第3章 半导体材料晶体生长原理

人们从事晶体生长的历史可以追溯到公元前 2700 年前后,那个时期,我们的祖先已掌握 了从海水中获取食盐晶体的方法; 1637 年,明代著名科学家宋应星的《天工开物》就记载了 人工生长盐的信息。我国东晋医药学家、道教先贤葛洪所著的《抱朴子》中关于炼丹术"丹 砂烧之成水银,积变又还成丹砂"的记载,实际是由 S 和 Hg 合成 HgS 晶体的过程。然而, 在漫长的历史中,晶体生长一直只是一种凭经验传授的技艺。

直到 20 世纪初,现代科学技术的原理不断用于晶体生长过程,晶体生长开始走向科学化。 20 世纪 20 年代,W. Kossel、I. Stranski 等科学家提出了完整晶体生长的微观理论;20 世纪 40 年代,F. C. Frank 发展了缺陷晶体生长理论,提出了螺位错生长机制;20 世纪 50 年代, W. K. Borton、N. Cabrera 和 F. C. Frank 借助统计物理学发展了晶体生长及界面平衡结构理论, 是晶体生长理论发展的重要里程碑。在生长界面方面,K. A. Jackson 等提出了单原子层界面 模型,J. W. Cahn 等提出了扩散界面模型;1966 年,D. E. Temkin 认为晶体生长界面由许多原 子层构成,提出了弥散界面模型。20 世纪 50 年代以来,以单晶硅为代表的半导体材料的发 展推动了晶体生长理论研究和技术的发展。在近代,随着计算机技术的飞速发展,晶体生长 理论研究向微观定量计算方向发展,使传统的晶体生长技术有了微观理论的支撑,也使得许 多新型的晶体材料得以实现。

从晶体形态上讲,半导体材料可以分为半导体晶体材料、半导体非晶材料两大类。半导体非晶材料由于晶体结构不完整,具有较多的晶体缺陷和悬挂键等,其电学性能相对低下且不易调控,因此这类材料很少被用来制备半导体器件。相反地,半导体晶体材料具有晶格完整、晶体缺陷少、纯度高等优点,是半导体器件的主要制备材料。而半导体晶体材料是晶体材料的一种,是具有半导体物理性质的晶体材料,它的生长遵循普通晶体材料的生长原理。

本章主要阐述半导体材料的晶体生长原理,包括半导体晶体材料的生长方式、晶体生长的热力学理论、晶体生长的动力学理论及晶体的外形控制。首先介绍半导体晶体材料固相生长、液相生长和气相生长的特点。然后给出三种晶体生长方式的驱动力,并讨论液相生长的均匀成核和非均匀成核及过冷度对成核率的影响,在晶体动力学理论方面,给出界面模型和相应的生长机制。最后讨论晶体的外形控制,包括晶体形状和自由能、生长界面及生长方向的关系。

3.1 半导体晶体材料的生长方式

半导体材料是一种电子功能材料。以电子的自由度作为一个基本物理量,当电子沿着材料三维方向运动的尺寸都大于半导体材料的德布罗意波长(1~100μm)时,这种半导体材料称为"块体材料",泛指半导体晶体材料,包括半导体单晶材料和半导体多晶材料。从器件应用的角度来看,需要半导体材料具有相对完整的晶格(如 Si、Ge、GaAs等半导体晶体材料),而半导体多晶材料具有晶界、位错等高密度缺陷,因此,大约 98%的半导体材料都是单晶的。

半导体晶体材料的生长方式和普通晶体的生长方式一样,一般分为三类:固相生长、液

相生长和气相生长。固相生长是利用固体材料中的扩散,使多晶体转变为单晶体或者非晶体 转变为单晶体的一种晶体生长方式。例如,在高温高压下将石墨转变成金刚石晶体;又如将 非晶硅固化再结晶成多晶硅。固相生长是一种材料再结晶的过程,通常可以利用退火、烧结、 多形性转变、退玻璃化及固态沉淀等方式实现再结晶的固相生长。固相生长具有如下优点: (1)它可以在不添加组分的情况下,在低于熔点的温度实现晶体生长;(2)所生长晶体的形 状可以是事先设计的,直接生长出丝、箔等形状的晶体,取向也容易控制;(3)除脱溶外, 杂质和其他添加组分的分布在晶体生长前就被固定下来,并且在生长过程中不发生改变(除 稍微被相当慢的扩散所改变外)。但是,从固相中所生长晶体的成核密度高,固体中的原子扩 散速率非常小,因此难以用此法得到大尺寸单晶。

液相生长是由液相转变为固相的生长过程,包括从熔体中生长和从溶液中生长。从熔体 中生长是目前制备大直径块体半导体单晶材料的主要方法,这种方法生长的单晶具有纯度高、 体积大、完整性好、生长速率高等优点,但是要求所生长的材料在熔点附近相对稳定,不发 生分解、升华和相变。根据生长工艺的不同,熔体法生长包括直拉单晶法、液态密封直拉法、 布里奇曼法和区熔法等。从溶液中生长晶体是将原料溶解在适当的溶剂中,采取一定的方法 使溶液达到饱和状态,从而使溶质从溶液中析出并结晶长大的方法,如从盐水溶液中结晶出 盐。根据溶液性质的不同,将溶液法分为助溶剂法、水溶液法和水热法等。这些方法可以使 晶体在远低于熔点的温度下生长,适合制备高温下容易发生分解、汽化或晶型转变的材料, 所制备的单晶体尺寸较大、均匀性良好。

气相生长是将原料用物理或者化学的方法转变为气态,并通过物理或者化学反应的方法 沉积在衬底上,生长出固相材料的方法,就像水汽凝结成冰和雪花一样。气相生长适合制备 那些本身或者中间产物可以汽化的材料,并可以在远低于晶体熔点的温度下进行生长。例如, 将 SiC 原料进行升华再重新凝华为 SiC 晶体。气相生长材料的速率远低于液相生长的速率, 因此,这种方法主要用来制备厚度在几百微米以下的,甚至是单原子或分子层厚度的薄膜材 料,包括单晶、多晶或非晶薄膜材料。当吸附到衬底的原子或者分子有足够的能量在衬底表 面自由迁移时,就可以排列成有序的晶体薄膜材料。根据反应方式的不同,气相生长方法又 分为物理气相生长和化学气相生长两种方法。

3.2 晶体生长的热力学理论

3.2.1 晶体生长的自由能和驱动力

晶体生长是以气体、液体或者固体的过饱和状态的相(亚稳相),通过成核与长大,形成 具有一定尺寸、形状及相结构的晶体(平衡相)的过程^[1-2]。伴随这一过程而发生的是系统吉 布斯自由能的降低或熵的增大,是典型的一级相变过程,遵从相变的基本热力学原理。晶体 生长是一个动态过程,形成晶体(新相)的自由能应该低于亚稳相(旧相)的自由能,这是 形成晶体的热力学条件^[1-2]。当两相体系达到热力学平衡时,就不能生成新相了。

满足热力学条件后,晶体生长过程就是新相通过结晶界面向旧相的移动^[1-2]。界面是系统 中共存各相之间的交界面,在晶体生长中起着十分重要的作用^[1-2]。常见的界面包括液-气界 面、气-固界面、液-固界面及固-固界面等,在晶体生长系统中这几种界面都可能存在。它们 共同的特点是:界面两侧附近几个原子层的区域中,原子排列方式和成键特性与两侧的相都 不同。在热力学平衡的条件下,界面两侧的物质相互转移的速率相等,维持动态的平衡。一 旦平衡被破坏,就会发生物质的转移,导致物质从自由能高的一侧向自由能低的一侧转移, 进而导致界面的移动。假设在界面移动的驱动力*f*的作用下,单位面积为*A*的界面移动距离 Δ*z*,则该过程对应的自由能变化为Δ*G*。根据外力做功与自由能变化相等的原理得^[1-2]

$$fA\Delta z = -\Delta G \tag{3.1a}$$

或

$$f = -\Delta G / A \Delta z = -\Delta g_{\rm V} \tag{3.1b}$$

 $\Delta g_{\rm V}$ 是生长单位体积晶体的自由能的变化,也称为相变驱动力或者体积能。界面移动的驱动力就来源于体系自由能的降低。

若单个原子相变引起的吉布斯自由能的降低为 Δg , 单个原子的体积为 $V_{\rm m}$, 单位体积中的原子数为 N, 则

$$f = -N\Delta g/(NV_{\rm m}) = -\Delta g/V_{\rm m} \tag{3.1c}$$

晶体生长的条件是驱动力f>0。若 $\Delta g>0$, f<0,则f为熔化、升华或者溶解的驱动力。 由于 Δg 和f只相差一个常数,因此 Δg 也被称为相变驱动力^[2]。相变驱动力的大小取决于晶体生长前、后体系自由能的差值,它和体系各组元的化学势有关。

在多组元介质中,将其总自由能对某一组元成分的偏导数定义为该组元在该介质中的化 学势(又称化学位),记为

$$\mu_i = \partial G / \partial x_i \tag{3.2}$$

μ_i加上标表示所在的介质,如μ^s表示组元i在气相(g)中的化学势。因此,也可以用化学势体现旧相成分和晶体成分的对应关系。化学势通常是温度(T)、压力(p)和成分的函数; 但是,对于单元复相系,自由能仅是温度和压力的函数^[3]。





对于单元复相系,晶体生长过程中不发生成分的变化,自由能由温度和压力决定,如图 3.1 所示。由图可见,固相(s)、液相(l)和气相(g)在特定的压力与 温度下处于稳定状态。因此,要获得晶体的生长,就需 要改变体系的压力和温度使相平衡发生偏移。例如,以 气相为旧相进行压缩或者降温获得晶体,就是气相生长; 以液相为旧相进行降温或者压缩获得晶体,就是液相生 长。

3.2.1.1 气相-固相转变

气相的相变驱动力来自 $\Delta G = G_{s} - G_{g}$ 。假设气相为 理想气体,在 (p_{0}, T)状态下与晶体处于相平衡,则此

时晶体与气相的化学势相等($G_s^0 = G_g^0$)。假设在温度 T 不变的情况下,压力由 p_0 增大到 p。 压力对固相的自由能影响很小, G_s 几乎等于 G_s^0 。由此可得气相的化学势的变化为

$$\Delta \mu = \mu_{\rm s} - \mu_{\rm g} = \mu_{\rm s}^0 - \left(\mu_{\rm g}^0 + RT \ln \frac{p}{p_0}\right) = -RT \ln \frac{p}{p_0}$$
(3.3)

式中,化学势的变化 $\Delta \mu = N_A \Delta g$,摩尔气体常量 $R = k_B N_A$,其中, N_A 为阿伏加德罗常数, k_B

为玻耳兹曼常数,则气相的相变驱动力为

$$\Delta g = -k_{\rm B}T\ln\frac{p}{p_0} \tag{3.4a}$$

定义饱和比 $\alpha = p/p_0$,过饱和度 $\sigma = \alpha - 1$ 。当过饱和度较小时, $\ln(\sigma + 1) \approx \sigma$,则

$$\Delta g = -k_{\rm B}T\ln\alpha \approx -k_{\rm B}T\sigma \tag{3.4b}$$

$$\Delta g_{\rm V} = \frac{-k_{\rm B}T}{V_{\rm m}} \ln \alpha \approx \frac{-k_{\rm B}T\sigma}{V_{\rm m}}$$
(3.4c)

将式(3.4c)代入式(3.1b),得到气相生长的驱动力为

$$f = -\Delta g_{\rm V} = \frac{k_{\rm B} T \ln \alpha}{V_{\rm m}} \approx k_{\rm B} T \frac{\sigma}{V_{\rm m}}$$
(3.5)

从式 (3.4b)和式 (3.5)可以看出,只有在一定的过饱和度时, $\Delta g < 0$, f > 0, 气相-固相转 变才可能自发进行。

3.2.1.2 熔体-固相转变

从熔体中生长晶体的驱动力来源于液相与固相自由能的差 $\Delta G = G_s - G_l$ 。对于单组元体系, 两者化学势的差 $\Delta \mu = \Delta h(T) - T\Delta s(T)$ 。在熔点 T_m 熔体与晶体处于两相平衡时,两相的化学势应 该相等,则 $\Delta h(T_m) = T_m\Delta s(T_m)$ 。当实际温度与熔点的偏差很小时,可以近似地认为 $\Delta h(T) = \Delta h(T_m)$,以及 $\Delta s(T) = \Delta s(T_m)$ 。若熔体温度略低于熔点,则两相化学势有一定的差值,从而可 以得到从熔体中生长晶体的相变驱动力为

$$\Delta g = \frac{\Delta \mu}{N_{\rm A}} = \frac{\Delta h(T) - T\Delta s(T)}{N_{\rm A}} = \frac{\Delta h(T_{\rm m}) - T\Delta h(T_{\rm m}) / T_{\rm m}}{N_{\rm A}} = -l\frac{\Delta T}{T_{\rm m}}$$
(3.6a)

$$\Delta g_{\rm V} = -\frac{l\Delta T}{V_{\rm m}T_{\rm m}} \tag{3.6b}$$

式中, $\Delta T = T_m - T$ 为熔体的过冷度;单个原子的熔化潜热 $l = L/N_A = -\Delta h(T_m)/N_A$,其中 L 是指 在一定温度和压力下纯物质熔化(如晶体转变为液态)过程中体系所吸收的热。结晶是熔化 的逆过程,其焓的变化数值相等,符号相反。将式(3.6b)代入式(3.1b),得到熔体生长的 驱动力为

$$f = \frac{l\Delta T}{T_{\rm m}V_{\rm m}} \tag{3.7}$$

从式 (3.6)和式 (3.7)可以看出,只有当Δ*T*>0,也就是熔体有一定的过冷度时,Δ*g*<0,*f*>0, 熔体-固相转变才可能自发进行。通常在熔体-固相转变过程中,体积的变化非常微小,因此 压力的变化对总体自由能的影响很小,相变的驱动力主要来自过冷度,因此,液相压缩仅限 凝固过程体积收缩的物质。当晶体与熔体的过冷度或定压比热容相差较大时,可以参见 D. Jones 等得到的更加精确的表达式^[4]。

3.2.1.3 溶液-固相转变

对于从溶液中生长固体的过程,假设溶液为稀溶液,忽略蒸气压的影响。溶液在一定温度、压力与饱和溶液的浓度(*T、p、C*₀)下处于平衡状态,则此时两相中溶质和溶剂的化学势相等。溶质 i 在该溶液中的化学势为

$$\mu_{i}^{l}(C_{0}) = \mu_{i}^{0}(T, p) + RT \ln C_{0}$$
(3.8)

固-液两相平衡时,固相的化学势μ^s与液相饱和溶液的化学势μ^l相等。在压力和温度不变的 情况下,溶质浓度增大到 C₁,两相化学势不相等,差值为

$$\Delta \mu = \mu_{i}^{s} - \mu_{i}^{l}(C) = \mu_{i}^{l}(C_{0}) - \mu_{i}^{l}(C_{1}) = -RT \ln \frac{C_{1}}{C_{0}}$$
(3.9)

同样可以得到单个溶质原子从溶液转变为晶体的相变驱动力

$$\Delta g = -k_{\rm B}T \ln \frac{C_1}{C_0} \tag{3.10a}$$

类似地定义饱和比 $\alpha = C_1/C_0$,过饱和度 $\sigma = \alpha - 1$,则

$$\Delta g = -k_{\rm B}T \ln \frac{C_1}{C_0} = -k_{\rm B}T \ln \alpha \approx -k_{\rm B}T\sigma \qquad (3.10b)$$

$$\Delta g_{\rm V} = -k_{\rm B}T \frac{\ln \alpha}{V_{\rm m}} \approx -k_{\rm B}T \frac{\sigma}{V_{\rm m}}$$
(3.10c)

若在溶液系统中,生长的晶体由纯溶质构成,则将式(3.10c)代入式(3.1b),得到溶液 生长的驱动力

$$f = k_{\rm B} T \ln \frac{\alpha}{V_{\rm m}} \approx \frac{k_{\rm B} T \sigma}{V_{\rm m}}$$
(3.11)

从式(3.10a)和式(3.11)可以看出,只有当 $C_1 > C_0$,也就是溶液有一定的过饱和度时, $\Delta g < 0$,f > 0,溶液-固相转变才可能自发进行。

对于多元系统,自由能不仅是温度和压力的函数,也和成分有关系,一般用化学势来表 示成分对多元系统凝固行为的影响。对于多元的合金和化合物,体系自由能变化的计算是复 杂的过程,一般需借助多元相图,其自由能变化的推导详见参考文献[1]。

相变能否发生还需要考虑驱动力的大小,只有在驱动力达到一定的值时,相变才会发生; 在驱动力还没有达到这个值时,系统将处于亚稳态。从能量的角度看,系统处于亚稳态时, 系统的能量具有极小值,也就是说相对于亚稳态的很小偏离将导致系统能量的增大,这意味 着在亚稳态和稳态之间存在一定的势全^[3]。从热力学角度看,如果吉布斯自由能是连续的, 则在两个极小值之间必然存在一个极大值,也就是亚稳态到稳态必须要克服一定的势全。克 服这个势全发生相变,需要生长系统中的过饱和度或过冷度达到一定的数值。

3.2.2 晶体生长的均匀成核

晶体生长过程是从成核(或者形核)开始的^[1],所谓的"成核",是指在旧相中形成等于 或大于一定临界尺寸的平衡相晶核的过程。而晶体的生长,则是通过晶核的长大来实现的。 成核是相变初始时的孕育阶段,是结晶的初始阶段^[1-2]。在这个阶段,从旧相中开始出现许多 有序排列的小原子团,称之为晶胚。晶胚在到某一临界尺寸后,就成为可以稳定存在并自发 长大的晶核^[5]。晶核与拟生长的晶体具有相同的结构,并在给定的晶体生长条件下是热力学 稳定的。晶核的形成方式有两种:均质成核(又称均匀成核或自发成核)和异质成核(又称 非均匀成核或非自发成核)^[3,6-7]。如果依附于事先制备的拟生长晶体(籽晶)的界面生长, 严格意义上不属于晶体成核过程,而是晶体的外延生长。

均质成核是指在一定的过饱和度或过冷度的条件下,从旧相直接形成晶核^[5]。最早的成 核理论针对过饱和蒸气中液滴的成核,在该模型的基础上,于 1949 年提出了经典的液相中均 质成核的理论^[1]。均质成核理论首先假设冷的液相中由于结构起伏而形成不同尺寸的原子团 簇,也就是晶胚;假设晶胚为球形,半径为*r*,表面积为*S*,体积为*V*。当过冷液体中出现一 个晶胚时,总的自由能变化由体积自由能 Δ*G*_V 和表面自由能 Δ*G*_S 两部分构成

$$\Delta G = \Delta G_{\rm V} + \Delta G_{\rm S} = V \Delta g_{\rm V} + \gamma S = \frac{4}{3} \pi r^3 \Delta g_{\rm V} + 4\pi r^2 \gamma \qquad (3.12)$$

式中, γ 表示单位面积自由能,也就是晶体和亚稳相的界面能。由式(3.12)可知,体积自由能 ΔG_V 随着 r^3 的增大而减小,而表面自由能 ΔG_S 随着 r^2 的增大而增大。所以随着晶胚半径 r的增大, ΔG_V 要比 ΔG_S 变化得更快。另外, ΔG_S 在开始时增大得更快,所以总的自由能变化先随着晶胚半径的增大而增大,达到极大值 ΔG^* 以后逐渐

减小。与 ΔG^* 相对应的晶胚半径 r^* 称为临界半径;当晶胚半径增大到 r_0 时, $\Delta G = 0$,该半径 r_0 称为稳定半径。

晶胚半径 r 与总的自由能变化 ΔG 的关系如图 3.2 所示。从图中可以看出晶胚成核时能量的变化规律:当 $r < r^*$ 时,总的自由能变化随着晶胚半径的增大而增大,随着晶胚半径的减小而减小,因此,半径小于临界半径 的晶胚将消失;当 $r = r^*$ 时,总的自由能变化处于极大 值 ΔG^* ,晶胚可能消失,也可能长大成核。所以把 r^* 称为临界晶核半径,该晶胚称为临界晶核。晶核的尺寸 必须大于或等于临界晶核半径才可能发生凝固;当 $r^* < r_0$ 时,总的自由能变化随着晶胚半径的增大而逐渐



图 3.2 总的自由能变化与晶胚半径的变化关系

减小,但是 $\Delta G > 0$,这样的晶胚消失的概率小于长大的概率;当 $r > r_0$ 时, $\Delta G < 0$,晶胚能稳定长大,是稳定晶核。

对式 (3.12) 的半径求偏导数并令其等于零, 即∂∆G/∂r=0, 可求得

$$r^* = -2\gamma/\Delta g_{\rm V} \tag{3.13}$$

从式(3.13)可以看出,当体系过饱和度或者过冷度大时,相应的 Δg_V 大,从而可以减小临界晶核半径 r^* ;反之,则增大 r^* 。显然,临界晶核半径不仅取决于材料本身,还和过冷度有关。将式(3.6b)代入式(3.13)得

$$r^* = 2\frac{\gamma V_m T_m}{l\Delta T} \tag{3.14}$$

式(3.14)表示临界晶核半径与过冷度成反比,过冷度越大,临界晶核半径越小。在生长晶体时,往往通过增大过冷度 ΔT 来减小临界晶核半径 r^* ,从而达到细化晶粒的目的。相反地,减小过冷度 ΔT 可以增大临界晶核半径 r^* ,更容易获得大晶粒的多晶,甚至单晶材料。

在临界晶核时,体积自由能 ΔG_V 的减小还不能完全补偿表面自由能 ΔG_S 的增大,剩余部 分需要通过外界提供能量,也就是相变需要克服的自由能势垒高度,称为形核功,为

$$\Delta G^* = \frac{16\pi\gamma}{3\Delta g_V^2} = \frac{16}{3}\pi r^{*2}\gamma = \frac{1}{3}\Delta G_{\rm S}$$
(3.15)

从式 (3.15)可以看出,形核功等于 1/3 的表面自由能 ΔG₈,其余的 2/3 被体积自由能的 减小所抵消。体系的自由能是宏观的平均能量,它保持一个有能量起伏的动态平衡状态,而 形核功是依靠结晶体系的能量起伏提供能量的。结合式 (3.14)和式 (3.15),可以看出临界 形核功取决于过冷度。过冷度越大,临界晶核半径越小,临界形核功越小。

综上所述,均匀成核是在过冷液体中,依靠结构起伏形成尺寸大于临界晶核半径的晶胚, 同时还必须依靠能量起伏获得形成临界晶核所需要的形核功,才能形成稳定的晶核。因此, 结构起伏和能量起伏是均匀成核的必要条件^[2]。从液态通过均匀成核获得晶体时,临界晶核 半径和临界形核功与过冷度有关。在其他条件不变的情况下,过冷度的大小决定了临界晶核 半径的大小。

具有临界尺寸的原子团簇获得一个原子后则成为晶核,失去一个原子后则有可能消融。 单位体积单位时间内所形成的晶核数目称为成核率 *I*_p。随着过冷度的增大,临界晶核半径和 临界形核功都减小,需要的能量起伏减小,容易形成稳定晶核。系统中,部分微小区域的能 量超过临界形核功的概率与 exp(-Δ*G^{*}/k*_B*T*)成正比,也就是成核率随着过冷度的增大而增大。 另外,随着过冷度的增大,原子的扩散速度变慢,原子需要克服扩散势全 *Q* 才能从液相扩散 到固相形成晶胚,所以液态中出现大于临界晶核的概率与 exp(-*Q/k*_B*T*)成反比。综上所述,成 核率是形核功控制的概率因子与扩散控制的概率因子的乘积,表示为^[5]

$$I_{\rm n} = K \exp(-\Delta G^* / k_{\rm B} T) \exp(-Q / k_{\rm B} T)$$
(3.16)

式中, *K* 为常数; exp(-Δ*G^{*}/k*_B*T*)为形核功控制的概率因子; exp(-*Q/k*_B*T*)为扩散控制的概率因子。图 3.3 显示了成核率和过冷度的关系^[8]。随着过冷度的增大,能量起伏的概率因子和扩散控制的概率因子的变化趋势正好相反。从图中可以看出,成核率随着过冷度的增大先增大到极值,然后逐渐减小。当过冷度较小时,成核率主要受能量起伏的概率因子的控制。当过冷度增大时,成核率急剧增大。当过冷度较大时,成核率主要受到原子扩散的概率因子的控制,随着过冷度的增大,成核率逐渐减小。另外,结合图 3.2 和图 3.3,可以看出过冷度达到

一定值以后,成核率才开始突然增大,也 就是形成临界的晶胚需要一定的孕育期。 当过冷度较小时,临界晶核半径较大,晶 胚需要克服较大的形核功。随着过冷度的 逐渐增大,晶胚需要克服的形核功逐渐减 小,一旦小于体系起伏所能提供的能量, 晶胚就立即长大成为稳定的晶核,成核率 陡增。

3.2.3 晶体生长的非均匀成核

非均匀成核是指在体系中存在外来 质点(衬底、容器壁、固体颗粒、籽晶等),



成核发生在外来质点上,又叫异质成核或非自发成核^[2]。非均匀成核理论认为,在旧相中存 在着颗粒等固相,新相依附于已有的固体颗粒表面成 核,从而使形核功和过冷度大幅减小^[2,9]。

图 3.4 所示为非均匀成核的示意图。根据非均匀成 核理论,假设旧相α中存在的固体颗粒(基底)s与冠 状的新相晶核β的尺寸相比很大,则其表面可以被看作 平面。晶核的曲率半径为r,晶核表面与基底的接触角 为θ,也称为润湿角。用γ_{αβ}、γ_{αs}和γ_{βs}分别表示旧相α与 新相晶核β、旧相α与基底 s、新相晶核β与基底 s之间



的界面能。当晶核稳定存在时,在新相晶核、旧相和基底的交界处,相互之间的表面张力存 在平衡关系: $\gamma_{\alpha s} = \gamma_{\beta s} + \gamma_{\alpha \beta} \cos \theta$ 。冠状晶核的表面积和体积分别为 $2\pi r^2 (1 - \cos \theta) \pi (2 - 3\cos \theta + \cos^3 \theta) \pi r^3/3$,新相晶核与基底之间的界面面积为 $\pi r^2 (1 - \cos^2 \theta)$ 。在基底上形成一个新相晶核 *β*时自由能的变化为

$$\Delta G_{\rm h} = \Delta G_{\rm V} + \Delta G_{\rm S} = \left[\frac{4}{3}\pi r^3 \Delta g_{\rm V} + 4\pi r^2 \gamma_{\alpha\beta}\right] f(\theta) \tag{3.17}$$

式中,函数 $f(\theta) = (2-3\cos\theta + \cos^3\theta)/4 = (2+\cos\theta)(1-\cos\theta)^2/4$ 。

比较均匀成核和非均匀成核的自由能的差别,两者仅相差一项系数 $f(\theta)$ 。对式(3.17)的半径求偏导数并令其等于零,即 $\partial\Delta G/\partial r = 0$,可求得临界晶核半径

$$r^* = -2\gamma_{\alpha\beta}/\Delta g_{\rm V} \tag{3.18}$$

比较均匀成核和非均匀成核的临界晶核半径,可以看出,当体系状态一定时,两者的临界晶核半径相同。将式(3.18)代入式(3.17)可求得形核功

$$\Delta G_{\rm h}^* = \frac{16\pi\chi_{\alpha\beta}}{3\Delta g_{\rm V}^2} f(\theta) = \Delta G^* f(\theta)$$
(3.19)

从式(3.19)可以看出,当 θ =0时, $f(\theta)$ =0, ΔG_h^* =0,说明固体颗粒相当于晶核,而 不需要形核功,液体可直接转变成晶体;当0 < θ < 180°时, $f(\theta)$ < 1, $\Delta G_h^* < \Delta G^*$,固体颗 粒等外来质点将促进成核;当 θ =180°时, $f(\theta)$ =1, $\Delta G_h^* = \Delta G^*$,说明固体颗粒等外来质点 对成核没有贡献,与均匀成核的情况一致。总体来说,非均匀成核比均匀成核所需要的形核 功小,而且随着 θ 的减小而减小。

非均匀成核的成核率除了受过冷度的影响,还受到固体颗粒等外来质点的性质、数量、 形貌及其他物理因素的影响^[5]。非均匀成核的形核功小于均匀成核的形核功,对过冷度的要 求也比均匀成核低。如图 3.5 所示,成核率开始增大时,非均匀成核的过冷度要比均匀成核 小得多,一般为 1/10 左右。而且,非均匀成核的成核率达到最大值后还要下降一段时间才突 然中断,这是由于晶核形成后沿着基底很快铺展,使得可以成核的基底面积大幅减小,以至 于完全消失。过冷度小时,易非均匀成核;过冷度大时,易均匀成核。

非均匀成核受固体杂质和润湿角的结构影响。在曲率半径相等的情况下,非均匀成核比均 匀成核所需要的晶胚体积和表面积要小得多,并且随着润湿角θ的减小而减小。接触角θ越小, 晶胚成核的体积越小,这样可以使更多小尺寸的晶胚变成晶核,从而大大提高成核率。所以, 并非所有的固体颗粒都可充当成核的异质基底,只有能减小固体颗粒与晶核之间润湿角的固体