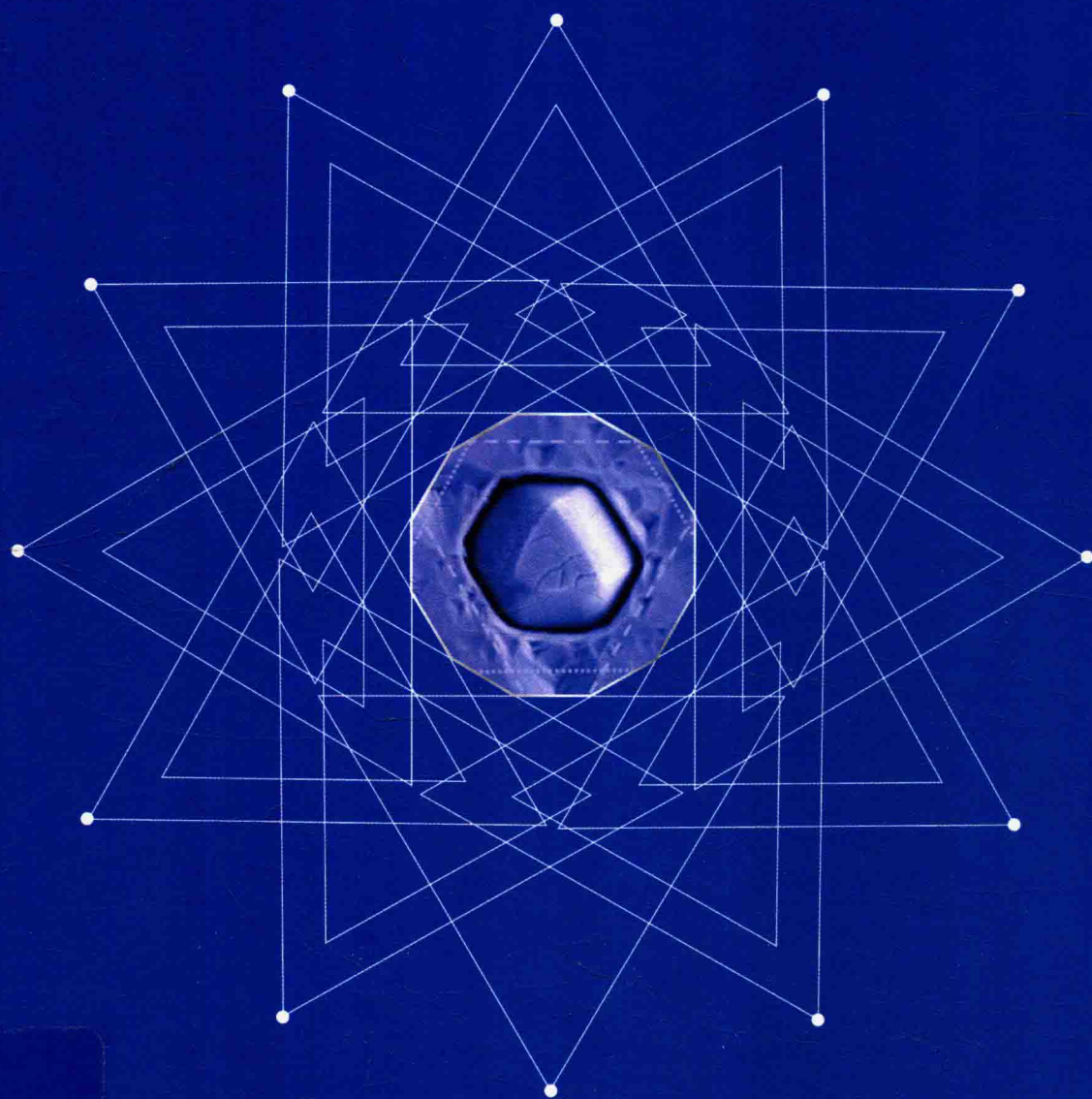


介万奇 编著

PRINCIPLE AND
TECHNOLOGY OF CRYSTAL GROWTH

晶体生长原理与技术

第二版



科学出版社

晶体生长原理与技术

Principle and Technology of Crystal Growth

第二版

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,分5章对晶体生长的热力学原理、动力学原理、界面过程、生长形态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(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.—2版.—北京:科学出版社,2019.1

ISBN 978-7-03-058998-9

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(2018)第 227534 号

责任编辑:吴凡洁 / 责任校对:彭 涛
责任印制:张 伟 / 封面设计:谜底书装

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>

北京教图印刷有限公司印刷

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

2019年1月第 二 版 印张:49 3/4

2019年1月第一次印刷 字数:1 154 000

定价:360.00 元

(如有印装质量问题,我社负责调换)

第二版前言

《晶体生长原理与技术》一书第一版于2010年9月出版,得到业内同行的关注,先后两次印刷,两年前已售完。从事晶体生长的国内同行专家及研究生经常问及本书再版的问题。从两个方面考虑,觉得此书再次印刷之前应该进行一次较大的修改。其一,陆续发现本书的不完善之处,国内外同行也提出了诸多建议。特别是国际晶体生长界的前辈Scheel教授曾向本人索取本书目录的英文翻译,与中文内容对照后提出若干增补的建议,并建议出版本书的英文版,可作为国际晶体生长领域培训教材。国际晶体生长学会秘书长Dabkowska教授也邀请本人出版本书的英文版,作为国际晶体生长学会推荐的培训教材。但因事务繁忙,将整本书改写为英文的庞大工作不敢承接,但对中文版的内容增补则是必要的。其二,随着现代科学技术,特别是电子与光电子技术的快速发展,新的晶体材料层出不穷,晶体生长技术也不断出新。这些进展也很有必要反映在本书的修改版中。因此,2017年开始考虑本书的修订问题,2018年元月开始了这项工作,于2018年6月完成修订。但仍感觉时间、精力和能力有限,难以深入,又恐拖延太久,有负读者。

本次修订重点对第1篇和第3篇的内容进行了修改和增补,增补内容共38处,并对其他个别地方作了文字修改。不妥之处敬请同行指正。

介万奇

2018年6月18日

第一版前言

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,完稿之时仍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,旨在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简要介绍。第二篇对晶体生长技术涉及的共性基础进行分析,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 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的表面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,感谢在基金申请过程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

第二版前言

第一版前言

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	12
1.2.1 常见晶体材料的晶体结构	12
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条件	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
2.6	强磁场及高压环境对晶体生长热力学条件的影响	75
2.6.1	强磁场对晶体生长热力学平衡条件的影响	75
2.6.2	高压对晶体生长热力学平衡条件的影响	76
	参考文献	79
第3章	晶体生长过程的形核原理	83
3.1	均质形核理论	83
3.1.1	熔体中的均质形核理论	83
3.1.2	气相与固相中的均质形核	86
3.1.3	均质形核理论的发展	87
3.2	异质形核	90
3.2.1	异质形核的基本原理	90
3.2.2	异质外延生长过程中的形核	92
3.3	多元多相合金结晶过程中的形核	94
3.3.1	多组元介质中的形核	94
3.3.2	多相形核过程的分析	98
3.4	特殊条件下的形核问题	101
3.4.1	溶液中的形核	101
3.4.2	电化学形核	103
3.4.3	超临界液体结晶过程中的形核	103
3.4.4	形核过程的实验观察与控制	104
	参考文献	107
第4章	晶体生长的动力学原理	111
4.1	结晶界面的微观结构	111
4.1.1	结晶界面结构的经典模型	111
4.1.2	界面结构的 Monte-Carlo(MC)模拟	116
4.2	结晶界面的原子迁移过程与生长速率	119
4.2.1	结晶界面上原沉积的途径与过程	119
4.2.2	连续生长过程的原子沉积动力学	122

4.2.3	结晶界面上的原子扩散	123
4.2.4	结晶界面上原子的二维形核	126
4.2.5	位错生长	128
4.2.6	化合物晶体生长的界面动力学	129
4.2.7	基于实验结果的结晶界面动力学过程分析	130
4.3	晶体生长的本征形态	134
4.3.1	晶体生长形态的热力学分析	134
4.3.2	晶体生长形态的动力学描述	135
	参考文献	145
第 5 章	实际晶体生长形态的形成原理	149
5.1	晶体生长驱动力与平面结晶界面的失稳	149
5.2	枝晶的形成条件与生长形态	155
5.3	枝晶阵列的生长	161
5.3.1	Hunt 模型	163
5.3.2	Kurz-Fisher 模型	164
5.3.3	Lu-Hunt 数值模型	166
5.4	强各向异性晶体强制生长形态	170
5.5	多相协同生长	173
5.5.1	亚共晶生长	173
5.5.2	共晶生长	174
5.5.3	偏晶生长	178
5.5.4	包晶生长	179
	参考文献	180

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	185
6.1	晶体生长过程的传质原理	185
6.1.1	溶质扩散的基本方程	185
6.1.2	扩散过程的求解条件与分析方法	188
6.1.3	扩散系数的本质及其处理方法	189
6.1.4	晶体生长过程扩散的特性	191
6.1.5	多组元的协同扩散	193
6.1.6	外场作用下的扩散	194
6.2	晶体生长过程的传热原理	195
6.2.1	晶体生长过程的导热	195
6.2.2	晶体生长过程的辐射换热	200

6.2.3	晶体生长过程的对流换热与界面换热	203
6.2.4	晶体生长过程温度场的测控方法与技术	204
6.3	晶体生长过程的液相流动	212
6.3.1	流动的起因与分类	212
6.3.2	流体的黏度	214
6.3.3	流体流动的控制方程	215
6.3.4	流体流动过程的求解条件与分析方法	217
6.3.5	层流与紊流的概念及典型层流过程分析	218
6.3.6	双扩散对流	220
6.3.7	Marangoni 对流	223
	参考文献	224
第 7 章	晶体生长过程中的化学问题	226
7.1	晶体生长过程相关的化学原理	226
7.1.1	晶体生长过程的化学反应	226
7.1.2	物质的主要化学性质和化学定律	229
7.1.3	化学反应动力学原理	233
7.1.4	化学反应过程的热效应	237
7.1.5	化学反应的尺寸效应	238
7.1.6	晶体生长过程的其他化学问题	239
7.2	原料的提纯	243
7.2.1	气化-凝结法	244
7.2.2	萃取法	254
7.2.3	电解提纯法	260
7.2.4	区熔法	261
7.3	晶体生长原料的合成原理	263
7.3.1	熔体直接反应合成	263
7.3.2	溶液中的反应合成	265
7.3.3	气相反应合成	268
7.3.4	固相反应合成	274
7.3.5	自蔓延合成	276
	参考文献	279
第 8 章	晶体生长过程物理场的作用	282
8.1	晶体生长过程的压力作用原理	282
8.1.1	重力场中的压力	282
8.1.2	微重力场的特性与影响	283
8.1.3	超重力场的特性与影响	285

8.1.4	晶体生长过程的高压技术	287
8.2	晶体生长过程中的应力分析	291
8.2.1	应力场计算的基本方程	292
8.2.2	应力场的分析方法	295
8.2.3	应力作用下的塑性变形	297
8.2.4	薄膜材料中的应力	299
8.3	电场在晶体生长过程中的作用原理	301
8.3.1	材料的电导特性	302
8.3.2	材料的电介质特性	303
8.3.3	晶体生长相关的电学原理	304
8.3.4	电场在晶体生长过程应用的实例	306
8.4	电磁场在晶体生长过程中应用的基本原理	312
8.4.1	电磁效应及磁介质的性质	313
8.4.2	电磁场的作用原理	316
8.4.3	电磁悬浮技术	320
8.4.4	电磁场对对流的控制作用	322
	参考文献	326

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	333
9.1	Bridgman 法晶体生长技术的基本原理	333
9.1.1	Bridgman 法晶体生长技术简介	333
9.1.2	Bridgman 法晶体生长过程的传热特性	339
9.1.3	Bridgman 法晶体生长过程结晶界面控制原理	340
9.2	Bridgman 法晶体生长过程的溶质传输及其再分配	342
9.2.1	一维平界面晶体生长过程中的溶质再分配	343
9.2.2	多元合金及快速结晶条件下的溶质分凝	348
9.2.3	实际 Bridgman 法晶体生长过程中的溶质分凝分析	350
9.3	Bridgman 法晶体生长过程的数值分析	355
9.3.1	Bridgman 法晶体生长过程数值分析技术的发展	355
9.3.2	Bridgman 法晶体生长过程多场耦合的数值模拟方法	356
9.3.3	晶体生长过程应力场的数值分析	362
9.4	Bridgman 法晶体生长工艺控制技术	364
9.4.1	Bridgman 法晶体生长过程的强制对流控制	364
9.4.2	Bridgman 法晶体生长过程的电磁控制	373
9.4.3	水平 Bridgman 法及微重力条件下的 Bridgman 法晶体生长	376

9.4.4	高压 Bridgman 法晶体生长	379
9.4.5	其他改进的 Bridgman 生长方法	381
9.5	其他定向结晶的晶体生长方法	385
9.5.1	垂直温度梯度法	385
9.5.2	区熔-移动加热器法	387
9.5.3	浮区法	391
9.5.4	溶剂法	398
	参考文献	399
第 10 章	熔体法晶体生长(2)——Cz 法及其他熔体生长方法	411
10.1	Cz 法晶体生长的基本原理与控制技术	411
10.1.1	Cz 法晶体生长的基本原理	411
10.1.2	Cz 法晶体生长过程的控制技术	417
10.2	Cz 法晶体生长过程的传热与生长形态控制	425
10.2.1	Cz 法晶体生长过程的传热特性	425
10.2.2	环境温度和气相传输的影响	428
10.2.3	晶体内辐射特性的影响	433
10.2.4	晶体旋转与温度的波动	437
10.3	电磁控制技术在 Cz 法晶体生长中的应用	441
10.3.1	静磁场控制 Cz 法晶体生长中的对流	441
10.3.2	交变磁场对 Cz 法晶体生长过程的影响	445
10.3.3	电流场和磁场共同作用下的 Cz 法晶体生长	448
10.4	Cz 法晶体生长过程传质特性与成分控制	451
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	452
10.4.2	Cz 法晶体生长过程中熔体与晶体中的成分控制	456
10.5	其他熔体法晶体生长的方法	465
10.5.1	成形提拉法(导模法)	465
10.5.2	泡生法	472
10.5.3	火焰熔融生长法	476
	参考文献	477
第 11 章	溶液法晶体生长	486
11.1	溶液法晶体生长的基本原理和方法	486
11.1.1	溶液的宏观性质	486
11.1.2	溶液中溶质的行为及溶剂的选择	489
11.1.3	实现溶液中晶体生长的条件及控制参数	492
11.1.4	溶液中的晶体生长机理	498
11.2	溶液法晶体生长的基本方法	500

11.2.1	溶液的配制	500
11.2.2	溶液法晶体生长的基本方法与控制原理	501
11.2.3	溶液法晶体生长的控制方法	506
11.3	溶液法晶体生长过程的传输及其控制	510
11.3.1	结晶界面附近的溶质传输特性	510
11.3.2	溶液法晶体生长过程的对流传输原理和方法	513
11.3.3	溶液法晶体生长过程中对流的控制	516
11.3.4	溶液液区移动法晶体生长过程的传质	521
11.4	其他溶液晶体生长技术	523
11.4.1	高温溶液生长	523
11.4.2	助溶剂法	528
11.4.3	水热法	534
11.4.4	液相电沉积法	537
	参考文献	540
第 12 章	气相晶体生长方法	548
12.1	气相生长方法概述	548
12.2	物理气相生长技术	551
12.2.1	物理气相生长的基本原理	551
12.2.2	生长界面的结构与晶体的非平衡性质	553
12.2.3	物理气相生长过程中气体分压的控制	559
12.2.4	物理气相生长过程中的传输	562
12.3	化学气相生长技术	567
12.3.1	化学气相生长的特性	567
12.3.2	气相分解方法	568
12.3.3	气相合成法	570
12.3.4	复杂体系气相反应合成	573
12.3.5	化学气相输运法	576
12.4	其他气相生长方法简介	584
12.4.1	气-液-固法	584
12.4.2	溅射法晶体生长技术的基本原理	588
12.4.3	分子束外延生长技术的基本原理	592
12.4.4	MOCVD 生长技术的基本原理	595
	参考文献	600

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	613
---------------	-------------------------	------------

13.1	晶体中点缺陷的形成与控制	613
13.1.1	点缺陷对晶体性能的影响	613
13.1.2	简单晶体中热力学平衡点缺陷浓度的计算	615
13.1.3	化合物晶体中平衡点缺陷浓度的热力学计算	617
13.1.4	晶体生长过程中点缺陷的形成与控制	626
13.1.5	晶体后处理过程中点缺陷的形成与控制	629
13.2	成分偏析及其形成原理	632
13.2.1	成分偏析的类型及其成因	632
13.2.2	多组元晶体中的成分偏析及其对性能的影响	633
13.2.3	杂质与掺杂的偏析	638
13.2.4	条带状偏析	642
13.2.5	胞晶生长引起的成分偏析	644
13.3	沉淀相与夹杂的形成	646
13.3.1	沉淀与夹杂的类型及其对晶体性能的影响	646
13.3.2	液相中夹杂的裹入	651
13.3.3	结晶界面附近夹杂的形成	652
13.3.4	固相中沉淀相的析出与退火消除	654
13.4	位错的形成	655
13.4.1	典型晶体中位错的类型及其对晶体性能的影响	655
13.4.2	籽晶与异质外延生长引入的位错	658
13.4.3	应力与位错的形成	662
13.4.4	成分偏析引起的位错	668
13.4.5	夹杂引起的位错	670
13.5	晶界与相界及其形成原理	673
13.5.1	晶界和相界的结构及其对晶体性能的影响	673
13.5.2	晶界成分偏析	676
13.5.3	晶界扩散	679
13.5.4	晶界与相界的形成与控制	681
13.6	孪晶与层错的形成	684
13.6.1	孪晶与层错的结构和性质	684
13.6.2	变形孪晶的形成	685
13.6.3	生长孪晶与层错	687
13.6.4	退火孪晶与层错	690
13.7	晶体的表面特性	691
13.7.1	晶体表面的基本性质与清洁表面的获得	691
13.7.2	表面原子结构	692

13.7.3	表面电子结构的研究	695
13.7.4	功函数的研究	696
	参考文献	697
第 14 章	晶体的结构与性能表征	708
14.1	晶体性能表征方法概论	708
14.1.1	晶体结构、缺陷、组织与成分分析	708
14.1.2	晶体物理性能分析	712
14.2	晶体组织结构的显微分析	720
14.2.1	光学显微分析	720
14.2.2	电子显微分析	723
14.2.3	原子力显微镜及扫描隧道显微镜分析	724
14.2.4	晶体显微分析试样的制备	725
14.3	晶体结构的衍射分析	731
14.3.1	X 射线衍射分析的基本原理	731
14.3.2	电子衍射	733
14.3.3	单晶体结构缺陷的衍射分析	735
14.3.4	晶体应力应变的衍射分析	740
14.4	晶体电学参数的分析	748
14.4.1	I - V 和 C - V 测量	749
14.4.2	van der Pauw-Hall 测试	753
14.4.3	载流子迁移率和寿命乘积($\mu\tau$)的测试	754
14.4.4	激光诱导瞬态光电流测试	756
14.4.5	介电材料的性能测定	758
14.5	晶体光学、磁学及其他物理性能的分析	760
14.5.1	晶体的基本光学性质测定	760
14.5.2	晶体透射光谱分析	762
14.5.3	光致发光	765
14.5.4	晶体的 Raman 散射特性	768
14.5.5	晶体的磁学性能	770
14.5.6	晶体的磁光性质	772
14.5.7	其他物理性能概论	775
	参考文献	776

第一篇 晶体生长的基本原理

