

材料科学经典著作选译

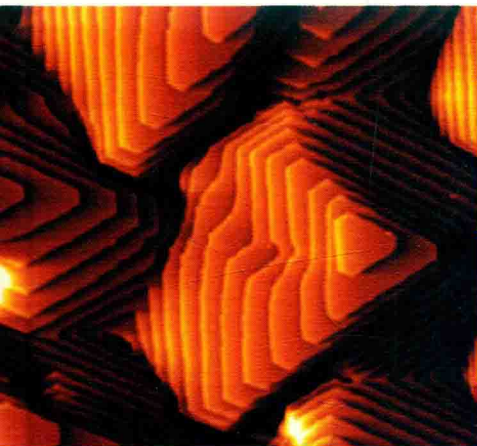
晶体生长初步

第二版

成核、晶体生长和外延基础

Crystal Growth for Beginners

Fundamentals of Nucleation, Crystal
Growth and Epitaxy



Ivan V. Markov 著

牛刚 王志明 译

高等教育出版社

晶体生长初步

第二版

成核、晶体生长和外延基础

Crystal Growth for Beginners

Fundamentals of Nucleation, Crystal
Growth and Epitaxy

Ivan V. Markov 著

牛刚 王志明 译



图字：01-2015-6311 号

Copyright © 2003 by World Scientific Publishing Co. Pte. Ltd. All rights reserved. This book, or parts thereof, may not be reproduced in any form or by any means, electronic or mechanical, including photocopying, recording or any information storage and retrieval system now known or to be invented, without written permission from the Publisher.

Simplified Chinese translation arranged with World Scientific Publishing Co. Pte Ltd. (世界科技出版公司), Singapore.

图书在版编目(CIP)数据

晶体生长初步：成核、晶体生长和外延基础：第二版 / (保)伊凡·V·马尔可夫(Ivan V Markov)著；牛刚，王志明译. --北京：高等教育出版社，2018. 9
(材料科学经典著作选译)

书名原文：Crystal Growth for Beginners: Fundamentals of Nucleation, Crystal Growth and Epitaxy

ISBN 978-7-04-050061-5

I. ①晶… II. ①伊… ②牛… ③王… III. ①晶体生长 IV. ①O78

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2018)第 149368 号

策划编辑 刘剑波 责任编辑 刘占伟 封面设计 杨立新 版式设计 张杰
插图绘制 于博 责任校对 胡美萍 责任印制 韩刚

出版发行	高等教育出版社	网 址	http://www.hep.edu.cn
社 址	北京市西城区德外大街4号		http://www.hep.com.cn
邮政编码	100120	网上订购	http://www.hepmall.com.cn
印 刷	北京汇林印务有限公司		http://www.hepmall.com
开 本	787mm×1092mm 1/16		http://www.hepmall.cn
印 张	25.25	版 次	2018年9月第1版
字 数	480千字	印 次	2018年9月第1次印刷
购书热线	010-58581118	定 价	99.00元
咨询电话	400-810-0598		

本书如有缺页、倒页、脱页等质量问题，请到所购图书销售部门联系调换

版权所有 侵权必究

物料号 50061-00

译者简介

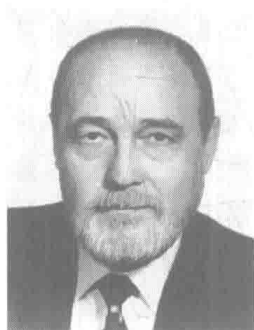


牛刚，西安交通大学特聘研究员，博士生导师。德国“洪堡学者”和陕西省“千人计划”获得者。2010年在法国里昂中央理工大学获得博士学位，曾在德国莱布尼兹微电子所 IHP 担任研究员。从事分子束外延材料与器件研究多年，主要的研究方向是硅基板上的功能性纳米薄膜研制及“后摩尔”器件的实现等。主持了多个由国家自然科学基金、德国研究基金会 DFG 等资助的关于外延生长及器件的研究项目。截至目前，在国际学术期刊上发表外延生长及器件相关论文 70 余篇，撰写英文专著 *Molecular Beam Epitaxy* 中的一章，在 EMRS、SPIE、ECS 等权威国际学术会议作特邀报告 10 余次，多次受邀担任国际会议的委员会委员及分会主席，担任国际期刊 *Microelectronic Engineering* 和 *Journal of Nanomaterials* 客座编辑。为国际电力电子学会 IEEE 会员和中国电子学会的高级会员，并且曾获中国电子学会“优秀科技工作者”称号。



王志明，应用物理学家，电子科技大学教授。1969年10月出生于山东省高密市。2006年起任期刊 *Nanoscale Research Letters* 的主编。2010年入选国家千人计划。其研究领域是工程与材料科学，长期从事分子束外延材料与器件研究，代表性研究成果有量子点多层有序自组织、高指数面纳米结构控制以及液滴外延技术等，其中纳米自钻孔技术和量子点分子生长开创了半导体量子结构研究的新方向。

作者简介



Ivan V. Markov, 目前为保加利亚科学院物理化学研究所的荣誉退休教授。Markov 于 1965 年在保加利亚索菲亚大学获得化学专业学位, 随后加入位于索菲亚的保加利亚科学院物理化学研究所, 于 1976 年在该所获得金属电化学成核的哲学博士学位, 此后从事薄膜外延生长的理论研究, 并于 1989 年获得理学博士学位。他曾是德国德累斯顿大学(1989)、中国台湾清华大学材料科学系(1992—1994)、西班牙马德里自治大学凝聚态物理系(1992—1994)、中国香港大学物理系(2004)等的客座教授, 讲授成核、晶体生长和外延基础的课程。他的研究兴趣主要集中于成核和外延(外延界面结构、外延生长机制以及表面活性剂的作用等), 围绕这些研究方向, 发表了约 100 篇科学论文。

第二版前言

虽然本书在 1995 年出版，但其实第一版的主体是在 1990 年写成的。唯一的例外是致力于讨论一维成核的那一章，那章是我两年之后在中国台湾清华大学访问时写成的。恰逢在 1989—1990 年间，有两个能够极大影响工业应用的新现象被发现了——Copel 等(1989)发现了表面活性剂对于半导体外延层生长模式的作用，以及 Eaglesham 和 Cerullo(1990)发现在 Stranski-Krastanov 生长模式中会形成连贯(无位错)的三维岛。此外，上个 10 年^①人们开始对下台阶扩散的额外势垒(由 Ehrlich 在 30 多年前发现)对于生长表面形貌的作用进行了密集的研究。这些研究是和表面分析仪器的急剧发展联系在一起。这些发展的结果是，实际上整个成核和生长的理论都应在考虑 Ehrlich-Schwoebel 势垒的基础上重写。

囊括上述发现来更新本书的想法，是准备此书第二版的第一个原因。第二个原因与书本身有关。许多同事告诉我，这本书读起来不是很容易。几乎相同数量的同事告诉我相反的意见。一些年之后，我明白了造成意见分化的原因。我自己喜欢书的一半而不喜欢另一半。我发现，非常有趣的是，我最喜欢的部分是那些自我感觉不是专家的部分(一个人不可能在所有事情上都是专家)；反之，我不喜欢那些我自己作出贡献的部分。所以，我决定尝试纠正这种不一致性。第一个合理的步骤是删除我自己作出贡献的部分。这很简单。第二个步骤，即撰写别人最近所做的成果，显然这是一项繁重的工作。我不得不“决定什么将留在科学中而什么将被遗忘”。为了解决这个问题，我简单地决定只写自己最喜欢的部分。因此，我删除了讲述原子间势的非凸性对于外延界面结构作用的部分，并且加入了两个新的章节，讨论 Ehrlich-Schwoebel 势垒和表面活性剂对于表面形貌的影响。虽然这两个因素同时影响晶体生长和外延生长，我决定将第一节放入第三章而将第二节放入第四章。在讨论成核的原子论速率和饱和核密度的章节中，进行了重大的修改。而且，我花了很长时间，来找到一种更为讲究的方式来介绍针对团簇的平面吸附物稳定性的判据。我被 Sir Rudolf Peierls 的方法深深吸引，所以我决定完全复制他那才华横溢的三页论文。这进而导致了对于讨论外延生长机制的热力学判据章节的彻底的修整。

^① 指 20 世纪 90 年代。——译者注

至于可读性，我的一个朋友告诉我，关于物理学的教科书不是畅销惊险小说，读者应该进行一些努力来掌握内涵。虽然我也知道，一些关于固态物理学和统计热力学的书在我读来就像惊险小说，我还是决定同意我朋友的说法。但是，我尝试修改文中我认为不当的部分，或者不清楚的问题。因此，我真的希望我能够成功，至少部分地，将文字沿一个正确方向更新，并且使其更为可读。

我想向 G. H. Gilmer、T. T. Tsong、Th. Michely、M. Horn-von Hoegen 和 B. Voigtländer 致以感激，他们好心地允许我从他们的论文中复制图片，并且发给我对应的文件。尤其，我非常感激 B. Voigtländer 能够好心地允许我使用锗在 Si(001) 上的“小屋”形团簇的漂亮的 SEM 图片作为本书的封面。我也想感谢 J. E. Prieto 对于第四章的批判性阅读。

Ivan V. Markov

于保加利亚索菲亚

第一版前言

撰写这本书的主意并不完全是我的。它部分地要属于我的同事兼朋友，Svetoslav D. Toshev 博士。我和他一起研究金属电化学成核的动力学。不幸的是，由于他于 1971 年英年早逝，使得他不能够完成这项事业。撰写这样一本著作的想法，是来自我们在物理化学研究所中对于成核、晶体生长和外延的理论及实验方面长期的实践经验。实际上，早在 1927 年，Ivan Stranski 就在保加利亚发表了晶体生长的第一篇论文，同时与 W. Kossel 介绍了半晶体位置的概念。这成为成核和晶体生长中最为重要的概念。两年之后，Stranski 与 K. Kuleliev 一起利用这个概念探讨了沉积在一个异质衬底上的头几层单层稳定性的问题。这个工作为后来 Stranski 和 Krastanov 探讨一价离子晶体在二价离子晶体表面外延生长的机制奠定了基础。选择这个系统，是因为在当时对于此系统的原子间力的评估更为容易。Stranski 和他的同事们首次意识到，在超薄的外延薄膜中，是化学势随厚度的变化决定了生长机制。如今，对于所有从事外延生长的研究者来说，以 Stranski 和 Krastanov 命名的先形成几个完整单层再生长孤立三维岛的外延生长机制已经人人皆知。实际上，Stranski 和 Kuleliev 的工作是外延生长的第一项理论研究。在 20 世纪 30 年代早期，Stranski 和 Kaischew 引入了平均分离功的概念，以便描述小的三维和二维晶体与母相之间的平衡。这使得他们能够用定量的方式来描述晶体成核的动力学以及完美晶体的二维生长。今天，这些早期的论文几乎已经被遗忘了，但是它们激发了此领域许多作者更进一步的研究，如 R. Becker 和 W. Döring, Max Volmer, W. K. Burton, N. Cabrera 和 F. C. Frank 以及其他很多人。

当我在保加利亚的 Botevgrad 的微电子与光电子所审阅一门成核的课程时，我有了写这本书的念头。我惊讶地发现，在利用化学气相沉积 (CVD)、液相外延 (LPE)、金属有机化学气相沉积 (MOCVD) 及分子束外延等技术从事先进材料的生长和检测时，很多人缺乏晶体生长和外延的基础知识。虽然他们是高真空、表面以及块体材料检测和器件建构方面很好的专家，但是却不理解构成这些器件制造基础的基本过程。一年之后，在德国德累斯顿大学读了相似的课程课件以及和我的同事作了多次讨论之后，我进一步地坚定了撰写这本书的想法。

有许多从不同方面讨论成核、晶体生长和外延的优秀的专著、论述和综述

文章。它们当中的绝大多数都被列在参考文献当中。我希望读者特别注意 Max Volmer 的专著《相图动力学》，和 Y. Frenkel 的著述《液体动力学理论》。只有 A. A. Chernov 的《现代晶体学》的第三卷以及 J. W. Christian 的《金属与合金中的转变理论》第二版这几本专著与本书讨论的问题有相当大的重叠，我在读到它们的时候也非常高兴。然而，所有这些著作的目标读者基本都是已经在该领域有了一些基础知识的研究者。显然，对于刚开始研究生涯的研究生甚至本科生，还并没有一本教科书能够从他们的水平出发，以一个统一的标准给出成核、晶体生长和外延的基本知识。读者将需要初级结晶学和化学热力学的一些知识。甚至对于本科生来说，数学描述都不应该造成任何困难。实际上，对于需要更加复杂的数学推导的情况，我们替代性地讨论更低维度的问题。因此，数学推导被极大地简化了，从而更加容易掌握物理含义。一个典型的例子是赫灵(Herring)公式的讨论。在一些情况下，也不能完全避免对于某些特别数学方法(如第一章中的欧拉方程)和特别函数(如贝塞尔函数)以及椭圆积分的运用。但是，读者不应当“痛苦地”接受它们。任何好的教科书都应该能够帮助那些对于数学方法不熟悉的读者们。所有上述的这些都决定了本书的题目。

本书很自然地划分为 4 章：晶体-环境相平衡、成核、晶体生长及外延生长。第一章给出了理解其余章节中材料所需的信息。因此，第一章中定义了决定一个二维岛与母相间平衡的平均分离功的概念，并在第三章中使用它推导弯曲台阶推进速率的表达式。第二章探讨所有与成核有关的问题。唯一的例外是第三章中包含的一维成核理论，因为它紧密地与单个高度台阶的推进相关。关于从半晶体(扭结)位置的分离功的概念贯穿了整个介绍。我们可以把它看作沉积物的一个单层的特定晶体的化学势(取负号)。通过使用这个概念，我们展示出，晶体生长和外延生长的唯一区别是热力学性质。超薄外延薄膜中的化学势与晶体中的不同。生长单晶和外延薄膜的动力学是同一个。

我没有和我的任何同事讨论书稿的内容。所以，我独自承担任何误解或错误的责任，并且如果有人可以指出它们并提醒我，我将非常感激。另一方面，我非常感激 V. Bostanov、A. Milchev、P. F. James、H. Böttner、T. Sakamoto 及 S. Balibar 能够好心地允许我再现其论文中的图，并且提供对应的照片。我也深深地感激伦敦帝国理工大学的 D. D. Vvedensky 教授，因为他好心地允许我使用他漂亮的关于 Si(001) 生长的蒙特卡罗模拟的图片来作为本书的封面。除了 3.2.4 节之外，这本书的撰写都是在保加利亚科学院理化研究所完成的，3.2.4 节探讨了通过台阶流动进行生长的 Si(001) 邻位表面。我决定加进这一节来阐释通过一维成核的单高度台阶的传播。这一节是我在中国台湾新竹清华大学作为特邀访问教授期间撰写的。书稿的最后准备也是在中国台湾清华大学

进行的。我想要对 L. J. Chen 教授以及系里的教工致以真挚的感谢，感谢他们的热情好客以及帮助。这方面我也感谢“台湾科学委员会”的财政资助。

Ivan V. Markov
于保加利亚索菲亚
中国台湾新竹

目 录

第一章 晶体-环境相平衡	1
1.1 无限大相的平衡	1
1.2 过饱和	3
1.3 有限相的平衡	6
1.3.1 拉普拉斯方程	7
1.3.2 汤姆森-吉布斯方程	8
1.4 晶体平衡形状	10
1.4.1 吉布斯-居里-武尔夫定理	12
1.4.1.1 三维媒质中的晶体	12
1.4.1.2 表面上的晶体	13
1.4.2 表面能的极坐标图	15
1.4.3 赫灵公式	17
1.4.4 晶体表面的稳定性	23
1.5 晶体生长的原子论观点	27
1.5.1 拥有环境相的无限大晶体的平衡——半晶体位置的概念	27
1.5.2 平衡有限晶体-环境相——平均分离功的概念	30
1.5.3 平衡二维晶体-环境相	31
1.5.4 晶体的平衡形状——原子论方法	32
1.5.5 二维晶体在异质衬底上的平衡蒸气压	34
1.6 晶体表面的平衡结构	34
1.6.1 晶体表面的分类	34
1.6.2 一个台阶的平衡结构	37
1.6.3 F 面的平衡结构	41
1.6.3.1 Jackson 模型	43
1.6.3.2 Temkin 模型	45
1.6.3.3 Fisher 和 Weeks 标准	49
1.6.4 动力学粗糙	53
第二章 成核	55
2.1 热力学	55

2.1.1	核的同质形成	57
2.1.2	三维核的异质形成	60
2.1.3	弹性应变的三维核的异质形成	65
2.1.4	二维核的形成	69
2.1.5	在异质衬底上成核的模式	72
2.2	成核率	74
2.2.1	一般表述	75
2.2.2	平衡态	77
2.2.3	稳态成核率	79
2.2.4	液体从气相的成核	82
2.2.5	统计贡献	83
2.2.6	从溶液和熔融物的成核	84
2.2.7	异质成核率	88
2.2.8	二维成核速率	90
2.2.8.1	从气体开始的二维成核率	90
2.2.8.2	从溶液开始的二维成核率	90
2.2.8.3	熔融物中的二维成核率	91
2.2.9	成核的原子理论	92
2.2.9.1	平衡态	93
2.2.9.2	稳态成核率	96
2.2.10	非稳态成核	102
2.2.11	大量结晶及饱和核密度	110
2.2.12	Ostwald 的台阶法则	121
第三章	晶体生长	127
3.1	粗糙晶体面的垂直生长	128
3.2	平坦表面的层状生长	133
3.2.1	台阶推进速率	135
3.2.1.1	从气相的生长	135
3.2.1.2	从溶液的生长	146
3.2.1.3	从熔融物的生长	151
3.2.2	F 面的螺旋生长	152
3.2.2.1	生长螺旋的形状	153
3.2.2.2	从气相的生长	158
3.2.2.3	溶液中的生长	162
3.2.2.4	从熔融物的生长	164

3.2.3	从二维成核中的生长	164
3.2.3.1	成核和台阶推进的恒定速率	165
3.2.3.2	依赖于时间的成核率及台阶推进速率	171
3.2.4	表面各向异性的影响——Si(001)邻位面的生长	185
3.2.4.1	二聚体结构	187
3.2.4.2	台阶的结构和能量	188
3.2.4.3	邻位 Si(100)表面的基态	194
3.2.4.4	表面扩散系数的各向异性	197
3.2.4.5	一维成核理论	198
3.2.4.6	通过一维成核的台阶推进速率	203
3.2.4.7	通过台阶流动的 Si(001)邻位面的生长	204
3.2.5	Ehrlich-Schwoebel 势垒和它的后果	206
3.2.5.1	Ehrlich-Schwoebel 对于台阶流动的作用	211
3.2.5.2	对于二维成核的 Ehrlich-Schwoebel 作用	215
3.3	晶体生长的动力学理论	223
3.4	晶体生长中的一个经典实验	233
第四章	外延生长	247
4.1	基本概念和定义	247
4.2	外延界面的结构和能量	253
4.2.1	边界区域	253
4.2.2	外延界面的模型	254
4.2.3	失配位错	256
4.2.4	薄覆盖层的 Frank-van der Merwe 模型	258
4.2.4.1	原子间电势	259
4.2.4.2	界面相互作用	262
4.2.4.3	外延界面的一维模型	263
4.2.4.4	Frank 和 van der Merwe 的二维模型	276
4.2.4.5	二维和一维模型的比较	282
4.2.4.6	对于增厚的覆盖层应用一维模型	283
4.2.5	拥有非胡克原子间力的一维模型	285
4.2.6	厚的附生的 van de Merwe 模型	291
4.2.7	增厚附生层	297
4.2.8	Volterra 方法	301
4.3	生长外延薄膜的机制	304
4.3.1	生长模式的分类	304

4.3.2	实验证据	309
4.3.2.1	金属在绝缘体上	309
4.3.2.2	金属在金属上	309
4.3.2.3	金属在半导体上	310
4.3.2.4	半导体在半导体上	311
4.3.3	一般趋势	313
4.3.4	外延的热力学	314
4.3.4.1	润湿和团簇	314
4.3.4.2	对于失配晶体的杜普雷关系	317
4.3.4.3	化学势随厚度的变化	319
4.3.4.4	生长模式的热力学判据	326
4.3.5	外延薄膜生长的动力学	327
4.3.5.1	二维-三维转换机制	327
4.3.5.2	二维-三维转变的动力学	330
4.3.5.3	二维-三维转变的临界温度	334
4.3.5.4	交叉影线图案	339
4.3.6	外延生长中的表面活性剂	340
4.3.6.1	热力学探讨	340
4.3.6.2	动力学	344
	参考文献	359
	索引	381
	译者后记	385

第一章

晶体-环境相平衡

1.1 无限大相的平衡

当两个无限大相 α 和 β 的化学势 μ_α 和 μ_β 相等时，它们之间就达到了平衡。化学势可由 $\mu = (\partial G / \partial n)_{P, T}$ 表示，即在恒定压强 P 和温度 T 系统中吉布斯(Gibbs)自由能(G)对于粒子数(n)的导数。换言之，化学势是在单位相中为改变粒子数所作的功。最简单的情形是单组分系统，其中有

$$\mu_\alpha(P, T) = \mu_\beta(P, T) \quad (1.1)$$

上述方程意味着在两相中压强和温度都相等。 $P_\alpha = P_\beta = P$ 的要求等价于两相间界面为平坦的情形，也就是说，相是无限大的。我们将在下一节介绍有限大相平衡时阐明这个问题。

现在我们假设温度和压强被极微量地改变而两相始终保持平衡，即

$$\mu_\alpha + d\mu_\alpha = \mu_\beta + d\mu_\beta \quad (1.2)$$

由式(1.1)和式(1.2)有

$$d\mu_{\alpha}(P, T) = d\mu_{\beta}(P, T) \quad (1.3)$$

回忆吉布斯自由能的性质($dG = VdP - SdT$), 可以将式(1.3)写为

$$-s_{\alpha}dT + v_{\alpha}dP = -s_{\beta}dT + v_{\beta}dP \quad (1.4)$$

式中 s_{α} 和 s_{β} , v_{α} 和 v_{β} 分别是两相在平衡状态下的分子熵和分子体积。

将式(1.4)变形可以得到著名的克拉佩龙(Clapeyron)方程

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta s}{\Delta v} = \frac{\Delta h}{T\Delta v} \quad (1.5)$$

式中, $\Delta S = S_{\alpha} - S_{\beta}$; $\Delta v = v_{\alpha} - v_{\beta}$; $\Delta h = h_{\alpha} - h_{\beta}$ 是对应相变的焓。

我们首先考虑 β 相是液相(凝聚相之一)及 α 相是气相的情况, 则焓的变化 Δh 为蒸发焓, 即 $\Delta h_{ev} = h_v - h_l$, 而 v_l 和 v_v 分别是液相与气相的摩尔体积。蒸发焓恒为正值而气相体积 v_v 通常远比液相体积 v_l 大。换言之, 斜率 dP/dT 将是正值。我们可以忽略晶体相对于蒸气的摩尔体积, 并且假设蒸气为理想气体, 即 $P = RT/v_v$, 则式(1.5)有如下形式:

$$\frac{d \ln P}{dT} = \frac{\Delta h_{ev}}{RT^2} \quad (1.6)$$

这就是著名的克拉佩龙-克劳修斯(Clapeyron-Clausius)方程。用升华焓 Δh_{sub} 替换 Δh_{ev} , 我们得到描述晶相-气相平衡的方程。

假设 Δh_{ev} (或 Δh_{sub}) 不随温度变化, 式(1.6)容易积分得到

$$\frac{P}{P_0} = \exp \left[-\frac{\Delta h_{ev}}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0} \right) \right] \quad (1.7)$$

式中, P_0 是在温度 T_0 下的平衡压强。

在晶体-熔化平衡的条件下, 焓 Δh 等于熔化焓 Δh_m (始终为正值), 而平衡温度即熔点 T_m 。

基于以上讨论的结果, 我们可以在 $P-T$ 坐标系下建立单组分系统的相图(图 1.1)。晶体升华焓 Δh_{sub} 大于液体的蒸发焓 Δh_{ev} , 所以相图中表示晶相-气相平衡的曲线的斜率大于表示液相-气相平衡曲线的斜率。另一方面, 通常液相的摩尔体积 v_l 要大于晶相的摩尔体积 v_c (存在一些极少但重要的例外, 例如水和铋的情况), 但是其差别很小, 所以斜率 dP/dT 很大, 实际上, 它远远大于另外两种情况下的斜率, 并且也是正值(除上述提到的少数例外)。因此, $P-T$ 空间可分为三个部分。在高压和低温情况下, 晶相从热力学角度讲易于存在。液相在高温高压下稳定而气相在高温低压下稳定。两种相沿着图 1.1 中实线达到平衡, 在所谓的三相点 O 处三种相同时达到平衡。液相-气相线在所谓的关键点 O' 处结束。越过 O' 点, 液体不再存在, 因为液相的表面能等于零, 而且两相的相边界消失了。

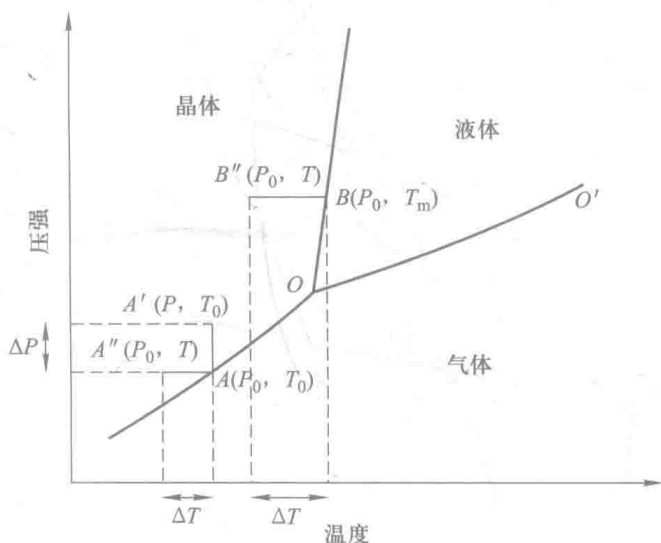


图 1.1 压强-温度坐标系下的单组分系统相图。 O 和 O' 分别代表三相点和关键点。当沿着 AA' 线或 AA'' 线移动时，气相相对于晶相变得过饱和或过冷却。当沿着 BB'' 线移动时，液相相对于晶相过冷却。 ΔP 和 ΔT 为过饱和和过冷却

1.2 过饱和

在沿着分界线移动时，对应的各相处于平衡，也就是说式(1.1)被严格满足。如果压强或温度有一个偏离相平衡的分界线，会有一种相变得稳定。这意味着它的化学势变得比处于其他区域的相的化学势要小。若温度和/或压强有任何变化，则会导致稳定区域的变化，进而导致相之间的转化。因此，降低温度或升高压强会导致结晶或气体的液化，而降低温度会导致液体的固化。图 1.2 展示了温度恒定的条件下，晶相和气相的化学势随压强的变化。气相化学势随压强的升高满足对数法则。这对应于图 1.1 中沿 AA' 线的移动。同时，晶相的化学势与压强是线性关系，且其斜率由摩尔体积 v_c 给出。两条曲线相交于平衡压强 P_0 的位置。当压强小于 P_0 ，晶相的化学势大于气相化学势，所以晶体应升华。反之，当压强大于 P_0 ，气体应当结晶。化学势是随压强变化的函数，而化学势的不同则代表了结晶发生的热力学原动力。过饱和 (supersaturation)，其定义为，在某温度下无限大母相和新相之间的化学势之差，即

$$\Delta\mu = \mu_v(P) - \mu_c(P) \quad (1.8)$$

上式所表达的“过饱和”其实有误，正确的表达正好与其相反：过饱和应该等于新相化学势相对于母相化学势之差，即 $\Delta\mu = \mu_c(P) - \mu_v(P)$ 。但是，我们必须记得，化学势始终为负值，并且更小的化学势意味着更“负”的化学势