

凝聚态物理学丛书

张克从 张乐疆 主编

晶体生长科学与技术

嚴濟慈題

(上册)

(第二版)

科学出版社

内 容 简 介

本书是一部在1981年出版的《晶体生长》基础上进行扩充和改写而成的集体创作。书中比较深入地论述了晶体生长的理论和技术,总结了国内外的主要实践经验和成果,重点介绍了我国在晶体领域中所取得的突出成就。全书共14章,分上、下册出版。本书是上册(第一章至第七章),主要介绍晶体生长的热力学、动力学,溶液法,水热法,高温溶液法和从熔体中生长晶体及半导体晶体的生长。每章末尾提供了大量参考文献,书末还附有主题词索引和后记。

本书可供大专院校有关专业师生和从事晶体生长研究、晶体开发、应用的科技人员参考。

图书在版编目(CIP)数据

晶体生长科学与技术 上册/张克从,张乐德主编。-北京:
科学出版社,1997

(凝聚态物理学丛书)

ISBN 7-03-005546-2

I. 晶… II. ①张… ②张… III. 晶体生长 IV.078

中国版本图书馆 CIP 数据核字(96)第 17039 号

科学出版社出版

北京东黄城根北街 16 号

邮政编码: 100717

中国科学院印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行 各地新华书店经售

*

1981 年 3 月第 一 版 开本: 850×1168 1/32

1997 年 5 月第 二 版 印张: 19 1/2

1997 年 5 月第二次印刷 插页: 4

印数: 3311—6310 字数: 506 000

定价: 55.00 元

19.58
4(L)

《凝聚态物理学丛书》出版说明

以固体物理学为主干的凝聚态物理学，通过半个世纪以来的迅速发展，已经成为当今物理学中内容最丰富、应用最广泛、集中人力最多的分支学科。从历史的发展来看，凝聚态物理学波非是固体物理学的向外延拓。由于近年来固体物理学的基本概念和实验技术在许多非固体材料中的应用也卓有成效，所以人们乐于采用范围更加广泛的“凝聚态物理学”这一名称。

凝聚态物理学是研究凝聚态物质的微观结构、运动状态、物理性质及其相互关系的科学。诸如晶体学、金属物理学、半导体物理学、磁学、电介质物理学、低温物理学、高压物理学、发光学以及近期发展起来的表面物理学、非晶态物理学、液晶物理学、高分子物理学及低维固体物理学等都是属于它的分支学科，而且新的分支尚在不断迸发。还有，凝聚态物理学的概念、方法和技术还在向相邻的学科渗透，有力地促进了材料科学、化学物理学、生物物理学和地球物理学等有关学科的发展。

研究凝聚态物质本身的性质和它在各种外界条件（如力、热、光、气、电、磁、各种微观粒子束的辐照乃至处于各种极端条件）下发生的变化，常常可以发现多种多样的物理现象和效应，揭示出新的规律，形成新的概念，彼此层出不穷，内容丰富多彩，这些既体现了多粒子体系的复杂性，又反映了物质结构概念上的统一性。所有这一切不仅对人们的智力提出了强有力的挑战，更重要的是，这些规律往往和生产实践有着密切的联系，在应用、开发上富有潜力，有可能开辟出新的技术领域，为新材料、元件、器件的研制和发展，提供牢固的物理基础。凝聚态物理学的发展，导致了一系列重要的技术突破和变革，对社会和科学技术的发展将发生深远的影响。

为了适应世界正在兴起的新技术革命的需要，促进凝聚态物理学的发展，并为这一领域的科技人员提供必要的参考书，我们特组织了这套《凝聚态物理学丛书》，希望它的出版将有助于推动我国凝聚态物理学的发展，为我国的四化建设做出贡献。

主 编：葛庭燧

副主编：冯 端

第二版 序

当前,我们正处在一个伟大变革的时代。在即将进入 21 世纪的今天,人们依托于各类学科取得的成就,正在从各个不同的角度分析、展望和规划着科学发展的未来。科学技术是第一生产力,无疑地,科学技术的发展是人类物质与精神文明发展的保证。

材料科学是现代文明的三大支柱(能源、信息、材料)之一,是人类文明的物质基础。晶体生长属于材料科学并为其发展前沿。实验业已证明,一些高新科学技术的发展,无一不和晶体材料密切相关。可以预计,在 21 世纪中,由于人类社会发展的需要,会促使人们采用不同理论方法与技术途径来设计、合成与生长各种新型的功能晶体材料,从而将更加促使晶体生长科学与技术的进一步发展。

我国人工晶体材料的研究,开创于本世纪 50 年代中期。回顾 40 多年来,该领域内的研究从无到有,从零星的实验室研究发展到现在初具规模的产业,进展是相当迅速的。现在我国的人工水晶,人造金刚石已成为一个高技术产业。BGO($\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$), KTP (KTiOPO_4), KN(KNbO_3), BaTiO_3 和各类宝石等晶体均已进入国际市场的竞争行列。BBO(BaB_2O_4), LBO($\text{Li}_2\text{B}_3\text{O}_5$), NYAB [$\text{Nd}_2\text{Y}_{1-x}\text{Al}(\text{BO}_3)_4$], LAP (L 精氨酸磷酸盐)等晶体已达到了国际先进水平。无论是在学术界还是在国际市场上都为国家争得了荣誉。目前,在该领域中工作的研究人员正在进行着更广泛更深入的探索。空间微重力条件下的晶体生长研究已经起步,由传统的块状晶体发展起来的具有量子阱效应和超晶格结构的薄膜晶体材料也越来越被重视起来。总之,我国人工晶体材料方面已经取得的成就,对推动我国科技发展作出了贡献,随着它的进一步发展与壮大,其作用也将更加明显。

晶体生长是一门综合性很强的多学科交叉的学科，它的发展需要在物理学，化学，晶体学，晶体生长和工程技术领域内工作的专家通力合作，相互配合，做到物理与化学，理论与实验，结构与性能，研究与开发等多方面的密切结合，才能保证该学科的全面而持久的发展。

本书第一版《晶体生长》(1981 版)反映了本世纪 80 年代初以前的国内外晶体生长技术与理论的成果与进展。在编写内容方面采用了理论与实际，研究与生产，从中国当时的国情出发等编写原则，比较深入地论述和探讨了有关晶体生长的理论和技术问题，内容比较全面。出版以后，不仅受到国内外有关读者的欢迎与好评，而且对培养专业人才与推动我国晶体生长学科的发展起到了一定的作用。十多年过去了，我国晶体生长科学与技术又取得了长足的进展，所取得的成就在国际上有了相当大的影响。为了反映出这一期间国内外有关的科技成就，便于国际同行间的学术交流，本书的新版已势在必行。为此，在中国科学院出版基金委的资助和有关单位的大力支持下，由科学出版社再次组织有关专家教授，运用集体智慧，对本书第一版进行了大规模地改写，使其内容更加丰富充实，所涉及的专业面更加广泛。为了更能反映出晶体生长学科的特点，新版书已改名为《晶体生长科学与技术》。该书已被列入《凝聚态物理学丛书》，这必将有利于促进中国与国际间该领域的学术交流。

晶体生长科学与技术属于新兴的学科分支，具有强大的生命力。我希望这部书的出版，在推动我国晶体生长学科的发展，促进国际间学术交流和培养跨世纪人才等方面起到推动作用。展望未来，随着我国改革开放的进一步深入，我国的晶体生长科学与技术必将有更大的发展，前景更加美好。

潘嘉铭

一九九六年九月

第一版 序

我们正处在一个伟大历程的起点，要在本世纪内，实现我国农业、工业、国防和科学技术的现代化，把我们的国家建设成为社会主义的现代化强国。这是我们人民所肩负的伟大而光荣的历史使命。

我们认为，一个国家要解决工业发展问题，必须同时解决两个重大的课题：一个是能源问题；另一个是材料问题。能源问题是显而易见的，世界上正在大力研究从传统能源寻求新能源。而材料问题包括两方面。一方面是提供工农业建设所必需的一般传统材料，这部分材料的重要性是大家都知道的，包括钢铁、特种合金及合成材料等等，所有的机械、造船、桥梁、铁道、钻探等工业都需要它们；另一方面是研制特种材料，这些材料在数量方面虽则比较起来并不很大，但在各种现代化的技术中，如自动化技术、激光技术、计算机技术以及遥感及空间技术等方面都有特殊应用的范围。可以说，这些材料质量的好坏决定着技术水平的高低，而且只有在材料方面有所突破，才能希望技术本身有所突破。

我们认为材料问题的核心是晶体学问题。晶体学通过对固态物质的内部结构及缺陷的系统研究，可以了解到各种物质的组成规律以及这些结构和缺陷与各种物理性质的关系；它还通过研究在各种物理条件下晶体生长的规律，从而有可能生长出满足人们要所求的各种性能的单晶体。

晶体生长是指要生长出配比成分准确而又很少杂质及缺陷或甚至无杂质和无缺陷的单晶体。近年来，对于固态的理解在很大程度上是以单晶为基础的。由于单晶的研究，发现了许多金属的新性质。例如在单晶状态下，铁、钛和铬实际上都是软金属，而晶须的力学强度要比同一物质在多晶情况下的大一千倍。物理学家

需要完整的单晶来研究辐射损伤、超导性、核磁共振、电子顺磁共振等，而化学家则往往需要完整的单晶来研究晶体结构。固体的各向异性也只能靠单晶来测定。

以工业而论，对于单晶的需要恐怕再也没有比半导体更为迫切了。所以人们可以毫不夸张地说，半导体技术的发展实际上取决于晶体生长工作的发展。它一方面朝着难度较大的材料方面发展。而从锗到硅的过渡，使半导体器件在性能方面发生了一次革命，这一过渡是由于晶体生长工作者掌握了如何处理反应性较强而熔点较高的硅而完成的。半导体发展的另一方面是生长大面积的高完整性单晶。我们知道，电子计算机的最主要部件是大规模集成电路，而大规模集成电路的基本部件是大面积、高完整性的硅单晶。毫无疑问，提高计算机的科学技术水平，关键问题还是在晶体生长方面，今后大面积集成电路在密度及失效率方面的改进，相当的一部分将取决于所用晶体的质量。

关于磁性材料的情况也是如此。目前正在发展的一种电子计算机存储系统是石榴石磁泡系统。必须着重指出，晶体生长工作对这一特殊磁性材料起着无比重要的作用。因为首先要生长出符合理想配比成分而缺陷密度很低的稀土镱石榴石单晶，然后在此衬底材料上用液相取向附生（LPE）或化学气相淀积（CVD）的方法附生缺陷密度很低而无硬磁泡形成的稀土铁石榴石薄膜，这是先进的电子计算机存储系统的关键问题。

其它在激光材料、电光材料、铁电材料等方面的情况也是如此。

人类同晶体打交道是从史前时期就开始的。我们的祖先蓝田猿人及北京猿人在 50 万年前所用的工具就是石英。人造晶体也是很早就出现的，最明显的例子就是食盐。《演繁露》记载说：“盐已成卤水，暴烈日中，即成方印，洁白可爱，初小渐大，或数十印累累相连。”《演繁露》为宋代程大昌撰，成书于 1000 年前。这就是从过饱和溶液中生长晶体的方法。关于银朱的制造也值得我们注意。银朱就是人造辰砂。李时珍引胡演《丹药秘诀》说：“升炼银

朱,用石亭脂 2 斤,新锅内熔化。次下水银 1 斤,炒作青砂头。炒不见星,研末罐盛。石版盖住,铁线缚定,盐泥固济,大火煅之,待冷取出。贴罐者为银朱,贴口者为丹砂。”这里的石亭脂就是硫磺。这里所描写的是汞和硫通过化学气相淀积而形成辰砂的过程,这一过程古时候称为“升炼”。在气相淀积的输运过程中,因淀积位置不同而所形成的晶体颗粒有大小的不同,小的叫银朱,大的叫丹砂。我们现在生长砷化镓一类的电光晶体,基本上用的就是“升炼”的方法。这种方法我国在炼丹术时代已普遍使用了。

在西方,关于晶体生长的大部分工作是从 19 世纪初期才开始的。焰熔法出现于 1902 年,水热法出现于 1905 年,而提拉法出现于 1917 年。1949 年,英国法拉第学会举行了第一次关于晶体生长的讨论会,这次会议奠定了以后晶体生长理论的基础。但是一直到 1952 年才发展了区熔技术,而庞大的半导体工业对晶体生长提出了迫切要求之后,这部分工作还停留在工艺阶段。可以说,用原子观点讨论成核与生长问题是从本世纪的 50 年代才开始的。

由此可见,从历史发展看,晶体生长曾经是一种经验工艺,而理论远远落后于实践。但这种情况从 50 年代起就完全改观了。原因是两方面的:首先是由于新固态技术方面的要求,因为新固态技术不但要求大晶体,而且要求高质量的晶体;第二,晶体生长的理论,特别是伯顿(W. K. Burton)等人的理论,在那个时候起了推动作用。要定量地了解晶体生长的过程,必须具备下述三方面的知识:第一要研究晶体处于稳定态的热力学条件;第二要了解生长界面的热力学;第三要了解晶体生长的动力学。本书对这些方面都作了比较扼要的阐述。

晶体生长是材料科学的重要组成部分,这是晶体学的一个年轻的分支。希望这本书的出版能对这方面的工作起到推动的作用。

陆学善

一九七九年一月

目 录

上 册

封面书名题字	严济慈
《凝聚态物理学丛书》出版说明	葛庭燧 冯 端
第二版序	卢嘉锡
第一版序	陆学善
第一章 晶体生长热力学	唐棣生 李沈军 1
§ 1.1 相平衡及相变	2
1.1.1 热平衡	2
1.1.2 力学平衡	3
1.1.3 传质平衡	4
1.1.4 相律	5
1.1.5 相变	8
§ 1.2 相图	13
1.2.1 单元系相图	13
1.2.2 二元系相图	14
1.2.3 三元系相图	29
1.2.4 参阅或绘制相图时的注意事项	37
§ 1.3 相图在晶体生长中的应用	39
1.3.1 生长配料	40
1.3.2 生长方式的选择	43
1.3.3 晶体完整性与生长速率	47
1.3.4 生长后的热处理工艺	50
1.3.5 相图在晶体生长中的一个应用实例	51
参考文献	56
第二章 晶体生长动力学	张克从、陈万春 57
§ 2.1 晶体生长形态	57

2.1.1	晶体生长形态与生长速率间的联系	58
2.1.2	晶体生长的理想形态	59
2.1.3	晶体生长的实际形态	60
2.1.4	晶体几何形态与其内部结构间的联系	61
2.1.5	环境相对晶体形态影响	66
§ 2.2	晶体生长的输运过程	70
2.2.1	输运的类型	71
2.2.2	边界层理论	76
§ 2.3	晶体生长界面的稳定性	82
2.3.1	研究界面稳定性应遵循的几个原则	83
2.3.2	生长界面稳定性的判据	84
2.3.3	界面稳定性动力学理论	88
§ 2.4	晶体生长界面结构理论模型	91
2.4.1	完整光滑面理论模型	92
2.4.2	非完整光滑面理论模型	94
2.4.3	粗糙界面理论模型	95
2.4.4	扩散界面理论模型	99
§ 2.5	晶体生长界面动力学	107
2.5.1	完整光滑面的生长	107
2.5.2	非完整光滑面的生长	112
2.5.3	粗糙界面的生长	115
2.5.4	扩散界面的生长	117
2.5.5	BCF 体扩散理论和 GGC 体-表面耦合扩散理论	119
2.5.6	高聚物晶体生长	124
§ 2.6	晶体生长动力学研究实验方法	126
2.6.1	等组分方法	128
2.6.2	原位实时观察法	132
2.6.3	显微照相法	137
2.6.4	光散射法	139
2.6.5	计算机模拟法	143
§ 2.7	空间晶体生长的微重力效应	147
2.7.1	微重力概念	147

2.7.2	空间微重力晶体生长实验	149
2.7.3	微重力状态下的输运过程	154
2.7.4	微重力环境下的晶体生长形态	158
2.7.5	微重力对晶体组分、结构和完整性的影响	161
	参考文献	167
第三章	溶液法生长晶体高樟寿、蒋民华、王希敏	171
§ 3.1	溶液和溶解度	172
3.1.1	溶液的概念	172
3.1.2	溶解度和溶解度曲线	174
3.1.3	饱和与过饱和	178
3.1.4	溶液饱和温度、溶解度和过饱和度的测定	182
3.1.5	溶剂的选择和水溶液的结构	188
3.1.6	溶液的物理性质	191
§ 3.2	溶液中晶体生长的平衡	196
3.2.1	平衡和结晶过程的驱动力	196
3.2.2	分配系数	198
3.2.3	相稳定区和亚稳相生长	200
§ 3.3	从溶液中生长晶体的方法	203
3.3.1	降温法	204
3.3.2	流动法(温差法)	208
3.3.3	蒸发法	209
3.3.4	电解溶剂法	211
§ 3.4	溶液中培养单晶生长条件的控制和单晶的完整性	217
3.4.1	籽晶	217
3.4.2	溶液的处理	219
3.4.3	介质对晶体生长的影响	221
3.4.4	水溶液晶体的快速生长	229
3.4.5	水溶性晶体常见的宏观缺陷	231
§ 3.5	凝胶法晶体生长	235
3.5.1	凝胶法晶体生长特点	235
3.5.2	凝胶的制备、性质和结构	236

3.5.3	凝胶法晶体生长的类型	239
3.5.4	成核及其控制	244
3.5.5	晶体生长机制	245
3.5.6	凝胶法晶体生长的最新进展	246
参考文献		247
第四章	水热法生长晶体	经和贞、贾寿泉 249
§ 4.1	水热法生长晶体的原理	251
§ 4.2	水热结晶热力学基础	252
4.2.1	高温高压下水的热力学特性	252
4.2.2	A-H ₂ O 及 A-B-H ₂ O 系统中的 PVT 特性	255
4.2.3	水热生长系统中的相关系	260
4.2.4	水热溶解反应	263
§ 4.3	水热结晶动力学基础	269
4.3.1	生长速率的各向异性	269
4.3.2	结晶温度与温差	271
4.3.3	压力和溶剂填充度	274
4.3.4	缓冲器	275
4.3.5	溶剂(矿化剂溶液)的化学成分及其浓度	278
4.3.6	培养料与籽晶	281
§ 4.4	水热法晶体生长技术	282
4.4.1	高压釜	282
4.4.2	高压釜的加热系统与温控系统	294
4.4.3	压力检测与控制系统	297
§ 4.5	水热法生长晶体的几个典型实例	298
4.5.1	α -SiO ₂ 晶体的水热生长	299
4.5.2	α -AlPO ₄ 晶体的水热生长	303
4.5.3	祖母绿及彩晶的水热生长	309
4.5.4	KTiOPO ₄ 晶体的水热生长	315
4.5.5	其他晶体的水热生长	326
参考文献		326
第五章	高温溶液法生长晶体	蒋培植、贾维义 336
§ 5.1	引言	336

§ 5.2 助熔剂与溶液	338
5.2.1 助熔剂的类型	338
5.2.2 助熔剂的选择原则	339
5.2.3 助熔剂和溶液的物化特性	341
5.2.4 加助熔剂的溶液中的相关系	350
5.2.5 常用助熔剂一览	355
§ 5.3 高温溶液法的晶体生长机理	356
5.3.1 速率决定过程	356
5.3.2 溶质的输运	360
5.3.3 边界层	362
5.3.4 界面动力学	364
5.3.5 稳态生长条件	368
§ 5.4 助熔剂晶体生长的基本技术	370
5.4.1 方法的一般原理和分类	370
5.4.2 缓冷法	373
5.4.3 溶剂挥发法	378
5.4.4 温差法	379
5.4.5 其它方法	382
§ 5.5 高温溶液生长中的一些实用技术	385
5.5.1 顶部籽晶技术	385
5.5.2 球型坩埚技术	388
5.5.3 ACRT 技术	390
5.5.4 诱导条纹技术 (ISM)	393
5.5.5 热重分析法	396
参考文献	397
第六章 从熔体中生长晶体	姜彦岛、常英传、任绍霞 401
§ 6.1 熔体生长过程的特点	402
§ 6.2 熔体生长的一般原理	405
6.2.1 结晶过程的驱动力	405
6.2.2 物质传输、分凝和溶质分布	407
6.2.3 热传输、对流和温度分布	420
6.2.4 界面稳定性和组分过冷	436

§ 6.3 熔体生长的方法	442
6.3.1 提拉法	443
6.3.2 连续加料提拉法	445
6.3.3 泡生法	445
6.3.4 坩埚移动法	446
6.3.5 热交换法	447
6.3.6 冷坩埚法	449
6.3.7 水平区熔法	449
6.3.8 浮区法	449
6.3.9 基座法	451
6.3.10 焰熔法	452
§ 6.4 提拉法的生长工艺	453
6.4.1 提拉法的一般工艺	453
6.4.2 提拉法晶体生长实例——掺钕钇铝石榴石晶体 (Nd:YAG)的生长	467
§ 6.5 提拉法生长中晶体缺陷的形成和控制	471
6.5.1 影响晶体完整性的主要原因和改善途径	472
6.5.2 缺陷的形成和控制	486
6.5.3 晶体的后热处理和掺质退色	502
§ 6.6 坩埚下降法的生长设备、工艺及应用	506
6.6.1 生长设备	507
6.6.2 生长工艺	513
6.6.3 几种典型闪烁晶体的性能与应用	515
参考文献	520
第七章 半导体晶体生长	叶式中、陆大成 524
§ 7.1 熔体生长	524
7.1.1 水平法生长晶体	524
7.1.2 无坩埚悬浮熔区生长	529
7.1.3 提拉法单晶生长(CZ)	530
7.1.4 限边法薄片状晶体生长(EFG)	540
§ 7.2 高温溶液生长	541
7.2.1 溶液生长晶片	541

7.2.2	液相外延生长	541
7.2.3	饱和溶质扩散法晶体生长(SSD).....	549
§ 7.3	气相外延生长.....	550
7.3.1	卤化物气相外延生长	552
7.3.2	金属有机物气相外延生长	559
§ 7.4	升华法晶体生长.....	577
7.4.1	直接升华生长法	577
7.4.2	气相合成升华生长法	582
§ 7.5	离子束、离子团束外延生长.....	583
参考文献.....		587
主题词索引.....		589
后记.....		601

下 册

第八章	分子束外延及相关的单晶薄膜生长技术	周均铭
第九章	人工宝石	张乐涛、吴 星
		傅林堂、叶安丽、佟学礼
第十章	合成云母.....	王国方、李明文
第十一章	人造金刚石	沈主同
第十二章	有机晶体	许 东
第十三章	新型非线性光学晶体.....	陈创天、俞琳华
第十四章	晶体的品质鉴定.....	刘琳、蒋培植、赵玉珍

第一章 晶体生长热力学

唐棣生 李沈军

晶体生长是一门古老的“艺术”，但最近几十年来，由于热力学、统计物理以及其它学科在晶体生长中的应用，对解决晶体生长问题发挥了很大的作用，使晶体生长获得了牢固的科学基础，逐步发展成为材料科学中的一个重要分支，对解决工业与科研所需的材料问题作出了重要的贡献。因此，要了解和掌握晶体生长这门学科，首先就必须掌握热力学的基本知识。

晶体生长是一个动态过程，不可能在平衡状态下进行，而热力学所处理的问题一般都是属于平衡状态问题。这两者结合到一起似乎有些矛盾。不过，在研究任何过程的动力学问题之前，对其中所包含的平衡问题有所了解，则可以预测过程中所遇到的问题（例如偏离平衡状态的程度），以及说明或提出解决问题的线索。因而在考虑实际晶体生长情况时，必须确定问题的实质究竟是与达到的平衡状态有关，还是与各种过程进行的速率有关。如果晶体生长的速率或晶体的形态取决于某一过程进行的速率（例如，在表面上的成核速率），那么就必须用适当的速率理论来分析，这时热力学就没有什么价值了。但如果过程进行程度非常接近于平衡态（准平衡态，这在高温时常常是如此），那么热力学对于预测生长量，以及成分随温度、压力和实验中其它变数而改变的情况，就有很大的价值。

实际上，可以认为晶体生长是控制物质在一定的热力学条件下进行的相变过程。通过这一过程使该物质达到符合所需要的状态和性质。一般的晶体生长多半是使物质从液态（熔体或溶液）变为固态，成为单晶体。这就牵涉到热力学中相平衡和相变的问题。而相图（也叫平衡图）则是将物质体系中各相可能存在的状态，随

• 1 •

1107612