 等构成的晶体，熔点在零下几十度甚至零下一百多度。

1-2 晶体结构简介

一、晶体的点阵结构

十八世纪以来，人们已从理论上推断，晶体的一定几何外形是内部原子、分子有规则排列的结果。本世纪x-射线的出现直接证实了这一结论的正确性。

为了便于理解，可把晶体的结构看成是由一些基元沿着空间三个不同的方向，各按一定的距离作周期性的平移所构成。人们把这个空间图形称空间点阵(图1-6)。晶体学家常

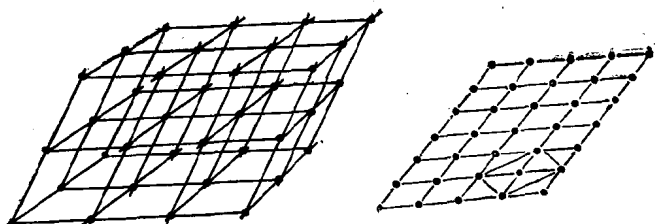


图1-6 空间点阵

选取点阵中与宏观晶体有同样对称性的平行六面体作为晶胞(图1-7)。它代表整个空间点阵的几何特征，并具有最小的体积。晶胞中三条相交于一点的棱线称为晶轴，用 X 、 Y 、 Z 轴来表示(有时也可称 a 、 b 、 c 轴)，沿 X 、 Y 、 Z 轴方向上的单位晶胞矢量用 a 、 b 、 c 表示；三轴间的夹角分别为 α 、 β 、 γ 。图1-7中所示的 a 、 b 、 c 、 α 、 β 、 γ 为晶胞的六个参数。

根据晶体的对称度的不同，可把晶体分为七大类，每类叫做一个晶系。这七大晶系是：

1. 等轴(立方)晶系： $a=b=c$ $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$
2. 四方(正方)晶系： $a=b \neq c$ $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$

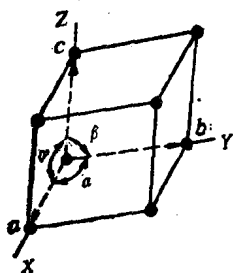


图1-7 晶胞

3. 六方(六角)晶系: $a=b \neq c$
 $\alpha=\beta=90^\circ \quad \gamma=120^\circ$
4. 三方(菱形)晶系: $a=b=c$
 $\alpha=\beta=\gamma \neq 90^\circ$
5. 斜方(正交)晶系: $a \neq b \neq c$
 $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$
6. 单斜晶系: $a \neq b \neq c$
 $\alpha=\gamma=90^\circ \neq \beta$

7. 三斜晶系: $a \neq b \neq c \quad \alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$

在这里, 六方晶系及三方晶系常用四根晶轴来表示。它们的晶轴相同, 只是在实际晶体内的方位不同, 因此造成对称上的差异。例如六方晶系有一个六次对称轴, 而三方晶系只有一个三次对称轴。

二、典型晶体结构

晶体结构的分类, 按化学式可分为单质、二元化合物

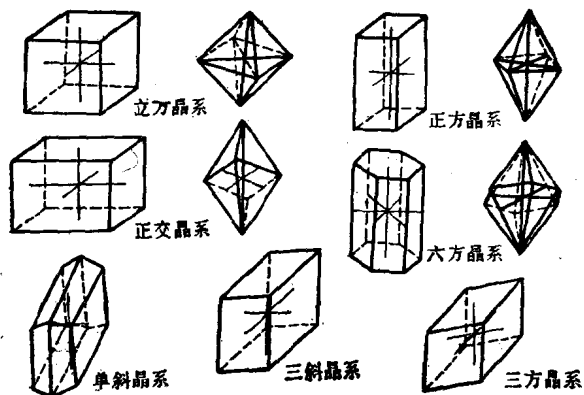


图1-8 七大晶系

(如 AB 、 AB_2 、 AB_3 等)、多元化合物(如 ABO_3 、 AB_2O_4 等)。下面简要介绍单质和二元化合物中的典型晶体结构。

1 单质的晶体结构

(一) 金属元素单质的结构 晶体中的质点, 在没有其他因素影响的情况下(例如价键的方向性), 是遵守最紧密堆积原理。由于金属键没有方向性, 所以金属的结构采取密堆积的形式。通常密堆积有三种形式。图1-9为体心立方晶胞, 堆积得较紧密, 所含的“无用空间”较少, 有二十多种金属如Li、Na、K、Rb、Cs、Fe等元素具有这种类型晶胞。

图1-10表示原子球在一个平面里的最紧密堆积方式。它是把一层球心对准另一层球的球隙。在堆积时可以发现球隙可分两套。如原来的一层排列称为A、另一层排列可以对准其中任一套间隙B和C。这两种排列形式可以表示为:

$ABCABC\cdots$ (立方密堆)

$ABABAB\cdots$ (六方密堆)

按立方密堆排列的晶胞称为面心立方晶胞(图1-10a)。它的每个面的中心都有一个原子。这种结构空隙最少, 具有这种类型晶胞的金属元素共有54种, 如Cu、Ag、Au、Al等。按

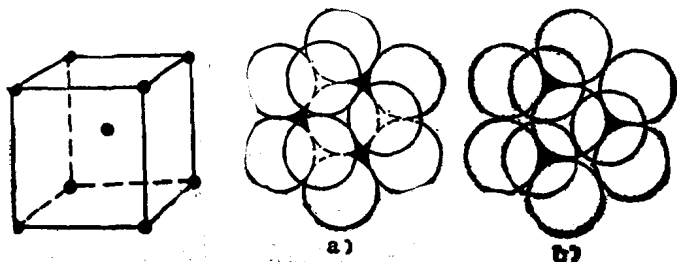


图1-9 体心立方晶胞

图1-10 密堆积

a) 立方密堆 b) 六方密堆