

高等学校教学参考书

固体物理实验方法

王华馥 吴自勤 主编

高等教育出版社

高等学校教学参考书

固体物理实验方法

王华馥 吴自勤 主编

高等教育出版社

内 容 简 介

本书系统地介绍了下列固体物理实验方法：试样制备的基本知识、X射线结构分析、电子显微术、固体表面实验方法、内耗与超声衰减、半导体电学测量、固体光谱、固体发光谱、磁共振、低温与超导实验、核物理实验方法、高压实验。在介绍上述实验方法的每章之后，都有经过精选的参考书目和参考文献供进一步阅读之用。书末附有一些供参考的研究生固体物理实验内容简介以及名词索引。

本书可作为固体物理、材料科学、晶体学、矿物学及其它有关专业研究生和高年级大学生学习固体物理实验方法的教学参考书。它也可作为上述专业的教师、科技工作者了解常用固体物理实验方法的原理和应用的参考书。

高等学校教学参考书

固体物理实验方法

王华馥 吴自勤 主编

高等教育出版社出版

新华书店北京发行所发行

北京印刷二厂印刷

开本 787×1092 1/16 印张 31.25 字数 710 000

1990年6月第1版 1990年6月第1次印刷

印数 00001—2140

ISBN 7-04-000083-0/O·33

定价 7.00 元

出版者前言

为适应高等学校固体物理学及各分支学科课程教学的需要，高等学校理科物理学教材编审委员会固体物理编审小组和高等教育出版社组织编写了一套固体物理学学科的教学参考书，其中包括固体物理学及其各分支学科的基础课程和实验课程用的教学参考书和一部《固体物理学大辞典》。这些书将由高等教育出版社陆续出版。

本书是这套书中的一本，由南开大学王华馥教授和中国科技大学吴自勤教授主编；由中国科技大学钱临照教授主审。

序

在固体物理学的发展中各种实验方法起着关键性的作用。一个实验固体物理工作者除了应具有坚实的物理基础和分析能力外,必须有良好的实验能力和素养,必须经过严格的实验训练。教学实验是这种训练的一个环节。1981年,原教育部组织的固体物理专业研究生培养经验交流会拟定的硕士生培养方案建议“固体物理实验”为三门必修课之一。1982年底,高等学校理科教材编审委员会固体物理编审小组委托我们负责组织编写一本适合研究生用的固体物理实验方法的教学参考书。我们就编写方针和内容征求了各高等学校同行的意见,并了解了各大学与固体物理有关的各专业的研究生专业实验的情况。1984年初,确定了编写者,邀集了部分编写者研究、确定了本书的编写方针、内容和体例。在各编写人的努力下、1985年夏基本完稿。在审稿会上,各方面的专家肯定了本书的基本内容,也提出了一些修改意见,各章编写者又进行了一次修改。

本书是为固体物理专业研究生专业实验用的教学参考书,以大学本科物理专业毕业生水平为起点。有些基本的测试方法(如一般的力、热、光、电和磁学方法)和通用技术(如真空技术、电子学和计算机等)不再列入。在选材上考虑到既要符合我国研究生教学实验的实际情况,又要反映固体物理实验方法的现代水平。本书也可供大学本科固体物理专业学生参考。它对于教师和科技人员在需要了解某种实验方法时也是有用的。

本书是以介绍各种实验方法为主编写的,包括基本原理、实验装置、实验方法和应用等。它不是通常的按课题的实验指导书,对于研究生不宜采用目前本科生教学实验的一些教学方法,应该是在教师指导下相对独立地完成实验,这样才有利于培养实验能力。由于各校的专业性质不同,设备各异,实验课题内容也不可能一致,各校在安排实验时可另写简单的实验要求,书末作为附录例举了各校一些实验内容,可供参考。

本书选编了一些常用的、主要的实验方法,不求完备;固体物理实验方法繁多,也不可能完备。一些目前国内尚不多的实验装置或大型设备没有列入。即使这样,研究生实际上也只能做其中为数不多的实验。我们认为研究生实验应以培养独立工作能力和实验素养为主。

由于本书的性质和篇幅所限,不可能对某种方法进行详尽的介绍;那种详尽的介绍是专著的任务。我们只能力求介绍出该法的主要内容,读者如果还想要了解更全面深入的情况,可参考每章后所推荐的参考书,这些书目虽不是完备的,但已经过精心挑选,是国内易找到的有参考价值的著作。

本书各章节的编写者都是从事该方面研究的工作者,有较丰富的经验。我们做为主编有学识面上的限制,错误不妥之处在所难免。另外,由于本书是集体分工编写的,虽然我们力求在体例上统一,但在编写风格和内容详略选择等方面各章节也有差异。希望读者在使用本书的过

程中提出意见。

在编辑本书的过程中,我们得到了多方面的支持,得到了固体物理教材编审小组组长谢希德教授的关怀。中国科技大学钱临照教授亲自参加了审稿会的主审工作。中国科学院北京物理研究所的何寿安、李国栋,北京大学的张国炳,中国科技大学的楼立人等同志参加了审稿工作。各高等学校同行对本书的编写方针和内容提出了不少宝贵的意见。我们向他们表示诚挚的谢意。

王华毓

吴自勤

1986年2月

目 录

序.....	1	2.3.1 定性相分析原理及方法.....	40
引言.....	1	2.3.2 定量相分析.....	43
第一章 试样制备的基本知识	4	§ 2.4 精确测定点阵参数法.....	44
§ 1.1 单晶生长.....	4	2.4.1 衍射峰位 $2\theta_m$ 的确定.....	45
1.1.1 熔融法.....	4	2.4.2 误差的来源.....	46
1.1.2 溶液法.....	7	2.4.3 消除误差的图解外推法.....	47
1.1.3 汽相生长法.....	10	§ 2.5 晶体取向的测定.....	47
1.1.4 固相生长.....	11	2.5.1 衍射仪法测定晶体取向.....	47
§ 1.2 试样加工.....	12	§ 2.6 X射线衍射貌相术.....	47
1.2.1 晶体定向.....	12	2.6.1 貌相图的衍衬成象原理.....	49
1.2.2 试样的切割、研磨和抛光.....	13	2.6.2 貌相术的实验方法.....	50
§ 1.3 薄膜制备.....	15	2.6.5 貌相术的应用.....	53
1.3.1 真空蒸发薄膜.....	15	§ 2.7 扩展X射线吸收谱精细结构.....	54
1.3.2 溅射薄膜.....	21	2.7.1 原理.....	54
1.3.3 其它薄膜技术.....	23	2.7.2 实验测量方法.....	55
1.3.4 薄膜生长过程.....	24	2.7.3 数据处理.....	56
§ 1.4 非晶态和准晶态试样制备.....	25	2.7.4 X射线吸收谱近限结构.....	57
1.4.1 非晶态生成条件.....	25	§ 2.8 非晶态径向分布函数的测定.....	58
1.4.2 急冷法.....	27	2.8.1 非晶态结构分析的主要计算公式.....	58
1.4.3 其它非晶态制备方法.....	27	2.8.2 实验方法.....	61
参考书目.....	28	2.8.3 数据处理.....	62
第二章 固体X射线学	29	§ 2.9 中子衍射.....	63
§ 2.1 散射理论与强度公式.....	29	2.9.1 中子散射的主要特点.....	64
2.1.1 小晶体的衍射强度.....	30	2.9.2 中子衍射仪.....	64
2.1.2 多晶体的衍射强度.....	31	参考书目.....	65
2.1.3 小角散射.....	31	参考文献.....	65
2.1.4 热漫散射和黄昆漫散射.....	32	第三章 电子显微术	66
2.1.5 康普顿散射.....	33	§ 3.1 透射电子显微术.....	67
§ 2.2 X射线衍射仪的实验技术.....	33	3.1.1 基本原理.....	68
2.2.1 X射线衍射仪的结构及工作原理.....	33	3.1.2 实验装置.....	77
2.2.2 衍射仪主要实验参数的选择.....	37	3.1.3 实验方法.....	80
2.2.3 衍射仪用的试样制备与 常用测量方法.....	39	3.1.4 应用举例.....	82
§ 2.3 物相分析.....	40	§ 3.2 扫描电子显微术.....	83
		3.2.1 基本原理.....	85

3.2.2	实验装置	90
3.2.3	实验方法	91
3.2.4	应用举例	93
§ 3.3	电子探针微区成分分析	94
3.3.1	基本原理	94
3.3.2	实验装置	100
3.3.3	实验方法	103
3.3.4	应用举例	106
	参考书目	107
	参考文献	107
第四章	表面物理实验方法	108
§ 4.1	低能电子衍射	111
4.1.1	二维周期结构	112
4.1.2	LEED 的运动学原理	113
4.1.3	LEED 实验装置	114
4.1.4	实验方法	116
4.1.5	结果分析	117
4.1.6	LEED 的动力学理论简介	118
§ 4.2	俄歇电子能谱	121
4.2.1	俄歇效应	121
4.2.2	定性分析	122
4.2.3	定量分析	124
4.2.4	实验装置	126
4.2.5	实验方法	127
§ 4.3	光电子能谱	129
4.3.1	光电子发射	130
4.3.2	定性分析	132
4.3.3	定量分析	134
4.3.4	实验装置	136
4.3.5	实验方法	137
§ 4.4	二次离子质谱	139
4.4.1	二次离子发射	139
4.4.2	SIMS 分析	140
4.4.3	实验设备和实验方法	141
	参考书目	143
	参考文献	144
第五章	内耗与超声衰减	146
§ 5.1	内耗	146
5.1.1	基本原理	146
5.1.2	内耗测量的方法	150

5.1.3	三种常见的内耗类型	155
5.1.4	应用	160
§ 5.2	固体介质的超声衰减 和声速	161
5.2.1	基本原理	162
5.2.2	实验方法和装置	163
5.2.3	衰减及声速的修正	169
5.2.4	实例与应用	174
	参考书目	178
	参考文献	178
第六章	半导体的电学测量	180
§ 6.1	电阻率的测量—— 直线四探针法	180
6.1.1	基本原理	180
6.1.2	实验装置	183
6.1.3	实验方法	184
6.1.4	应用	185
§ 6.2	少数载流子寿命的测量—— 光电导衰退法	186
6.2.1	基本原理	187
6.2.2	实验装置	190
6.2.3	实验方法	191
6.2.4	应用	192
§ 6.3	深能级中心参数的测量—— 深能级瞬态谱	193
6.3.1	基本原理	194
6.3.2	实验装置	202
6.3.3	实验方法	202
6.3.4	应用	203
§ 6.4	用准静态法测量硅-二氧化硅 界面态密度的能量分布	204
6.4.1	基本原理	204
6.4.2	实验装置	210
6.4.3	实验方法	211
6.4.4	应用	212
	参考文献	212
第七章	固体光谱	214
§ 7.1	紫外及可见光谱	214
7.1.1	基本原理	214
7.1.2	实验装置	221

7.1.3	实验方法	224
7.1.4	应用	228
§ 7.2	红外光谱	228
7.2.1	基本原理	229
7.2.2	实验装置	233
7.2.3	实验方法	238
7.2.4	应用	238
7.3	喇曼光谱	240
7.3.1	基本原理	240
7.3.2	实验装置	244
7.3.3	晶格振动谱的分析	248
7.3.4	应用	253
§ 7.4	布里渊散射	255
7.4.1	基本原理	255
7.4.2	实验装置	256
7.4.3	实验方法	258
7.4.4	弹性常数的测定	260
7.4.5	应用	262
	参考书目	262
	参考文献	263
第八章	发光光谱	264
§ 8.1	光致发光谱	264
8.1.1	基本原理	264
8.1.2	实验装置	268
8.1.3	实验方法	271
8.1.4	应用	274
§ 8.2	电致发光谱和阴极荧光谱	274
8.2.1	基本原理	274
8.2.2	实验装置和方法	276
8.2.3	应用	277
§ 8.3	发光衰变和时间分辨谱	278
8.3.1	基本原理	278
8.3.2	实验装置和方法	280
8.3.3	应用	283
§ 8.4	外场扰动下的发光光谱	283
8.4.1	基本原理	283
8.4.2	实验方法和应用	284
	参考书目	286
	参考文献	286
第九章	磁共振	287

9.1	核磁共振	287
9.1.1	基本原理	287
9.1.2	实验方法及装置	298
9.1.3	固体高分辨核磁共振简介	305
§ 9.2	电子顺磁共振	306
9.2.1	EPR 的基本原理	306
9.2.2	实验装置——EPR 谱仪	308
9.2.3	电子顺磁共振波谱的分析方法	311
9.2.4	电子顺磁共振的测量	319
	参考书目	322
	参考文献	322
第十章	低温与超导实验	324
§ 10.1	低温液体	324
10.1.1	基本原理	324
10.1.2	实验装置和实验方法	326
§ 10.2	固体的低温物理性质	330
10.2.1	温度的测量	330
10.2.2	热容的测量	333
10.2.3	热导的测量	337
10.2.4	电阻和磁化率的测量	338
§ 10.3	超导材料性能的测量	338
10.3.1	基本原理	339
10.3.2	实验装置和实验方法	339
§ 10.4	超导磁体	343
10.4.1	基本原理	343
10.4.2	实验装置和实验方法	344
§ 10.5	约瑟夫森效应及其应用	347
10.5.1	基本原理	347
10.5.2	实验装置和实验方法	351
	参考书目	354
第十一章	核物理方法	355
§ 11.1	离子束分析	355
11.1.1	卢瑟福背散射谱 (RBS)	355
11.1.2	沟道效应及其应用	364
11.1.3	带电粒子感生的 X 射线分析	369
§ 11.2	正电子湮没谱	371
11.2.1	固体中的正电子湮没	372
11.2.2	基本实验方法	374
11.2.3	正电子湮没领域中若干新技术	379
11.2.4	正电子湮没方法在金属和	

固体物理中的应用举例	379
§ 11.3 穆斯堡尔谱	381
11.3.1 基本原理	381
11.3.2 核与化学环境间的超精细 相互作用	384
11.3.3 谱仪和实验方法简介	388
11.3.4 穆斯堡尔谱在固体物理研究 中的应用简介	392
参考书目	398
参考文献	398
第十二章 固体物理的高压研究方法	400
§ 12.1 静态高压的产生和测量	401
12.1.1 静态高压的产生	401
12.1.2 静态高压的测量	413
§ 12.2 高压下若干物性的实验 研究方法	418
12.2.1 高压下物质电阻的测量	418
12.2.2 高压激光喇曼光谱方法	422
12.2.3 高压 X 射线衍射方法	424
§ 12.3 高温高压下的材料合成方法	426
12.3.1 高温高压合成方法的发展	426
12.3.2 高压在材料的固态合成中的作用	428
12.3.3 高温高压下人造金刚石的合成	429
§ 12.4 应用	431
参考书目	434
参考文献	435
附录 研究生固体物理实验内容简介	437
实验 1 非晶态径向分布函数(RDF) 的测定	437
实验 2 多晶和单晶 X 射线 衍射仪实验	439
实验 3 蒸发薄膜的透射电镜 和扫描电镜观察	441
实验 4 四极质谱计在表面物理实验	

中的几种应用	443
实验 5 X 射线光电子能谱用于 表面吸附实验	445
实验 6 俄歇电子能谱表面分析	447
实验 7 固体相变过程的超声衰减 及声速测量	449
实验 8 马氏体相变的内耗的研究	450
实验 9 点缺陷内耗的研究	451
实验 10 低温位错弛豫内耗峰 的测量	452
实验 11 用内耗和弹性模量的测量研究 钼中位错的钉扎效应	453
实验 12 用深能级瞬态谱测量硅的 电子辐照缺陷	454
实验 13 用准静态技术测量硅-二氧 化硅界面态	456
实验 14 LiNbO ₃ 晶体的红外光谱 和喇曼光谱测定	457
实验 15 掺杂半导体发光谱实验	459
实验 16 铈酸锂和铜的核磁共振实验	461
实验 17 测定方解石中 Mn ²⁺ 离子的 顺磁共振谱	463
实验 18 超导磁体的闭合运行及其 时间稳定度测定	465
实验 19 约瑟夫森效应的观测	466
实验 20 穆斯堡尔谱仪实验	467
实验 21 高压下水的结晶和融化过程 的直接观察	469
实验 22 高压激光喇曼光谱测量	471
实验 23 人造金刚石及其聚晶的 高温高压合成	473
名词索引	475

引 言

王华毅 吴自勤

固体物理学的基本任务在于从宏观上到微观上理解固体的各种物理性质,阐明其规律性,它是材料科学的基础之一。作为物理学的最主要的分支学科之一,象其它许多分支学科一样,固体物理学的发展需要实验和理论的密切配合。从粗略的统计来看,从事实验研究为主的人数和研究工作的数量约占固体物理领域的三分之二以上。当然,实验工作者也要有相当的理论素质,没有理论指导的实验有时相当于在暗中摸索;没有实验基础的理论常常是空中楼阁。

固体物理学研究的对象种类繁多,粗分起来有金属,无机半导体,无机绝缘体,非晶固体和有机固体等。至于其研究内容更是丰富多彩,例如晶体和非晶态固体的结构、晶格动力学,电子态及运动、各种元激发、杂质与缺陷、各种物理性质(力、热、声、光、电和磁学性质)及其耦合等,此外还有体性质和表面及界面性质等。

由于研究对象和内容的多样性,实验研究方法也多种多样,几乎动用了所有物理实验手段。固体物理实验研究的特点是以中轻型“武器”为主的多兵种作战。虽然利用巨型装置(如高通量中子反应堆、同步辐射加速器等)的研究在逐步发展,但大部分研究工作还是利用中小型设备进行的,其中有通用的仪器,也有比较复杂的装置。科学史上许多重要的发现是用比较简单的装置得到的。当然,在学科不同的发展阶段,“简单装置”具有不同的具体涵义。重要的是要有科学的洞察力,于细微处见端倪。

下面例举一些比较常用的实验方法,有的将在本书中进行介绍。当然这远不是详尽的,有些重要的方法可能没有提到,一些新的实验技术将会不断出现,原有的各种方法也在逐步扩展。

1. 结构分析

固体物理研究中首先要了解原子和分子的几何排列,因为它是决定材料各种物理性质的基本因素。结构分析的基本方法是利用电磁波和粒子束(X射线、电子和中子等)用衍射方法从衍射图样分析其结构。

确定原子在晶胞中位置的X射线晶体结构分析已成为晶体学中相对独立的分支学科。通用的X射线衍射的各种方法(§2.1)仍为经常采用的手段。电子衍射(§3.1)适用于薄试样或薄膜的结构分析。中子衍射(§2.9)由于需要中子反应堆作为中子源,只有在特定情况下采用,如分析轻原子的位置,晶胞中原子序数相近的原子的情况以及磁结构(电子自旋的排列)。分析固体表面结构则需用低能电子衍射(LEED, §4.1)

在研究非晶态结构时,除了传统的径向分布函数测定方法(§2.8)外,扩展X射线吸收谱精细结构(EXAFS, §2.7)是一种新方法,用它可以得到特定种类原子周围原子分布的信息。此方法的原理与上述衍射方法不同。

高分辨电子显微镜成象技术的发展使晶体结构的直接观测(晶格象)成为可能。这是直接观测局域结构,而不是通常衍射方法得出的平均结构。场离子显微镜是一种研究材料表面(试样为针尖状)的电子、原子结构的特殊方法。

2. 显微分析

显微分析是分析层次为宏观小微观大的固体形态,用它可以获得诸如晶粒形态、表面形态、相的分布、晶体缺陷和各种畴结构等方面的信息。各种光学显微镜(透射、反射、偏光和干涉显微镜等)是简单易行的设备,适用于放大倍数(<1300 倍)和分辨率(500nm)不要求很高的情况。透射电子显微镜(§ 3.1)的分辨率可达 0.2nm ,适用于薄膜或薄样品。用超高压电子显微镜可以研究稍厚的试样。反射式的扫描电子显微镜(§ 3.2)可以研究块状试样的表面,试样容易制备,分辨率比透射式的低一些(5nm)。

X射线貌相术(§ 2.6)是观测晶格畸变和晶体缺陷的方法之一,利用X射线衍射原理成象,已发展了许多种方法,大致可分为透射方式(如Lang法)和反射方式(如双晶法)。用同步辐射加速器的X射线可实时观测缺陷的动态过程。

3. 成分分析

固体材料研究中需要知道材料的化学成分或杂质成分,这一般属于分析化学的范围,其中仪器分析方法有X射线荧光分析、质谱分析、原子吸收光谱和发射光谱、中子活化分析等。

在材料研究中常用电子探针(§ 3.3)分析微小区域内各种元素(H, He和Li除外)的分布,类似的方法还有质子探针(11.1.3)。俄歇电子能谱仪、光电子谱仪和二次离子质谱仪(§ 4.2, § 4.3, § 4.4)都能给出表面化学成分的信息。

4. 宏观物理性质测量

固体的各种物理性质一方面是可资利用的技术性能,另一方面提供了固体中原子和电子的微观状态和运动的信息,固体物理性质的特点是其多样性:表征力、热、声、光、电和磁学性质各有一些基本物理量,而两种以上性质的交叉(仅以电学性质为例就可举出常见的压电、热电、光电导、磁阻、霍尔效应等)就更多了;再考虑到不同条件下的情况(如静电场与交变电场、强电场与弱电场、高温与低温下的电学性质)就更不胜枚举了。要根据研究的对象和内容采用不同的实验仪器,基本上都是外加一“刺激”观察其响应。一些物理性质的测量方法在本科教学实验中已出现过,尽管作为研究手段其装置将要复杂和准确得多,但原理是一样的,因此本书不再列入。本书选编了声速和超声衰减的测量(§ 5.2),半导体的电学测量(§ 6.1, § 6.2)和低温下固体物理性质测量(§ 10.2)。

5. 能谱方法

在研究固体中原子和电子的状态及运动以及各种元激发时,常用而有效的方法是送进一种具有不同能量(频率)的电磁波(光子)或粒子,使它和固体发生相互作用,观测其频谱响应等,由此分析微观状态及运动。电磁波可以是 γ 射线、X射线、紫外及可见光、红外光、微波和射频电磁波;粒子有电子、正电子、质子、中子和各种离子等。根据研究的对象和要获得的信息,有各种不同的方法,本书介绍了常用的几种。

属于光谱方法的有紫外及可见光谱 (§ 7.1), 红外光谱 (§ 7.2), 发光谱(第八章); 此外还有喇曼和布里渊光谱 (§ 7.3, § 7.4), 它们和中子非弹性散射谱同属非弹性散射方法。有一类方法是研究特定原子周围局域环境及其有关效应的, 其中有核磁共振谱 (§ 9.1), 电子顺磁共振 (§ 9.2) 和穆斯堡尔谱 (§ 11.3), 这些方法都射入电磁波(分别为微波、射频波和 γ 射线)。射入粒子的方法有正电子湮没技术 (§ 11.2) 和离子束分析 (§ 11.1); 前者用于研究固体中的各种缺陷和电子结构等; 后者有几种方法研究不同的效应。

表面科学的发展推出了各种研究表面态的方法, 其中主要是电子谱, 即射入光子或粒子, 分析飞出的电子的动能和角分布等以获得表面电子能级等方面的信息。射入电子的有俄歇电子谱 (§ 4.2), 射入X射线或紫外光的统称为光电子谱。这类方法很多, 都是在超高真空内进行测量, 目前已有包括低能电子衍射在内的多功能联合装置, 可以获得表面的多方面的信息。

从广义上讲, 内耗和超声衰减(第五章)也是一种能谱方法, 它用的是机械振动, 研究的内容已从晶体缺陷扩展到相变、声子和电子的阻尼以及隧道效应等, 研究的对象也从金属扩展到非金属、非晶态和高分子材料等。

6. 极端条件方法

在各种极端条件(极低温、超高压和强磁场等)下固体将呈现出特异的性能。目前极低温已达到 $10^{-4} \sim 10^{-5} \text{K}$, 超高压达到 1Mbar, 强磁场可到 $(0.5 \sim 1.0) \cdot 10^3 \text{T}$, 这些装置是相当复杂的, 超出了本书的范围。本书只介绍已成为常规的低温研究(第十章), 包括低温的获得、物性和超导性能的测量以及超导磁体的使用等。第十二章介绍了高压的产生与测量和高压下的物性研究方法, 其中金刚石对顶砧是一种获得高压的小型器件。

上面例举了一些固体物理实验方法, 应该再说一次, 这是很不全面的, 还有许多重要的方法, 特别是一些比较专门的研究方法没有提到。

第一章 试样制备的基本知识

王华毓 周文社

吴自勤

(南开大学物理系)

(中国科技大学基础物理中心)

进行固体物理实验首先要有试样, 试样制备是至关重要的一步。固体物理长期研究的经验表明, 对试样的纯度、成分、结构和缺陷等要严格控制, 并要进行质量鉴定。由于试样问题造成错误的实验结果的例子屡见不鲜。根据实验的目的和手段不同, 固体试样种类繁多, 千差万别, 这里不能详述。本章只准备介绍主要试样类型(单晶、薄膜和非晶态试样)的一些基本知识, 以期对试样制备有一个初步的了解。

§1.1 单晶生长

王华毓

固体物理实验多用单晶体。目前一些现代技术(如半导体、电子学和激光技术等)中用的单晶体的生长技术已比较成熟。实验用的晶体的尺寸一般都不大, 数量也不多, 但在纯度和完整性方面要充分注意。对晶体质量的要求, 因实验目的而异。如测电导率、磁滞回线等结构敏感量时, 晶体的纯度、均匀性和完整性是决定性的因素。而测弹性系数、压电常数和热膨胀等结构不敏感量时, 则要求单晶体无裂纹、气泡和偏析等宏观缺陷即可。

根据生长单晶时原料的状态, 单晶生长方法可分为: ①熔融法, ②溶液法, ③气相法, ④固相法。各种方法还有许多变种, 其中以熔融法中的提拉法和溶液法中的低温水溶液法用得最多。采用哪种方法决定于材料的物理和化学性质、相图以及方法本身的特点。熔融法生长速度快, 可生长大晶体, 但不适用于冷却时发生固态相变的材料, 此法还要求熔体和晶体具有相同的成分。溶液法生长速度慢, 但方法简单、经济, 此法要求有合适的溶剂。气相法是从挥发性成分合成要生长的晶体, 生长速度慢, 不能生长大块晶体, 用于生长某些薄层单晶, 纯度较高。固相法是早期生长金属单晶常用的方法, 目前, 只在特定的情况下采用。

晶体生长虽然已提出各种理论和模型, 但由于过程的复杂性和方法上的多样性, 具体运用单晶生长技术时多半还需要积累经验才能得到良好的晶体。关于晶体生长理论及各种方法的原理请参考专著, 这里只对各种方法及其特点做概括性的介绍。

1.1.1 熔融法

1. 提拉法

提拉法也称丘克拉斯基法, 是将籽晶插入坩埚的熔体中, 边旋转籽晶边向上提拉。旋转籽

晶是为了使熔体的组分和温度场均匀和控制晶体的外形。由于半导体锗和硅单晶的大规模生产采用了提拉法，技术上不断完善，由熔体中提拉单晶成为最常用最成熟的单晶生长方法，提拉法的示意图见图 1.1.1。

加热方法多用高频感应加热，也可用电阻加热。坩埚材料根据材料的熔点选用，常用的有石英玻璃（最高使用温度为 1350°C），铂（1600°C），铱（2200°C）等。采用石英坩埚高频加热时需套一高纯石墨筒。坩埚的周围需用保温材料。温度控制的精度约为 0.1~0.2°C。提拉和旋转装置要有较高的机械稳定性，微小的机械振动也会破坏晶体生长的完整性。为了控制单晶的尺寸和质量，要摸索恰当的生长条件，主要是固液界面附近气体中和熔体中垂直和水平方向的温度梯度，旋转速度（10~100 rpm）和提拉速度（1~100mm/h）。温度场主要由调整坩埚周围及上方的保温装置来调节。开始提拉时要调节温度（或提拉速度）使最初生长的晶体有一比籽晶直径小的细颈，以避免籽晶中的缺陷延伸到生长的晶体中去。单晶的直径要逐渐缓慢长大到所需的直径，然后控制各种条件进行等直径生长。

如熔体不氧化、坩埚也不氧化时（如铂坩埚），可在大气中提拉。对于易氧化的熔体则须在惰性气体中提拉。溶液的蒸气压较高时，可在熔体表面覆盖一层与熔体不起作用的液体，或在高压下提拉。

提拉法有许多优点，晶体不与坩埚接触，不受机械应力；可以边观察边生长；可用一定取向的籽晶选择生长方向；能在较短的时间内得到较大的晶体，且晶体质量较好。目前许多技术上重要的晶体如硅、锗等半导体晶体，YAG 和红宝石等激光晶体，LiNbO₃、LiTaO₃ 和 PbMoO₄ 等光电子学晶体，蓝宝石、GGG 等衬底晶体都是用提拉法大量生产的。

目前这种单晶炉已比较完善，有的还采用各种技术自动控制晶体直径。比较简单而实用的单晶炉采用了浮力法控制提拉速度。近年来还发展了导模技术，在熔体中插入能提拉特种形状（如片状）单晶的模具，进行提拉。

有一种方法在装置上和提拉法类似，但并不提拉晶体，而是逐渐降低熔体温度生长晶体，晶体长大后由熔体中提出。此法称为泡生法或凯罗泡洛斯法，不如提拉法用的多。

2. 坩埚中凝固法

这种方法的优点是装置简单，操作简便；缺点是在与坩埚壁接触的部位易产生畸变和多晶。此法有许多变种，这里介绍比较典型的布里奇曼法。在垂直支撑的坩埚中熔化原料，其周围的加热炉有一温度梯度，使坩埚下降后在坩埚底部开始凝固，形成单晶向上生长（图 1.1.2 为示意图）。熔液蒸气压高时，可在高压惰性气体中生长，或用不活性的液体覆盖熔液表面，也可用封闭

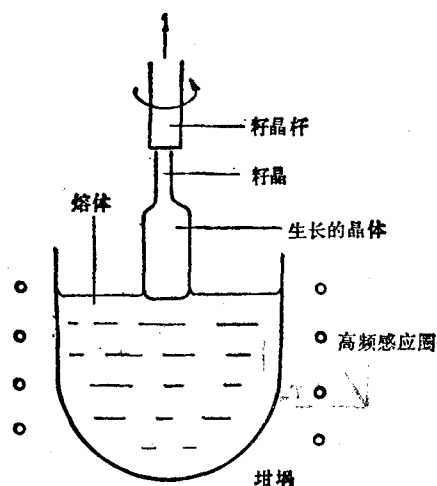


图 1.1.1 提拉法示意图

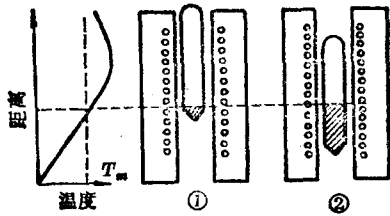


图 1.1.2 垂直布里奇曼法示意图

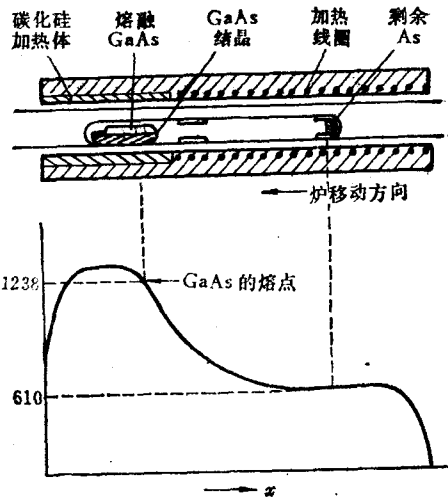


图 1.1.3 水平布里奇曼法示意图

的坩埚。

此法的特点是利用坩埚的形状生长单晶，坩埚底部做成锥形，以增加生出单一晶核的几率；或在锥形上再做一个细颈，使底部生成几个晶核，可能只有一个能通过细颈长出；有的在坩埚底部加一毛细管，插入籽晶，生长一定取向的晶体。用这种方法生长晶体，在晶体形状和尺寸上比较灵活。工业上用此法生长大块的光学晶体 CaF_2 、 LiF ，闪烁晶体 NaI 和磁头用的 Mn-Zn 铁氧体单晶等。

采用水平坩埚水平移动生长单晶的方法称为 Chalmer 法或水平布里奇曼法(图 1.1.3)。原理与上述相同，但因受坩埚的拘束力小，晶体的畸变小。用此法生长 GaAs 时，在透明石英管中进行。由于在熔点时砷的蒸气压较高，为了使溶液中的 Ga 和 As 为整化学比，需控制 As 的蒸气压。

3. 无坩埚法

当材料的熔点较高，找不到适用的坩埚，或坩埚与熔液反应时，常采用无坩埚法，主要有焰融法和浮区法。

(1) 焰熔法

焰熔法也称维尔纳叶法，一般用于生产红宝石、蓝宝石、铁氧体磁性材料等高温氧化物。装置如图 1.1.4。原材料为粉末状，从氢氧焰倒立燃烧灯(2300°C)中落下，被加热成半熔融态，堆积到下方的籽晶上形成单晶。由于氧化物单晶的导热率小和热膨胀为各向异性的，容易产生热应力，不易得到高质量的单晶，所以此法在工业生产中常用，一般不适用于生长实验用单晶。

(2) 浮区法

浮区法示意图如图 1.1.5。将多晶试样两端保持垂直，在其中一小段上高温加热熔化形成熔融区，由一端到另一端移动高温加热装置，形成单晶。一般要用籽晶或用有细颈的多晶以形成单晶。常用的加热方法为高频加热和电阻丝加热，也有用电子束和 CO_2 激光加热的。

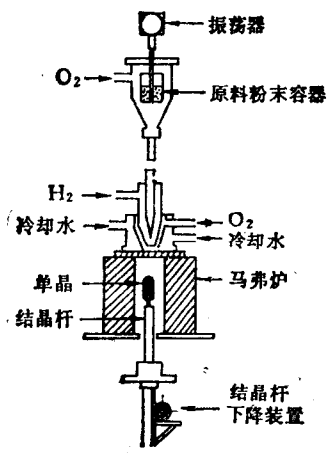


图 1.1.4 熔融法装置图

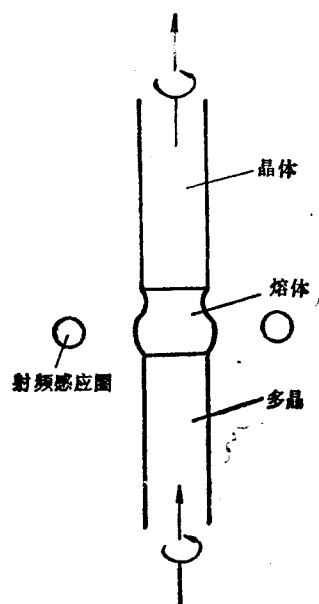


图 1.1.5 浮区法示意图

浮区法是利用熔融区的表面张力保持其形状的，可以不需要坩埚，最适于生长化学性质活泼、找不到合适坩埚的高熔点材料的单晶。其技术参量是表面张力、密度、温度梯度和生长速度等。由于杂质在固相和液相中的配分系数不同，浮区法还同时起到提纯的作用，适用于生长高纯晶体，如高纯无位错单晶硅。对于导热率大表面张力小的金属，则只能生长直径较小(5~10mm)的单晶。用此法还可以生长高质量的 $YFeO_3$ 、 Fe_3O_4 等磁性材料单晶， $Sr_2Nb_2O_7$ 、 $La_2Ti_2O_7$ 等单晶和 TiC 、 NbC 、 LaB_6 等超硬耐热单晶。此法不适于生长蒸气压高，或有挥发性组分材料。

浮区法也有采用水平形式的，原理与垂直法相同。

1.1.2 溶液法

由溶液中生长单晶的方法可分为水溶液法和助熔剂法。其原理如图 1.1.6 所示。图中实线为液相线，虚线为过饱和曲线(低于此温度便普遍地开始结晶)。在此二曲线之间溶液处于过冷、过饱和的亚稳态，可以生长单晶。由 A 出发，逐渐降低溶液温度，沿 1 的途径到达 B，为降温法；由 A 出发，使溶液蒸发，沿 2 的途径到达 D 为蒸发法；由 C 出发，沿 3 的途径，使溶质由高温区输运到低温区 E，则为温差法。

1. 低温水溶液法

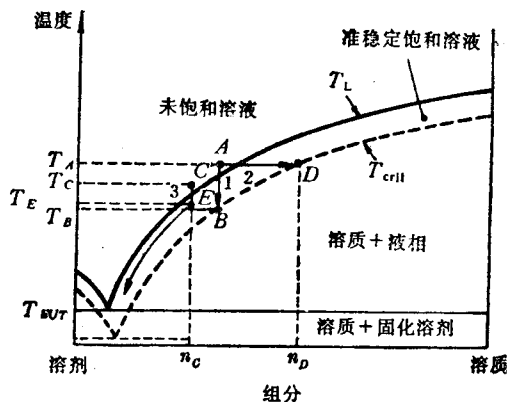


图 1.1.6 溶液法原理图