

# 单晶生长

[美] R. A. 劳迪斯 著

科学出版社

078

3416

# 单 晶 生 长

〔美〕 R. A. 劳迪斯 著

刘光照 译

章元龙 校

科 学 出 版 社

1 9 7 9

## 内 容 简 介

本书比较系统地论述了关于晶体、晶体的缺陷和完整性、晶体生长热力学及晶体生长动力学等的基本理论,详细讨论了生长晶体的各种方法和许多典型材料的晶体生长,内容比较丰富,可供从事晶体生长工作的工人、科技工作者及高等学校有关专业的师生参考。

R. A. Laudise

## THE GROWTH OF SINGLE CRYSTALS

Prentice-Hall, Inc., 1970

## 单 晶 生 长

〔美〕 R. A. 劳迪斯 著

刘光照 译

章元龙 校

\*

科学出版社出版

北京朝阳门内大街137号

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

\*

1979年6月第一版 开本: 787×1092 1/32

1979年6月第一次印刷 印张: 12 1/2

印数: 0001—14,300 字数: 283,000

统一书号: 13031·884

本社书号: 1255·13—3

定价: 1.30 元

## 译者的话

晶体的特点是，组成晶体的原子或分子在空间呈长程有序排列。晶体又分单晶体和多晶体。由于多晶体中存在晶粒间界，有许多关于固体性质的研究必须在单晶体上进行，因此，单晶往往成为进行固态研究的必要前提。

单晶体经常表现出电、磁、光、声、热等方面的优异性能，用单晶作成的元件或功能器件，应用于现代科学技术的许多领域。如果不是提供优质半导体单晶，半导体工业的存在和发展是很难想象的。特别是六十年代激光技术的出现，对单晶体的品种和质量提出了崭新的要求。

天然晶体远不能满足需要。在生产和科研的推动下，人工生长单晶的技术获得了日趋广泛的注意。近年来，晶体生长这门技术与固体物理学、电子学、光学、计算机科学等互相促进，进展显著。虽然晶体生长理论至今仍不成熟，但总的说来，业已建立起自己的基本理论和实验技术，成为目前十分活跃的科学领域之一。

本书系统地论述了人工生长单晶所必需的物理和化学基础，详细讨论了各种晶体生长方法和典型材料的单晶生长。为了适应国内晶体生长方面的科研、生产和教学的需要，我们把它翻译成中文，以供从事单晶生长工作的工人、科技人员及高等学校有关专业的师生参考。

翻译过程中曾对原书个别地方作了删节和订正。译稿经章元龙同志校阅，张克从同志提出过宝贵意见，中国科学院上海硅酸盐研究所领导和同志，山东大学的同志给予了热情支持，这里一并致谢。

限于译者水平，书中缺点和错误在所难免，敬请读者指教。

## 原 序

本书是为打算从事晶体生长工作的人们写的。它既是为那些把晶体生长作为自己的基本的专业活动的人，也是为那些需要晶体以便研究其性质并意识到他们必须自己把这些晶体生长出来的人写的。如果读者特别注重第二章和第三章的内容，那就需要具备一定的物理化学基础，但这并不是特别主要的。

本书适用于以下几个方面：

1. 作为材料科学课程中高年级或毕业生的课本或补充读物。如果具备合适的实验室或研究课题，本书内容可用来培养很缺乏的但是又急需的专业晶体生长工作者。

2. 作为专业晶体生长者的手册。第一、二、三章综述了关于确定晶性的方法、热力学和动力学等方面的材料。这些材料在其他地方不容易以对晶体生长者有用的形式得到。其余几章分别讨论了各种主要的晶体生长方法，并且按照既能帮助晶体生长者合理地选择生长方法，又能以目前尽可能合理的一种理论体系评论各种生长方法的方式，安排了这些章节的内容。

3. 作为关于特殊生长方法和生长特殊材料的原始参考书。每一种主要的生长方法都和理论联系了起来，叙述了设备，讨论了实验程序，给出了关于生长代表性晶体的评论。

如果读者并不想从头至尾读这本书，建议他读一下或至少大略看一下叙述他特别感兴趣的生长方法或晶体的那一章的引论性材料。

本书并不是百科全书式的。要求叙述简明扼要、作关键

性评价、加入背景材料以及作为合理的和有条理的知识整体来介绍晶体生长技术的企图，所有这些使得作者放弃了罗列每一种生长过的晶体的打算，虽然已经包括了目前发展的和有重要研究价值的大部分材料。即使如此，在开始实验工作前查阅一下期刊仍然是必要的。

第一、二、三章是从晶体生长者需要的观点写的。如果你的兴趣主要是晶体完整性的研究、热力学或者结晶理论，那就需要进行参考有关这些题目的全部工作。

任何著作大都是该著作编写中所处环境的产物。这本书尤其是著者十多年来参与贝尔电话实验室制备供研究和发展用单晶的产物。有代表性的材料和引证的实验程序主要是从这一经验中选择出来的。在采取这一选择时，遗憾的是由于很不熟悉其他实验室的许多好的工作，以致难免有所遗漏。没有打算给出各个工作的估价。同样地，作者不是科学史家，因而省去了冗长的历史性叙述，除非这些历史具有可靠的指导意义。参考资料的罗列主要为的是向读者介绍正文中未能充分包括的好的最近的描述材料，而并不是用以作为不折不扣的原始性的证据。

R. A. 劳迪斯

# 目 录

|                       |    |
|-----------------------|----|
| 译者的话 .....            | 1  |
| 原序 .....              | 11 |
| 第一章 单晶体 .....         | 1  |
| 1.1 什么是晶体 .....       | 1  |
| 1.2 结晶性的实验验证 .....    | 8  |
| 1.2.1 旋转晶体法 .....     | 11 |
| 1.2.2 粉末法 .....       | 11 |
| 1.2.3 劳厄法 .....       | 13 |
| 1.2.4 低角散射 .....      | 13 |
| 1.3 晶体的不完整性(缺陷) ..... | 14 |
| 1.3.1 空位 .....        | 14 |
| 1.3.2 位错 .....        | 15 |
| 1.3.3 晶粒间界 .....      | 18 |
| 1.3.4 孪晶 .....        | 20 |
| 1.3.5 堆垛层错 .....      | 22 |
| 1.3.6 近真面 .....       | 24 |
| 1.3.7 其他缺陷 .....      | 25 |
| 1.4 研究晶体完整性的方法 .....  | 25 |
| 1.4.1 X射线方法 .....     | 25 |
| 1.4.2 腐蚀方法 .....      | 31 |
| 1.4.3 缀饰法 .....       | 38 |
| 1.4.4 表面的直接观测 .....   | 38 |
| 1.4.5 用电子显微镜观测 .....  | 39 |
| 1.4.6 用场离子显微镜观测 ..... | 40 |
| 1.5 我们为什么注重晶体 .....   | 40 |
| 第二章 晶体生长平衡 .....      | 48 |
| 2.1 生长过程的分类 .....     | 48 |

|       |                            |     |
|-------|----------------------------|-----|
| 2.2   | 晶体生长中的平衡 .....             | 51  |
| 2.3   | 单组分固-固平衡 .....             | 51  |
| 2.4   | 单组分固-液平衡 .....             | 56  |
| 2.5   | 分布系数 .....                 | 57  |
| 2.6   | 相律和相图 .....                | 63  |
| 2.7   | 保守过程 .....                 | 67  |
| 2.8   | 非保守过程 .....                | 71  |
| 2.9   | 单组分气-固平衡 .....             | 77  |
| 2.10  | 从溶液生长 .....                | 78  |
| 2.11  | 化学反应生长 .....               | 86  |
| 2.12  | 亚稳相生长 .....                | 89  |
| 第三章   | 晶体生长动力学 .....              | 92  |
| 3.1   | 决定速度的过程 .....              | 92  |
| 3.2   | 扩散 .....                   | 92  |
| 3.3   | 晶体表面 .....                 | 94  |
| 3.4   | 从溶液生长时发生的过程 .....          | 102 |
| 3.5   | 在通过各种类型的平衡进行生长时经历的过程 ..... | 106 |
| 3.6   | 作为连续反应的晶体生长 .....          | 110 |
| 3.7   | 界面过程中的反应阶段 .....           | 112 |
| 3.8   | 台阶的运动 .....                | 118 |
| 3.9   | 成核 .....                   | 121 |
| 3.10  | 速度对分布常数的影响 .....           | 123 |
| 3.11  | 组分过冷 .....                 | 124 |
| 3.12  | 生长小面的形成 .....              | 127 |
| 3.13  | 胞体的形成 .....                | 129 |
| 3.14  | 与熵的相互关系 .....              | 130 |
| 第四章   | 借助固-固平衡的晶体生长 .....         | 134 |
| 4.1   | 固-固生长方法 .....              | 134 |
| 4.2   | 利用退火消除应变的再结晶 .....         | 135 |
| 4.2.1 | 一般考察 .....                 | 135 |

|       |                            |     |
|-------|----------------------------|-----|
| 4.2.2 | 应变退火用的设备 .....             | 149 |
| 4.2.3 | 用应变退火法生长特殊晶体 .....         | 155 |
| 4.3   | 利用烧结生长 .....               | 168 |
| 4.4   | 借助多形性转变生长 .....            | 170 |
| 4.4.1 | 铁 .....                    | 171 |
| 4.4.2 | 铀 .....                    | 171 |
| 4.4.3 | 石英 .....                   | 172 |
| 4.4.4 | 铁电体 .....                  | 175 |
| 4.4.5 | 高压多形性转变 .....              | 177 |
| 4.5   | 退玻璃化作用 .....               | 180 |
| 4.6   | 多组分固-固生长 .....             | 181 |
| 第五章   | 借助单组分流-固平衡的晶体生长 .....      | 188 |
| 5.1   | 引言 .....                   | 188 |
| 5.2   | 不加控制的凝固 .....              | 189 |
| 5.3   | 布里奇曼-斯托克巴杰方法及有关技术 .....    | 190 |
| 5.3.1 | 设备 .....                   | 194 |
| 5.3.2 | 特殊晶体的生长 .....              | 198 |
| 5.4   | 丘克拉斯基方法和有关技术 .....         | 205 |
| 5.4.1 | 设备 .....                   | 208 |
| 5.4.2 | 晶体生长的一般原则 .....            | 212 |
| 5.5   | 区域熔化技术 .....               | 235 |
| 5.6   | 其他无坩埚技术 .....              | 243 |
| 5.6.1 | 火焰熔化法 .....                | 244 |
| 5.6.2 | 与熔熔法有关的技术——等离子体和电弧加热 ..... | 247 |
| 5.7   | 其他液-固方法 .....              | 254 |
| 5.8   | 枝蔓晶生长 .....                | 254 |
| 第六章   | 借助汽-固平衡的晶体生长 .....         | 265 |
| 6.1   | 引言 .....                   | 265 |
| 6.2   | 升华-凝结 .....                | 266 |
| 6.3   | 溅射 .....                   | 271 |
| 6.4   | 借助可逆反应生长 .....             | 273 |

|       |                         |     |
|-------|-------------------------|-----|
| 6.4.1 | 理论 .....                | 273 |
| 6.4.2 | 典型系统 .....              | 281 |
| 6.5   | 借助不可逆反应生长 .....         | 294 |
| 6.5.1 | 一般介绍 .....              | 294 |
| 6.5.2 | 典型系统 .....              | 294 |
| 第七章   | 从液态溶液生长 .....           | 304 |
| 7.1   | 引言 .....                | 304 |
| 7.2   | 水溶液生长 .....             | 306 |
| 7.2.1 | 霍尔登旋转结晶器 .....          | 311 |
| 7.2.2 | 梅森瓶方法 .....             | 313 |
| 7.2.3 | 温差法 .....               | 315 |
| 7.2.4 | 其他方法(一般介绍) .....        | 318 |
| 7.3   | 水热生长 .....              | 324 |
| 7.3.1 | 设备 .....                | 326 |
| 7.3.2 | 相平衡和溶解度 .....           | 329 |
| 7.3.3 | 动力学——石英 .....           | 331 |
| 7.3.4 | 完整性 .....               | 336 |
| 7.3.5 | 其他材料的生长 .....           | 339 |
| 7.4   | 熔盐生长 .....              | 344 |
| 7.4.1 | 设备 .....                | 345 |
| 7.4.2 | 相平衡和溶解度 .....           | 346 |
| 7.4.3 | 借助缓慢冷却生长——生长的典型晶体 ..... | 348 |
| 7.4.4 | 借助蒸发法生长 .....           | 358 |
| 7.4.5 | 放籽晶的生长 .....            | 362 |
| 7.5   | 从液态金属溶剂中生长 .....        | 366 |
| 7.6   | 温度梯度区域熔化 .....          | 369 |
| 7.7   | 组合式生长方法——汽-液-固生长 .....  | 371 |
| 附录一   | 书目说明 .....              | 382 |
| 附录二   | 提拉用于光学器件的晶体 .....       | 385 |

# 第一章 单晶体

自史前时代，晶体就由于其美观和稀有而引起人们的注意。但是，导致大规模应用晶体的却是由于固态物理学对供研究和器件用的材料的需要。

本书要讲述怎样生长晶体，为晶体生长工作者提供所必需的关于晶体材料的完整性、热力学、结晶过程动力学以及不同生长方法的理论等诸方面的基础。

第一章讲认识材料的结晶性和确定晶体完整性的问题。第二章和第三章讨论结晶热力学和动力学，其余各章详细地讨论各种生长方法以及某些特殊材料的生长。

## 1.1 什么是晶体

物质可以呈三种聚集状态——固态、液态或气态。在气态中，分子分散，分子之间的距离相当大（在一个大气压下大概是  $30 \text{ \AA}$ ）。这一高度的分散就造成了相对说来可以忽略的分子之间的相互作用力。分子可以自由地在任何方向上运动。因此，气体只有很低的粘度，它膨胀以至完全充满任何大小和形状的容器。气体中分子的排列基本上是完全无序的。在液态中，分子（或原子）相隔大约  $1 \text{ \AA}$  的距离。它们之间的相互作用因而要比在气体中强得多。所以液体表现出较高的粘度，也不能膨胀以至完全充满它所在的容器。液体中存在着短程有序。但这种有序度在离开一给定原子几个原子直径的距离以外就不再保持。在固态，原子的间距与液态大致相同，但是原子间的相互作用更强。因此，原子只能在彼此大

致固定的位置附近以振幅极低的振动形式运动。结果，固体具有刚性、固定的形状和机械强度。此外，结晶固体的特点是具有伸展至很多原子直径的远程有序。在固体加热时，其内能增加，在一定压力下，它在固定温度熔化，或者在少数情况下它升华成气态。内能继续增加则材料挥发。在每个温度下，某种材料的气体或蒸气都在确定的压力下与这种材料处于平衡。因此就内能而言，对于一特定材料，气态的内能最大，液态的内能次之，固态的内能最小。

还有另一类常常叫作无定形固体的材料，其中包括玻璃、石蜡和沥青。它们也具有基本上与固体一样高的粘度。这样的材料没有固定的熔点。它们表现出液体所特有的短程有序。把这些材料看成过冷的液体常常是合适的。图 1.1 表示出气体、液体和固体的示意图。无定形固体的图示与液体相同。用图表表示结晶固体和液体之差异的一种有用的办法表示在图 1.2 中。图 1.2 给出一个径向分布函数，也就是说，对于固态（结晶态）和液态的钾，遇到的原子数目是离开一给定原子的距离的函数。在晶体中甚至能出现比画出的距离还要长的

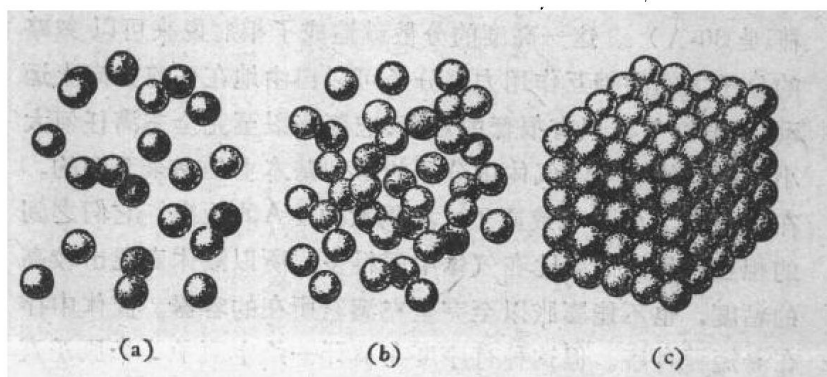


图1.1 气体 (a) 液体 (b) 和固体 (c) 的示意图

高度有序。就象能够看到的,在液体(或无定形固体)中,有序是短程的。

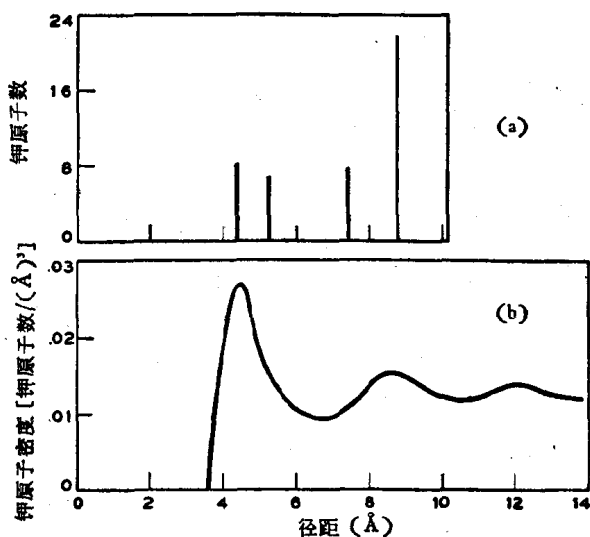


图1.2 (a) 结晶态和 (b) 液态钾的径向分布函数  
(取自Thomas和Gingrich, 1938)

指出存在着一类叫作液晶的材料(Brown和Shaw, 1957)是很有意义的, 液晶的性质介于液体和晶体之间。这些材料表现出液体的流动性, 但是它的所有的性质并不是象真正的液体那样各向同性的。观察液晶的一种方法将料到, 液晶具有一维或大部分情况下具有二维有序, 而真正的晶体呈现三维有序。

让我们考察一下晶体中原子有序排列的本质。我们在这里只给出一个大概的轮廓。欲知其详, 应阅读诸如伯格(Buerger, 1942) 和利普森与科克伦 (Lipson和Cochran, 1966) 著的课本。我们可以根据组成晶体的原子的图样或排列来描

述晶体。这一图样常常用单胞来描述。单胞是一个想象的包含晶体原子的平行六面体，如果把它平移并且一次又一次的重复操作，将重新构成晶体中所有原子的图样。借助平移而重复的操作是一种可以用一个矢量来代表的运动。矢量的起点根据处理问题的方便可取在任一点。如果把起点取在被重复图样中的任意参考点，那么平移的重复动作明显地把这一参考点（以及体系中的所有其他点）复制成一个空间的三维点的图样。这一图样就是点空间点阵。网格或者线点阵可以通过确定三个代表性网线的大小和方向而决定，这就是单胞的大小或点阵参数和形状。应该强调指出，自然界给予我们的是点阵，为了方便，我们选择线点阵。在几何上只可能具有有限数目的空间的点或晶体中原子的空间排列。这可以用14种布喇菲空间点阵或者32种晶类或点群来描写。这32种晶类又进一步分成230个空间群。最简单的一种晶体分类法是把晶体分成七个晶系：立方晶系、四方晶系、六方晶系、正交晶系、单斜晶系、三斜晶系和三方晶系。图1.3表示出这些晶系。

应用解析几何的方法描述晶体并且选取称作结晶轴的参考轴是很方便的。在图1.3中这些结晶轴用虚线来表示。结晶轴一般被选取得与单胞的棱一致。想出了各种办法来表示晶面在晶体轴上的截距。最常用的是密勒系统。晶面的密勒指数是晶面对结晶学轴的截距的倒数<sup>1)</sup>。密勒指数总是以整数来表示的。如果截距的倒数是分数，那就要把分数化成整数。一般总是把晶面指数放在括号内。括号的形状表示下述意义：

---

1) 这样，除六方晶系外，所有晶系都用三个指数描写一个晶面。在六方晶系中，可以用四个指数描写一个晶面。但是，三个指数便足以单值地确定一给定晶面。剩余一个指数常用一个小点表示，因此，(1120)相当于(11·0)。

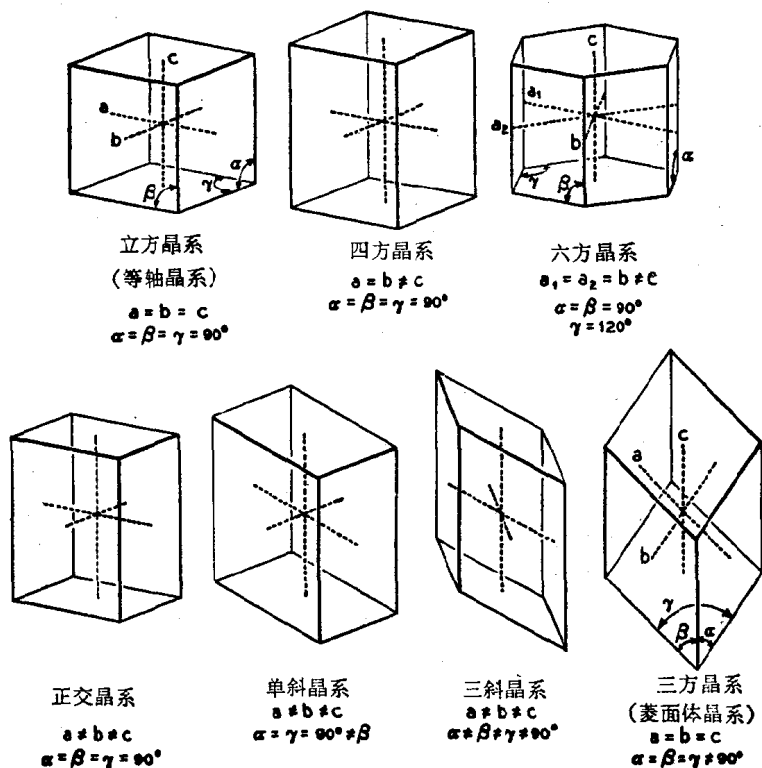


图1.3 七个晶系

- (100) 表示一个特定的晶面100,也就是说,这是一个与晶轴的截距为 $1, \infty, \infty$ 的晶面(它平行于两个轴)。
- {100} 表示晶体中与 (100) 等同的所有晶面 (全部 {100} 晶面就描写一个具有一定形貌或习性的晶体; {100} 常常称为单形符号)
- [100] 表示平行于一条从原点出发到达某个点的直线

的方向,该点的坐标可以表示成一个小的整数,  
并且等于  $1, 0, 0^{1)}$

$\langle 100 \rangle$  表示晶体中与  $[100]$  等同的所有方向

经常说晶体中的某些晶面属于同一个晶带。所有平行于一个给定方向的那些晶面就称为一个晶带,而它们所平行的方向就是晶带轴。

在讨论晶体的对称性时,除了用平移描写晶体的对称性外,旋转和反映操作经常是有用的。因此,晶体可以有反演中心、旋转轴和反映平面。在有反演中心的晶体中,在离开一个点的距离为矢量  $r$  处的结构的性质与离开该点距离为  $-r$  处的结构的性质相同。在有旋转轴的晶体中,旋转一个  $360^\circ/n$  的角度后结构重现,这里  $n = 2, 3, 4$  或者  $6$ 。若结构包含反映平面,那么一半结构对另一半结构的关系就象一个物体与它的镜像的关系一样。一般说来,所谓单晶体,它不应含有任何一个这样的宏观区域,这个宏观区域对任何其他一个区域的取向差(在结晶学意义上)大于几度。即便象这样一个不严格的定义还有些人持异议。

自然界和市场上的大部分固体材料,单个的晶体都很小,这些材料都包含很多这样的微晶。每一个这样的微晶对于它的邻居都偏离或大或小的角度。常常把这些微晶称作晶粒,晶粒之间的区域叫作晶粒间界。图 1.4 表示出用腐蚀法把晶粒显示出来的金属和无机氧化物样品。在无机氧化物和盐类的情况下,这样的多晶材料通常称之为陶瓷。

本书的主要目的是讨论和描述单晶制备中使用的技术。单晶体这个词是很难定义的。但通常把它看成既可以在自

---

1) 在立方晶系中,这是垂直于  $\langle 100 \rangle$  面的方向。