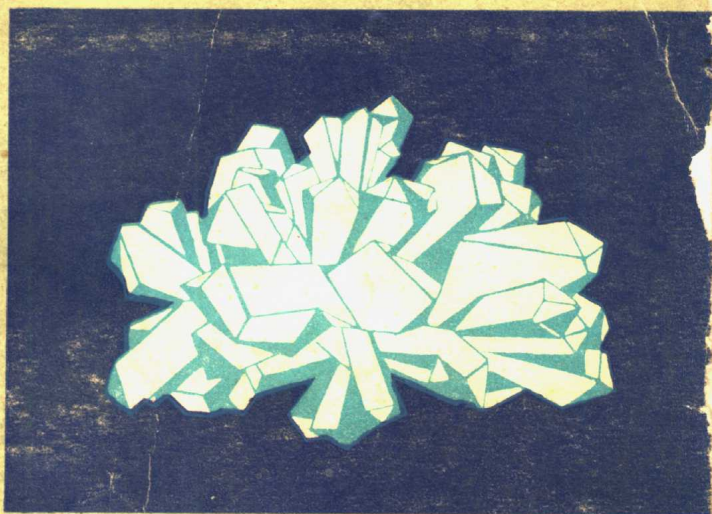




张克从 张乐溥 主编

晶体生长

科学出版社

晶 体 生 长

张克从 张乐德 主编

科 学 出 版 社

1 9 8 1

内 容 简 介

本书是一本集体编写的关于“晶体生长”的专著。书中比较深入地论述了有关晶体生长的理论和技术问题，总结了国内外最近期的主要实践经验和成果，内容比较全面。其中第一章和第二章介绍晶体生长的理论问题；第三章至第八章主要介绍晶体生长的各种方法和有关技术及理论；第九章和第十章介绍一些特殊晶体的生长问题；第十一章介绍晶体品质鉴定方法等。每章末尾还提供了大量参考文献。

本书可供大专院校有关专业师生和从事于晶体生长研究工作的科技人员参阅。

晶 体 生 长

张克从 张乐德 主编

*

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

*

1981年3月第一版 开本：850×1168 1/32

1981年3月第一次印刷 印张：23 1/2

印数：精1—1,800 插页：精4 平3

平1—1,510 字数：620,000

统一书号：13031·1487

本社书号：2049·13—3

定价：布脊精装 4.90 元
平 装 4.40 元

前 言

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镨石榴石单晶，然后在此衬底材料上用液相取向附生（LPE）或化学汽相淀积（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五十万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，成书于一千年前。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

亭脂二斤，新锅内熔化。次下水银一斤，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汽相淀积而形成辰砂的过程，这一过程古时候称为“升炼”。在汽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十九世纪初期才开始的。熔熔法出现于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五十年代才开始的。

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。但这种情况从五十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

前言	陆学善 (ix)
第一章 晶体生长的热力学基础及成核理论	唐棣生 (1)
1.1 引言	1
1.2 热力学基础知识	2
1.2.1 热力学第一定律	2
1.2.2 热力学第二定律	3
1.2.3 开启系的化学势	4
1.2.4 焓、亥姆霍兹自由能、吉布斯自由能	5
1.2.5 熵的统计力学解释	7
1.2.6 热容	11
1.2.7 热力学第三定律	13
1.2.8 理想气体的化学势	14
1.2.9 凝聚相的化学势	15
1.3 相平衡及相变	16
1.3.1 热平衡	17
1.3.2 力学平衡	18
1.3.3 传质平衡	19
1.3.4 相律	20
1.3.5 相变	23
1.4 相图	27
1.4.1 单元系相图	27
1.4.2 二元系相图	29
1.4.3 三元系相图	42
1.5 晶体生长的成核过程	51
1.5.1 相变驱动力	52
1.5.2 均匀成核过程	55
1.5.3 临界晶核及其形成能	59
1.5.4 核化速率	64

1.5.5 非均匀成核	68
1.6 晶体的平衡形态	72
参考文献	76
第二章 晶体生长动力学	张克从 (77)
2.1 晶体生长形态	77
2.1.1 晶体生长形态与生长速率间的联系	78
2.1.2 晶体生长的平衡形态	79
2.1.3 晶体形态与其内部结构间的联系	81
2.1.4 生长环境相对晶体生长形态的影响	85
2.2 输运效应	89
2.2.1 热量输运	90
2.2.2 扩散	93
2.2.3 边界层理论	98
2.2.4 溶质的分凝系数	101
2.2.5 熔体稳定性的判据	105
2.3 生长界面的稳定性	108
2.3.1 研究界面稳定性所应遵循的几个条件	108
2.3.2 生长界面稳定性的判据	110
2.3.3 分格结构	117
2.4 界面结构模型	119
2.4.1 完整突变光滑面模型	120
2.4.2 非完整突变光滑面模型	123
2.4.3 界面的粗糙度	124
2.4.4 粗糙突变界面模型	125
2.4.5 扩散界面模型	129
2.5 生长界面动力学	137
2.5.1 完整突变光滑面的生长	138
2.5.2 非完整突变光滑面的生长	152
2.5.3 粗糙突变界面的生长	156
2.5.4 扩散界面的生长	158
参考文献	161
第三章 从溶液中生长晶体	蒋民华 (163)

3.1 溶液和溶解度	164
3.1.1 溶液的概念	164
3.1.2 溶解度和溶解度曲线	166
3.1.3 饱和与过饱和	170
3.1.4 溶液饱和温度、溶解度和过饱和度的测定	174
3.1.5 溶剂的选择和水溶液的结构	179
3.1.6 溶液的物理性质	183
3.2 溶液生长中的平衡	187
3.2.1 平衡和结晶过程的驱动力	187
3.2.2 分配系数	190
3.2.3 相稳定区和亚稳相的生长	191
3.3 从溶液中生长晶体的方法	195
3.3.1 降温法	196
3.3.2 流动法(温差法)	200
3.3.3 蒸发法	202
3.3.4 凝胶法	204
3.3.5 电解溶剂法	207
3.4 水溶性单晶生长的完整性	213
3.4.1 籽晶	214
3.4.2 介质对晶体生长的影响	216
3.4.3 水溶性晶体的常见缺陷和单晶完整性的控制	223
参考文献	228
第四章 水热法晶体生长	经和贞 (230)
4.1 水热结晶热力学	231
4.1.1 高温高压下水的热力学特性	231
4.1.2 $A-H_2O$ 及 $A-B-H_2O$ 相分析	234
4.1.3 水热溶解反应	239
4.2 水热结晶动力学	242
4.2.1 生长率的各向异性	243
4.2.2 温差	245
4.2.3 晶体的生长速率与溶液过饱和度的关系	246
4.2.4 压力	248

4.2.5	挡板	249
4.2.6	溶剂(矿化剂溶液)的化学成分及其浓度	249
4.2.7	培养体和生长面积	251
4.3	水热法晶体生长技术	251
4.3.1	高压釜	251
4.3.2	高压釜的加热系统与温度控制	259
4.4	几种典型晶体的水热合成	259
4.4.1	人造水晶的水热合成	259
4.4.2	碱性角闪石石棉的水热合成	272
4.4.3	红宝石的水热合成	276
4.4.4	其他晶体的水热合成	281
	参考文献	283
第五章	助熔剂法生长单晶	贾惟义 (285)
5.1	助熔剂的物理化学性质	287
5.1.1	助熔剂的类型	287
5.1.2	助熔剂的选择	288
5.1.3	熔点	289
5.1.4	挥发性	290
5.1.5	粘滞度	292
5.1.6	溶解度	294
5.2	助熔剂熔液中的相关系	297
5.3	助熔剂晶体生长动力学	302
5.3.1	三维成核	302
5.3.2	稳态生长	303
5.3.3	稳态生长条件	307
5.4	助熔剂晶体生长——自发成核法	309
5.4.1	缓冷法	310
5.4.2	缓冷法的改进	311
5.4.3	蒸发法	315
5.4.4	助熔剂反应法	316
5.5	助熔剂晶体生长——籽晶法	318
5.5.1	助熔剂提拉法	318

5.5.2	移动溶剂熔区法	323
5.5.3	坩埚倾斜法和倒转法	326
5.6	晶体缺陷及完整性的控制	326
5.6.1	包裹体	326
5.6.2	生长条纹	327
5.6.3	位错	329
5.6.4	替代式杂质及成分不均匀性	330
5.7	助熔剂液相外延	332
5.7.1	实验技术	333
5.7.2	磁性石榴石薄膜生长	336
5.7.3	液相外延动力学模型	339
	参考文献	350
第六章	从熔体中生长晶体	姜彦岛 (354)
6.1	熔体生长过程的特点	355
6.2	熔体生长的方法	357
6.2.1	正常凝固法	358
6.2.2	逐区熔化法	362
6.3	熔体生长的一般原理	364
6.3.1	结晶过程的驱动力	364
6.3.2	溶质分凝以及晶体和熔体中的溶质分布	367
6.3.3	热传输、温度分布和对流	379
6.3.4	界面稳定性、组分过冷和分格结构	393
6.4	提拉法的工艺问题和晶体完整性的控制	400
6.4.1	提拉法的工艺问题	400
6.4.2	缺陷的形成和晶体完整性的控制	413
	参考文献	429
第七章	坩埚下降法	孙建仁 (432)
7.1	温度梯度的影响	432
7.2	固-液界面的形状和位置	434
7.2.1	固-液界面的形状和位置的影响	434
7.2.2	“无限长”坩埚固-液界面位置和形状	436
7.2.3	有限长坩埚中的固-液界面移动速度	442

7.3	晶体中杂质的分布	444
7.4	晶种的培育和坩埚的选择	447
7.4.1	晶种的培育和坩埚形状	447
7.4.2	坩埚材料	449
7.5	结晶炉	450
7.5.1	采用悬挂坩埚的结晶炉	450
7.5.2	采用冷却棒的结晶炉	452
7.5.3	真空电阻炉	453
7.6	结晶工艺过程	454
7.7	其它类型的坩埚生长法	457
7.7.1	用液封垂直梯度凝固技术生长 GaP 单晶	457
7.7.2	热交换法	459
7.7.3	合成溶质扩散法生长 $\text{GaAs}_{(1-x)}\text{P}_x$	459
	参考文献	460
第八章	熔熔法生长宝石等晶体张乐涛、吴 星 (461)	
8.1	熔熔法概述	461
8.2	宝石的成分、性能、晶体形态和结构	463
8.2.1	宝石的成分、性能和用途	463
8.2.2	宝石的形态和结构	464
8.3	熔熔法生长宝石原料的制备	468
8.3.1	原料的合成	468
8.3.2	铝钽矾的提纯	468
8.3.3	铝钽矾的热解过程及人造宝石粉料的要求	468
8.4	熔熔生长炉	470
8.4.1	火焰的燃烧和燃烧装置	470
8.4.2	供气系统和气压稳定装置	473
8.4.3	结晶炉体结构	474
8.4.4	下料系统及下降机械	475
8.4.5	熔熔生长炉的自动控制	476
8.4.6	盘状宝石与盘状宝石炉	477
8.5	宝石的定向生长	478
8.5.1	宝石的各向异性	478

8.5.2	宝石的定向生长与成品率	479
8.5.3	定向生长与晶体完整性等	481
8.5.4	定向生长方法	481
8.5.5	焰熔法生长宝石中出现的一些问题	484
8.5.6	影响晶体质量的一些关键因素	487
8.6	宝石晶体的退火处理	487
8.7	焰熔法生长红蓝宝石的完整性问题	490
8.7.1	焰熔宝石的高位错密度	491
8.7.2	红蓝宝石的镶嵌结构及晶轴扭曲	491
8.7.3	红宝石铬离子浓度分布及折射率的不均匀性	493
8.7.4	其他	493
8.8	焰熔法生长的现状和改进	494
	参考文献	498
第九章	合成云母	王国方、韩茂禄 (500)
9.1	概况	500
9.2	无坩埚内热法	502
9.2.1	原理和工艺流程	502
9.2.2	晶块内云母晶体的生长情况	504
9.2.3	配料组成对晶体生长的影响	512
9.2.4	工艺条件对晶体生长的影响	514
9.2.5	内热法的特点及其改进	516
9.3	坩埚下降晶种法	518
9.3.1	生长工艺	519
9.3.2	坩埚下降晶种法氟金云母的生长机理	523
9.3.3	晶体宏观缺陷的成因	530
9.3.4	坩埚下降晶种法的热工条件	536
9.3.5	温度场的稳定性及其对生长的影响	537
9.4	合成云母的结构、性能和特殊应用	541
9.4.1	云母结构	541
9.4.2	主要性能	548
9.4.3	特殊应用	554
	参考文献	560
第十章	人造金刚石	沈主同 (562)

10.1	碳的同素异形(构)体和多晶现象	565
10.1.1	金刚石的结构特征	566
10.1.2	石墨的结构特征	571
10.1.3	白碳的结构特征	572
10.2	人造金刚石的基本原理与形成机制的探讨	574
10.2.1	直接法人造金刚石的形成机制	576
10.2.2	熔(溶)媒法人造金刚石的形成机制	584
10.2.3	外延法人造金刚石的形成机制	605
10.3	人造金刚石的若干技术与工艺	606
10.3.1	静压法人造金刚石	606
10.3.2	动压法人造金刚石	618
10.3.3	低压法人造金刚石	621
10.4	金刚石晶体的形态和缺陷	622
10.4.1	金刚石晶体的形态	622
10.4.2	金刚石晶体中的缺陷	628
10.5	超高压合成其它新材料	632
	参考文献	635
第十一章 晶体的不完整性及其观测技术		
	 蒋培植、刘琳、车广灿、常英传、古元新、范海福 (639)	
11.1	晶体的不完整性	639
11.1.1	晶体中的点缺陷	640
11.1.2	线缺陷	644
11.1.3	面缺陷	654
11.1.4	体缺陷	664
11.2	晶体不完整性观测技术	670
11.2.1	位错的光学观察	670
11.2.2	激光光谱分析	675
11.2.3	电子探针	678
11.2.4	离子探针	682
11.2.5	观察晶体缺陷的X射线形貌术	692
11.2.6	电子显微分析技术	703
	参考文献	721
	索引	727

第一章 晶体生长的热力学基础及成核理论

唐 棣 生

1.1 引 言

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着很大的作用,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做出了重要的贡献。因此,要了解和掌握晶体生长这门学科,首先要掌握热力学的基本知识。

本章首先介绍晶体生长中所涉及到的热力学问题,例如,相平问题、成核时遇到的能垒问题、相变驱动力问题等。

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。

为了深入了解晶体生长中的各种问题, 首先将所需的热力学方面的基础知识作一概括的介绍, 以供随时参考。

1.2 热力学基础知识^[1,2,3,4]

热力学是一门着重于逻辑推理的科学。它的基础是一些很普遍的观测事实, 这些实验事实是:

- (1) 两物体处于平衡状态时, 其冷热程度(或经验温度)相等。
- (2) 不可能造出永动机。
- (3) 任何自然过程都不可能完全复原。

热力学研究问题的方法着眼于一个体系的几个可用实验测定的变数, 例如体系的压力、温度、成分等所谓的宏观量, 而不考虑所谓微观量, 例如物质的结构(其中原子或分子的运动情况、相互作用等)。因此热力学得出的结论, 一般来说是普遍适用的。但是对于具体的某个过程中的变化情况, 某些与物质结构有关的性质, 却无法根据热力学的结果来加以说明。要解决这些过程中发生的问题, 则需用统计力学等方法。

热力学的主要内容是有关热、功与体系的性质之间的关系, 归结为三个基本定律, 和由此推导出的若干个表示体系状态的函数。

1.2.1 热力学第一定律

热力学第一定律表示出功、热与物体的内能之间的关系。功与热, 作为使一个物体或一个体系的内能 U 增减的手段来说是等效的。一物体吸收一定量的热 q , 并得到一定量的功 w , 则内能的变化为

$$U_2 - U_1 = q + w, \quad (1.1)$$

式中 U_2 和 U_1 是物体终态和始态的内能。第一定律重要之点在于说明内能 U 是物体的一个态函数, 即它只是物体的温度、压力或其它强度变数(与体积或质量无关的变数, 例如比热、密度等)的函数。而且 $U_2 - U_1$ 与物体所经过的中间状态无关, 只取决于终态

与始态的情况。而 q 和 w 一般地与物体所经过的中间状态是有关的。

(1.1) 式的微分形式为

$$dU = \delta q + \delta w, \quad (1.2)$$

式中符号 δ 是用来说明 δq 和 δw 的积分不是唯一确定的, 而是取决于始态与终态之间的中间过程。

1.2.2 热力学第二定律

热力学第二定律定义出一个绝对温度 T , 它使两物体的温度之比 T_1/T_2 与任何测温物体的性质无关; 并且引进了熵这个概念来表示一个过程的不可逆程度。而一物体或体系的熵可由下式得出:

$$dS = \left(\frac{\delta q}{T} \right)_{\text{可逆过程}}, \quad (1.3)$$

而且熵是物体的一个广度性质; 物体的总熵等于各部分熵的和。同时还证明了熵是一体系的状态函数, 与变化的途径无关。

处于绝热环境中的一体系, 其熵值永远不会减少; 在绝热不可逆的过程中, 体系的熵要增加; 而在绝热可逆的过程中则保持不变。

把热力学第一定律和第二定律结合起来, 可以推导出一个很有用的基本方程。根据第二定律, 对于一个可逆的状态变化, 由 (1.3) 式可得出

$$\delta q = T dS.$$

另外, 对物体或体系做可逆的机械功 (也即过程中的摩擦等于零, 且变化过程中体系与环境之间没有压力差) 可以表示为

$$\delta w = -p dV.$$

于是根据第一定律, 可以得出在一闭合体系 (即体系与环境之间只有热交换而无物质交换) 内状态变化为可逆时, 其基本方程为

$$dU = T dS - p dV, \quad (1.4)$$

式中 U 为内能, T 为绝对温度, S 为熵, p 为压强, V 为体积。当体