

晶体生长的物理基础

冈乃本 著

上海科学技术出版社

晶体生长的物理基础

闵乃本 著

上海科学技术出版社

内 容 提 要

本书用传输理论、热力学、统计物理学和动力学理论系统地总结 and 解释了晶体生长过程,着重讨论了熔体生长特别是直拉法生长。结合温场、溶质分凝、液流效应、生长层、组分过冷、相图、界面的结构和性质、晶体形态等问题作了仔细的分析并给出相应的物理解释。对不同生长系统(汽相生长、溶液生长、熔体生长)中的生长动力学采用统一的观点加以阐述。

本书是一本全面论述晶体生长理论的专著,既可作高等学校学生和研究生有关晶体生长课程的教科书或教学参考书,也可作为从事晶体生长研制工作的科技人员的进修读物。

晶体生长的物理基础

闵 乃 本 著

上海科学技术出版社出版

(上海瑞金二路 450 号)

新华书店上海发行所发行 江苏扬中印刷厂印刷

开本 850×1168 1/32 印张 15.75 字数 410,000

1982 年 5 月第 1 版 1982 年 5 月第 1 次印刷

印数 1—5,700

统一书号: 13119·989 定价: (科五) 1.95 元

序 言

本书是根据作者在南京大学物理系讲授“晶体生长的物理基础”的讲义改写而成的。在改写过程中作者对内容作了较大的调整和补充，以使本书既可作为高等学校学生和研究生有关晶体生长课程的教材或教学参考书，又可作为从事晶体生长研制工作的科技人员的进修读物。

晶体生长是一种技艺，也是一门正在迅速发展的学科。在1972到1976年间，作者撰写本书初稿时，无论在系统的拟定、内容的取舍以及处理的深度上，都是颇费心机的。这一门学科国内尚无专著，在国外也找不到一本较为系统的参考书*，因而无从借鉴。为抓住主要矛盾，本书着重总结晶体生长的基本规律和解释生长过程中的基本现象。至于晶体生长工艺，在这里就不作系统的讨论。当然，熟悉晶体生长工艺和具有一定的实践经验，这是理解晶体生长理论的必要条件。但是要掌握晶体生长工艺的知识 and 技能，最好通过实验室中的专门训练或生产、科研单位的实地操作来达到。

单晶体既是广泛应用于电子器件、半导体器件、固体激光器件以及光学仪器 and 仪表工业的重要材料，同时又在实验固体物理学研究中起重要作用。在国内，工业性的晶体生长已经初具规模。无论在工业生产或实验室研制中，用直拉法生长晶体相当普遍，并已积累了丰富的资料；而作者近年来的研究工作也集中在氧化物晶体直拉法生长这一领域。因而本书就从总结直拉法这一特例出发，将由此得到的规律再推广到一般的生长过程。这样做比较切

* 本书完稿时，作者见到 F. Rosenberger 所著“Fundamentals of Crystal Growth I”，Springer, 1979，这是国外第一本较为系统的教科书。但目前只出版了第一卷（计划为三卷）。

合国内晶体生长工作者当前的迫切要求,同时也不失为总结“发展中学科”的一条可行的途径。

本书前四章讨论了热量、质量和动量的传输理论,并结合炉内温场、溶质分凝、液流效应以及生长层的形成这些实际问题进行了分析和探讨。第五章对组分过冷和界面稳定性进行了系统的总结,这是近年来晶体生长领域中发展得比较成功的理论,迄今仍然十分活跃。晶体生长是一种能形成单晶体的特殊的相变过程,故在第六章和第七章中作者从热力学和统计物理学出发讨论了相平衡和相图以及界面的宏观性质与微观结构;这些内容不仅和晶体生长工艺密切相关,而且也是理解晶体生长微观过程的物理基础。第八章和第九章中系统地讨论了晶体生长的动力学过程——成核和生长过程;在引入“相变驱动力”的概念后,作者将汽相生长、溶液生长和熔体生长置于统一的物理框架之中,这是一种大胆的尝试。第十章中讨论了晶体生长过程中位错的产生、延伸和分布规律,这是根据作者在全国固体缺陷学术讨论会(1979年5月,南京)上的一篇评述性的论文写成的;不管是要获得高度完整的晶体,或是要获得设定缺陷组态的晶体,人们都希望了解这方面的知识。

阅读本书应具备一定的基础知识:如对热力学、物理化学、统计物理学、流体力学、结晶学、晶体缺陷理论、数理方程等已有一些初步了解。为了便于非理科专业的读者自学,书中关于公式的推导是比较仔细的。本书的理论阐述,力求物理图象清晰、演绎严密。对具体问题,则首先描述现象的本身,然后在理论上予以解释。对于书中较难的章节(初学者不一定需要掌握的),作者标以星号“*”,以便读者自行取舍。由于作者学识浅陋、水平有限,书中难免有不少缺点和错误,希读者不吝指正。

作者写作本书的过程中,冯端教授不断地给予鼓励、支持和指导,并在百忙中抽空审阅了全部原稿。本书所依据的讲义,曾得到上海光机所侯印春同志、压电与声光研究所王鑫初工程师、国营999厂王致伟工程师的热情支持、山东大学张克从副教授提出了

宝贵意见。本书定稿时蒙南京大学洪静芬同志仔细校阅。上海科学技术出版社的编辑为本书的编辑出版付出了辛勤的劳动，并提出了不少有益的建议。作者谨此致谢。

闵 乃 本

1980年6月于南京

目 录

序言	
绪论	1
主要参考书目	3
第一章 温场和热量传输(直拉法生长)	5
第一节 炉膛内温场的描述	5
一、温场	5
二、温场的实验描述	8
三、稳态温场	9
第二节 从能量守恒原理讨论晶体生长工艺	11
一、能量守恒方程	11
二、晶体直径的控制	12
三、晶体的极限生长速率	15
四、放肩阶段	16
五、晶体旋转对直径的影响	17
第三节 能量守恒的微分形式和一维稳态温场	18
一、温场的数学描述	18
二、能量守恒的微分形式	19
三、一维稳态温场	22
第四节 晶体中的温场	24
第五节 坩埚中液面位置及辐射屏对温场的影响	30
一、坩埚中液面位置对温场的影响	30
二、辐射屏对晶体中温场的影响	34
第六节 晶体生长过程中直径的惯性和直径响应方程	35
一、直径的惯性	35
二、温度边界层	36
三、直径响应方程	37
*第七节 非稳温场和温度波	38
第二章 溶质分凝和质量传输	45
第一节 固溶体和溶液	45

第二节 溶液的凝固和平衡分凝系数	46
第三节 溶质浓度场和溶质守恒	50
第四节 溶质保守系统中的浓度场	52
一、属于溶质保守系统的生长方法	52
二、在准静态生长过程中的溶质分布	53
三、溶质的扩散效应	56
四、对流对溶质分凝的影响及有效分凝系数	61
五、直拉法生长中晶体旋转对溶质分凝的影响	65
第五节 溶质非保守系统中的浓度场	67
一、属于溶质非保守系统的生长方法	67
二、溶质非保守系统的分凝理论——区熔理论	68
三、扩散占优势的溶质边界层与熔区的相似性	71
四、多次区熔的极限分布	72
五、温度梯度区域熔化——TGZM	73
第六节 直拉法生长过程中的溶质均化	74
一、计划速率法	74
二、溶液稀释法	77
三、溶液补充法	78
四、层熔法	78
第三章 热量、质量的混合传输	80
第一节 混合传输	80
第二节 实验模拟和数字模拟	81
一、实验模拟	82
二、数字模拟	83
第三节 相似流动	87
一、相似流动——雷诺数和弗鲁得数	88
二、模拟实验的设计	92
第四节 坩埚中的自然对流	94
一、非等温系统和非等浓度系统中的浮力	94
二、水平温差和浓度差引起的自然对流——格拉斯霍夫数	95
三、铅直温差和浓度差引起的自然对流——瑞利数	98
第五节 混合传输的相似性原理	101
第六节 生长过程中液流的转变与界面翻转	104
一、自然对流向强迫对流的转变	104
二、界面翻转	105
第七节 旋转流体中的液流	107

*一、旋转流体的描述	107
*二、泰勒-普劳德曼定理	109
三、直拉法生长系统中的泰勒柱	111
第八节 直拉法生长系统中熔体的区域近似	114
第九节 旋转晶体下的混合传输	116
一、旋转圆盘下流体的速度场	116
二、旋转圆盘下的温度场和浓度场	120
三、旋转晶体下的边界层和边界层近似	122
第十节 同轴旋转柱面间的混合传输	125
一、同轴旋转柱面间的速度场	125
*二、同轴旋转柱面间的温度场	126
三、同轴旋转柱面间液体的非旋转对称流动	128
附录一 不同坐标系中的连续性方程	130
附录二 不同坐标系中动量传输方程	130
附录三 不同坐标系中的热传输方程	132
第四章 生长速率起伏和生长层	134
第一节 生长层(条纹)概述	134
一、晶体性能与溶质浓度的起伏	134
二、溶质浓度起伏的原因	136
三、生长层的形态	136
第二节 生长界面的标记技术	139
一、机械振动方法引入的生长层	139
二、加热功率起伏引入的生长层	141
三、利用珀耳帖效应引入生长层	142
四、生长界面标记技术的应用	142
第三节 旋转性生长层	144
一、旋转性生长层的形成及其特征	144
二、旋转性表面条纹	147
三、螺旋形晶体和螺旋式分凝	148
第四节 生长层形成的理论分析	151
一、生长速率关于界面温度起伏的响应	152
二、生长速率关于熔体中温度起伏的响应	154
*三、溶质浓度关于生长速率阶跃的响应	157
四、溶质浓度关于生长速率周期性起伏的响应	161
五、生长速率起伏对有效分凝系数的影响	163
六、浓度响应的“截止频率”	165

第五节 坩锅中液流引起的温度起伏	166
一、液流状态与温度起伏	166
二、浮力对流体动力学稳定性的影响	168
三、离心力对流体动力学稳定性的影响	174
四、表面张力对流体动力学稳定性的影响	178
第六节 液流引起温度起伏的抑制	180
一、洛伦兹力场的应用	180
二、科里奥利力场的应用	182
*附录一 生长速率阶跃的条件下扩散方程的解	185
第五章 界面稳定性和组分过冷	189
第一节 界面稳定性的定性描述	190
一、温度梯度对界面稳定性的影响	190
二、浓度梯度对界面稳定性的影响	192
三、界面能对界面稳定性的影响	194
第二节 组分过冷形态学	195
一、胞状界面	195
二、胞状组织	198
*三、各向异性对形态的影响	198
四、间歇式胞状组织	200
五、溶质尾迹	200
六、研究组分过冷形态学的实验方法	201
第三节 产生组分过冷的临界条件	202
一、工艺参量与物性参量的影响	202
二、对流传输的影响	205
第四节 组分过热(熔化界面的稳定性)	207
*第五节 界面稳定性的动力学理论	210
一、干扰	211
二、干扰方程及其解	212
三、边值条件和 δ/β 的表达式	214
四、干扰的波长对界面稳定性的影响	217
五、不同因素对界面稳定性的影响	218
六、界面稳定性的动力学理论和组分过冷	220
七、生长的各向异性和界面过冷对稳定性的影响	221
八、理论和实验对比	223
第六节 枝晶生长	226
一、概述	227

*二 球面的不稳定性与枝晶生长	230
三、主干的轴向生长速率	232
四、分枝的产生	233
第六章 相平衡和相图	235
第一节 单元系的复相平衡	236
一、单元系统中的相平衡条件	236
二、理想气体的化学势	238
三、相平衡曲线	239
四、金刚石相图	240
五、相变潜热	242
六、克拉珀龙-克劳修斯方程	243
七 临界点	244
第二节 多元系的复相平衡	245
一、不同成分的相的化学势	245
二、多元系的复相平衡	248
三、相律	250
四、稀溶液中各组元的化学势	251
五、平衡分凝系数的热力学意义	253
六、溶液凝固点与溶质浓度的关系	254
第三节 二元相图	257
一、平衡曲线和特征点	257
二、同形系统	262
三、共晶系统	265
四、包晶系统	270
五、偏晶系统	274
六、复杂的二元相图	275
*第四节 三元相图	277
第七章 界面的宏观性质与微观结构	283
第一节 界面能和界面张力	283
一、界面能和界面张力	283
二、固体的界面张力	286
第二节 界面交接	288
一、接触角	288
二、界面交接处的力学平衡	290
第三节 弯曲界面的相平衡	292
一、弯曲界面的力学平衡——界面压强	292
二、弯曲界面的相平衡	295

第四节 弯月面与直拉法生长	296
一、直拉法生长中的弯月面	296
二、弯月面提升的液重	299
三、标志等径生长的弯月面倾角	300
第五节 界面曲率对平衡参量的影响	303
一、界面曲率对凝固点的影响	303
二、界面曲率对饱和汽压的影响	305
三、界面曲率对饱和浓度的影响	307
第六节 晶体的平衡形状	308
一、界面能极图与晶体的平衡形状	308
二、乌耳夫定理的适用范围	310
三、奇异面、非奇异面和邻位面	312
第七节 邻位面与台阶的平衡结构	313
一、邻位面的台阶化	313
二、邻位面台阶化的论证	315
三、台阶的热力学性质	317
四、台阶的平衡结构	318
第八节 界面相变熵和界面的平衡结构	320
一、光滑界面与粗糙界面——杰克逊界面理论	320
二、熔化熵	328
三、界面相变熵与环境相	329
四、温度对界面平衡结构的影响	332
五、弥散界面——特姆金多层界面模型	335
第八章 成核	339
第一节 相变驱动力	340
一、相变驱动力的一般表达式	340
二、汽相生长系统中的相变驱动力	341
三、溶液生长系统中的相变驱动力	342
四、熔体生长系统中的相变驱动力	343
第二节 亚稳态	344
第三节 均匀成核	345
一、晶核的形成能和临界尺寸	345
二、界面微观结构的影响	350
三、复相起伏和晶体的成核率	351
第四节 非均匀成核	354
一、平衬底上球冠核的形成	355

*二、平衬底上表面凹陷的影响	359
*三、衬底上的凹角成核	361
*四、悬浮粒子上的成核	362
第五节 界面失配对成核行为的影响	364
一、共格界面、半共格界面和非共格界面	364
二、错合度引起的弹性畸变和错配位错	366
三、错配位错对界面能的贡献	368
四、界面失配对成核行为的影响	371
第六节 晶体生长系统中成核率的控制	372
第九章 生长动力学	375
第一节 邻位面生长——台阶动力学	375
一、界面上分子的势能	375
二、面扩散	377
三、台阶动力学——面扩散控制	379
*四、面扩散方程及其解	382
*五、台阶动力学——体扩散控制	389
六、邻位面生长动力学	393
第二节 奇异面的生长	395
一、二维成核生长机制	395
二、位错生长机制	400
三、凹角生长机制	411
第三节 粗糙界面的生长	415
第四节 晶体生长动力学的统一理论	417
一、特姆金的工作	419
二、卡恩的生长动力学统一理论	421
*第五节 晶体生长的运动学理论	423
一、台阶列和邻位面的运动方程	424
二、弗兰克运动学第一定理	426
三、台阶聚并	427
四、弗兰克运动学第二定理	429
五、生长过程中晶体形状的演变	431
六、运动学理论的实验检验	432
第六节 晶体生长形态学	433
一、晶体生长速率的各向异性	434
二、自由生长系统中的晶体形态	435
三、周期键链理论	437
四、强制生长系统	440

五、小面生长	441
★第十章 生长过程中位错的产生、延伸和分布	452
第一节 位错的成核和增殖	452
一、弹性应力场中位错的成核	453
二、渗透力作用下位错成核	455
三、位错增殖	459
第二节 位错延伸	459
一、位错延伸的克拉珀定理	459
二、各向同性介质中位错的延伸	460
三、各向异性介质中位错的能量因子	461
四、溶液生长中位错的走向(以 KDP 为例)	462
五、熔体生长中位错的延伸(以 GGG 为例)	464
第三节 晶体中位错组态和分布	467
一、热弹应力场与位错分布	468
二、消弛弹性应力产生的位错分布	473
三、位错延伸引起的位错分布	478
四、体内压印产生的位错组态	480

绪 论

晶体的性能决定于其内部的结构、成份和缺陷的分布状态。通常人们或是希望获得高度完整的晶体,即成份均匀、结构完整、缺陷甚少的晶体;或是为了获得某种物理性能,力图生长出具有预定的成份或缺陷分布状态的晶体。要达到上述目的就必须了解晶体生长的机制和所遵循的基本规律,因而学习、研究和掌握生长理论就是非常必要的。

晶体生长理论是一门尚在发展中的学科。如果将吉布斯(Gibbs)于1878年发表的“论复相物质的平衡”这一著名的论文作为人们研究生长理论的开端,那末也有一百多年的历史了。由于晶体生长是一种非平衡态过程,因而理论的发展是比较缓慢的。二十年代柯塞耳(Kossel)、斯特伦斯基(Stranski)提出完整晶体生长的微观理论;四十年代弗兰克(Frank)发展了缺陷晶体生长的微观理论。1951年,伯顿(Burton)、卡勃累拉(Cabrera)、弗兰克借助于统计物理学把这些工作加以总结,并撰写了篇名为“晶体生长及其界面的平衡结构”的论文。这篇论文为晶体生长的界面过程奠定了基础,可以将它看作为晶体生长理论发展的重要里程碑。五十年代半导体材料的发展,六十年代激光材料的开拓,要求人们对晶体的成份、结构进行有效的控制。于是结合了温场设计、溶质分凝、生长层形成、组分过冷等实际问题,开展了热量、质量的传输理论以及界面稳定性理论的研究。实际上,传输理论与描述界面过程的动力学理论相结合,就勾划出近代晶体生长理论的轮廓。这在1970年被清晰地总结在帕克(Parker)的“晶体生长机制:能量,动力学和传输”的评论文章中,这篇评论标志了晶体生长理论进入了新的发展阶段。能量、质量、动量的传输既可通过微观扩散也可通过宏观对流来实现。在七十年代结合弯月面效应、界

面翻转、温度起伏等实际问题开展了液流效应的研究,弥补了传统传输理论中的一个空缺。今天,生长理论虽然以一门独立学科的姿态出现,但和丰富多彩的实验结果相比,理论仍然很不完善。目前多数的理论尚停留在定性和半定量的阶段,要使理论能够成为指导晶体生长工艺实践的有力工具,就迫切要求理论更进一步定量化和精确化。这表明在这个领域中还是大有可为的。作者相信,在实现四化的宏伟目标鼓舞下,在晶体生长理论的发展方面,中国人民一定会作出较大的贡献。

主要参考书目

一、重要论文

- [1] J. W. Gibbs, “论复相物质的平衡” (1878), *Collected Works*, Longmans, Green and Co. (1928).
- [2] W. K. Burton, N. Cabrera and F. C. Frank, “晶体生长及其表面的平衡结构”, *Phil. Trans. Roy. Soc. A* **243**, p. 299~358 (1951).
- [3] F. C. Frank, “国际晶体生长会议开幕词”, *Growth and Perfection of Crystals*, Wiley, p. 3~10 (1958).
“晶体生长和溶解过程的运动学理论”, *Growth and Perfection of Crystals*, Wiley, p. 411~419 (1958).
- [4] J. W. Cahn, W. B. Hillig and G. W. Sears, “凝固的分子机制”, *Acta Met.* **12**, p. 1421~1439 (1964).
- [5] W. W. Mullins and R. F. Sekerka, “扩散或热流控制生长的球形颗粒的形态稳定性”, *J. Appl. Phys.* **34**, p. 323~329 (1963).
“稀二元合金凝固时平界面的稳定性”, *J. Appl. Phys.* **35**, p. 444~451 (1964).
- [6] K. A. Jackson, “熔体中晶体生长的新概念”, *Progr. Solid State Chem.* **4** (1967) 53.
“晶体生长理论”, *Solid State Chem.* **5**, p. 233~282 (1975).
- [7] R. L. Parker, “晶体生长机制: 能量、动力学和传输”, *Solid State Phys.* **25**, p. 151~299 (1970).
- [8] 大川章哉“晶体生长”, 固体物理, **10**, 65、113、175、279、345、409、525、609 (1975).
- [9] H. Müller-Krumbhar, “晶体生长动力学: 微观理论和唯象理论”, *Current Topics in Materials Science*, Vol. 1, North-Holland, 1978, 1~46.
“晶体生长的蒙特-卡洛模拟”, *Monte Carlo Methods in Statistical Physics*, Springer, p. 261~299 (1979).
- [10] L. S. Langer, “晶体生长中不稳定性和形态”, *Rev. Mod. Phys.* **52**, p. 1~28 (1980).
- [11] 冯端“晶体生长理论——回顾和前瞻”, 物理进展, 江苏物理学会编, 江苏科技出版社, p. 124~164 (1980).

二、参考书和文集

- [1] F. Rosenberger, *Fundamentals of Crystal Growth I*, Springer (1979).
- [2] B. Pamplin, *Crystal Growth*, Pergaman (1975).
- [3] R. Ueda and J. B. Mullin, *Crystal Growth and Characterization*, North-Holland (1975).
- [4] P. Hartman, *Crystals Growth: An Introduction*, North-Holland (1973).
- [5] J. J. Gilman, *The Art and Science of Growing Crystals*, Wiley (1963).
- [6] *Proceedings of ICCG-5, J. Crystal Growth*, **42** (1977).