

# 溶液系统中的晶须生长机理

魏钟晴 马培华

(中国科学院青海盐湖研究所, 西宁 810008)

**摘要** 溶液中的晶须生长受多种因素的制约, 本文依据晶体生长的基本过程, 讨论了螺型位错的来源、晶须的生长机制以及生长动力规律。从热力学角度分析了界面能对晶须形态的影响。

**关键词** 晶须 生长机理 螺型位错 溶液生长

## ○ 引言

溶液生长系统中的晶体生长过程, 从宏观上看是晶体—溶液界面向溶液中推移的过程。从微观上讲是组成晶体的质点按空间格子构造排列的过程。这一过程一般都需要经过如下三个主要阶段: 使溶液介质达到过饱和、晶体成核和晶体生长。

晶须是一种单晶体。它的形成也同样要经过上述各基本阶段。但它又是一种特殊形态的单晶体, 所以又有其特定的形成机制。它的形成过程包括使溶液介质达到过饱和、晶体成核、位错成核和增殖、位错延伸(晶须生长)等阶段。总之, 晶须的形成是晶体内部物理缺陷之一—螺型位错延伸的结果。

人们一般从几何结晶学(晶面淘汰定律)、热力学、生长动力学、周期性键链(Periodic Bond Chain)理论以及界面稳定性理论等角度来解释晶体的各种形成, 然而, 运用这些理论时要统筹兼顾、综合考虑, 而对不同的晶体形态又各有侧重。晶须的形态是十分复杂且未能最终彻底解决的问题, 它的形成和生长过程对外界因素十分敏感, 不同生长环境的微小差异可造成形态的巨大不同。在晶须形成机制和形态研究方面, F. C. Frank 提出的位错生长理论(动力学控制)无疑是最为成功的。

掌握晶须生长机制, 对在溶液生长系统中有效地合成晶须是大有裨益的, 本文将从以下几方面探讨溶液生长系统中有关晶须的形成机理、生长动力学规律。

1. 晶体生长的基本阶段;
2. 界面能对决定晶须形成所起的作用;
3. 螺型位错延伸导致晶须的形成;
4. 晶体中螺型位错的来源;
5. 晶须生长动力学规律;

## 1 溶液生长系统中晶体生长的基本阶段

任何形态晶体的形成都要经过如下三个基本阶段: 使流体介质达到过饱和、晶体发生成核和晶体生长。第一阶段是从溶液中生长晶体必须具备的先决条件; 第二阶段是热力学所要解决

的问题;第三阶段是生长动力学的问题。

### 1.1 溶液的状态及过饱和状态的建立

在溶液浓度  $C$ —温度  $T$  图上,溶液状态可粗略地分为不饱和状态、饱和状态和过饱和状态,如图 1 所示,实线称溶液的溶解度曲线,表示溶液的饱和状态。该实线上方区域分别表示溶液的过饱和状态、不饱和状态。不饱和状态在热力学上是稳定的;而过饱和状态是不稳定的。溶液在该不饱和区域中的不同位置其不稳定程序也不一样,溶液状态点越靠近实线越稳定,离曲线越远越不稳定。

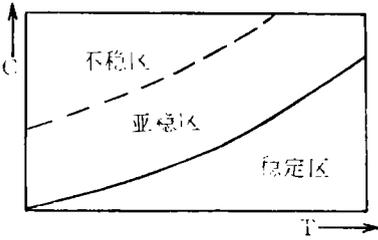


图 1 溶液浓度—温度图

H. A. Mier 在 W. Ostwald (1897 年) 引入“不稳过饱和”(在无晶核存在的情况下能自发析出固相)和“亚稳过饱和”(在无晶核存在的情况下不能自发析出固相)概念的基础上,通过测量许多盐类的浓溶液在冷却过程中的折射率的变化,广泛地研究了自发结晶和过饱和度之间的关系,进一步将图 1 的过饱和区域细分为不稳过饱和区域和亚稳过饱和区域。二者分界的虚线称为过饱和溶解度曲线,该线上方区域为不稳过饱和区,下方与溶解度曲线所限区域为亚稳过饱和区。

这样,整个溶液浓度  $C$ —温度  $T$  图可分为稳定区(不饱和及饱和区域)、亚稳过饱和区和不稳过饱和区。其中稳定区是确定的,在该区域不可能发生结晶作用;在亚稳区和不稳区在一定程度上是可变的,很难严格区分,在这两个区域可发生结晶作用。

从溶液中生长晶体一般都是在亚稳过饱和区和不稳过饱和区内进行的。亚稳区大小、趋向虽然迄今仍无法精确测量,但仍可用过饱和度来估计。该区的大小既同结晶物质的本性有关,也极易受外界条件如搅拌、震动、温度、杂质等的影响。不同物质溶液的亚稳过饱和区差别可以很大。

使溶液达到过饱和状态(亚稳态和不稳态)是晶相发生成核作用的必备前提,各种水溶液中生长晶体方法的使用无非是使溶液在生长系统中达到过饱和状态。

### 1.2 晶体的成核

对于上述溶液,若处于不饱和区或是饱和曲线(溶解度曲线上)上,则系统处于平衡态,吉布斯(Gibbs)自由能为最小;若处于过饱和区(亚稳过饱和区和不稳过饱和区),则系统处于非平衡态,吉布斯(Gibbs)自由能不为最小,系统就有过渡到平衡态的趋势。因此,处于过饱和状态的溶液就有转化为饱和溶液的趋势,这一转化一旦发生,必然伴随有晶体的析出。晶体的析出首先要发生成核,然后是成核基础上的生长。

下面从热力学能量角度分析晶体成核(三维成核)过程对溶液过饱和度的要求,这同样也是晶须生长对过饱和度的要求。

#### 1.2.1 晶核形成能

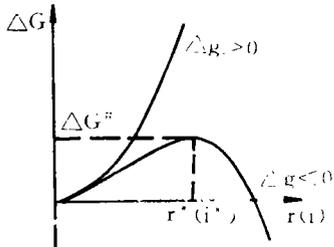
假如在处于过饱和状态的溶液相中出现了晶体相(晶核或尺寸小于晶核的胚团。对于胚团,可能长大也可能缩减消失),那么晶体相的出现带来了自由能的变化。一方面由于固相的出现降低了体系的吉布斯(Gibbs)自由能(称体自由能);另一方面也是由于固相的出现却增加了表面能(称面自由能)。这两种正负相反的自由能消长的结果即为成核能,以  $\Delta G(i)$  表示。如果晶体相是由  $i$  个溶质分子形成的胚团,那么  $\Delta G(i) = i \cdot \Delta g + A(i) \cdot \gamma_{sl}$ , 其中,  $\Delta g$  为过饱和溶液中单个分子转变为晶体相中的分子所引起的体自由能的变化,可作为相变驱动力的量度;  $A(i)$ , 为  $i$  个溶质分子形成的胚团的表面积,  $\gamma_{sl}$  为晶体—溶液间界面能。

上式中第一项为溶液中出现了晶体时所引起的体自由能的变化,该项值可能为正也可能为负,这决定于相转变的方向。若胚团为不稳相而溶液相为稳定相,则晶体胚团转变为溶液相,  $\Delta g > 0$ ; 若溶液相为不稳相而胚团为稳定相,则溶液相转变为晶体胚团,  $\Delta g < 0$ 。第二项为溶液中出现晶体相时引起的面自由能的变化,该项值恒为正,因为相界面总是伴随晶体而出现的。

通常  $\gamma_{sf}$  是各向异性的,因而  $i$  个溶质分子组成的胚团将是一多面体,该多面体的形状可由 Wulff 定理(见 2)给出。很显然,该多面体的表面积  $A(i)$  与多面体的形状有关,总结各种形状的多面体的表面积表达式(见附录-1),可一般地给出  $A(i) = \eta \cdot i^{2/3}$ , 其中  $\eta$  称为形状因子,其数值决定于多面体的形状。从而,  $\Delta G(i)$  表达式变为:  $\Delta G(i) = i \cdot \Delta g + \eta i^{2/3} \cdot \gamma_{sf}$ 。该式中界面能的各向异性已被概括在形状因子内,故  $\gamma_{sf}$  为多面体的界面能的平均值。若忽略界面能的各向异性,则多面体退化为球形。

将成核能  $\Delta G(i)$  与胚团尺寸(以半径  $r(i)$  表示)的关系表示在图 2 中,引自文献<sup>[1]</sup>。

如图 2 所示,若  $\Delta g > 0$ ,  $\Delta G(i)$  表达式中的体自由能项和面自由项均为正值,系统的自由能随胚团半径的增加而单调地增加。因而在溶液中即使出现了胚团,其尺寸也将自发地缩小并消失;



若  $\Delta g < 0$ ,  $\Delta G(i)$  表达式中体自由能项为负,而面自由能项为正,故二者之和一定存在一极大值。与之对应的胚团半径称为临界半径  $r(i^*)^*$ , 此时的胚团即为晶核。当胚团尺寸小于晶核半径  $r(i^*)^*$  时,若晶相长大,则  $\Delta G(i)$  增加;若晶相缩小,则  $\Delta G(i)$  随之减小,故不稳(亚稳)溶液相中半径小于  $r(i^*)^*$  的晶相不仅不能存在,而且即使存在了也将自动消失;当胚团尺寸大于晶核半径  $r(i^*)^*$  时,随着晶核的长大,  $\Delta G(i)$  将减小,故半径大于  $r(i^*)^*$  的晶核都能自发地长大。

图 2 成核能与胚团尺寸关系图

对于  $\Delta g < 0$  时的  $\Delta G(i)$  求极值并令它等于零,可得晶核形成能  $\Delta G(i^*)^* = 4\eta^3 \gamma_{sf}^3 / (27\Delta g^2)$ 。在溶液生长系统中,  $\Delta g = -kT \ln(c/c_0) = -kT \ln \alpha \approx -kT \sigma$  (见附录-2), 其中,  $T$  为体系的绝对温度;  $k$  为玻尔兹曼常数;  $c, c_0$  分别为在恒温恒压下的饱和浓度和过饱和浓度;  $\alpha$  为饱和比;  $\sigma$  为饱和度。将此式代入  $\Delta G(i^*)^*$  表达式可得  $\Delta G(i^*)^* = (4\eta^3 \gamma_{sf}^3) / [27k^2 T^2 (\ln c/c_0)^2]$ 。所以体系的自由能只有小于  $\Delta G(i^*)^*$  才有可能发生成核现象。

### 1.2.2 晶体的成核率

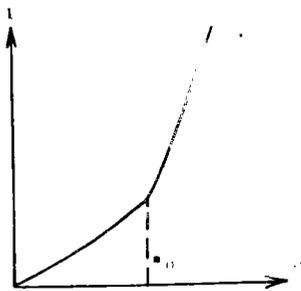


图 3 核化速率与过饱和度的关系

晶体的成核率可表示为  $I = B \cdot n \cdot \exp[-\Delta G(i^*)^* / kT]$ , 其中  $B$  为晶核捕获溶液中分子的几率;  $n$  为生长系统中单位体积内未联合形成胚团的溶质分子数。将  $\Delta G(i^*)^*$  表达式代入  $I$  表达式中可得:  $I = B \cdot n \cdot \exp[-(4\eta^3 \gamma_{sf}^3) / (27k^2 T^2 (\ln c/c_0)^2)]$ 。由该式可以得到一个很重要的结论:从式中可明显看出,由于  $c/c_0$  出现在指数项内,因而成核率对饱和度非常敏感。当过饱和度较小时,核化速率几乎为零;当达到某一临界值时,  $I$  突然升高到一个很大的数值,该临界值即为临界过饱和度  $\sigma^*$ , 相当于体系的过饱和状态遭到破坏。图 3 表示出了核化速率随过饱和度的变化。所以,一般晶体需达到不太低的过饱和度才能发生成核,这是晶体进一步生长的基础。

### 1.3 晶体的生长阶段

晶体生长过程实质上就是生长基元从周围环境中不断通过界面进入晶格座位的过程。晶体成核后,其生长动力学规律决定于生长机制,而生长机制又决定于生长过程中界面微观结构。晶体生长过程也是晶体—溶液界面向溶液相中的推移过程,界面的性质就决定了晶体生长的微观机制和所遵从的动力学规律,因而,晶体成核后的生长与界面结构密切相关。晶体的生长过程可通过界面生长体现出来。

溶液生长系统属于自由生长系统,在晶体生长的均匀驱动力场中,晶体的不同晶面在相同的驱动力场作用下按不同的动力学规律以不同的生长速率生长着,任一晶面的生长速度是恒定的,因而晶体的三维形态决定于生长速率的各向异性。

## 2 界面能对晶须形态的影响

晶体发生成核后,在以后的生长过程中,晶体将以怎样的形状生长?这一问题可从热力学的 Wulff 定理、动力学的晶面淘汰律和周期键理论、运动学理论以及位错理论等不同角度加以解释。本节只简单地讨论 Wulff 定理所起的作用。

Wulff 定理从热力学角度强调了晶体—溶液间界面能的决定作用,这一定理可表述如下:在趋于平衡态时,晶体将调整自己的形状以使本身的总界面能降到最小;或者说晶体的平衡形态在几何上相似于界面能极图中体积为最小的内接多面体。

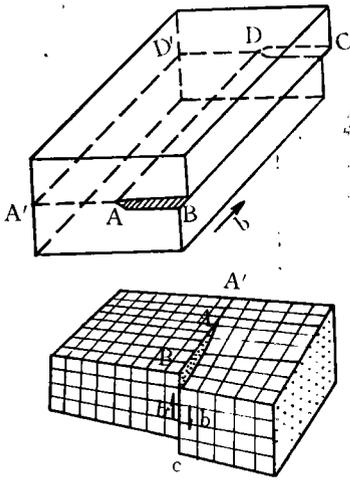
按此定理,一定体积的晶体的平衡形状是界面能为最小的形状。对于晶体,其所显露的面尽可能是界面能较低的晶面。利用界面能极图(见附录一3)可以求得晶体的平衡形状。方法如下:在界面能极图的能量曲面(矢径端点的集合)上每一点作出垂直于该点矢径的平面,若该平面的面积为  $A_1$ ,矢径为  $h_1$ ,则此平面的总界面能比例于  $A_1 h_1$ ,而  $A_1 h_1$  为体积量纲。所以这些平面的面积所包围的最小体积即界面能极图中体积为最小的内接多面体,就是晶体的平衡形状。平衡形状的存在必须满足力学平衡和相平衡两个物理条件。多面体关于平衡形状的任何偏离都将引起系统吉布斯自由能的增加,由此产生使晶体恢复到平衡形状的相变驱动力。

然而,如果总界面能为极小的条件是确定晶体形状的唯一条件,那么晶体的形态问题将会十分简单。事实上晶体的形态对生长过程中的各种因素十分敏感,所以对于晶体的形态,既要考虑热力学因素还要考虑动力学成因。这两者在不同的情况下可分别起着主导作用或次要作用。可以证明和粗略估计<sup>(1)</sup>,促使晶体恢复到平衡形状的驱动力反比于晶体尺寸。对于尺寸大于微米数量级的晶体,晶体生长的最低驱动力可以大于上述驱动力,晶体的形态决定于晶体生长的动力学过程;而当晶体尺寸很小时上述驱动力却可以大于晶体生长的最低驱动力,此时界面能极小条件可以成为决定晶体形态的主导因素。对于一般晶须,其尺寸介于上述大小之间,所以界面能对晶体形态所起作用也因生长阶段的不同而不同。在晶须发生成核的过程中,界面能极小条件起主导作用;随着晶核的长大,晶体内部的位错控制了晶体的生长,并且晶体生长的驱动力较大,表现了生长非常快,这时晶体(晶须)的生长表现为生长动力学控制,界面能极小条件不是决定晶体(晶须)形态的主要因素。

## 3 晶须的螺型位错生长机制

如 1.3 中所述,晶体的生长通过各种界面的生长体现出来。当晶体中的所有邻位面(见附录一3)消失后,晶体将通过处于奇异面(光滑界面)上的新分子层的二维成核继续生长。象所有的三维成核过程一样,这些二维核形成的可能性是溶液过饱和度的函数。根据理论计算,在溶

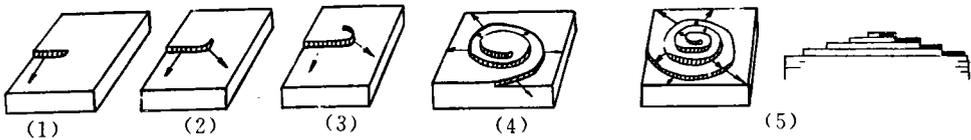
液中晶体生长形成二维临界晶核所需要的过饱和度大约是 25—50% 的量级<sup>[10]</sup>。过饱和度低于这一临界值时,二维成核的可能性可以忽略,晶体不会生长。然而,事实上却能观察到晶体在过饱和度很低的情况下(不到 1%)也能生长。为了解决这一理论与实验上的矛盾,F. C. Frank (1949)考虑到晶体结构的不完整性(晶体缺陷),提出了晶体生长的螺型位错理论。该理论认为,晶体生长界面上的螺型位错露头点可作为晶体生长的台阶源,或对光滑界面的生长起着催化作用。



在晶体生长过程中,由于各种工艺原因,晶体中将存在一定数量的螺型位错(4 中将讨论其产生),如图 4 所示,其中 AD 线表示与伯格斯矢量  $b$  平行的螺型位错线;A 为螺型位错露头点。如果一纯螺型位错和奇界面正交,就产生一高为晶面间距  $h$  的台阶,不管晶体如何生长,此台阶是永存的。由于这类台阶的永存性,就在生长过程中提供了一类没有穷尽的台阶源。这就完全消除了二维成核的必要性,所以在远低于二维成核的临界驱动力的情况下,晶体仍然能够生长。

由螺型位错在界面上的露头点所形成的台阶起自界面边缘终止于晶面上位错的露头点,这种台阶可作为晶体生长的生长源。当这种台阶的长度比界面上的二维临界晶核大时,从晶体生长环境相(过饱和溶液相)到达界面上的生长基元(溶质分子),先进行二维扩散,在扩散过程中只有到达台阶转折处的生长基元,才能成为晶相分子。随着晶相分子的增加,台阶就以有限的速率向前运动,开始运动时,台阶速率的表达式由  $V_r = V_\infty(1 - \rho_c/r)$  给出,其中  $V_r$  为曲率半径为  $r$  的台阶的推进速率; $V_\infty$  为单根直台阶推进的速率; $\rho_c$  为圆台阶的临界半径。台阶速度方向垂直于台阶本身。由于台阶的一端固定在位错线的露头点,所以台阶运动后,在露头点附近必然弯曲,并且越近露头点曲率半径  $r$  越小、台阶的速率越小。在露头点台阶速度为零,曲率半径为临界半径。

图 4 晶体中的螺型位错



这样台阶便以位错露头点为中心绕着位错线的露头点在晶面上扫动和螺旋式的扩展。随着台阶运动就很快形成螺旋线,并且越卷越紧,最后形成一系列圆台阶达到了稳定形状。图 5 引自<sup>[1]、[10]</sup>,表示出了这一过程。此后的晶体生长是整个形状稳定的螺旋台阶以等角速度旋转。纯螺型位错垂直于晶面延伸,晶须本质上就是晶体在位错方向延伸的结果。

台阶的螺旋式运动不像完整光滑界面的台阶那样在界面上作平行的推移,最终导致脱离界面而消失。但同完整光滑面相同的是,以这种台阶螺旋扩散方式体现的晶体生长也是层状生长,随着台阶扩散的进行,会生成一层层的连续螺旋面。由于这种生长不受二维成核的限制,所以生长速率较完整光滑面生长要快些。而露头点台阶的永存性决定了这种生长晶面永远不会成为完整光滑面;当螺型位错露头点所产生的台阶长度比其二维临界晶核小时,由于台阶能(即棱边能)造成的不利因素,台阶缩小的倾向比由环境相的过饱和度引起增大的倾向还要强,

因此这样的台阶便不会生长,或最多只能对二维成核起催化作用。

## 4 螺型位错的产生和延伸

利用物理操作、热处理和其它办法使晶体内部产生应变(力)即可形成上述位错;位错总是在晶体成核后生长过程中产生,其成因可概括为以下两方面:一是晶体内部的力场;二是晶体与衬底间的界面失配。

### 4.1 螺型位错的产生

#### 4.1.1 晶体内部力场导致位错的产生

晶体在生长过程及其后的冷却过程中,晶体内部往往存在弹性力和渗透力(限于篇幅,其来源本文从略)。如果将这种力场中的晶体看为一热力学系统,那么由于自由能不是最低,所以该系统不是处于稳定态而是处于亚稳态。如果晶体内部产生一定数量的位错(包括螺型位错),则能削弱力场,降低系统中的自由能。这一自由能降低的过程,一方面使力场做功;另一方面使位错产生。前者使系统的自由能降低,后者却使系统的内能增加,由此构成了这一过程所需克服的热学位垒。所以这一过程只能借助于热激活进行。

晶体内部弹性应力和渗透力的出现是位错产生的内在动力。或者说,位错的产生可以消除由弹性力和渗透力产生的力场,降低系统中的自由能。

#### 4.1.2 晶体外延层和衬底间的界面失配导致位错的产生

一般说来,晶体在衬底上成核时,由于衬底和胚团在界面处的点阵和结构不匹配,会对成核行为造成影响。界面处的不匹配可能引起两种效应,其一是造成了衬底-胚团界面能的增加;其二是在胚团及衬底中引起了弹性畸变,从而产生了弹性能。为使系统的自由能降低,在晶体胚团中就有可能产生位错(包括螺型位错),以消减弹性能和界面能。

需要指出的是,虽然与晶体的结构敏感性能有关的很多现象能用位错理论来加以解释,但位错在晶体中究竟如何形成,至今仍未能得到最圆满的解释。

### 4.2 螺型位错的延伸

不管位错是如何产生的,只要位错与生长界面相交,在生长过程中随着界面的推移,位错必然延伸,这是伯格矢量守恒所要求的,位错延伸遵从克拉珀(klapper)定理(见附录-4)。晶须就是螺型位错延伸的结果。

## 5 晶须生长动力学规律

如3中所述,螺型位错在生长界面上延伸的最终结果导致了晶须的产生,这一延伸是由圆形台阶面围绕位错露头点旋转而进行的,位于中心露头点的最小曲率半径等于临界晶核的半径( $r^*$ ),越向外侧则曲率半径越大。

虽然从定性的观点来看,晶须的溶液系统生长和其它系统生长没有本质区别,但在溶液系统中研究晶须生长的定量理论要复杂且困难的多,下面简单讨论 W. K. Burton、N. Cabrera 和 F. C. Frank 等人对这一问题的研究<sup>[10]</sup>。

如图5所示,随着溶液这饱和度的增加,由螺型位错产生的台阶将在晶面上旋转上升,形成以位错线为中心的螺旋状物,直至中心的曲率达到临界值  $1/\rho_c$  ( $\rho_c$  为临界半径),在这一曲率处台阶前进的速率为零。随后是整个螺旋状物以固定不变的形状旋转。台阶边缘形成的轨迹类似阿基米德螺旋线(Archimedes Spiral),该线中心即为螺型位错露头点。假定整个螺旋线旋转的角速度为  $\omega$ ,任何方向的直台阶前进的速率的最大值为  $V_\infty$ ,则  $\omega = V_\infty / (2\rho_c)$ 。台阶前进一

个台阶间距整个晶面就增长一个分子厚度  $h$ , 那么晶面在法线方向的生长速率  $R$  为:  $R = \omega \cdot h / (2\pi) = V_{\infty} h / (4\pi\rho_c)$ ,  $V_{\infty}$  可表示为  $V_{\infty} = DC_0\Omega 2\pi\sigma(x_0) / x_0$ , 其中  $D$  为溶质分子在溶液中的扩散系数;  $C_0$  为溶液内的饱和浓度;  $\Omega$  为单个溶质分子的体积;  $\sigma(x_0)$  为在距离  $x_0$  (扭折间距) 处的过饱和度。于是  $R = h \cdot [DC_0\Omega 2\pi\sigma(x_0) / x_0] / (4\pi\rho_c) = [DC_0\Omega h\sigma(x_0) / x_0] / (2\rho_c)$ , 其中,  $2\rho_c = 2\gamma_{st} h / [kT\sigma(x_0)]$ ;  $\gamma_{st}$  为晶体-溶液界面能。

对于过饱和度为  $\sigma$  的过饱和溶液, 存在下列关系:  $\sigma(x_0) / \sigma = [1 + 2\pi h(\delta - y_0) / x_0 y_0 + (2h / x_0) \ln(y_0 / x_0)]^{-1}$ , 其中  $\delta$  为晶体表面的未扰动层厚度;  $y_0$  为台阶间距。在低过饱和度时, 该式括号中的第三项是重要的, 再结合上面的  $R$  表达式可推知生长速率  $R$  符合抛物线规律; 相反, 在高过饱和度下, 括号中的第二项是重要的, 结合上面的  $R$  表达式可推知生长速率  $R_1$  符合线性规律:  $R_1 = DC_0\Omega\sigma / \delta$ , 从抛物线规律到线性规律的转变发生在过饱和度为  $\sigma_1$  处,  $\sigma_1$  粗略地等于  $\gamma_{st} x_0 / kT\delta$ , 对合理的  $\gamma_{st}$  和  $\delta$  值,  $\sigma_1$  近似等于  $10^{-3}$ ,  $\sigma$  高于  $\sigma_1$  只能观察到生长速率遵循线性规律;  $\sigma$  低于  $\sigma_1$  时, 在速度为  $R = (DC_0\Omega h\sigma(x_0) / x_0) / (2\rho_c)$  和  $R_1 = DC_0\Omega\sigma / \delta$  之间的速率值都有可能。但是, 有时可以经常观察到生长速率大大低于与线性规律相对应的速率值, 有时尽管过饱和度高达 0.1, 晶体表面的生长也达不到与上述规律相应的生长速率, 这可能是由于在晶体表面缺少了位错, 或是由于存在的位错间的平均距离小于  $2\rho_c$ 。

不同过饱和度下, 生长速率由线性规律减弱为抛物线规律是由于过饱和度的降低造成了台阶间距的增加, 进而导致单位界面面积内的扭折数减少了, 而扭折数的减小直接造成了生长速率的降低。

## 结 束 语

晶体生长是一种非平衡态过程, 因而各方面理论发展比较缓慢, 与丰富多彩的实验相比, 理论显得很不完善。对于溶液中晶须的生长更是没有系统的论述。要使理论能够成为指导晶须生长工艺实践的有力工具, 应迫切要求理论更进一步定量化和精确化, 本文仅从定性和半定量的角度对晶须的溶液生长作了一般性描述, 近年来, 随着各种新型晶须制备技术的不断出现, 晶须生长理论和晶须材料科学也将会出现快速发展的新阶段。

## 附 录

### 1 多面体表面积的推导

若多面体为  $i$  个溶质分子的集合体, 则不管多面体的形状如何, 此多面体的体积必为  $V(i) = i\Omega_s$ ,  $\Omega_s$  为单个溶质分子的体积。①若多面体为边长  $a$  的立方体, 则此立方体的体积  $V = a^3$ , 面积为  $A(i) = 6a^2$ , 于是有  $A(i) = 6V^{2/3}$ 。结合表达式  $V(i) = a^3$  和  $A(i) = 6a^2$  可得  $A(i) = 6\Omega_s^{2/3} \cdot i^{2/3}$ 。②同样方法可推得球体的表面积为  $A(i) = (36\pi)^{1/3} \Omega_s^{2/3} \cdot i^{2/3}$ 。③用同样方法可推得其它形状多面体的表面积也含有  $i^{2/3}$  因子。

由上述实例可一般地得出多面体表面积的一般形式  $A(i) = \eta i^{2/3}$ ,  $\eta$  称形状因子, 其数值决定于多面体的形状。

### 2 $\Delta g$ 的意义

假定溶液为稀溶液, 若在  $(P, T, C_0)$  状态下两相平衡, 故  $C_0$  为溶质在该温度  $T$ 、压强  $P$  下的饱和浓度。此时, 溶质在晶体中和溶液中的化学式相等。晶体中溶质的化学势为  $\mu = g(P, T) + RT \ln C_0$ 。在温度压强不变的条件下, 溶液中的浓度由  $C_0$  增长到  $C$ , 深液中溶质的化学势为  $\mu' = g(P, T) + RT \ln C$ 。由于  $C > C_0$ , 故  $C$  为过饱和浓度, 此时溶质在溶液中的化学势大于在晶

体中的化学势,其差值为  $\Delta\mu = -RT\ln(C/C_0)$ 。同样可得单个溶质分子由溶液相转变为晶体的相所引起的吉布斯自由能的降低为  $\Delta g = -kT\ln(C/C_0)$ 。相变驱动力的一般表达式为  $f = -\Delta g/\Omega_s$ ,若在溶液生长系统中生长的晶体为纯溶质构成,则将  $\Delta g$  表达式代入  $f$  表达式可得溶液生长系统中的驱动力为  $f = kT/\Omega_s \cdot \ln(C/C_0) = kT/\Omega_s \cdot \ln\alpha \approx kT\sigma/\Omega_s$ 。(定义  $\alpha = c/c_0$  为饱和比,  $\sigma = \alpha - 1$  为过饱和度)

### 3 界面能极图和界面类型

界面能极图:从某一原点出发,作出晶体所有可能存在的晶面的法线,取每一法线的长度比例于该晶面的界面能的大小,这一直线族的端点的集合就表示了界面能关于晶面取向的关系。由此方法作出的图称为该晶体的界面能极图。

界面能极图中能量曲面上最小值的点所对应的晶面称为奇异面(Singular Interface)。一般说来,奇异面是低指数面,也是密积面。取向在奇异面邻近的晶面称为邻位面。邻位面必然台阶化,台价必然扭折化,其它取向的晶面称为非奇异面。

4 克拉铂(klapper)定理:一在生长界面上露头的伯格矢量  $b$  的位错,在生长过程中随着生长界面的推移,由于伯格矢量守恒的要求,在新的生长层过程中位错线必将延伸,延伸向着使生长层的弹性能为极小的方向进行。

## 参考文献

- [1] 闵乃本著,《晶体生长的物理基础》,上海科学技术出版社,1982,5,339—484
- [2] 张克从、张乐惠,《晶体生长》,科学出版社,1981,3,137—161
- [3] 朱劲松等编著,《晶体物理研究方法》,南京大学出版社,1990,12,23—39
- [4] 崔秀山编著,《固体化学基础》,北京理工大学出版社,1991,8
- [5] 潘兆檀主编,《结晶学及矿物学》(上),地质出版社,1984,11,7—14
- [6] B. R. 潘普林主编,《晶体生长》,中国建筑工业出版社,1981,12
- [7] A. H. 科垂耳著,《晶体的位错和范性流变》,科学出版社,1960,8,18—18—32,64—109
- [8] R. A. 劳迪斯著,《单晶生长》,科学出版社,1976,8
- [9] Brian R. Pamplin,《Crystal Growth》,Pergamon Press,1980,58—65
- [10] W. Burton, N. Cabrera and F. C. Frank, Phil. Trans. Roy. Soc., 1951, A234, 310—3, 322—24
- [11] E. Kaldis, current Topic in Materials Science, Volumel, North—Holland Publishing Coppany, 1978, 89

# Mechanism of Whisker Growth from Solution System

Wei Zhongqing Ma Peihua

(*Qinghai Institute of Salt Lakes, Academia Sinica, Xining 810008*)

## ABSTRACT

The process of whisker growth from solution system is dominated by many complicated physical and chemical factors. The present paper discusses the formation of screw dislocation and the mechanism and kinetic law of whisker growth on the basis of elementary stages of crystal growth. The influence of interface energy on the whisker shape was also briefly analysed in thermodynamics.

**Keywords** Whisker, Mechanism of whisker growth, Screw dislocation, Growth from solution