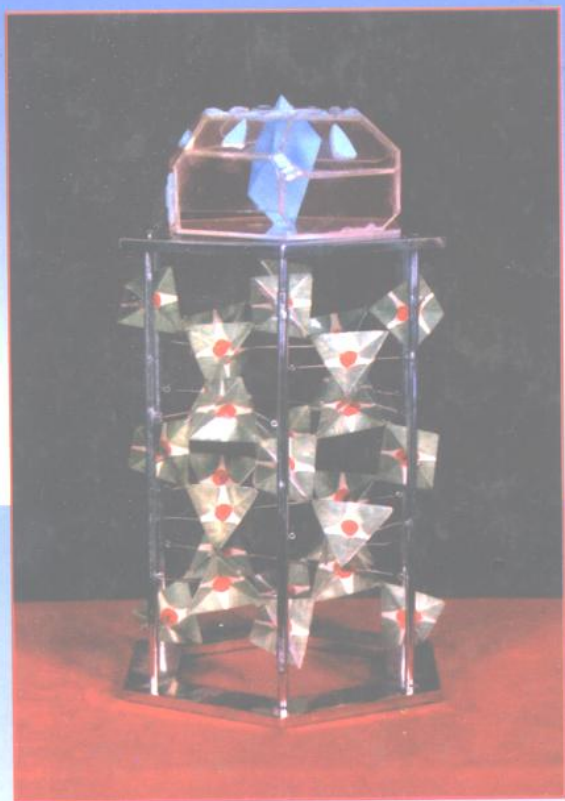


晶体生长形态学

仲维卓 华素坤 著



科学出版社



晶体生长形态学

仲维卓 华素坤 著

科学出版社

1999

内 容 简 介

本书是著者几十年来从事晶体研制、开发与应用所取得成果与经验的系统总结。本书以晶体学为基础,从结晶化学角度出发,论述了晶体的生长习性与形成机理。根据晶体生长溶液和熔体结构提出了晶体生长基元为负离子配位多面体的论点,计算了生长基元的稳定能和在晶体各个面族上叠合的稳定性,阐述了晶体生长的各向异性。全书共5章,论述了晶体形态的结晶学基础;晶体生长结晶化学基础;晶体表面形貌;晶体生长溶液及熔体结构;晶体生长习性与形成机理等。

本书可作为大专院校材料专业的本科生、研究生的教材,也可供从事材料、特别是高新技术和各种功能材料的研制、开发与应用及其他有关专业的师生、科技人员参考。

图书在版编目(CIP)数据

晶体生长形态学/仲维卓,华森坤著.北京:科学出版社,1999
ISBN 7-03-007353-3

I.晶… II.①仲… ②华… III.晶体生长-形态学 IV.O781

中国版本图书馆CIP数据核字(1999)第05591号

科学出版社 出版

北京东黄城根北街16号
邮政编码:100717

新蕾印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行 各地新华书店经售

*

1999年10月第一版 开本:850×1168 1/32
1999年10月第一次印刷 印张:13 3/4
印数:1—1 300 字数:357 000

定价:28.00元

(如有印装质量问题,我社负责调换(新欣))

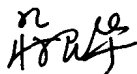
序

功能晶体材料贯穿信息和材料两大领域，是材料科学的前沿，也是新技术发展的物质基础。历史上，由于硅单晶生长的突破性进展，导致半导体器件性能一次大的飞跃和集成电路的诞生；而无线电通信事业促进了人工水晶产业化的进程。随着电子工业的发展，人工水晶用量与日俱增，经久不衰。由此可见，新材料和高新技术的发展总是相辅相成、互相促进的。晶体生长既是技术，也是科学。晶体生长理论研究对材料科学和人工晶体的发展是至关重要的，所以对晶体生长机理的研究，一直是国内外学者关注的热点。BCF理论曾将理想不完整晶体生长理论发展到相当完善的地步。近年来，人们的注意力大都集中在对于界面结构的研究方面，粗糙化相变理论被认为是晶体生长基础理论最精彩的篇章之一；Sekerka研究了光滑界面形态和稳定性；而Chernov研究了小面界面稳定性等。作者则是从晶体的格子构造出发，从三维空间来研究晶体各个面族的显露与晶体中负离子配位多面体结晶方位之间的关系，结合晶体生长时的物理化学条件与晶体结晶形态的相关性，提出了晶体生长基元为负离子配位多面体的论点，通过对生长溶液（水溶液与高温溶液）和熔体结构的测定，得到了证实，并且用数学计算方法对不同结构形式和不同维度的生长基元稳定能进行了计算和对比。计算结果表明，不同生长条件下，有利生长基元的维度是不同的，往晶体各个面族上叠合的稳定性也有差异。这就是导致晶体结晶形态变化的原因，晶体的生长习性机理也得到了阐明。这是本书的独到之处，书中还例举了多种晶体的生长习性实例，并讨论了长期以来人们所关注的异质同相晶体和同质异相晶体以及枝蔓晶的形成问题。

本书的内容丰富而且有新意，从晶体的形态到内部结构，从

理论推导到实验证明，把晶体内部结构与结晶形态以至生长机理有机地联系起来，浑然一体，自成特色。这样就可以根据晶体的生长习性对晶体结晶形态和性能进行人工调控，也可以科学地进行新晶体的分子设计以及对老晶体进行卓有成效的改性等。

本书是作者继《人工水晶》（第二版）之后的又一本研究晶体生长习性与形成机理的专著，我相信它的问世将为丰富和发展晶体生长理论作出贡献。



目 录

序

绪论	(1)
第一章 晶体形态的结晶学基础	(6)
§ 1.1 晶体格子构造	(7)
§ 1.2 14 种空间格子	(11)
§ 1.3 各晶系晶体常数与定向	(13)
1.3.1 立方晶系	(13)
1.3.2 四方晶系	(14)
1.3.3 斜方晶系	(14)
1.3.4 单斜晶系	(14)
1.3.5 三斜晶系	(14)
1.3.6 三方晶系与六方晶系	(14)
§ 1.4 晶体的结构与结晶形态	(15)
1.4.1 金属晶格与结晶形态	(15)
1.4.2 离子晶格与结晶形态	(17)
1.4.3 原子晶格与晶体形态	(18)
1.4.4 分子晶格与晶体形态	(19)
§ 1.5 几何结晶学	(23)
1.5.1 晶体面角恒等定律	(23)
1.5.2 整数定律及晶体定向	(24)
1.5.3 晶体的对称	(24)
§ 1.6 构成晶体的单形	(26)
1.6.1 单形的推导	(27)
1.6.2 单形在各晶系中的分布	(28)
§ 1.7 聚形	(40)

§ 1.8 晶体结晶形态与单形和对称	(41)
1.8.1 等轴晶系	(41)
1.8.2 六方晶系	(43)
1.8.3 三方晶系	(45)
1.8.4 四方晶系	(47)
1.8.5 斜方晶系	(49)
1.8.6 单斜晶系	(50)
1.8.7 三斜晶系	(51)
§ 1.9 晶体的结晶形态与生长条件	(51)
§ 1.10 结晶学在晶体生长中的应用	(57)
1.10.1 结晶学是研究晶体形态的理论基础	(57)
1.10.2 结晶学是人工晶体籽晶取向的依据	(58)
1.10.3 晶体生长机理的结晶学基础	(60)
参考文献	(63)
第二章 晶体生长结晶化学基础	(64)
§ 2.1 原子的电子结构	(65)
§ 2.2 原子的电负性	(69)
§ 2.3 化学键	(72)
2.3.1 离子键	(73)
2.3.2 共价键	(74)
2.3.3 金属键	(75)
2.3.4 分子键	(76)
§ 2.4 晶体构型与化学键	(76)
2.4.1 离子型晶体	(76)
2.4.2 共价键型晶体	(90)
2.4.3 分子键型晶体	(92)
§ 2.5 晶体场理论	(94)
2.5.1 过渡金属: 正八面体、四面体晶体场 d 轨道分裂	(94)
2.5.2 利用晶体场对过渡金属配位体进行处理	(95)

2.5.3	晶体场的稳定能	(97)
2.5.4	配位体的畸变效应	(100)
§ 2.6	晶体场理论在结晶化学与晶体物理中的应用	(102)
2.6.1	尖晶石型 ($X^{2+} Y_2^{3+} O_4$) 晶体结晶化学	(102)
2.6.2	晶体的颜色与多色性	(103)
2.6.3	晶体的化学键与电磁性	(105)
2.6.4	晶体场理论与负离子配位多面体取向联结	(108)
§ 2.7	分子轨道理论与共价键配位体构型	(110)
§ 2.8	配位化合物中的同质异构与配位体结晶方位	(112)
§ 2.9	负离子配位多面体与晶体结晶形态	(114)
2.9.1	负离子配位多面体在晶体中的结晶方位与晶体结晶形态	(114)
2.9.2	晶体中正、负离子半径比 (R^+/R^-) 与晶胞和结晶形态	(123)
§ 2.10	盐类络阴离子结晶方位与晶体形态	(126)
2.10.1	碳酸盐中络阴离子结晶方位与晶体形态	(126)
2.10.2	磷酸盐类晶体	(128)
2.10.3	钨酸盐和钼酸盐晶体	(132)
2.10.4	硼酸盐类晶体	(134)
2.10.5	硫酸盐晶体	(138)
§ 2.11	硅酸盐类矿物	(140)
2.11.1	链状硅酸盐晶体	(140)
2.11.2	层状硅酸盐晶体	(142)
2.11.3	岛状硅酸盐晶体	(144)
2.11.4	环状结构硅酸盐晶体	(151)
2.11.5	架状硅酸盐类	(155)
§ 2.12	极性晶体	(163)
2.12.1	闪锌矿 (ZnS)	(163)

2.12.2	氧化锌 (ZnO)	(165)
2.12.3	异极矿	(166)
§ 2.13	小结	(167)
	参考文献	(171)
第三章	晶体表面形貌	(173)
§ 3.1	晶体表面结构的研究方法	(174)
3.1.1	相衬显微镜	(174)
3.1.2	微分干涉显微镜	(175)
3.1.3	干涉法测量晶体表面结构	(176)
§ 3.2	晶体表面结构与负离子配位多面体的结晶 方位对应关系	(179)
3.2.1	等轴晶系	(179)
3.2.2	三方晶系和六方晶系晶体	(183)
3.2.3	四方晶系	(189)
3.2.4	单斜晶系	(191)
§ 3.3	表面结构对晶体生长机理研究的启迪	(192)
	参考文献	(196)
第四章	晶体生长溶液及熔体结构与生长基元	(197)
§ 4.1	晶体生长理论模型概述	(198)
4.1.1	完整光滑面理论模型	(198)
4.1.2	非完整光滑面理论模型	(200)
4.1.3	粗糙界面理论模型	(201)
4.1.4	Bravais 法则	(204)
4.1.5	PBC 理论模型	(205)
4.1.6	配位多面体生长基元理论模型与应用	(208)
§ 4.2	晶体生长溶液、熔体结构	(211)
4.2.1	水溶液生长 KDP 与溶液结构测定	(211)
4.2.2	水热条件下制备 BaTiO ₃ 超细晶粒及对溶液电 流强度的测定	(214)
4.2.3	水晶生长残余溶液加直流电场实验	(220)

4.2.4	4.2.4 水生条件下加直流电场促进了原料的溶解和成核	(221)
4.2.5	4.2.5 溶剂法生长 β -BaB ₂ O ₄ (BBO) 和 LiB ₃ O ₅ (LBO), KTiOPO ₄ (KTP) 溶液结构	(222)
4.2.6	4.2.6 熔体结构	(227)
§ 4.3	§ 4.3 晶体生长基元稳定能计算	(230)
4.3.1	4.3.1 晶体生长基元稳定能一般表达式	(230)
4.3.2	4.3.2 生长基元空间格点图表示	(232)
4.3.3	4.3.3 生长基元结构与稳定性	(234)
§ 4.4	§ 4.4 生长基元在界面上叠合的稳定性	(236)
§ 4.5	§ 4.5 α -Al ₂ O ₃ 晶体生长稳定能 (U)	(239)
§ 4.6	§ 4.6 ZnS 晶体生长基元稳定能与有利生长基元	(243)
4.6.1	4.6.1 ZnS 生长基元空间格点图	(243)
4.6.2	4.6.2 ZnS 晶体生长基元稳定能 (U) 表达式	(243)
4.6.3	4.6.3 ZnS 晶体有利生长基元	(243)
§ 4.7	§ 4.7 ZnO 晶体生长基元稳定能 (U)	(246)
4.7.1	4.7.1 ZnO 晶体生长基元稳定能 (U) 计算	(246)
4.7.2	4.7.2 ZnO 晶体生长基元稳定能 (U)	(247)
§ 4.8	§ 4.8 负离子配位多面体生长基元与晶体表面结构形态	(251)
§ 4.9	§ 4.9 负离子配位多面体生长基元与 PBC 理论模型	(254)
§ 4.10	§ 4.10 小结	(255)
参考文献	参考文献	(258)
第五章	第五章 晶体生长习性与形成机理	(260)
§ 5.1	§ 5.1 水溶液法晶体的生长习性	(262)
5.1.1	5.1.1 磷酸二氢钾 (KDP) 晶体生长习性	(262)
5.1.2	5.1.2 泻利盐 (MgSO ₄ ·7H ₂ O) 晶体生长习性	(267)
5.1.3	5.1.3 碘化镉 (CdI ₂) 晶体生长习性	(269)

§ 5.2	水热法晶体的生长习性	(277)
5.2.1	温度对晶体形态影响	(278)
5.2.2	压力对晶体形态的影响	(292)
5.2.3	溶剂对晶体形态的影响	(298)
5.2.4	晶体的生长习性研究实例	(301)
§ 5.3	水热法制备超细晶粒生长习性	(326)
5.3.1	生长的物理化学条件	(326)
5.3.2	BaTiO ₃ 晶粒生长习性	(326)
5.3.3	ZnO 晶粒生长习性	(336)
5.3.4	ZnS 晶粒生长习性	(339)
5.3.5	水热醇热法制备 α -Al ₂ O ₃ 晶粒生长习性	(344)
5.3.6	水热条件下, 超细晶粒的取向连生、配向附生和 枝蔓晶	(352)
5.3.7	自然界矿物的配向附生与取向连生	(355)
§ 5.4	高温溶液晶体生长习性	(361)
5.4.1	偏硼酸钡 (β -BBO) 晶体	(361)
5.4.2	三硼酸锂 (LBO) 晶体	(363)
5.4.3	磷酸钛氢钾 (KTP) 晶体	(368)
5.4.4	钛酸钡 (BaTiO ₃) 晶体	(370)
5.4.5	金刚石 (C) 晶体	(372)
§ 5.5	熔体法生长晶体的生长习性	(374)
5.5.1	铈酸锂 (LN) 晶体	(374)
5.5.2	硅酸铋 (BSO) 晶体	(378)
§ 5.6	极性晶体生长习性	(382)
5.6.1	极性晶体中配位多面体结晶方位与晶体形态	(382)
5.6.2	晶体形态与生长物理、化学条件	(384)
5.6.3	极性晶体生长习性实例	(387)
§ 5.7	有机晶体生长习性	(390)
5.7.1	溶液结构与晶体生长习性	(391)

5.7.2 偶极生长基元往晶面上叠合	(393)
§ 5.8 晶体生长习性与缺陷	(400)
5.8.1 晶体中的面缺陷	(401)
5.8.2 晶体中负晶结构	(408)
5.8.3 晶体中生长锥缺陷	(416)
参考文献	(420)
后记	(422)

绪 论

人们对晶体结晶形态的研究是从自然界矿物开始的，我们的祖先陶弘景（450~530）在《良医别录》中说：“白石英生华阴山谷及太山，大如指，长三寸，六面为削，白澈有光……”；宋（960~1279）寇宗奭在《本草衍义》中谈到“嘉州峨嵋山出菩萨石，形六棱而锐首，色莹白明澈，若太山，狼牙，上饶水晶之类……”（菩萨石即水晶）；明代（1268~1644）伟大医学家李时珍对晶体亦有精湛的研究，他在《本草纲目》中论到石膏（ $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ）、硬石膏（ CaSO_4 ）及方解石（ CaCO_3 ）之间的区别，曾云：石膏分软硬两种，硬石膏状似软石膏，而块不扁，性坚硬……。“硬石膏作块而生直理，起棱如马齿，坚白，击之则段段横解，光明如云母，白石英，有横壁……，其似硬石膏成块，击之块块分解，墙壁光明者名方解石也”（有墙壁是崭岩，作墙壁的意思也就是相邻两面陡峭相交，即是指硬石膏解理交角为 90° 之意）。从以上数段摘录可以看出，李时珍等人已能利用矿物的物理性质，即晶体的形状、硬度大小、解理、解理交角等将三种难以区别的矿物精细而准确的区分开来，并指出这三种矿物在医疗作用上有很大的差异。李时珍对矿物形态研究起到了启蒙作用。

晶体结晶学作为一门科学是从17世纪才开始萌芽的。结晶学的诞生与晶体面角恒等定律的发现是密切相关的。1669年丹麦学者斯丹诺 [Nicolaus Steno (1638~1687)] 在石英和赤铁矿的研究中发现了面角恒等定律，这一发现促使人们注意到晶体内部构造问题，这一定律奠定了结晶学，特别是几何结晶学的基础。巴尔托林 [Erasmus Bartolini (1625~1690)] 发现，方解石具有双折射现象，从而进一步奠定了结晶学的基础。

法国学者得利 [Rome Del' Lisle (1736~1790)] 利用他学生克兰诺 (Carangeot) 发明的测角仪, 经过对大量矿物的测试, 得出了面角恒等的普遍规律.

1774 年法国学者阿羽依 [Rene juit Haüg (1743~1826)] 根据晶体的结晶形态, 面角恒等定律等推论出: 晶体是由一些具有一定形状分子构成的, 如同用砖砌墙一样. 由同样的分子可能造成不同形状的晶体. 正像用同样的砖可以砌成各种不同形式的建筑一样. 他这一见解对晶体内部结构的探讨起到了启蒙的作用. 据此提出了晶体具有对称性的推理, 晶体的对称不但表现在晶体的外貌, 而且在物理性质方面也有所反映.

1805 年德国学者魏斯 (Christian Samuel Weiss) 就以实验证实了晶体中存在着不同的对称轴, 于 1815 年提出了晶体分类, 建议将晶体分为 6 个晶系 (等轴晶系, 四方晶系, 六方晶系, 斜方晶系, 三斜晶系), 于 1818 年他就提出了一种标识晶面空间位置的方法, 被称为魏氏符号, 并发现了晶带定律.

19 世纪初, 结晶学得到了迅速发展, 这是由于解析几何的发展应用于结晶学领域并且与精确而大量测量晶体面角工作密切相关. 1880 年德国学者米勒 [William Hallowes Miller (1801~1880)] 率先把解析几何应用到结晶学领域中, 于 1837 年提出表示晶面空间位置的方法——米氏符号, 一直沿用至今.

19 世纪中叶, 晶体构造的理论又在原几何结晶学的基础上得到了进一步的发展. 1858 年布拉维 [Brauvis (1811~1863)] 用数学方法推导出晶体空间格子有 14 种. 即称之为布拉维格子, 1867 年俄国学者加道林 [Аксель Вильгельмович Тадолин (1828~1892)] 用数学方法推导出晶体外形对称形式有 32 种对称性, 虽然许多学者对自然界矿物结晶学研究积累了大量的实际科学资料, 但这些研究大多局限于实际观察的描述与记载, 对形成机理的分析却较少, 至 19 世纪中叶以后, 几何结晶学才进入分析阶段, 理论的总结与科学的推理才得到应有的重视.

现代结晶学家俄国学者费多洛夫 (Евграф Степаиович федоров, 1853~1919) 在结晶学各个领域中都有卓越的贡献, 在几何结晶学和晶体构造理论方面, 他创立了平行面学说, 推导出晶体构造对称 230 个空间群 (1889 年), 并发现了结晶学极限定律, 1889 年费多洛夫发明了双圈反射测角仪, 极大地简化了晶体测角工作, 为研究晶体光学性能又发明了费多洛夫旋转台, 在他的晚年又完成了一部巨著《结晶学》, 这是一部晶体鉴定表.

19 世纪末, 有关晶体构造的理论准备逐渐成熟, 格子构造理论已为许多知名学者所承认, 但仍缺乏足够的实验依据, 该项工作于 1912 年由德国学者劳埃 (M. von Laue) 用实验所证实, 他用 X 射线通过晶体后发生绕射现象, 证实了晶体确实具有规则的格子构造, 可以说 1912 年是结晶学发展划时代的一年. 自此以后, 物理学家与结晶学家对晶体几何结晶学开展了大量的研究, 英国学者布拉格父子 (W.H Bragg 和 W.L. Bragg)、贝纳尔 (J.D. Bernal)、伍士特 (W.A. Wooster) 和原苏联学者日丹诺夫 (Т.С. Жданов) 等人相继采用 X 射线研究晶体的内部构造, 俄国学者吴里弗 (Теортив Викторович Вульф, 1863~1925) 和英国学者 W.H. 布拉格及 W.L. 布拉格各自独立的推导出测定晶体构造中面网间距的公式, 现称之为吴里弗-布拉格公式.

在研究晶体内部结构的基础上出现了结晶学新的分支, 即结晶化学. 随着晶体材料的发展, 结晶化学越来越显示出它在科学与技术领域中的重要性, 吴里弗、W.H. 布拉格、W.C. 布拉格、尼格里 (P. Niggli)、勃林 (L. Panling)、戈尔施密特 (V.M. Godtsmidt) 以及费尔斯曼 (А.Е. ферсман, 1883~1945) 等人对结晶化学的发展都做出了卓越的贡献. 吴里弗对于晶体生长理论及晶体物理性质等方面进行了卓有成效的研究, 在人工培育晶体方面进行了有实用价值的探讨. 他设计了水溶液法生长晶体的恒温器, 至今仍为人们所运用. 原苏联学者舒布尼科夫 (А.В. Шубниқв) 不仅对晶体结晶学作了许多研究, 而且对晶体对称性、晶体生长, 结晶光学以及压电性方面都做出了突出的贡

献。舒布尼柯夫又是将晶体结晶学拓宽应用于工业技术上的先驱者，他创立了原苏联科学院结晶化学研究所，原苏联晶体化学家别洛夫（H. B. Беляов）对物质质点最紧密堆积原理做出精湛的研究成果，对离子晶体构造研究有启蒙的作用。出版了《离子晶体和金属相结构》一书是别洛夫的巨大贡献。

晶体形态学是一种极为严谨的精细科学，在理论上，它是物理学、化学、数学等为基础的，所以结晶化学的发展从17世纪中期到19世纪末方显得日臻成熟，当时研究的对象是天然矿物晶体，直至19世纪末期对晶体形态的研究虽然能够做到由表及里，由宏观至微观的观察，但仍只限于对晶体静止形态的描述，对于晶体各个面族显露大小差异的原因和同一种晶体处于不同的生长条件下可以出现千姿百态的结晶形态现象，还是处于只知其然、不知其所以然的阶段，晶体形态的变化是涉及到生长物理化学问题，有关晶体生长物化条件的研究是从人工晶体问世之后才真正开始的。

19世纪中期，由于物理、化学等基础相关学科的发展及对晶体材料的需求，迫使人们开展人工生长晶体的研究，该项工作是由19世纪初期开始的，用熔焰法生长晶体始于1902年，水热法生长出现于1905年，提拉法始于1917年。1949年由英国法拉第学会主持首届晶体生长讨论会，这次会议奠定了晶体生长的理论基础，对晶体生长机理的探讨方面物理学家进行的比较多。他们提出了许多理论模型，对晶体生长机理研究起到了促进作用，所以已有的晶体生长理论模型大都属于物理模型。关于晶体生长理论中的物理和物理化学方面的研究领域已积累很多资料，而结晶学和结晶化学方面的资料则相形见拙了。晶体生长是很复杂的，除了物理学问题之外，还涉及到化学、结晶化学和结晶学等方面，晶体生长概括起来可以分为4个阶段，即溶质溶解→生长基元形成→生长基元往界面上叠合→晶体形成。溶质溶解主要属于物理化学范畴，生长基元形成和已形成的基元输运至界面上叠合结晶，晶体形成主要是属于结晶学和结晶化学范畴。生长基

元形成和生长基元往界面上叠合都是一些微观反应过程，很难直接观察，因此现阶段对晶体生长机理的研究大都是根据已经生长出晶体的结晶形态进行研究和推理所提出的。对于晶体各个面族生长速率的差异及晶体结晶形态的变化与晶体生长物理化学条件之间的关系等，也多偏重于表面现象的描述，对其生长习性机理研究甚少。迄今为止，有关晶体生长的理论尚不能很好地指导科学实验。因此，作者认为必须加强对晶体生长过程中结晶学和结晶化学问题的深入探讨，研究溶液或熔体的结构以及生长基元的结构形式与其维度变化及生长物理化学条件之间的关系，研究生长基元稳定性和基元往界面上叠合时的稳定能，研究生长基元维度不同时往各族晶面上叠合时生长速率的差异对晶体形态变化的影响等，故研究晶体生长机理时除了注意晶体结构，对称性等内因之外，对其生长物理化学条件所造成的外因也应给予足够的重视，对晶体结晶形态，与晶体生长过程中的微观反应机理进行由表及里的联系，是探索晶体生长机理值得重视的一个途径。