

# 第七章 单晶材料及其制备

1

半导体工业和光学技术等领域常常用到单晶材料，通常是由固态、液态（熔体或溶液）或气态生长而得。最常用的方法是液态法。本章主要介绍单晶的材料制备方法。

单晶是指由结构基元（原子、原子团、离子等）在三维空间按长程有序排列而成的固态物质，或者说是由结构基元在三维空间内呈周期性排列而成的固态物质。

单晶的有序排列结构决定了它们具有一些特性，包括：均匀性、各向异性、自限性、对称性、最小内能性等。

# 7.1 从天然晶体到人工晶体

3

自然界的晶体(矿物)以其美丽、规则的外形,早就引起了人们的注意。人类很早就利用某些天然矿物晶体具有瑰丽多彩的颜色等特性来制作饰物。

- 天然宝石实际上就是符合工艺美术要求的稀少的矿物单晶体。
- 钻石、宝石、金刚石,“石”说明了其天然性
- 宝石的制作:他山之石,可以攻玉

- ❖ 宝石的概念和内容是随时代而异的。
- ❖ 通常把色彩艳丽、透明度高、硬度大、化学性质稳定或具有某些特殊光学效应，经过加工琢磨可作贵重首饰或装饰品的天然矿物称为天然宝石。
- ❖ 由于宝石出产稀少。价格昂贵，人们用各种方法培养或者合成出某些天然晶体矿物的人工合成体。这些原来只是在科学技术领域或工农业生产中为人类服务的材料，如今也成为人们瞩目的人工装饰品。
- ❖ 还有一类宝石如珍珠、珊瑚、琥珀等是由某种生物作用形成的，称为生物宝石。

□ 金刚石居宝石之冠，也就是人们通常所说的钻石，其价格是黄金的几百倍，一般都被视为国家珍藏。

□ 印度是世界上金刚石开采和加工最早的国家，现在仍然是世界上最大的钻石加工中心和钻石出口国。每年印度要向世界市场提供约两亿颗小钻石，占世界总供应量的 75%。

□ 美国和日本是世界上最大的两个钻石销售市场。

□ 我国金刚石产量不大，主要产地分布在山东和辽宁。

□ 我国发现的 158.7860 克拉的特大金刚石。在世界上列第 14 位。被命名为“常林钻石”。

# 宝石的重量单位

6

- 宝石的重量单位为“克拉”(carat)。

1 克拉 = 200 mg。约 1/142 盎司

■ 由克拉派生出表示黄金成色的单位“开”(Karat)，一般取其第一个字母“K”作为黄金制品纯度的单位。

常见的有 14 K (含金量58.33%)、18 K (含金量75%)、22 K (含金量91.67%)、24 K (含金量99.99%) 等。其余部分用银或铜配。

“克拉”一词源自希腊语，原指生长于地中海沿岸的一种豆角树，这种树结的豆荚长约15 cm，其中的豆仁重量几乎完全相等。当时人们就用这种豆仁作为测量贵重微小物品的砝码。

随着生产和科学技术的发展，天然单晶已经不能满足人们的需要

- 钟表业提出了对红宝石的大量需求
- 机械加工业提出了对金刚石的需求
- 光学工业提出了对冰洲石的需求
- 电子工业提出了对半导体单晶的需求
- 超声和压电技术需要大量的压电水晶

于是单晶材料的历史就进入了人工制备的阶段。

- 现在，凡是自然界存在的天然矿物单晶几乎都可以用人工方法制备，而且其质量大大超过天然晶体
- 目前工业使用的金刚石将近一半是人工合成的





## 人工合成宝石：合成刚玉

10

- 刚玉即为氧化铝。红宝石和蓝宝石都属于刚玉。刚玉是人类最早实现人工合成的晶体宝石材料。
- 1891年，法国人用氢氧焰产生的高温将掺有少量铬的  $\text{Al}_2\text{O}_3$  粉末熔融，冷却后便得到了红宝石。
- 若在  $\text{Al}_2\text{O}_3$  粉末中加入少量钛，采用同样的方法则可以得到蓝宝石。
- 如果在合成红宝石的原料中加入 0.1 ~ 0.3% 的  $\text{TiO}_2$ ，得到的晶体再经过适当的高温处理，便会得到所谓的星光宝石。



## 人工合成宝石：合成立方氧化锆

12

- 立方相 $\text{ZrO}_2$ 的折射率在 2.15 ~ 2.23 之间，硬度为 7.8 ~ 8.2。这些参数接近于天然金刚石的参数，很难用肉眼将其与金刚石区分开，即便是一个职业的珠宝商也难以鉴定，因而是公认的最佳代用宝石。
- 前苏联、美国、瑞士和日本都能生产立方 $\text{ZrO}_2$ 宝石材料。
- 我国已有单位采用高频坩埚法制出了大块的立方 $\text{ZrO}_2$ 晶体，用它琢磨成戒指光灿夺目。

## 人工合成宝石：合成翡翠

13

- 翡翠的分子式是  $\text{NaAlSi}_2\text{O}_6$ 。优质的翡翠能保持 3000 年以上而不会发生变形，除了作为装饰品外，还是贵重的雕刻材料。
- 一般人们认为翡翠是绿色的。其实不然。红的为翡，绿的则为翠。只是人们平时见到的绿翠居多，红翡很少而已。
- 1984 年 12 月，美国通用公司宣布合成了世界上第一块人工翡翠。

将与天然翡翠成分相同的原料粉末混合后，在  $1500^{\circ}\text{C}$  高温炉中加热熔融，然后将熔体从炉中取出急冷成玻璃态，再将玻璃态粉碎，置于合成金刚石的压机中的小型压力腔内，加热到  $1500^{\circ}\text{C}$ ，并外加  $122.5\text{ GPa}$  的高压，就得到了白色的翡翠结晶。



## 7.2 单晶材料的制备方法

15

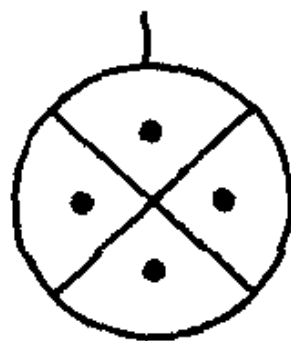
单晶材料的制备也称为晶体的生长，是将物质的非晶态、多晶态或能够形成该物质的反应物通过一定的物理或化学的手段转变为单晶的过程。

单晶的制备方法通常可以分为气相生长、溶液生长、熔体生长和固相生长等四大类。其中溶液生长历史最为悠久、应用也最为广泛。

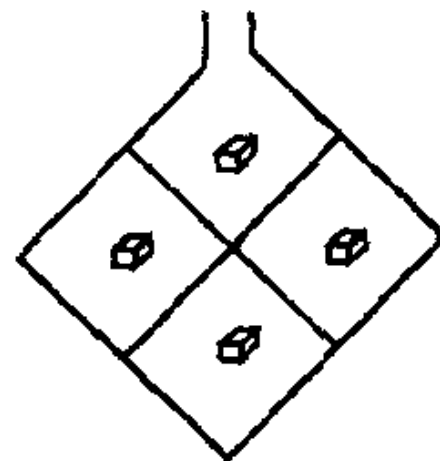
我国很早就已经有了采用蒸发法从过饱和溶液中生长食盐晶体的记录。



汉字



象形文字



盐田



## 7.2.1 溶液法生长单晶

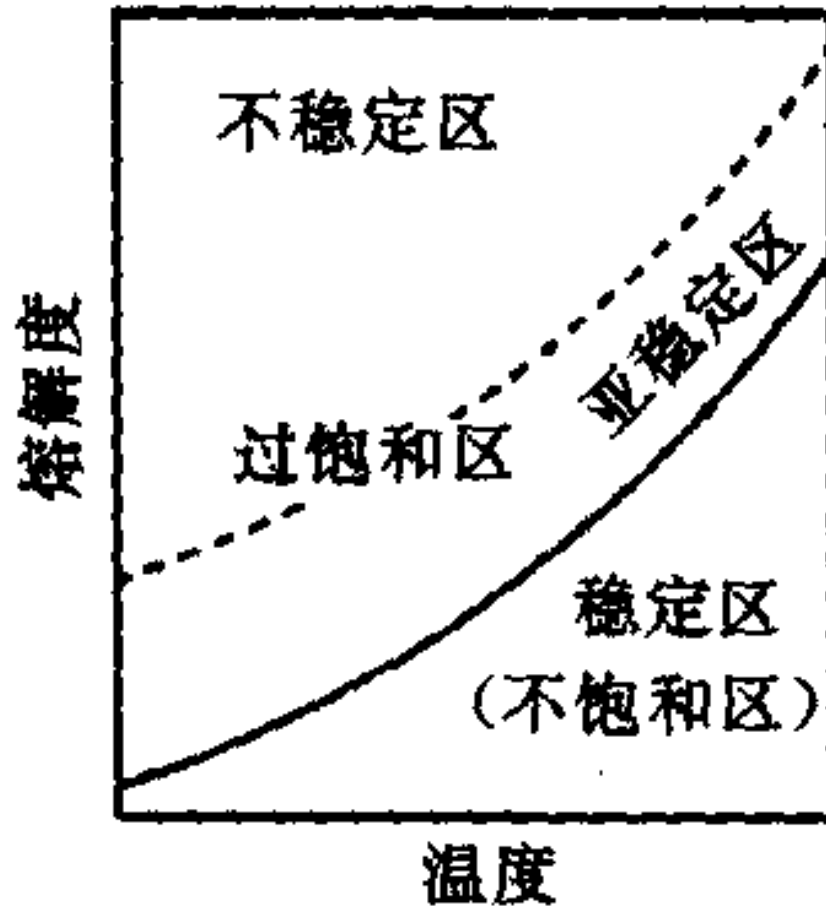
17

结晶物质 A 的晶体和溶液在温度  $T$  下达到固 - 液平衡时，其平衡常数为

$$K' = [A]_{\text{晶体}}/[A]_{\text{溶液}}$$

注意晶体的平衡浓度  $[A]_{\text{晶体}}$  在一定的温度下为常数，因此在  $[A]_{\text{溶液}}$  在一定的温度下也是一个常数，即该温度下的饱和浓度。

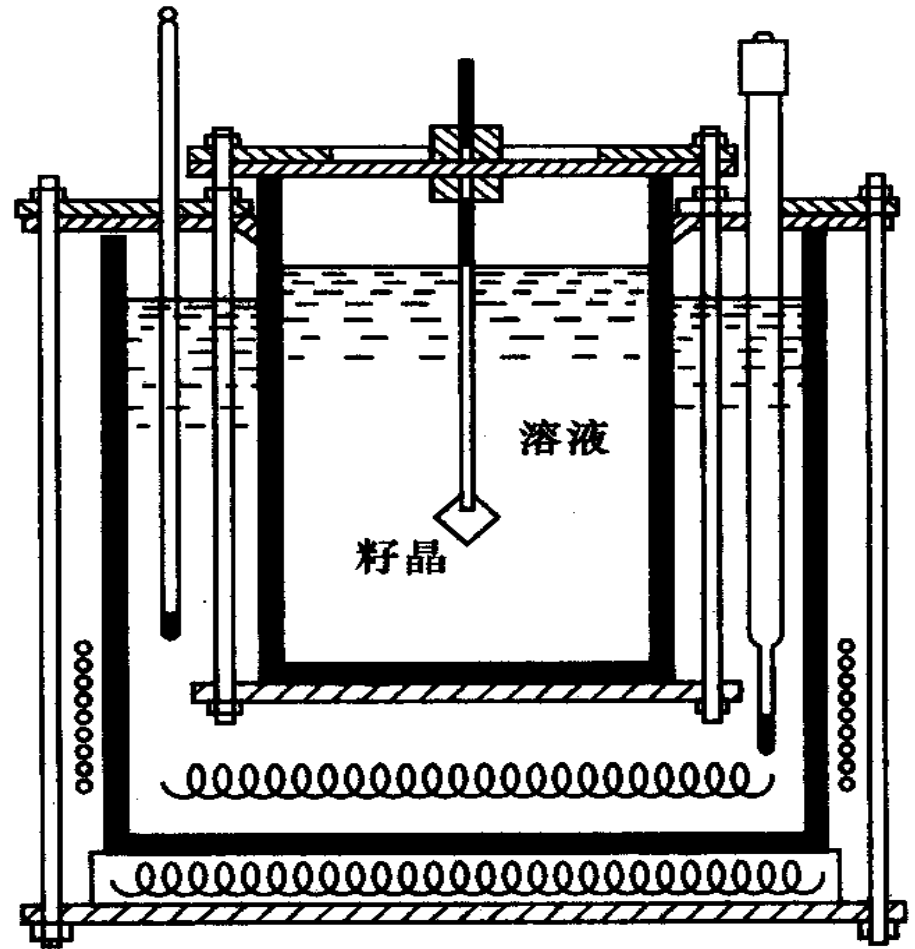
- 在一定温度下，只有溶液的浓度大于该温度下的平衡浓度（即饱和浓度）时，晶体才会生长。这是溶液法制备单晶体的必要条件。
- 溶液浓度大于饱和浓度的现象称为过饱和，过饱和的程度称为过饱和度。过饱和度是溶液法生长单晶的驱动力。
- 饱和浓度与温度有关，因此通过改变温度可以使饱和溶液变为过饱和溶液。一般情况下，饱和浓度随温度的升高而增大，但是在个别情况下，饱和浓度也可能随温度的升高而降低（如 $\text{LiIO}_3$ ）。



溶液法生长晶体的关键在于把溶液状态控制在亚稳定区内，避免其进入不稳定区和稳定区。

# 变温法

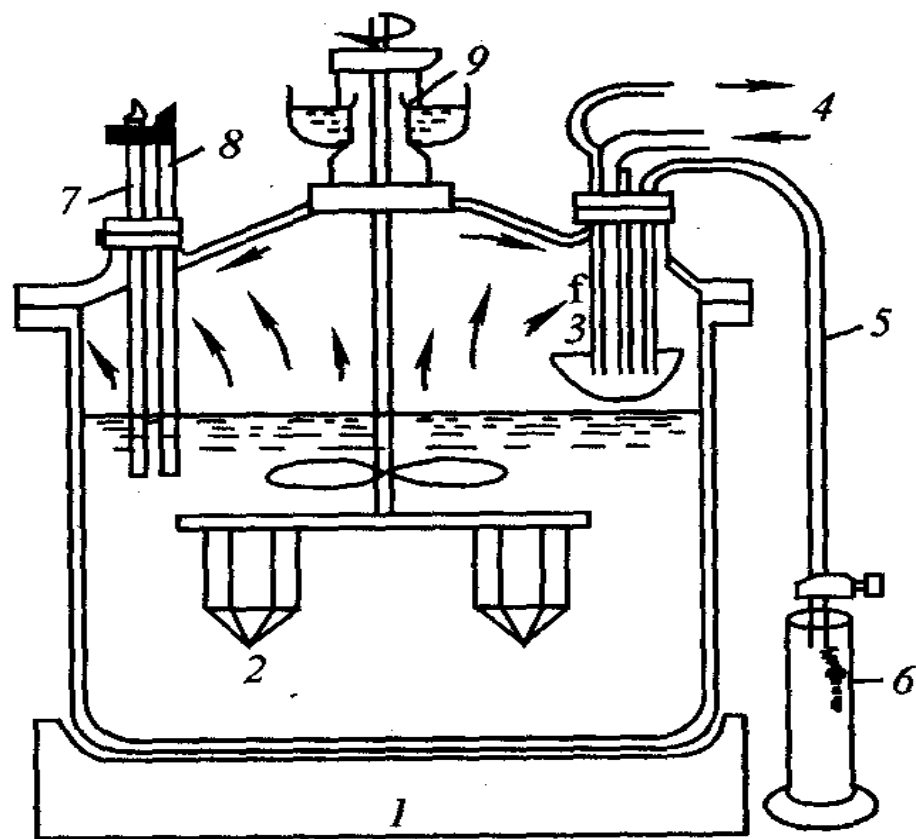
变温法分为降温法和升温法两种：在晶体生长过程中通过逐渐改变温度，使析出的溶质不断地在籽晶上生长



- 技术关键在于：溶液要充分过热或过冷，以消除微晶；找准饱和点；高精度控温
- 为了提高晶体的完整性，温度变化的速率不能太快，因此该方法较为花费时间。
- 变温法适用于溶解度及其温度系数都比较大的物质，并需要一定的温度区间：温度上限由于蒸发量过大不能太高，下限太低则对晶体生长不利。比较合适的起始温度为**50 ~ 60°C**，变温区间以**15 ~ 20°C**为宜。

# 蒸发法

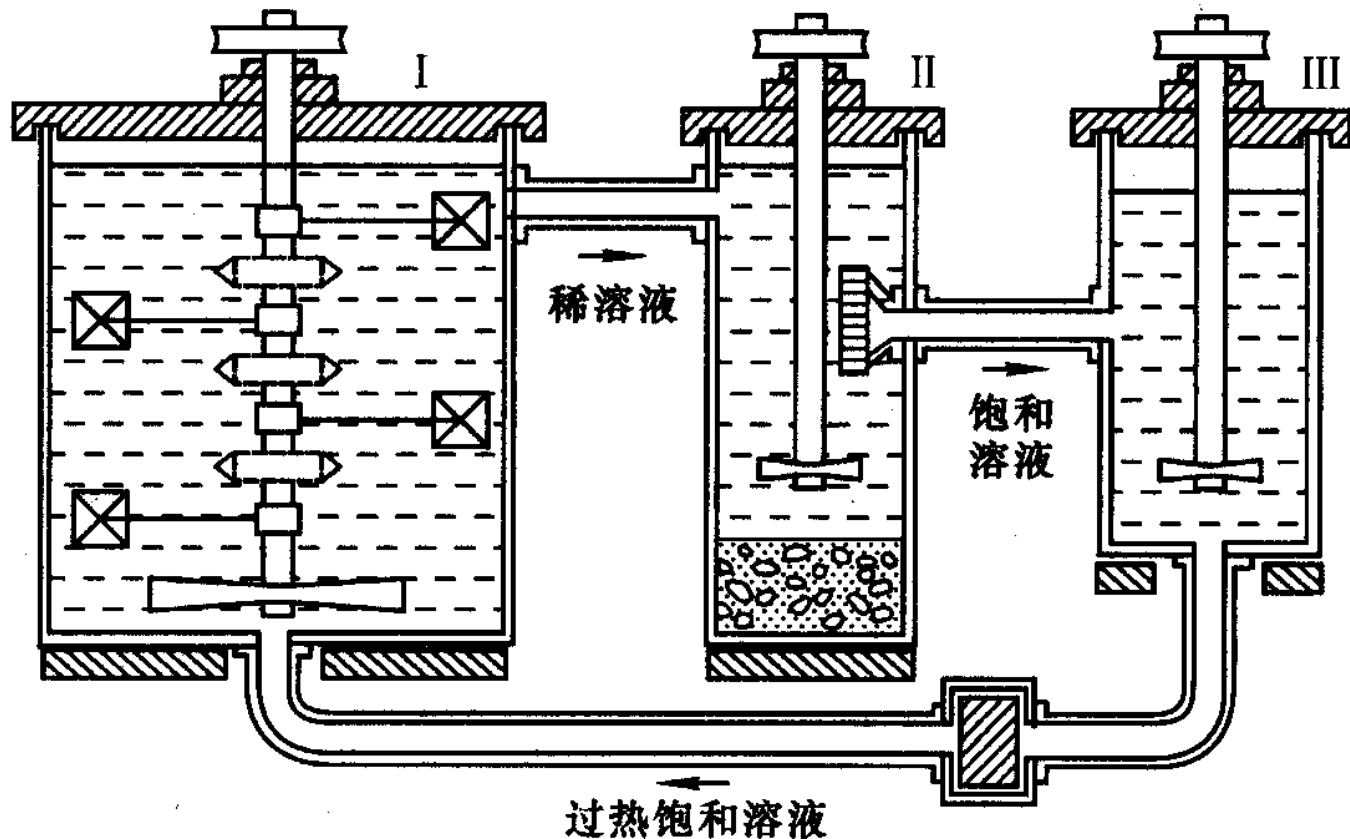
- 蒸发法制备单晶体的基本原理是将溶剂不断蒸发掉，从而使溶液保持过饱和状态，使晶体不断生长。
- 蒸发法比较适合于溶解度较大而溶解度温度系数较小或者为负值的物质。
- 蒸发法生长晶体是在恒温下进行的。



1—底部加热器；2—晶体；3—冷凝器；  
 4—冷却水；5—虹吸管；6—量筒；7—接触控制器；  
 8—温度计；9—水封

# 流动法

温变法和蒸发法在晶体的生长过程中，溶质逐渐减少，使得所得到的晶体尺寸受到限制。用流动法则可以得到尺寸更大的晶体。





□ 流动法的特点是将溶液配制、过热处理、单晶生长等操作过程分别在整個装置的不同部位进行，构成了一个连续的流程

□ 该方法的优点是：恒温生长、晶体均匀性好，并可以生长特大尺寸晶体，适用于溶解度及其温度系数都比较大的物质，也可以用于生长溶解度温度系数小于零的物质晶体。

□ 国际上已经采用这一方法制备出了尺寸达到米级的非线性光学晶体磷酸二氢钾 ( $\text{KH}_2\text{PO}_4$ )

# 前面所述几种方法中应注意

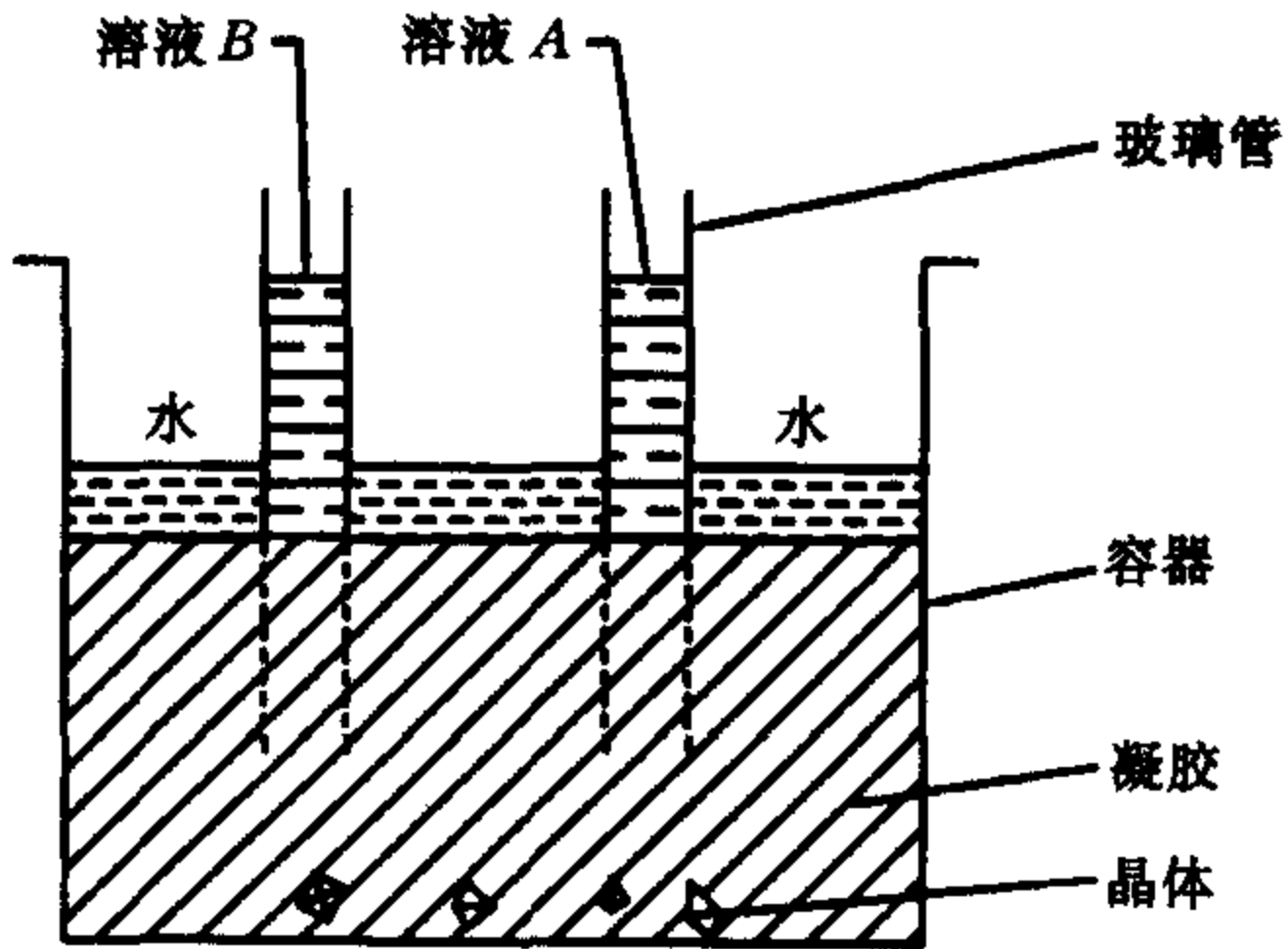
- ❑ 晶体在溶液中最好能做到既能自转又能公转，以避免晶体发育不良；
- ❑ 正确调整溶液的酸碱度 (pH值)，使晶体发育完美
- ❑ 晶体生长速率不能过快，随时防止除晶体以外的地方出现成核现象

# 凝胶法制备单晶体

27

基本原理：以凝胶（通常为硅胶）作为扩散和支持介质，使一些在溶液中进行 的化学反应通过凝胶扩散缓慢进行。

一般作法：使两种物质的溶液通过凝胶相遇，经化学反应后生成结晶物质，继而在凝胶中成核并长大。



□ 凝胶法适用于生长溶解度十分小的难溶物质的晶体。由于是在室温下进行的，因此也适用于生长对热很敏感（如分解温度低或在熔点下有相变）的物质的晶体。

□ 由于凝胶使扩散介质，又是支持介质，凝胶的支持重量有限，因此生长出来的单晶体尺寸较小，通常为毫米级。

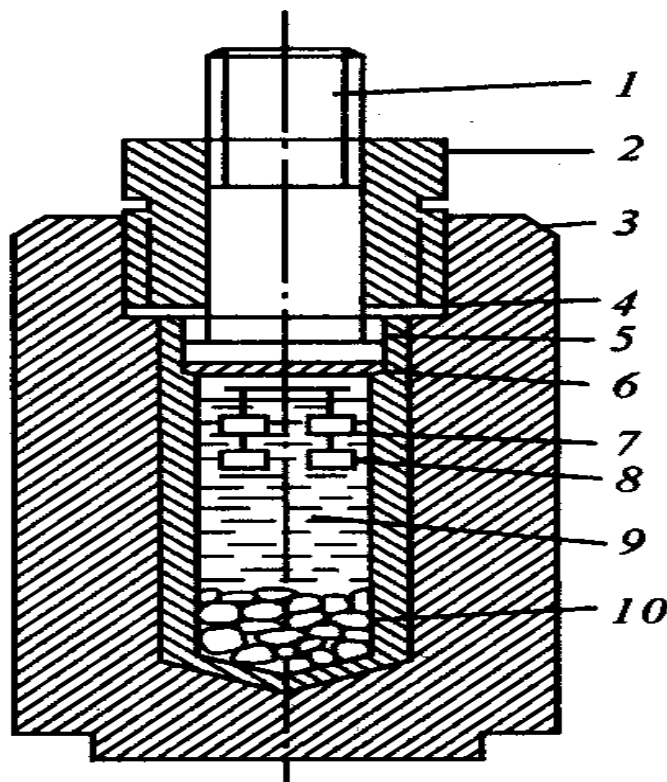
□ 设备简单，环境条件相对比较稳定。

□ 应用之一：研究人体中结石形成的病理

# 水热法制备单晶体

30

晶体的水热生长法是一种在高温高压下的过饱和水溶液中进行结晶的方法。



下部高温区溶解培养料，高温饱和和溶液向上部低温区扩散，结晶。

**水热法主要用于制备水晶，此后也逐渐应用制备其它晶体。**

水晶：石英晶体

水晶常压下不溶于水，在高温下存在有多种多形体转变，熔体冷却凝固时又形成石英玻璃，因此无法用其它方法合成，只能用水热法生长。

电子工业发展需要大量的压电水晶，因此水热法也随之发展起来。

## 水热法的优点

水热法可以用于生长

- 由于存在形变或形成玻璃体，在熔点处不稳定的结晶相；
- 在接近熔点时蒸汽压高的材料或要发生分解的材料；
- 要求比熔体生长的晶体有更高完美性的优质大晶体或在理想配比困难时要更好控制成分的材料



## 水热法的缺点

- 需要特殊的高压釜和安全保护措施 (水热法制备单晶的典型条件是:  $300 \sim 700\text{ }^{\circ}\text{C}$ ; 压力  $500 \sim 3000$  大气压 );
- 需要适当大小的优质籽晶, 虽然质量在以后的生长过程中可能得到改善;
- 整个生长过程不能观察, 生长一定尺寸的晶体所需时间较长。

## 7.2.2 熔体生长法制备单晶体

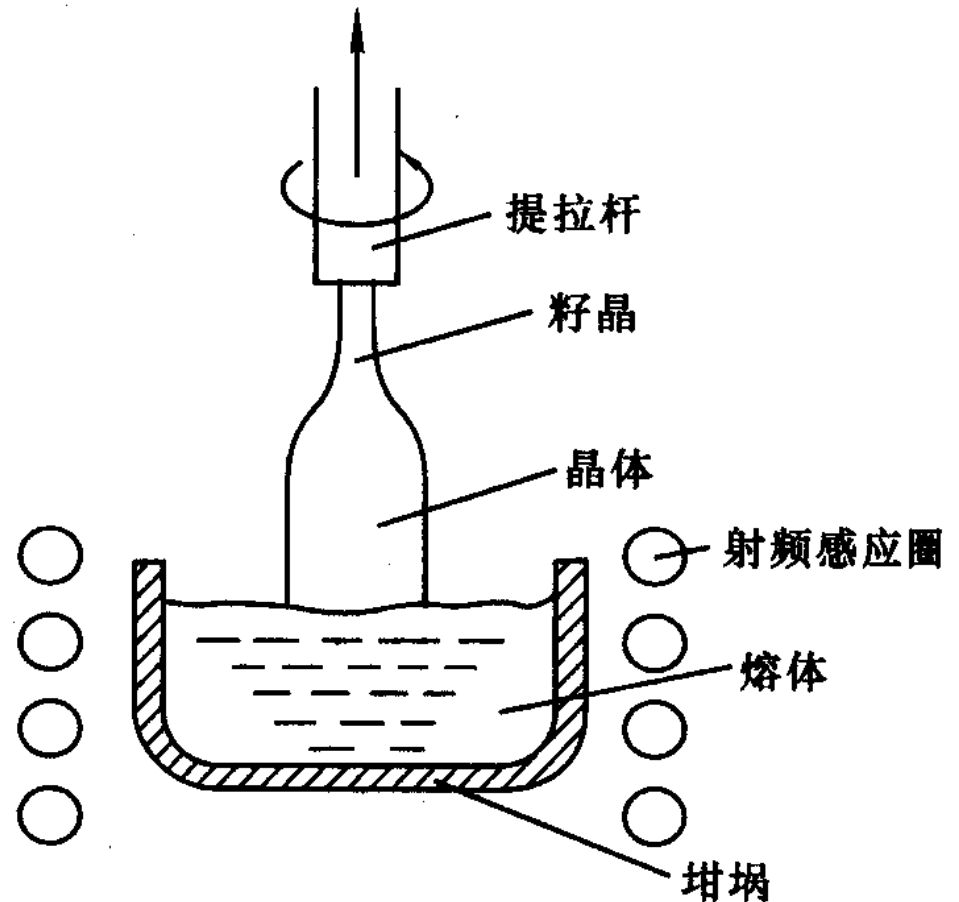
34

- 从熔体中生长晶体的方法是目前所有晶体生长方法中用得最多也是最重要的一类
- 基本原理：将结晶物质加热到熔点以上熔化，然后在一定的温度梯度下进行冷却，使熔体逐渐凝固成晶体
- 注意：物质的熔化必须是同组成熔化，即熔化时物质不会分解成其它物质
- 熔体生长时的结晶驱动力是过冷度，起主要作用的过程是热量输运过程；而溶液生长时的结晶驱动力是过饱和度，起主要作用的过程是质量输运过程。

# 晶体提拉法

## 基本操作流程

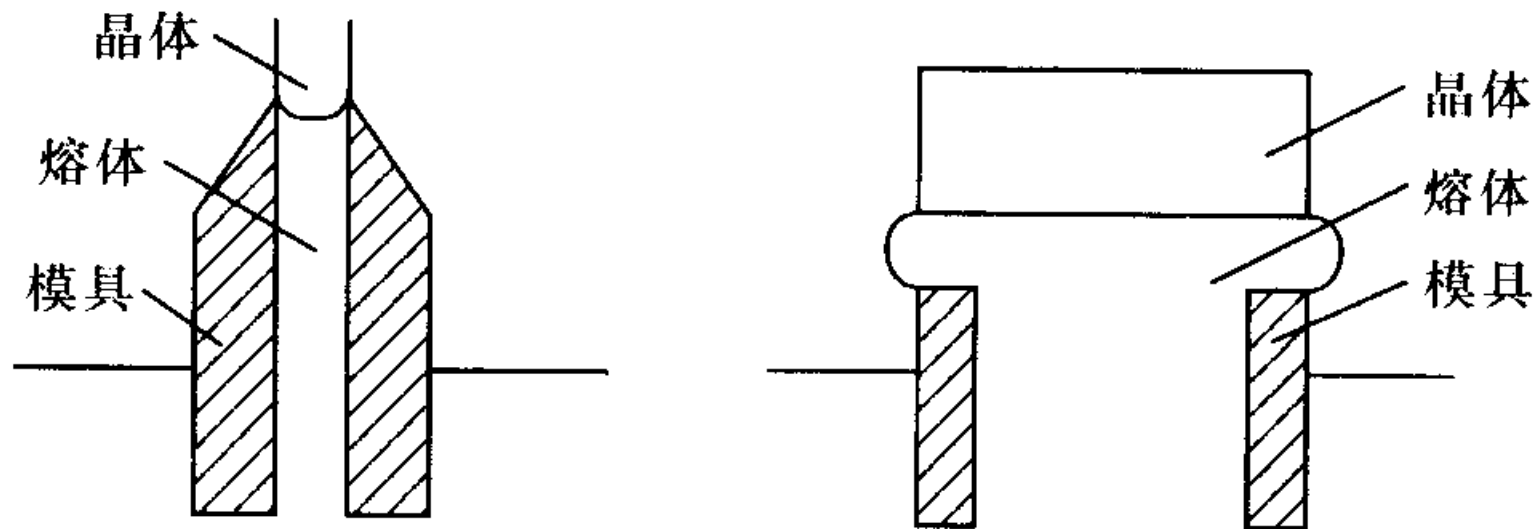
- 原料加热熔化
- 引入籽晶
- 旋转并升降提拉杆，同时缓慢降温



# 几种重要的提拉法制备单晶的技术

- 晶体直径的自动控制技术
  - 上称重和下称重
- 液封提拉技术
  - 用于制备易挥发的物质
- 导模技术

## 导模法示意图



用这种方法可以生长片状、带状、管状、纤维状以及其它形状的异形晶体。

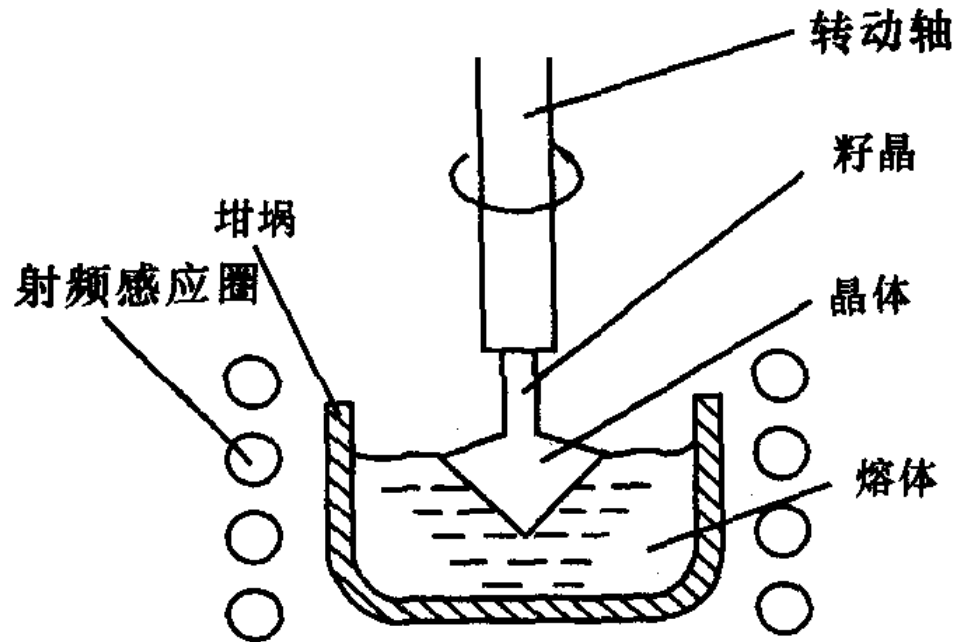
## 提拉法的主要优点

- 在晶体的生长过程中，可以方便地观察晶体的生长状况；
- 晶体在熔体的自由表面处生长，而不与坩埚相接触，可以减少晶体的应力并防止坩埚壁上的寄生成核；
- 可以方便地使用定向籽晶得到完整的具有所需取向的晶体。
- 能够以较快的速度生长质量较高的晶体。

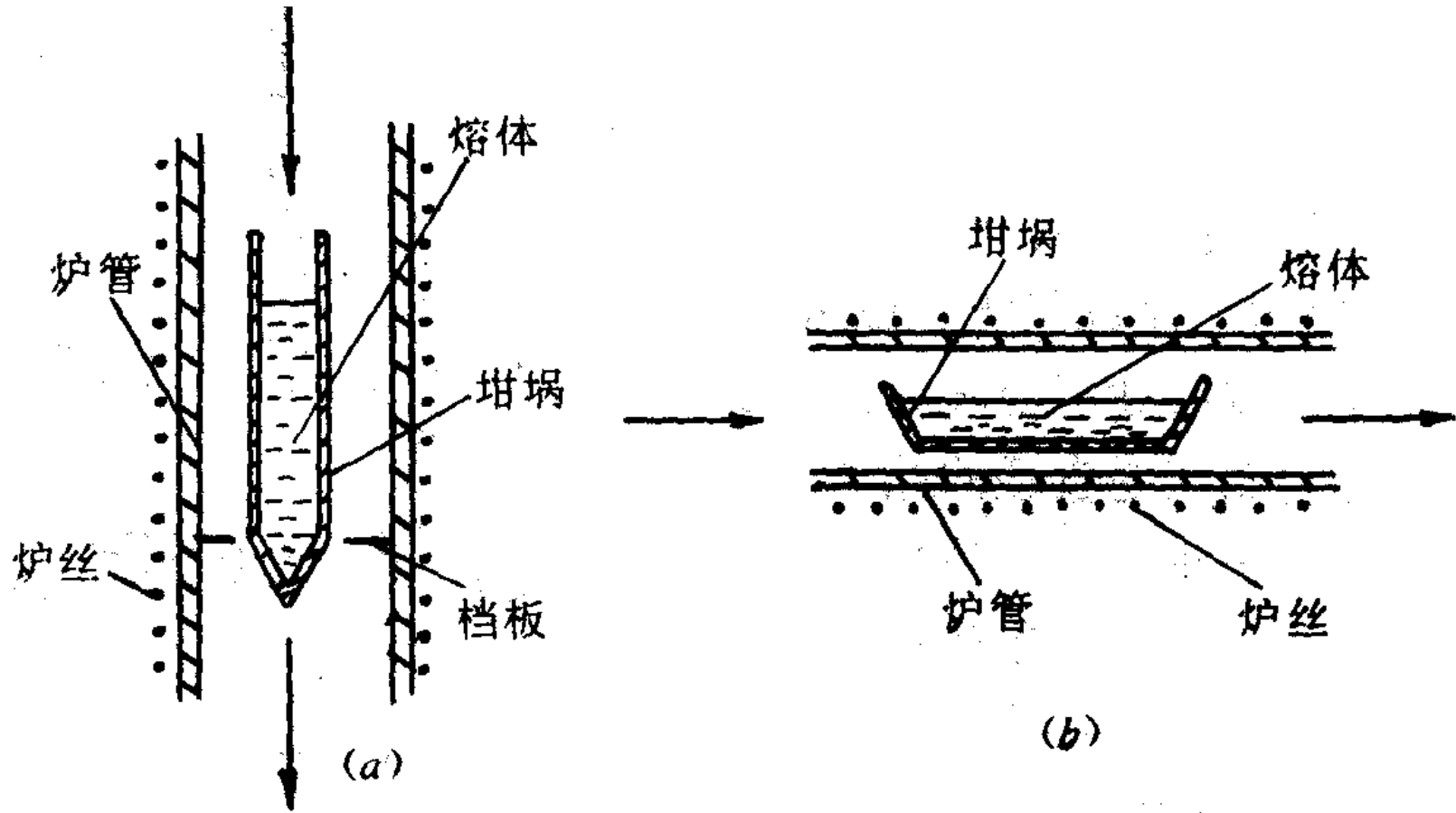
# 晶体泡生法

## 基本操作流程

- 熔体过热处理后降温至比熔点略高;
- 将籽晶浸入熔体并使其微熔;
- 通过降低炉温或冷却籽晶杆，使籽晶周围熔体过冷，晶体生长开始;
- 控制温度使晶体继续生长，待其达到所需尺寸时将其提出液面，停止生长。



# 坩埚移动法



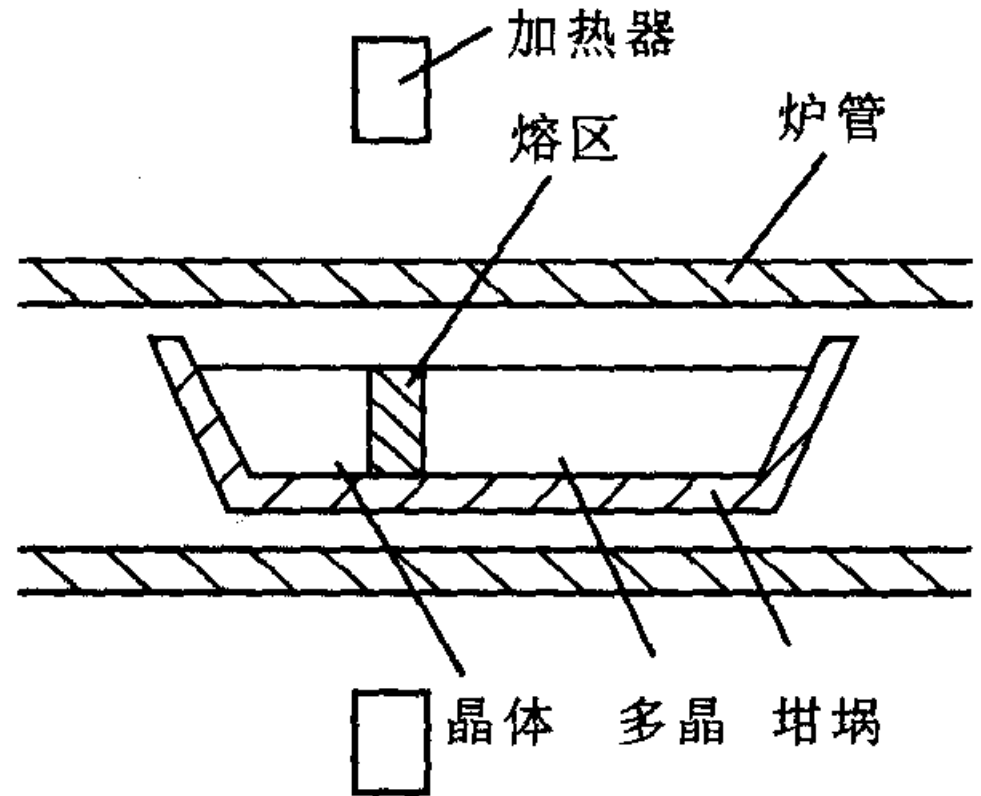
让坩埚通过一个温度逐渐降低温度梯度区，使熔体在坩埚中冷却而凝固。



- 坩埚移动法主要用于生长碱金属和碱土金属的卤化物晶体。
- 对于挥发性材料，要使用密闭坩埚
- 最大优点是能够制造大直径的晶体
- 主要缺点是晶体和坩埚壁接触容易产生应力或寄生成核，生长过程也不能直接观察

# 水平区熔法

(物理提纯)



## 基本操作流程

- 将结晶物质在坩埚中制成料锭；
- 使坩埚一端移向高温区域，形成熔体；
- 坩埚继续移动，移出高温区的熔体形成晶体，进入高温区的料锭熔化为熔体

# 关于坩埚

上述几种熔体方法都需要使用坩埚。作为坩埚材料，应该具备如下一些条件：

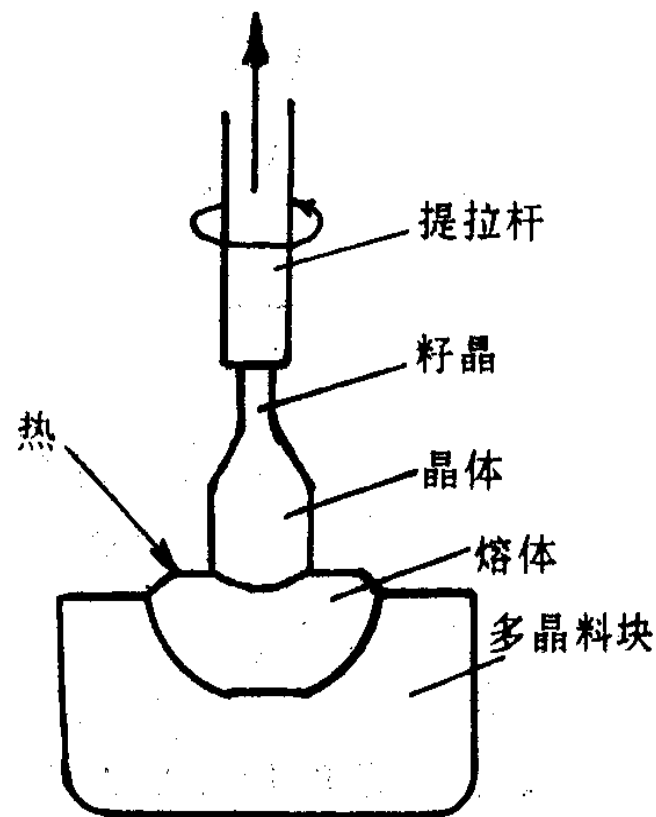
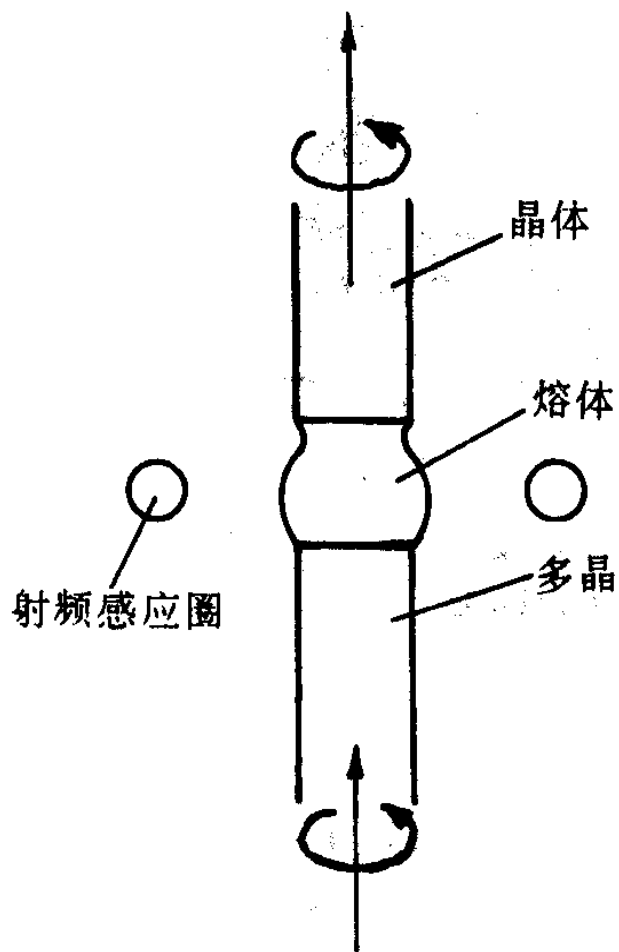
- 熔点比工作温度高**200°C**以上
- 不与熔体、气氛及环境材料起化学反应，也不与熔体互溶
- 有良好的机械加工性能和抗热震性能
- 坩埚材料与结晶物质热膨胀系数相当

常用的坩埚材料：铂、钽、钼、石墨、石英以及其它高熔点氧化物。

钨和石墨易于氧化，钽轻微氧化

# 三种无需坩埚的熔体生长法

## 浮区法 (区熔)

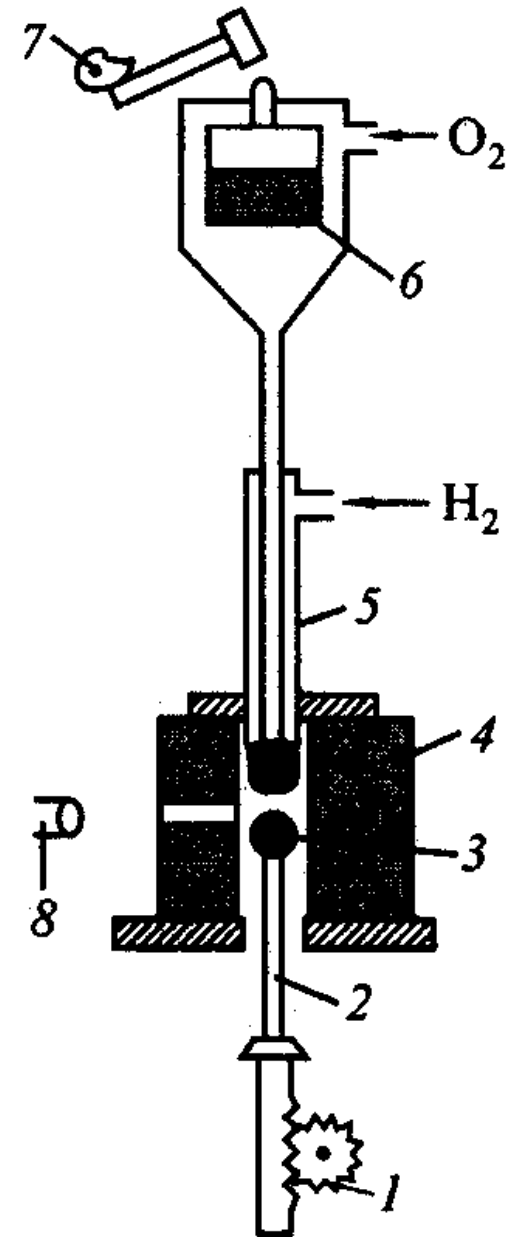


## 基座法 (提拉)

# 焰熔法 (火焰法)

振动器 (7) 使粉料以一定的速率自上而下通过氢氧焰产生的高温区 (5)，粉体熔化后落在籽晶 (3) 上形成液层，籽晶向下移动而使液层结晶。

该法主要用于生产宝石。

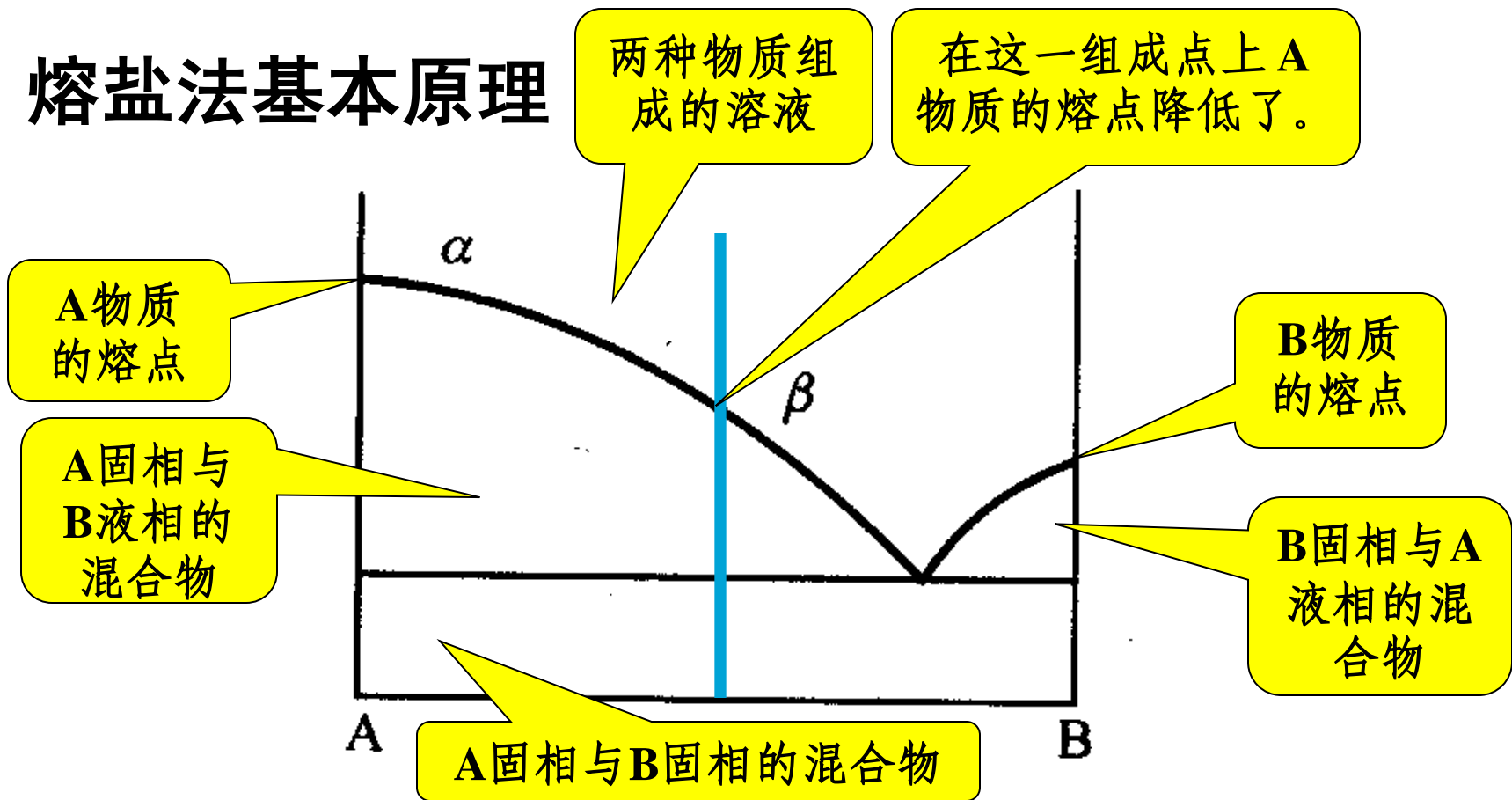


## 7.2.3 熔盐法制备单晶体

46

- 溶液法：要求结晶物质具有较高溶解度
- 熔体法：要求结晶物质具有较低熔点
- 微溶或难溶的高熔点物质怎么办？
  - 采用溶盐法

# 熔盐法基本原理



将结晶物质在高温下溶解于低熔点的助熔剂溶液内，形成均匀的饱和溶液，然后通过缓慢降温或其它方法进入过饱和状态使晶体析出。

# 熔盐法的一些基本特点

- ❖ 原理与溶液法相似，状态又象高温熔体。与溶液法相比，提高了溶解度；与熔体法相比，降低了生长温度
- ❖ 该法适用性强，几乎对所有材料都适用
- ❖ 对于生长高熔点和非同成分熔化的化合物晶体，有明显的优越性
- ❖ 设备简单，是一种很方便的晶体生长技术
- ❖ 生长周期较长，晶体一般较小，适合于研究用



# 助熔剂的选择依据

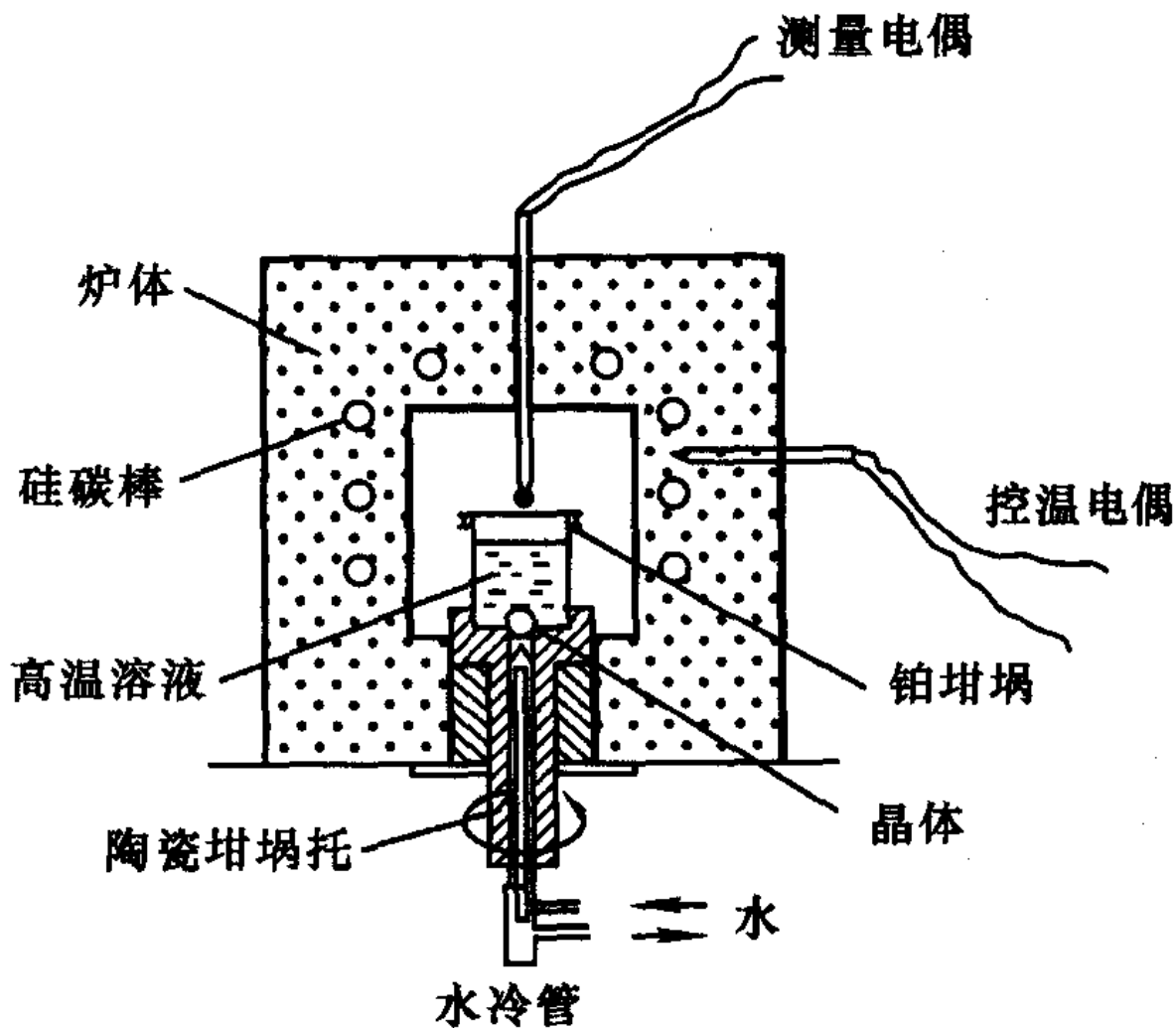
- 对晶体材料具有足够的溶解能力，在生长温度范围内，溶解度要有足够大的变化，以便获得足够高的晶体产量
- 在尽可能宽的温度范围内，所要生长的晶体是唯一的稳定相，助熔剂在晶体中的固溶度应尽可能小
- 具有尽可能小的粘度，以使溶质晶体有较快的生长速度

- ❖ 具有尽可能低的熔点和尽可能高的沸点，以便选择方便的和较宽的生长温度范围
- ❖ 具有尽可能小的挥发性、腐蚀性和毒性，并不与坩埚反应
- ❖ 易溶于对晶体无腐蚀作用的溶剂中，以便容易将晶体从助熔剂中分离出来
- ❖ 价格便宜

# 几个值得注意的问题

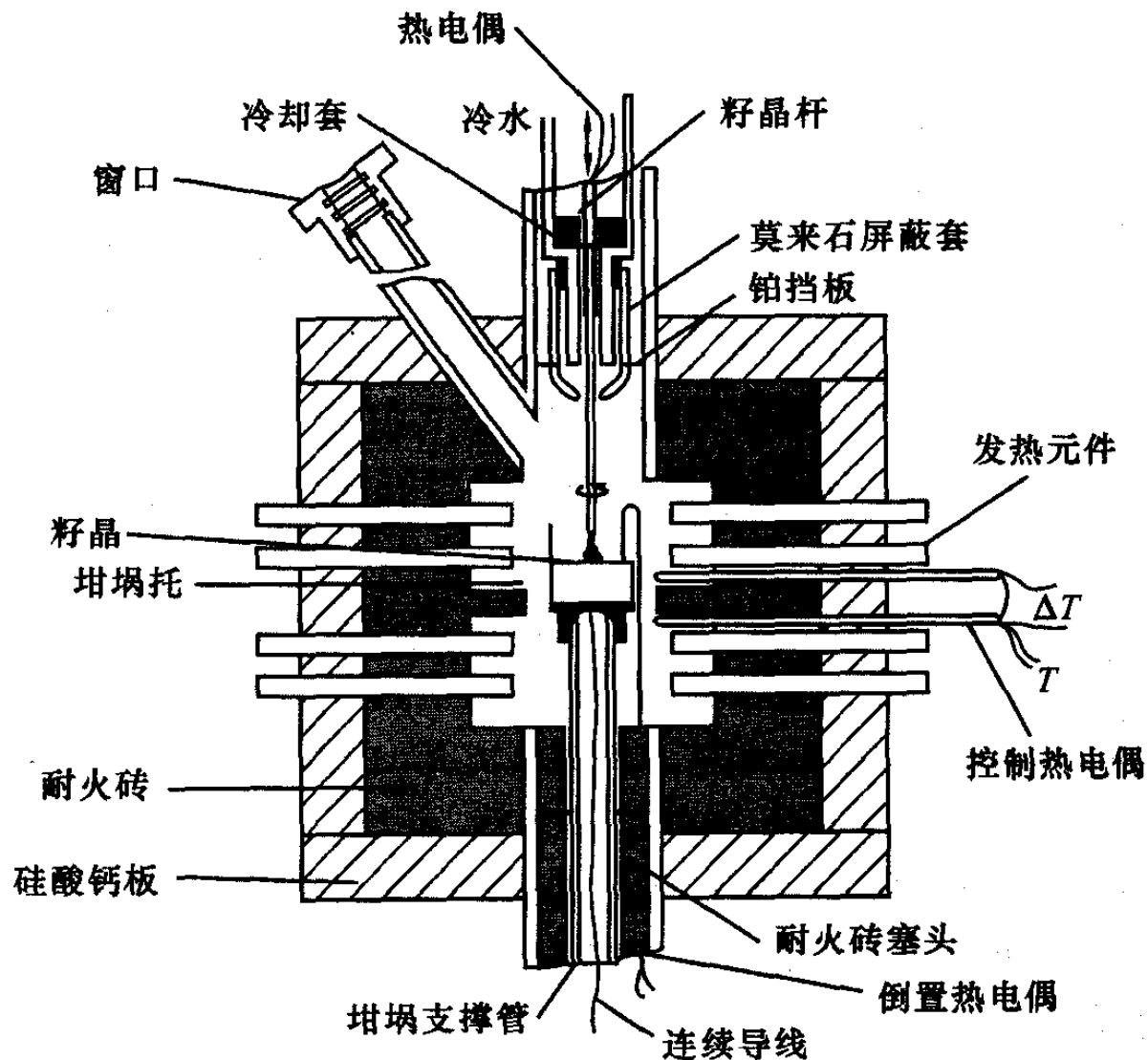
- 实际上使用的助熔剂往往很难同时满足上述所有要求
- 近年来倾向于使用复合助熔剂，使各种成分取长补短
- 由于复合助熔剂中存在有复杂的化学反应，可能会导致沉淀物的相组成复杂化
- 相图对于助熔剂的选择十分重要

# 无籽晶缓冷法（自发结晶）



加速旋转坩埚和底部加冷阱，以改善成核的均匀性。

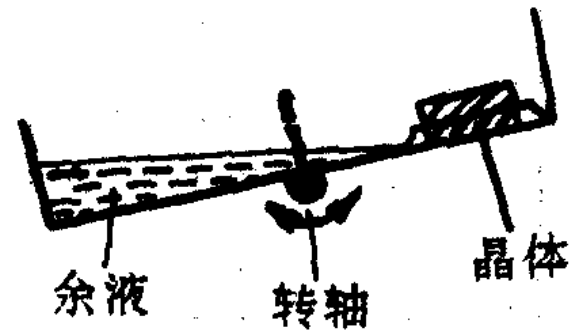
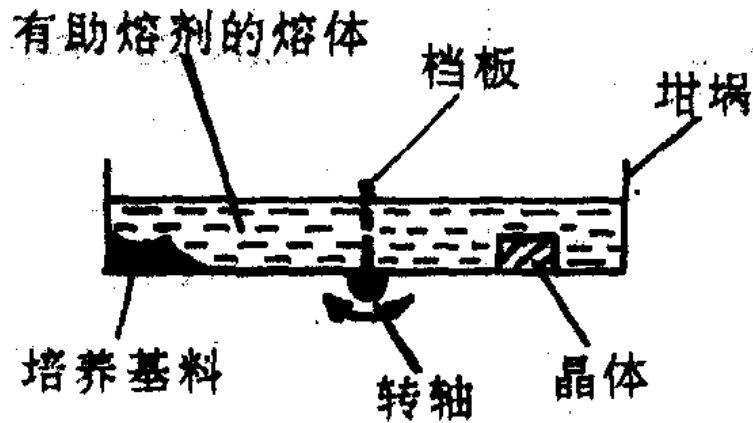
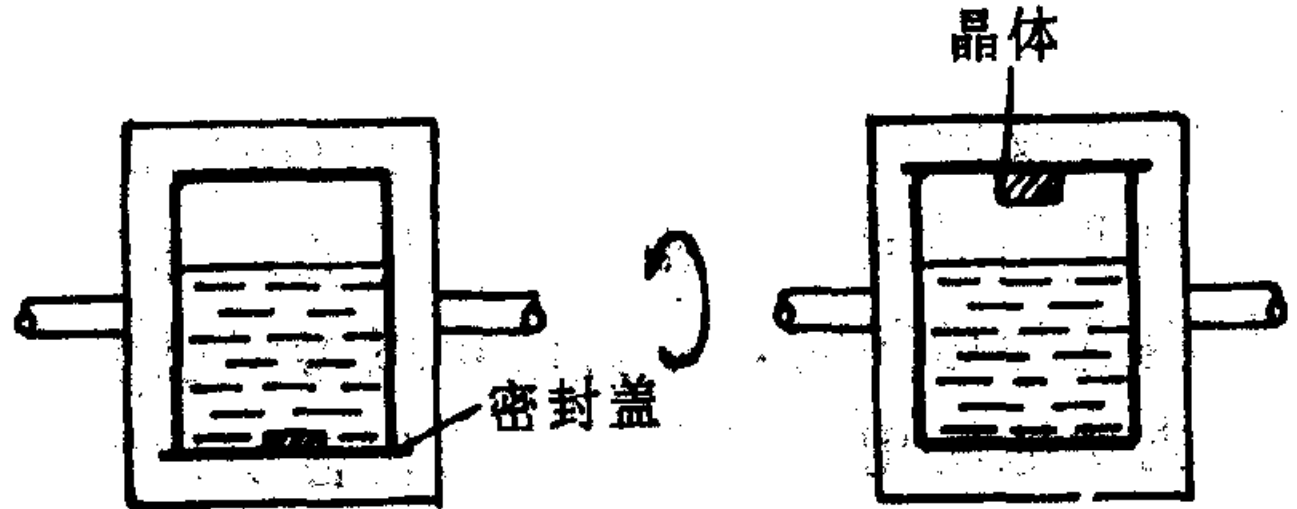
# 顶部籽晶法



相当于熔盐法和熔体法的结合，可以克服自发成核、晶核数目太多的缺点。

# 晶体和残余物溶液的分离

1. 倒转法
2. 倾斜法



## 5.2.4 气相法和固相法制备单晶体

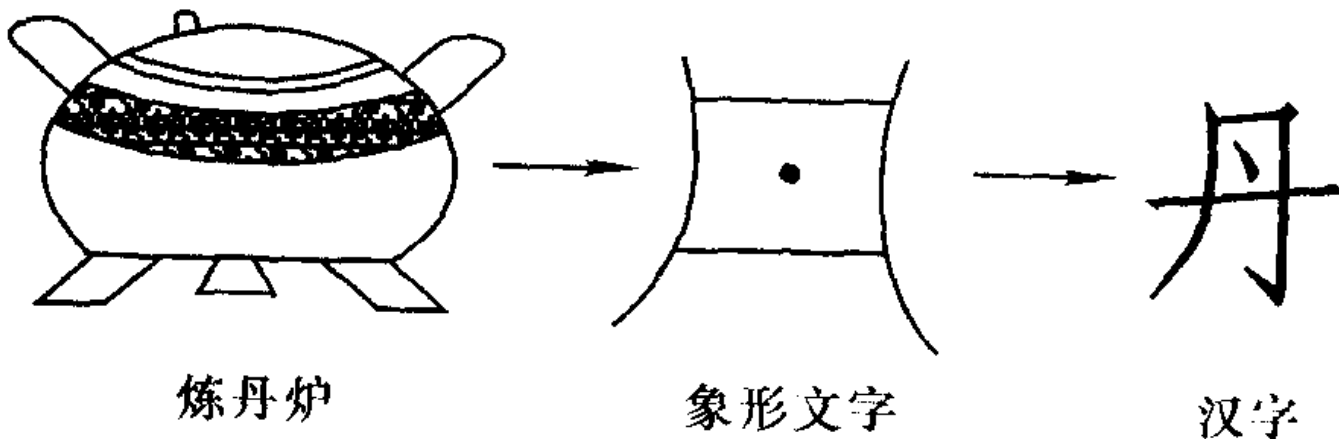
55

### □ 气相

- 蒸发-凝聚、化学气相沉积
- 古代的炼丹就是一种气相沉积技术

### □ 固相

- 重结晶、退玻璃化、多形体相转变



## 5.3 晶体形成的科学

56

- ❖ 相变过程和结晶的驱动力
- ❖ 成核
- ❖ 生长



## ❖ 相变过程和结晶的驱动力

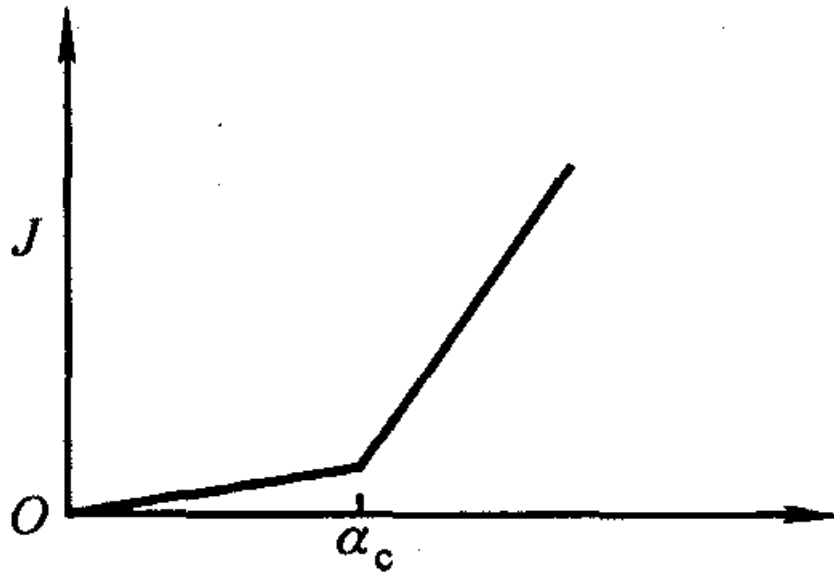
- 气相生长：当蒸气压达到饱和状态时，体系才能由气相转变为晶相。衡量相变驱动力大小的量是体系蒸气压的过饱和度
- 熔体生长：液 - 固相变的驱动力是过冷度
- 溶液生长：液 - 固相变的驱动力是过饱和度

## ❖ 成核

- 均匀成核：没有外来质点或表面存在的影响，在一个体系中各个地方成核的概率均相等
- 非均匀成核：在实际的晶体生长系统中，经常有不均匀部位存在，因而影响成核过程，导致了非均匀成核。

与均匀成核相比，非均匀成核由于母相中已经存在有某种不均匀性，有效地降低了成核时地表面能势垒，因此，成核时的过饱和度要小得多。

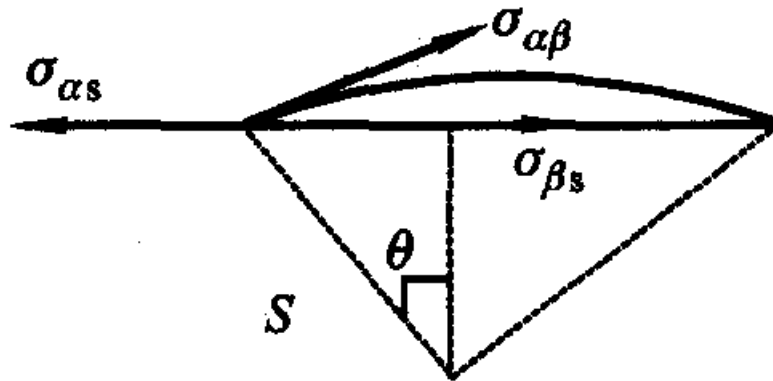
# 均匀成核



## 成核速率与过饱和度关系

在临界过饱和度前后，晶核形成数量急剧变化。这是制备晶体和制备粉体的分界线。

# 非均匀成核

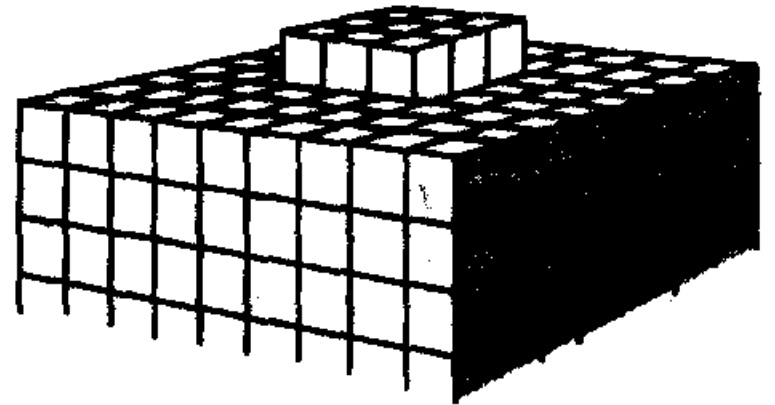
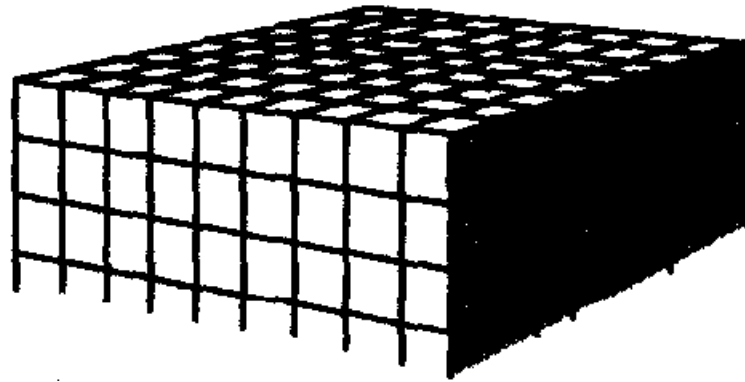
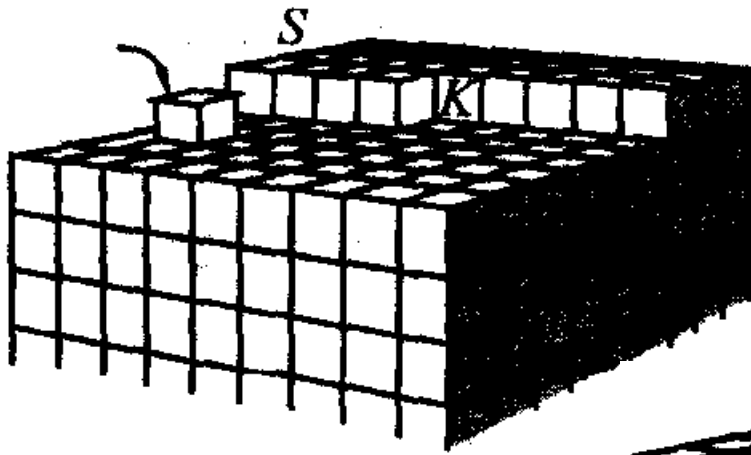


非均匀成核条件示意图

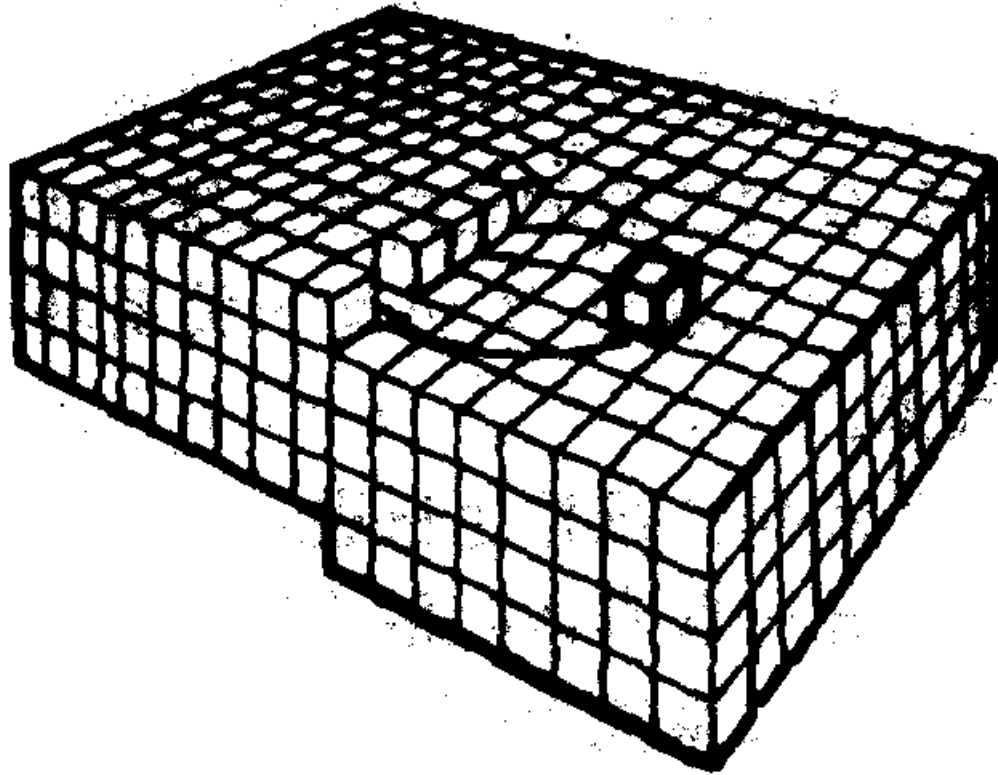
- ❖  $\alpha$  为原始不均匀部位， $\beta$  为晶相
- ❖ 一般假定晶体形状为球冠形。
- ❖ 能否成核主要取决于润湿关系，润湿角越小，越容易成核。

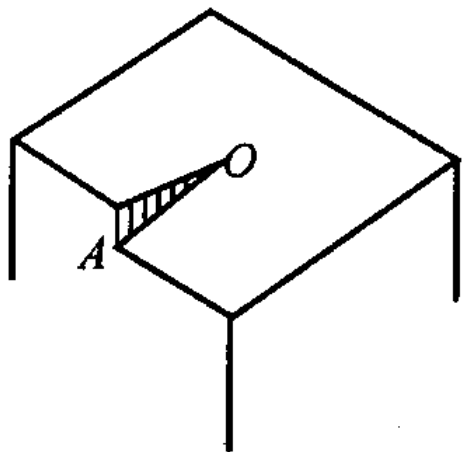
$$\gamma_{\alpha s} = \gamma_{\beta s} + \gamma_{\alpha\beta} \cos \theta$$

# 理想完整晶体生长的 的界面过程

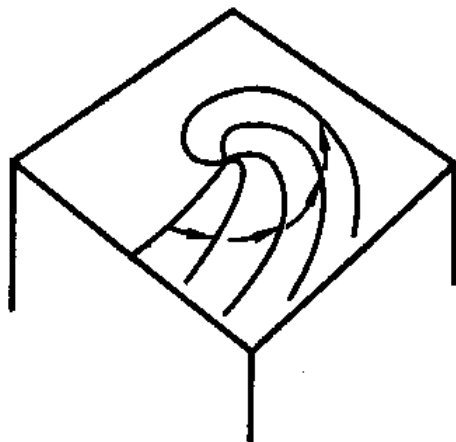


# 理想不完整晶体生长的界面过程





(a)



(b)



(c)

**Frank 理论:** 如果在原子级光滑面上有露头的螺形位错, 提供了台阶OA, 由于台阶各部分在生长过程中线速度相同, 而角速度不同, 使得台阶在运动过程中绕O点旋转, 形状不断变化, 直至形成角速度保持恒定的螺线为止。此后生长过程就由这一稳定的台阶绕螺位错露头点不断旋转使晶面沿其法向法向不断增长。

# 晶体生长理论要点

- ❖ 热力学：相变驱动力、均匀成核和非均匀成核
- ❖ 动力学：成核速率的计算、各种界面上晶体的生长动力学
- ❖ 晶体生长形态学