

晶体生长基础

姚连增 编

中国科学技术大学出版社

晶体生长基础

姚连增 编

中国科学技术大学出版社

1996·合肥

晶体生长基础/姚连增 编. —合肥:中国科学技术大学出版社
1995 年 12 月
ISBN 7-312-00650-7

I 晶体生长基础

II 姚连增 编

III ①晶体 ②材料科学 ③物理化学

IV O

凡购买中国科大版图书,如有白页、缺页、倒页者,由承印厂负责调换。

中国科学技术大学出版社出版发行
(安徽省合肥市金寨路 96 号,邮编:230026)
安徽省金寨县印刷厂印刷
全国新华书店经销

开本:850×1168/32 印张:16.25 字数:418 千
1995 年 12 月第 1 版,1995 年 12 月第 1 次印刷
印数:1—2000 册
ISBN 7-312-00650-7/O·165 定价:15.50 元

内 容 简 介

本书共分十章。内容包括相平衡、输运理论、成核理论、界面稳定性理论、界面运动学与动力学理论等内容。详细介绍了晶体生长的各种方法、原理及工艺基础,介绍了与薄膜技术有关的一些基础知识,讨论了晶体生长环境的建立、控制与监测手段。

本书除了适于作为高等院校材料科学系本科生的教材之外,亦可适用于固体物理、金属物理、无机化学、半导体物理等专业本科生和研究生的教材或教学参考书。同时,可供从事晶体生长研究工作的和与之有关的科技人员参考。

54.98
3

序

完美无瑕、璀璨闪光的晶体从古至今始终是社会文明和科技进步的标志。众所周知,像光学、磁学、半导体和激光技术诸多科学和技术发展无不始源于晶体,可以说晶体业已和现代科学技术结下了不解之缘,因此,在科学技术领域里研究结晶体已成为科学家世代相继、长盛不衰的科学主题之一。

晶体生长是晶体学中一门重要的分支学科,以研究晶体的形成、生长机理和合成工艺技术为己任。长期以来,国内外虽有不少研究晶体的专著,但专门论述晶体生长基础知识的图书不多,鉴于晶体生长过程的复杂和涉及的基础知识面又广,从事合成晶体工作的学者都希望能有一本专门讲授晶体基础知识图书,姚连增副教授正是应这方面读者要求着手编写这本《晶体生长基础》论著的。姚连增副教授在中国科技大学材料科学与工程系从事晶体生长教学和实验研究多年,积累了丰富的经验,他从理论和实践并重的角度出发,专门详尽地论述了内容系统而且丰富的晶体生长基础知识,我相信该书出版会受到读者的欢迎。

纵观全书纲目,《晶体生长基础》一书既讲述了晶体生长的基础理论知识,同时作者又结合最新文献资料融汇了不少有关晶体生长新技术、新工艺的知识,该书不仅对专门从事晶体生长的工程师、技术人员是一本很好的入门读物,而且对在晶体学、固体物理和相近专业领域学习的大学生和研究生也是一本很有价值的参考书。为此,特写序向广大读者推荐。

中国科学技术大学

汤洪高

1994.5.8 于安徽合肥市

前 言

材料是社会生产力的重要因素,是人类进行物质生产和精神文明活动的物质基础。随着科学技术的不断进步,人们对各种材料特别是功能材料,不论是从数量上还是从品种质量上都提出了越来越高的要求。晶体材料由于具有一系列宝贵的物理性能,如它能实现电、磁、声、力、光和热的交互作用和相互转换,使得晶体材料成为各种技术,特别是高新技术不可缺少的重要材料之一。

无论是对材料的结构性能进行研究,还是对材料的性质进行深层次的开发利用,首要的一步就是要先把材料制备出来。本书就是为那些将要从事晶体生长工作的人写的。不论对于把晶体生长作为自己的基本专业活动的人,还是对于那些需要晶体材料而想把它培养出来的人来说,这都将是—本很好的参考书。

《晶体生长基础》是材料物理专业的重要基础课之一。

本书曾作为讲义自1985年以来,一直在物理系和材料科学与工程系本科生中使用。在此次编写过程中,参考了国内外最近出版的有关著作及文献,对内容作了较大幅度的调整。作者特别注意到,近年来,作为特殊形态的薄膜,已经成为微电子、信息、传感器、光学、太阳能利用等技术的基础,并广泛渗透到当代科学技术的各个领域。在新材料发展最为活跃的一些领域,如新材料的合成与制备、材料表面与界面的研究、低维材料的开发、非晶态与准晶态的形成、材料的各向异性研究、亚稳态材料的探索、晶体中杂质原子及微观缺陷的行为与影响、粒子束光束与物质表面交界面的相互作用、物质特异性能的开发等无一不和薄膜科学与技术有关。所以,特别增加了有关薄膜技术的一些内容,使之更加完善。

本书共分十章。比较详细地讨论了各种晶体生长方法及所涉

及到的物理和化学知识,讲述的内容主要着重于理论方面的解释,并且考虑到在学生可能接受的前提下,尽可能地引用定量性质的描述来进行理论上的探讨,使本书更适宜作为教材使用。阅读此书,需要具备一定的物理、化学基础知识,但这并不是特别主要的。

书中给出的主要参考书目主要是为了向读者介绍正文中所涉及到的内容,所以如果读者不想从头至尾阅读本书,建议他读一下他特别感兴趣的那部分内容和有关的文献。同时,作者也特别向这些文献的作者致以深切的谢意。

作者在成书过程中,得到了材料科学与工程系的阮耀钟教授、蔡维理副教授的鼓励与支持。本书定稿时,蒙蔡维理副教授仔细校阅。特别是中国科学技术大学校长、博士生导师汤洪高教授在百忙中为本书作序。作者谨以致谢。

由于作者水平有限,书中难免有不少缺点和错误,敬请读者不吝指正。

姚连增

1994年4月20日

于中国科学技术大学

目 次

序	(I)
前言	(■)
第一章 单晶体	(1)
1.1 新材料技术与单晶体	(1)
1.2 晶体生长方法分类及发展动向	(12)
1.3 有关晶体生长的文献	(15)
1.4 材料科学研究发展的方向	(16)
第二章 晶体生长方法简介	(24)
2.1 从溶液中培养晶体	(24)
2.2 从熔体中生长晶体	(37)
2.3 气相生长法	(59)
2.4 薄膜制备技术	(68)
2.5 固相生长	(91)
2.6 微重力场下的晶体生长	(92)
第三章 相平衡状态图	(95)
3.1 相平衡的基本概念	(96)
3.2 相律及热力学推导	(99)
3.3 二元系统相图	(101)
3.4 三元系统相图的基本特征	(113)
3.5 如何分析和使用二元系相图	(123)
3.6 相图的测定方法	(144)
第四章 晶体生长中的输运理论	(158)
4.1 输运理论的基本方程	(158)
4.2 混合传输的动力学方程组	(163)

4.3	边界层理论	(164)
4.4	输运理论的应用	(171)
4.5	晶体生长的实验模拟	(183)
4.6	量纲分析与相似性原理	(186)
4.7	提拉法晶体生长中的界面翻转	(202)
4.8	溶质分凝与质量输运	(206)
第五章	界面的稳定性理论	(223)
5.1	界面的概念与性质	(224)
5.2	界面稳定性的定性描述	(226)
5.3	组分过冷的临界条件	(232)
5.4	组分过冷形态学	(241)
5.5	枝晶生长	(247)
5.6	熔化界面的稳定性	(250)
5.7	界面稳定性的动力学理论	(254)
第六章	晶体成核理论	(258)
6.1	相变的基本条件	(258)
6.2	相变驱动力	(263)
6.3	弯曲界面的平衡条件	(269)
6.4	固体的表面能与吸附	(276)
6.5	均匀成核	(279)
6.6	非均匀成核	(291)
6.7	薄膜的生长过程及分类	(302)
6.8	成核率的控制	(306)
6.9	经典成核理论的发展	(309)
第七章	界面结构与运动学理论	(312)
7.1	界面的平衡形态	(313)
7.2	邻位面与台阶的平衡结构	(325)
7.3	界面结构的理论模型	(329)
7.4	界面运动学	(357)

第八章 界面动力学理论	(377)
8.1 晶体生长的基元过程	(378)
8.2 邻位面生长	(379)
8.3 奇异面生长	(392)
8.4 粗糙界面的生长	(401)
8.5 小面生长	(404)
8.6 生长动力学理论的发展	(406)
第九章 晶体生长的基本规律	(409)
9.1 界面生长速度与布拉维法则	(409)
9.2 晶体生长速度对实际晶体的影响	(412)
9.3 晶体生长环境的建立与控制	(413)
9.4 激光晶体与激活离子	(429)
9.5 提拉法生长晶体的一般原则	(436)
9.6 薄膜厚度的测量与控制	(438)
第十章 晶体的品质鉴定	(447)
10.1 点缺陷	(448)
10.2 线缺陷	(453)
10.3 面缺陷	(456)
10.4 体缺陷	(463)
10.5 晶体完整性的控制	(465)
10.6 影响薄膜结构的因素	(483)
附录	(485)
附录1 几种主要晶体的用途及功能	(485)
附录2 不同系统中的分凝系数	(494)
附录3 碱卤化合物中的分凝系数	(497)
附录4 热电偶参考表	(498)
主要参考文献	(505)

第一章 单 晶 体

1.1 新材料技术与单晶体

以信息技术、空间技术、新材料技术、新能源技术等为代表的一批高新技术,就象一股巨大的浪潮正迅速席卷全球。

这股浪潮不仅仅以其强大的突破力推动了社会生产力的飞速发展,导致了社会经济结构和生活方式的重大变革;同样以强大的冲击力而引起人们思想观念的深刻变革,军事竞争和经济竞争说到底则是以高新技术为中心的科技竞争。今天,高新技术及其产业已成为推动经济、军事和社会发展的主导力量,成为综合国力的核心和国际竞争的焦点,要想占有政治、军事、经济和社会发展的主动权,就必须占有高新技术产业的优势。

新材料的发展是新技术发展的重要标志。材料科学与工程就是研究材料成分、结构、制备工艺及其与性能之间的关系和规律的科学。新材料科学技术领域近年来发展十分迅速,理论上的新概念、技术上的新构思、工艺上的新方法不断出现,各种复合材料、低维材料、超晶格材料、梯度材料、智能材料以及生物医学材料层出不穷。这些新材料是以知识密集型和技术密集型为特点的高新技术产品,而以品种多,翻新快来适应瞬息万变的高技术市场。

新材料的品种繁多,若按材料物质的属性划分,可分为金属、有机高分子、无机非金属材料等三大门类以及他们的复合材料。人们也习惯于按材料的用途分类,将它们区分为结构材料和功能材料两大类。凡是在使用时侧重于利用其力学性能(如硬度、强度、塑性、韧性和耐磨性等)的材料称之为结构材料。这里面,除了如钢铁

和其他金属等传统的结构材料之外,有机高分子材料、陶瓷材料和各种复合材料,以其原料丰富、成本低、加工方便等优点而引起人们的高度重视。而对于那些由于材料本身(或经过特殊加工后)具有特殊的结构和性能,可以对外界的物理、化学或生物的作用作出反应,从而完成一种或多种物理的、化学的、生物的特定功能的材料,我们则称之为功能材料。就其使用量而言,功能材料可能不如结构材料大,但这类材料的附加值却非常高,可以说,如电子、激光、能源、信息、航天等高新技术的发展,在很大程度上将取决于功能材料的种类、性能以及它们能否满足这些技术提出的各种要求。

在功能材料的研究中,晶体材料又占有相当重要的位置。由于晶体材料具有一系列宝贵的物理性能,如它能实现电、磁、力、光、声和热的交互作用和转换,而使它成为现代科学技术中不可缺少的重要材料。

(1) 激光晶体

固体激光器是目前使用最多的激光器之一,绝大多数固体激光器的核心(或称工作物质)是晶体材料,称之为激光晶体。随着激光技术应用范围的扩大和普及,激光晶体的需要量与日俱增。从最早实现激光输出的红宝石($\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Cr}^{3+}$)激光器到目前使用最多的掺钕钇铝石榴石(YAG: Nd^{3+})激光器,已经在 350 多种基质晶体和 20 多种激活离子的约 70 个跃迁波段上实现了受激发射。

激光晶体按其组分来看大致可分为两类:一类是在基质晶体中掺入激活离子,激活离子作为“发光中心”,它决定激光发射的波长,基质晶体则是激活离子的“载体”并为其提供合适的晶格场。目前,常用的激活离子是过渡金属(Cr^{3+} 等)、三价稀土离子(Nd^{3+} 、 Ho^{3+} 等)、二价稀土离子(Dy^{2+} 等)以及锕系元素离子(U^{3+} 等),输出波长遍及紫外($\sim 0.17\mu\text{m}$)到中红外($\sim 5.15\mu\text{m}$)范围。诸如红宝石($\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Cr}^{3+}$),掺钕钇铝石榴石(YAG: Nd^{3+}),掺铈氟化钙($\text{CaF}_2:\text{Dy}^{2+}$),钛宝石($\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Ti}^{3+}$),掺铈氟磷酸钙 $[\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}:\text{Nd}^{3+}]$ 等晶体。另一类是化学计量激光晶体,这种晶体的激活离子

就是晶体本身的组成之一。这种晶体可用来制作高效率、低阈值、小功率的微型激光器。诸如五磷酸钕(NdP_5O_4)、四磷酸钕锂($\text{LiNdP}_4\text{O}_{12}$)、四硼酸铝钕 $[\text{NdAl}(\text{BO}_3)_4]$ 、钨酸钕钠 $[\text{Na}_3\text{Nd}(\text{WO}_4)_4]$ 等。

从发出激光波长的范围来分,有发射单一频率的激光晶体,如 $\text{YAG}:\text{Nd}^{3+}$ ($1.06\mu\text{m}$), $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Cr}^{3+}$ ($6943\text{ \AA}$);有发射波长在某一范围内连续可调的激光晶体,如 $\text{BeAl}_2\text{O}_4:\text{Cr}^{3+}$ ($0.7\sim 0.8\mu\text{m}$), $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Ti}^{3+}$ ($0.66\sim 1.07\mu\text{m}$)。

目前,对可调谐激光晶体研究得比较多的是 $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Ti}^{3+}$ 。对Ti离子在 Al_2O_3 中的电子能级及非常宽的荧光光谱带的机理了解得也比较透彻。表1.1给出了几种主要固体可调谐激光器的技术指标。

(2) 非线性光学晶体

非线性光学效应是某些物质在受到强电磁场作用时产生的非线性极化所引起的。具有非线性效应的晶体称为非线性光学晶体。表1.2中给出了几种常用的非线性光学晶体。利用非线性光学晶体的倍频、和频、差频、光参量放大和多光子吸收等非线性过程可以得到频率与入射光频率不同的激光,从而达到光频率变换的目的。这类晶体广泛应用于激光频率转换、四波混频、光束转向、图象放大、光信息处理、光存储、光纤通信、水下通讯、激光对抗及核聚变研究领域。其中对晶体的倍频效应研究得最为详尽,当前应用最广泛的倍频晶体有: α -碘酸锂($\alpha\text{-LiIO}_3$),铌酸钡钠($\text{Ba}_2\text{NaNb}_5\text{O}_{15}$)、砷酸二氘铯(CsD_2AsO_4)、磷酸钛氧钾(KTiOPO_4)、偏硼酸钡($\beta\text{-BaB}_2\text{O}_4$)、三硼酸锂(LiB_3O_5)等。另外,近几年来研究新型的有机非线性光学晶体,或有机金属化合物、有机络合物的非线性光学晶体,已经发展成为一个新的研究领域。

我国在非线性光学晶体研制方面成绩卓著,某些晶体处于世界领先地位。

表 1.1 主要可调谐顺磁离子固体激光器

晶体材料	调谐范围(nm)	泵浦源	效率 (%)	辐射截面 (10^{-20}cm^2)	荧光寿命 (μs)
1. Cr:BeAl ₂ O ₄	710~820	闪光灯	0.5~5	0.7	260
2. Cr:Be ₃ Al ₂ (SiO ₃) ₆	720~842	Kr ⁺ 激光	51(71)	0.7	262
3. Cr:LiCaAlF ₆	720~840	Kr ⁺ 激光	34(64)	3.1	65
4. Cr:GSGG	742~842	Kr ⁺ 激光	67	1.23	175
5. Cr:ScBO ₃	787~892	Kr ⁺ 激光	28	0.8	115
6. Cr:SrAlF ₅	820~1011	Kr ⁺ 激光	29	1.0	115
7. Cr:ZnWO ₄	980~1090		15	2.1	95
8. Ti:Al ₂ O ₃	660~1070	Kr ⁺ 激光	13	43	8.6
		Ar ⁺ 激光	53	10~20	3.2
9. Ti:BeAl ₂ O ₄	730~950	0.53YAG	64		
10. Co:MgF ₂	1500~2500	0.53YAG	5	40	4.9
11. Ni:MgF ₂	1600~1740	1.32YAG	40	0.15	1200
12. V:CsCaF ₃	1240~1340	1.32YAG	28		12000
13. Ho:YLF	2050	Kr ⁺ 激光	0.06		2500
14. Ce:LaF ₃	285.5	闪光灯			12000
15. Sm:CaF ₂	708.5	KF激光		700	18ns
		红宝石激光			2

*1. 效率指斜率效率,辐射截面指峰值。

2. 工作温度除 Cr:ZnWO₄, Ni:MgF₂, V:CsCaF₃ 等在液氮(77~80K)温度外,一般为室温。

表 1.2 常用非线性光学晶体

晶 体		透光波段 (μm)	有效非线性 系数 $d_{\text{eff}}(\text{KDP})$	转换效 率(%)	损伤阈值 (GW/cm^2)
简称	分子式				
KTP	KTiOPO_4	0.35~4.0	15	40~70	0.75~3
BBO	$\beta\text{-BaB}_2\text{O}_4$	0.19~3.5	6	40~60	7~20
LBO	LiB_3O_5	0.16~2.6	2~3	65	25
Urea	$(\text{WH}_2)_2\text{CO}$	0.21~1.4	2.5	35	3~5
KDP	KH_2PO_4	0.2~1	1		0.4
LN	LiNbO_3	0.4~4.5	13.4		0.1
LI	LiIO_3	0.3~5.5		44	0.05~0.13

(3) 电光晶体

利用光在通过某些加有外场(电场、超声场、磁场等)的晶体时,光随外加场变化发生诸如偏转、强度变化、偏振面旋转等而达到控制光传播的目的。这些晶体的利用促进了光通讯、光开关、大屏幕显示、光存储、光雷达、光计算机等新技术的发展。光在晶体中的传播特性主要与光的折射率有关,外场的变化将影响与折射率有关的量。

因外加电场而使晶体的折射率发生变化的晶体称为电光晶体。

目前使用较多的电光晶体有:磷酸二氘钾(KD_2PO_4)、钽酸钾(KTaO_3)、钛酸钡(BaTiO_3)、钽酸锂(LiTaO_3)、铌酸锶钡($\text{Ba}_{0.75}\text{Sr}_{0.25}\text{Nb}_2\text{O}_6$)、铌酸钡钠($\text{Ba}_2\text{NaNb}_5\text{O}_{15}$)、硫化锌(ZnS)、碲化镉(CdTe)等。

对电光晶体的要求是:在使用波长范围内,对光的吸收和散射要小;电阻率要大,介电损耗角要小;化学性质稳定,机械和热性能要好,晶体易于生长;半波电压要低,居里点要高;电光系数和折射率要大;高的抗激光损伤性能以及光学性质均匀,折射率随温度变

化小等。

(4) 声光晶体

超声波通过晶体时,在晶体中产生随时间变化的压缩和膨胀区域,使晶体折射率发生周期性变化,形成超声导致的折射率光栅,当光通过折射率发生周期性变化的晶体时,将受到光栅的衍射,产生声光相互作用。用声光晶体制成的声光偏转器可用于激光束扫描系统,如高速激光印刷系统、激光雷达、光计算机等;声光调制器可用于光通讯、光信息处理;声光 Q 开关用于声光调 Q 激光器、声表面波器件、声光锁模器件等。

常用的声光晶体有氧化碲(TeO_2)、钼酸铅(PbMoO_4)、 α -磷酸($\alpha\text{-HIO}_3$)、硫代砷酸铊(Ti_3AsS_4)等晶体。

若要获得好的声光性能,要求晶体材料的光弹系数高、折射率大、声速小、声衰减系数小、波段宽、光学均匀性好、导热率高等。

(5) 磁光晶体

当光通过某些组成原子具有一定磁性的磁光晶体时,被磁性晶体反射或透射后,其偏振面状态将发生改变(偏振面发生旋转)。由反射而引起的偏振面旋转效应叫克尔效应。由透射引起的偏振面旋转效应叫法拉第效应。利用法拉第效应可以做成激光快速开关、调制器、循环器及隔离器;利用磁光效应还可制成高存储密度的计算机存储器,磁光偏转器等。常用的磁光晶体有: EuX ($\text{X}=\text{O}, \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$ 等),其中以 EuO 晶体最为常用,还有偏铁酸钇(YFeO_3)、钇铁石榴石($\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$),钇镓石榴石($\text{Gd}_3\text{Ga}_5\text{O}_{15}$)等晶体。

对磁光晶体的要求是具有大的法拉第旋转角;光损耗系数小而磁光常数大;具有低的饱和磁化强度,高的居里温度以及低的磁晶各向异性等。

(6) 热释电晶体

在温度变化时,某些晶体由于结构上的非对称性,能在某一结晶学方向上引起正负电荷重心的相对位移,改变其自发极化状态,

从而在该方向两边产生数量相等、符号相反的束缚电荷。具有这种性质的晶体称为热释电晶体。利用晶体的热释电效应,可以制成红外热释电探测器,红外热释电摄像管等,广泛应用于大气温度测量、红外探测、红外报警仪、夜视仪、入侵报警、红外预警卫星等各个领域。

目前,性能较好、应用较广泛的热释电材料有:硫酸三氘钛($(\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOH})_3 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$)、碲镉汞(CdHgTe)、钽酸锂(LiTaO_3)、亚硝酸钠(NaNO_2)以及铌酸锶钡($\text{Sr}_{1-x}\text{Ba}_x\text{Nb}_2\text{O}_6$)等。

对热释电晶体材料的要求是:热释电系数大,介电常数少,热释电灵敏度高,居里点高及物理化学因素稳定等。

(7) 压电晶体

通过压缩或拉伸使晶体极化,导致晶体表面荷电的现象称为压电效应。具有这一性质的晶体则称为压电晶体。压电晶体主要用于制作滤波器、谐振器、光偏转器、声表面波换能及传播基片、各种测压元件等。有使用价值的压电晶体有:水晶($\alpha\text{-SiO}_2$)、磷酸二氢铵($\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$)、磷酸二氢钾(KH_2PO_4)、铌酸锂(LiNbO_3)、钽酸锂(LiTaO_3)、钛酸钡(BaTiO_3)、磷酸铝(AlPO_4)等。用量最大的是水晶,人工水晶及其器件的研制已在全世界范围内形成一个完整的工业体系。

水晶虽然机电耦合系数不大,但突出的优点是振动频率稳定性很高,具有良好的谐振特性,机械 Q 值可达 $10^5 \sim 10^6$,机械性能和温度稳定性极好,特别适于制作标准频率控制用石英振子,高选择性滤波器等元件。但是当它用于声光示波器件(SAW)基片材料时,就显得不太理想了。最近发展起来的四硼酸锂($\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$)单晶因其具有很强的压电性,制作SAW基片时无须极化,温度稳定性可与水晶比拟,而SAW耦合系数却是水晶的7倍,声速也较大,适合于做2%~5%带宽的带通滤波器及甚高频的SAW滤波器基片等优点,已引起人们的极大注意。

(8) 闪烁晶体