

现代晶体学

MODERN CRYSTALLOGRAPHY

3



晶体生长

Crystal Growth

[俄] A·A·契尔诺夫 著

吴自勤 洪永炎 高琛 译

中国科学技术大学出版社

“十三五”国家重点出版物出版规划项目
物理学名家名作译丛

晶体生长

Crystal Growth

3

[俄] A·A·契尔诺夫 著
吴自勤 洪永炎 高琛 译



中国科学技术大学出版社

安徽省版权局著作权合同登记号：第 12181807 号

Translation from the English language edition:

Modern Crystallography 3

Crystal Growth

by A. A. Chernov

© Springer-Verlag Berlin Heidelberg 1984

Springer is a part of Springer Science + Business Media

All Rights Reserved

图书在版编目(CIP)数据

现代晶体学. 第 3 卷, 晶体生长/(俄罗斯)契尔诺夫(Chernov, A. A.)著; 吴自勤, 洪永炎, 高琛译. —合肥: 中国科学技术大学出版社, 2019. 3

(物理学名家名作译丛)

“十三五”国家重点出版物出版规划项目

ISBN 978-7-312-04352-9

I. 现… II. ①契… ②吴… ③洪… ④高… III. 晶体生长 IV. O7

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2018)第 045129 号

出版 中国科学技术大学出版社
安徽省合肥市金寨路 96 号, 230026

<http://press.ustc.edu.cn>

<https://zgkxjdxcbbs.tmall.com>

印刷 安徽省瑞隆印务有限公司

发行 中国科学技术大学出版社

经销 全国新华书店

开本 710 mm × 1000 mm 1/16

印张 29.25

插页 2

字数 541 千

版次 2019 年 3 月第 1 版

印次 2019 年 3 月第 1 次印刷

定价 88.00 元

内 容 简 介

本书是 B·K·伐因斯坦(主编)、A·A·契尔诺夫和 L·A·舒瓦洛夫主持编写的《现代晶体学》4 卷本中的第 3 卷. 本书的主要作者是 A·A·契尔诺夫, 参加编写的还有其他 5 位专家.

本书是一本关于晶体生长基本概念和技术的著名著作, 书中对晶体生长的理论和实践进行了系统而全面的叙述, 对广大读者有重要的参考价值.

本书由结晶过程和晶体生长两大部分组成. 第一部分包含的内容有: 平衡、成核和外延、生长机制、杂质、质量和热输运、生长外形及其稳定性、缺陷的产生和团块结晶等. 第二部分介绍气相生长、溶液生长和熔体生长.

本书可作为固体物理、材料科学、晶体学、金属学、矿物学、化学等专业的教师、研究生、大学生的教材或教学参考书, 并可供有关科技人员参考.

译者的话

本书是苏联科学院院士、晶体学研究所所长 B·K·伐因斯坦(主编)与 A·A·契尔诺夫和 L·A·舒瓦洛夫主持编写而成的 4 卷本巨著《现代晶体学》中的第 3 卷. 本书的主要作者是 A·A·契尔诺夫, 参加编写的还有他的同事 E·I·季华尔季洛夫等 5 位专家.

本书的俄文版于 1980 年由莫斯科科学出版社出版, 英文版于 1984 年作为 Springer“固态科学”丛书的第 36 卷出版.

本书实际上是一本独立的晶体生长方面的著作. 书中对晶体生长的理论和实践进行了系统而全面的叙述, 对广大读者有重要的参考价值.

本书主要根据俄文版, 并参考英文版翻译而成. 章节编排、公式编号、图序则根据英文版, 因为它们比较醒目. 但英文版有少量翻译错误, 我们以译者注的方式予以说明.

为了使读者对 4 卷本《现代晶体学》有一个全面的了解, 我们采取英文版的做法, 除了第 3 卷作者的前言, 还加上了 4 卷的总序.

本书第 1 章至第 4 章、第 8 章由吴自勤翻译, 第 5 章至第 7 章由洪永炎翻译, 第 9 章和第 10 章由高琛翻译, 后面的两部分由吴自勤校订.

吴自勤 洪永炎 高琛
于中国科学技术大学

序

晶体学——关于晶体的科学——的内容在它的发展过程中得到不断的丰富。虽然人类在古代就对晶体产生了兴趣，但直到 17—18 世纪，晶体学才作为独立的分支学科开始形成。当时发现了控制晶体外形的基本规律，发现了光的双折射现象。晶体学的发生和发展在相当长的时间内曾和矿物学密切相关，矿物学的最完整研究对象正是晶体。后来晶体学和化学接近，因为晶体外形和它的组分密切相关并且只能以原子分子的概念为基础加以说明。20 世纪晶体学趋向于物理学，因为新发现晶体固有的光学、电学、力学、磁学现象愈来愈多。数学方法后来也应用到晶体学中来，特别是对称性理论在 19 世纪末发展成完整的经典理论（建立了空间群理论）。数学方法的应用还体现在晶体物理的张量运算上。

20 世纪初发现了晶体的 X 射线衍射，这使得晶体学以至整个物质的原子结构科学发生了全面的变化。固体物理也得到了新的推动。晶体学方法，首先是 X 射线衍射分析，开始渗透到其他许多分支学科，如材料科学、分子物理学和化学等。随后发展起来的有电子衍射和中子衍射结构分析，它们不仅补充了 X 射线结构分析方法，并且还提供了有关晶体的理想和实际结构的一系列新的知识。电子显微术和其他现代物质研究方法（光学、电子顺磁和核磁共振方法等）也给出了晶体的大量原子结构、电子结构、实际结构的结果。

晶体物理得到迅猛发展，在晶体中发现了许多独特的现象，这些现象在技术上得到了广泛的应用。

晶体生长理论（它使晶体学接近热力学和物理化学）的积累和实用的人工晶体合成方法的进展是推动晶体学发展的另外的重要因素。人工晶体日益成为物理研究的对象并且开始迅速渗透到技术领域。人工晶体的生产对传统技术分支，如材料机械加工、精密仪器制造、珠宝工业等有重要的推动，后来又在很大程度上影响了许多重要分支，如无线电电子学、半导体和量子电子学、光学（包括非线性光学）和声学等的发展。寻找具有重要实用性质的晶体、研究它们的结构、发展新的合成技术是现代科学的重大课题和技术进步的重要因素。

应当把晶体的结构、生长和性质作为一个统一的问题来研究。这三个不可

分割地联系在一起。现代晶体学领域是互相补充的。不仅研究晶体的理想结构而且研究带有各种缺陷的实际结构的好处是：这样的研究路线可以指导我们找到具有珍贵性质的新晶体，使我们能利用各种控制组分和实际结构的方法来完善合成技术。实际晶体理论和晶体物理的基础是晶体的原子结构、晶体生长微观和宏观过程的理论和实验研究。这种处理晶体结构、晶体生长和晶体性质的方法具有广阔的前景，并决定了现代晶体学的特点。

晶体学的分支以及它们和相邻学科间的一系列联系可以用图 1 表示出来。各个分支间互相交叉，不存在严格的界限。图中的箭头只表示分支间占优势的作用方向，一般来说，相反的作用也存在，影响是双向的。

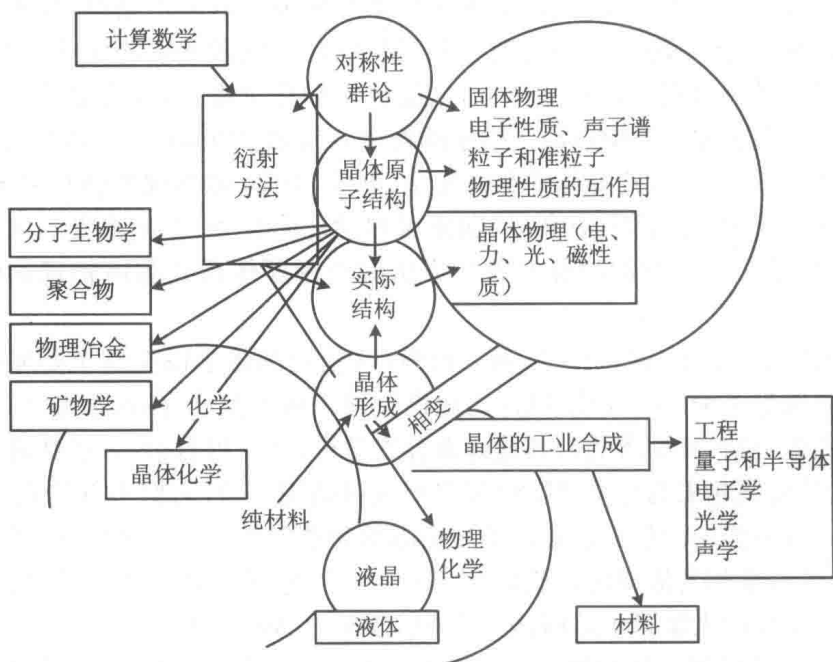


图 1 晶体学的分支学科以及它们和其他学科之间的联系

晶体学在图中恰当地位于中心部位。它的内容有：对称性理论、用衍射方法和晶体化学方法进行的晶体结构研究、实际晶体结构研究、晶体生长和合成及晶体物理。

晶体学的理论基础是对称性理论，近些年来它得到了显著的发展。

晶体原子结构的研究目前已经扩展到非常复杂的晶体，晶胞中包含几百至几千个原子。含有各种缺陷的实际晶体的研究愈来愈重要。由于物质原子结构研究方法的普适性和各种衍射方法的相似性，晶体学已经发展成为不仅是晶体结构的分支科学，而且是一般凝聚态的分支科学。

晶体学理论和方法的具体应用使结构晶体学渗透进了物理冶金学、材料科学、矿物学、有机化学、聚合物化学、分子生物学和非晶态固体、液体、气体的研究中。晶体的生长和成核长大过程的实验和理论研究带动了化学和物理化学的发展,不断地对它们做出贡献。

晶体物理主要涉及晶体的电学、光学、力学性质以及和它们密切相关的结构和对称性。晶体物理与固体物理相近,后者更关注晶体物理性质的一般规律和晶格能谱的分析。

《现代晶体学》的头两卷涉及晶体的结构,后两卷涉及晶体生长和晶体的物理性质。我们的叙述力图使读者能从本书得到晶体学所有重要问题的基本知识。由于篇幅有限,一些章节是浓缩的,如果不限篇幅,则不少章节可以展开成为专著。幸运的是,一系列这样的晶体学专著已经出版了。

本书的意图是:在相互联系之中讲述晶体学的所有分支学科,也就是把晶体学看成一门统一的科学,阐明晶体结构统一性和多样性的物理含义。本书从晶体学角度描述晶体生长过程中和晶体本身发生的物理化学过程和现象,阐明晶体性质和结构、生长条件的关系。

4卷本的读者对象是:在晶体学、物理、化学、矿物学等领域工作的研究人员,研究各种材料的结构、性质和形成的专家,从事合成晶体和用晶体组装技术设备的工程师和技术人员。我们希望本书对大学和学院中的晶体学、固体物理和相关专业的大学生和研究生也是有用的。

《现代晶体学》是由苏联科学院晶体学研究所的许多专家一起编写的。编写过程中得到了许多同事的帮助和建议。本书俄文版出版不久就出了英文版。在英文版中增加了一些最新的成果,在若干处做了一些补充和改进。

B·K·伐因斯坦

前 言

本书是为正在研究或准备研究结晶过程的读者写的. 它也是有关晶体生长的基本概念和技术的方便的参考书. 在编写时我们不要求读者具有专门的知识, 并且力图对晶体生长的科学和实践进行协调和系统的叙述. 书中包含了我们认识到的有关结晶现象和单晶生长技术现代分析的基本方法, 我们的目标是使读者对此有一个全面的了解.

书中用宏观的和统计的热力学以及物理化学动力学的统一观点, 结合固体物理和固体化学的方法和观念, 对晶体形成过程从总体上进行了分析.

从第一部分叙述的理论基础的研究和第二部分介绍的的实际应用中可以看到不同研究路线之间的相互充实是特别重要的. 在叙述理论时, 只要有可能, 我们就努力联系实际; 在讨论实践时, 则从讨论基本现象的本质开始. 迄今为止还不能对晶体生长的所有异常现象做出解释, 但其中的一部分已经变成可以理解的了.

我们力图使表达简洁并且提供在定性上清晰的物理和物理化学图景, 为此牺牲了许多有趣的细节. 掌握了基础之后, 读者可以从原始文献中获得有关的信息.

本书内容分为两个部分. 第一部分是晶体成核和生长过程的分析; 第二部分涉及晶体的生长技术. 第 1 章讨论晶体和其环境之间的热力学平衡, 着重讨论相平衡条件、偏离平衡的测度、晶体和其环境间的界面能、不同条件下这个界面的结构和晶体的平衡外形. 第 2 章描述亚稳相大块基体中和异相表面上晶体成核的基本概念. 随后在第 3 章中分析引起相边界运动的分子动力学以及相边界的形貌. 第 4 章涉及杂质对生长动力学的影响、杂质俘获的热力学和动力学, 以及形成某些杂质不均匀性的物理原因. 第 5 章的主题是热和质量的输运, 以及生长晶体的稳定性. 第 6 章讨论缺陷-夹杂物、异相不均匀性、位错和内应力. 第 7 章概括地介绍工业结晶的若干基本问题和晶体系统的行为. 第二部分分为 3 章, 分别讨论晶体的气相生长(第 8 章)、溶液生长(第 9 章)和熔体生长(第 10 章). 每一章都讲到晶体生长的物理化学的、工艺的和晶体学的内容.

在介绍各组方法之前, 讲述这些方法的物理化学基础知识. 这些方法的选

择依赖于拟制备材料的性质.例如同分熔化晶体通常最容易在中温下从熔体中迅速获得.具有较高熔点($T \geq 200\text{ }^{\circ}\text{C}$)、在某些液体中具有高溶解度和中温下足够高压的晶体常常采用溶液生长和气相生长.对于加热时会分解的化合物,有效的方法常常是化学反应下的晶体生长.在设计装置时很重要的是选择惰性材料制备的部件,包括和结晶材料、溶剂及其蒸气、残余气体、晶体气氛等接触的部件.

生长技术的方法和规程一般应保证生产的晶体达到设计的尺寸和完整的程度.只有在生长机制和动力学以及缺陷形成(晶体生长的晶体学基础)方面积累了大量数据的基础上,才有可能发展出达到上述要求的方法.各类技术和规程都有自己的缺陷类型.在各类技术之后都介绍了生长条件和生长中出现的结构之间的关系.

第一部分(第1章至第7章)由A·A·契尔诺夫编写.在第二部分中,关于气相生长的第8章由E·I·季华尔季洛夫编写,关于水溶液生长的9.1节和9.2节由V·A·库兹涅佐夫编写,有关水热溶液生长的9.3节由L·N·捷米雅涅茨、V·A·库兹涅佐夫和A·N·洛巴契夫编写,关于高温溶液生长的9.4节和关于熔体生长的第10章由K·S·巴格达沙洛夫编写.

作者对许多同事提供的宝贵意见和资料表示感谢.我们特别感谢L·A·索洛缅采娃和K·N·奥博林斯卡娅帮助我们准备书稿.

本书的责任编辑D·E·杰姆金的意见和建议对我们有很大的帮助.A·M·梅尔尼柯娃对原稿所做的特别仔细和卓越的工作远远超出了科学编辑的职能,使书的质量大为改进.我们对他们两位表示深切的谢意.我们借此机会向读者致意,希望你们将对本书的意见尽可能地通知我们.

作 者

目 录

001 译者的话

003 序

007 前言

001 第1章 平衡

002 1.1 相平衡

002 1.1.1 单元系

004 1.1.2 多元系

007 1.1.3 结晶压强

008 1.2 表面能和周期性键链

008 1.2.1 表面能

009 1.2.2 周期性键链和表面能估算

011 1.2.3 表面能各向异性

015 1.3 表面的原子结构

015 1.3.1 表面组态及其能量

018 1.3.2 吸附层

021 1.3.3 台阶粗糙度

022 1.3.4 表面粗糙度

032 1.4 考虑表面能的相平衡 晶体的平衡外形

032 1.4.1 在弯曲表面下的相平衡

034 1.4.2 晶体的平衡外形

036 1.4.3 平均剥离功 平衡外形的获得

038 1.4.4 平衡外形的实验观察

041 第2章 成核和外延

042 2.1 均匀成核

042	2.1.1	成核功和速率 核的大小和形状
044	2.1.2	气相临界过饱和度和亚稳边界
046	2.1.3	凝聚相中成核
053	2.1.4	瞬变成核过程
054	2.2	非均匀成核
054	2.2.1	成核功和速率 核的大小和形状
060	2.2.2	成核的原子图像 团簇
067	2.2.3	缀饰 生长的起始阶段
072	2.2.4	熔体中固体表面的活性
073	2.3	外延
073	2.3.1	主要现象
075	2.3.2	热力学
080	2.3.3	动力学
083	2.3.4	错配位错和孪同构条件
087	第3章	生长机制
088	3.1	晶体的垂直生长和逐层生长
088	3.1.1	垂直生长和逐层生长的条件
089	3.1.2	垂直生长的动力学系数
094	3.1.3	层状生长和表面生长速率的各向异性
099	3.2	不同相中的逐层生长
099	3.2.1	气相生长
105	3.2.2	溶液生长
108	3.2.3	熔体生长
109	3.3	层源和面生长速率
109	3.3.1	核
110	3.3.2	位错
116	3.3.3	面生长的动力学系数和各向异性
117	3.3.4	层源的实验数据
123	3.4	层状生长表面的形貌
123	3.4.1	研究生长过程和表面的光学方法
127	3.4.2	气相生长时的台阶、邻晶丘和位错的形成
130	3.4.3	动力学波和宏观台阶

133	3.4.4	表面熔化
135	第4章	杂质
136	4.1	杂质对生长过程的影响
136	4.1.1	平衡的移动
137	4.1.2	吸附
141	4.1.3	生长速度、外形和杂质浓度的关系
145	4.2	杂质的俘获:分类和热力学
145	4.2.1	分类
147	4.2.2	热力学
149	4.2.3	晶体-熔体系的平衡杂质分布
152	4.2.4	晶体-溶液系的平衡杂质分布
159	4.2.5	表面层中的平衡
159	4.2.6	杂质粒子的相互作用
161	4.3	杂质的俘获:动力学
161	4.3.1	表面过程
169	4.3.2	脉冲退火
173	4.3.3	母相介质的扩散
175	4.3.4	实验分布系数
181	第5章	质量和热输运 生长外形及其稳定性
182	5.1	结晶中质量和热量的传递
182	5.1.1	停滞溶液 动力学范畴和扩散范畴
185	5.1.2	搅动溶液 阻抗总和
187	5.1.3	熔体中的动力学范畴和扩散范畴
189	5.1.4	多面体的扩散场
192	5.2	生长外形
192	5.2.1	动力学
193	5.2.2	周期键链(PBC)法决定晶体惯态
196	5.2.3	Bravais-Donnay-Harker 法则
197	5.2.4	生长条件的影响
199	5.2.5	小面化效应
201	5.3	生长外形的稳定性
202	5.3.1	球体

204	5.3.2	多面体
209	5.3.3	平面
215	第6章 缺陷的产生	
216	6.1	夹杂物
216	6.1.1	母相溶液夹杂物
219	6.1.2	外来粒子夹杂物
226	6.2	位错 内应力 晶粒间界
226	6.2.1	籽晶中的位错
226	6.2.2	表面过程中位错的发生
228	6.2.3	位错的取向
229	6.2.4	热应力
240	6.2.5	与空位和杂质有关的位错
243	6.2.6	晶粒间界
245	第7章 团块结晶学	
246	7.1	凝固动力学和晶粒尺寸
250	7.2	几何选择和铸锭的形成
252	7.3	热和质量的传递
254	7.4	成熟(聚结)
261	7.5	非金属工业结晶学原理
263	第8章 气相生长	
264	8.1	概述
265	8.2	气相结晶的物理化学基础
266	8.2.1	表面活性以及衬底和晶种的制备
267	8.2.2	分子束粒子流密度 介质中材料的浓度
267	8.2.3	晶体结构的完整性 最小、最大和最佳过饱和度 外延温度
270	8.2.4	异质外延生长
271	8.2.5	非晶衬底上的取向结晶
272	8.3	物理气相淀积
273	8.3.1	分子束方法
277	8.3.2	阴极溅射
280	8.3.3	在密封系统中的气相结晶

- 283 8.3.4 流光结晶
- 285 8.4 化学气相淀积(CVD)
- 288 8.4.1 化学输送
- 293 8.4.2 气相分解法
- 297 8.4.3 气相合成法
- 300 8.5 外界辅助的气相生长
- 300 8.6 通过液相区的气相结晶
- 300 8.6.1 气-液-固(VLS)生长机制的一般介绍
- 302 8.6.2 VLS 过程的生长动力学
- 305 8.6.3 VLS 机制和晶须生长的基本规律
- 306 8.6.4 受控晶须生长
- 307 8.6.5 晶片、外延膜、大块晶体生长中 VLS 机制的作用

309 第9章 溶液生长

- 310 9.1 溶液生长晶体的物理化学基础
- 310 9.1.1 生长方法分类和热力学条件
- 314 9.1.2 溶液生长的机制
- 316 9.2 低温水溶液生长
- 318 9.2.1 低温水溶液生长晶体的方法
- 329 9.2.2 KDP 和 ADP 晶体的生长
- 334 9.3 水热溶液中的生长和合成
- 335 9.3.1 水热溶液中的晶体生长方法
- 338 9.3.2 水热法生长晶体的装置
- 341 9.3.3 水热溶剂 溶剂特性
- 344 9.3.4 结晶物同矿化剂的相互作用
- 347 9.3.5 晶体的水热生长
- 352 9.3.6 水热晶体的缺陷及消除方法
- 355 9.3.7 一些水热法生长的晶体
- 357 9.4 高温溶液生长(熔盐生长)

367 第10章 熔体生长

- 368 10.1 熔体单晶生长的物理化学基础
- 369 10.1.1 熔体的状态
- 372 10.1.2 容器材料

374	10.1.3	结晶气氛
375	10.2	熔体生长单晶的主要方法
376	10.2.1	凯罗泡洛斯法和提拉法
381	10.2.2	斯托克巴杰-布里奇曼方法
385	10.2.3	焰熔法
389	10.2.4	区熔法
392	10.2.5	晶体和熔体内的热传递
394	10.2.6	温度控制和稳定系统
395	10.2.7	生长单晶的自动控制系统
396	10.2.8	生长方法的选择
397	10.3	熔体生长晶体的缺陷和晶体实际结构的控制方法
397	10.3.1	外来夹杂物
400	10.3.2	杂质
405	10.3.3	残余应力、位错和晶粒间界
408		参考文献
445		参考书刊
451		译后记

第 1 章

平 衡