

溶液相晶体生长理论发展概述

贾 寿 泉

(中国科学院物理研究所)

晶体生长理论的根本任务,是以实验为基础,从理性上探讨晶体在生长过程中的生长率(各向异性)或生长形态对于晶体内部与表面及其环境相的种种物理学、化学以至流体力学等因素的依赖关系和交互作用,并据以总结出相应的定量理论或模型来解释所观察到的实验现象和阐明晶体生长的机制,为生长晶体的实践活动提供理论指导。

本文仅从历史的角度就若干同溶液相晶体生长有关的基本概念和理论,粗略地回顾一下它们的发展、特点和彼此的联系。

一、表面能理论

Gibbs (1878年)^[1]从热力学观点出发得到如下结论:在恒定的温度压力下,一定体积的晶体同它的环境相平衡即晶体稳定的条件,是其总表面自由能最小。Curie(1885年)和 Wulff (1895年)支持并扩展了这个理论,表明平衡外形与其表面能之间的内在联系为

$$\frac{\sigma_1}{r_1} = \frac{\sigma_2}{r_2} = \frac{\sigma_3}{r_3} = \dots = \frac{\sigma_i}{r_i} = \text{常数},$$

式中 r_i 为从晶体中心到第 i 面(其比表面自由能为 σ_i)的垂直距离。

实际上,根据 Gibbs-Wulff 理论所推得的平衡形态在通常的晶体生长过程中并不存在。这是因为生长形态主要取决于动力学因素。只有球晶在过饱和溶液中生长的初阶段出现的小圆平面才符合于平衡状态下的晶体外形。

二、面网密度理论

随着早期晶体结构理论的发展,Bravais

(1866年)首先把晶体生长的特征同当时的晶体结构概念联系起来。他认为晶体不同晶面的生长速度反比于相应平面中阵点的密度(面网密度)。因此生长过程最终保留面指数较低的晶面。

此规则虽然不乏实例的支持;但类质同晶型晶体也往往并不具有相同的惯态。

Niggli (1920年)从晶面台阶深度的概念出发,Donnay 与 Harker (1939年)^[2]等考虑了对称操作效应,作了进一步的修正,在解释晶体形态方面取得一些成功,从而弥补了 Bravais 理论的某些不足。这些观点连同 Hartman 与 Perdok (1955年)^[3]提出的周期性键合链(PBC)理论和章元龙(1979年)^[4]提出的晶体界面分子组波度的概念,大体可归结为具有“遗传”思想的接近于热力学处理的生长理论。它们能够解释一些特殊的生长实例,但并不一定具备普遍意义,因为既未考虑流体效应与输运问题亦未计及动力学过程。

三、扩散理论

由 Noyes 与 Whitney (1897年)开始发展了扩散理论。他们认为晶面上固体的淀积,本质上是一个扩散过程,并设想溶解是结晶的逆转。Nernst (1904年)假设晶体表面存在一个无限快的反应,而在生长界面上有一层液膜,溶质分子必须通过扩散才能穿越它。故生长速率主要取决于扩散梯度。

但实验证明,既不存在无限快的反应,扩散过程对于生长和溶解也没有互换性,而且同生长表面接触的溶液(其浓度为 c_i)不是饱和而是过饱和的。有鉴于此,Berthoud (1912年)^[5]等

建议,质量淀积过程分两个步骤:扩散到晶体表面,随着发生一个一级反应,经将两步合并消去 c_i 得

$$dm/dt = KA(c - c_e), \quad \frac{1}{K} = \frac{1}{k_d} + \frac{1}{k_r}$$

式中 m 为 t 时间内所淀积的固体质量, A 为晶体的表面积, c 为溶液中溶质的浓度, c_e 为平衡浓度, K 为质量总转移系数, k_d 为扩散质量转移系数, k_r 为表面反应速率常数。

许多实例表明,生长率大于一级反应, k_r 与 k_d 值对于同一晶体是因面而异的,甚至在同一晶面上的 k_d 与过饱和度也是各处不等的。按照此理论,体现晶体惯态的相对生长率只同 K 有关而与驱动力 $c-c_e$ 无关;事实上过饱和度和通常是影响晶体惯态的重要因素之一。

四、吸附层理论

正当扩散理论处于发展停滞和反复论争之中, Volmer (1922年)^[6]首次提出了引入吸附观念的生长理论。他发现,限制完整晶体低指数面生长率的因素全然不是台阶前进的速度,而是开始建立新层的困难。他认为,结晶质点从溶液抵达晶体表面上作侧向迁移并组成一个吸附层,层中质点频繁的非弹性碰撞和在一定过饱和度下的热力学涨落,使之形成固着于表面的稳定的二维晶体小岛。这种二维核一旦建立,新质点联结到其台阶上去时不会遇到任何能量上的困难,于是新层开始生长。Volmer 推导的生长率方程为 $f = B \exp(-u'/kT) \times \exp(-C/\Delta\mu)$, 其中 u' 为激活能, $\Delta\mu$ 为化学势 $(RT \ln \frac{c}{c_e})$; $C = \pi r^2 v / kT \delta$, 这里 r 为比周边能, v 为克分子体积, δ 为小岛的厚度。

无疑,吸附层理论指出了定量描述晶体生长过程的途径。但是此理论不能给出取决于动力学因素的常数项 B 。

五、分子动力学理论

1912年 Laue 对 X 射线衍射现象的认识促进了晶体生长理论的发展。显然,没有晶体结

物理

构数据就不可能研究离子或原子间的引力和斥力一类问题,从而不可能计算当单个结晶质点靠近晶体时围绕表面的力场并推断其淀积或然率。

Kossel (1927年)^[7]和 Stranski (1928年)^[8]创立并发展了分子动力学理论。Kossel 直接利用近邻原子间互相吸引的图形,假定晶体是通过可重复台阶的无限重复而建立起来的,台阶点阵能可以分解成三个互相垂直的分量,各分量考虑三类近邻。Stranski 则通过从晶体上各类位置取走一个或一批原子所需的平均分离功同半晶体即扭折 (kink) 位置的分离功相比较来确定那些位置上原子的稳定性,也考虑到第三最近邻。虽然前提各异,但两者实质如此类同,以致人们总是把他们相提并论。

分子动力学理论不仅能推导出 Thomson-Gibbs 热力学方程和离子、共价、金属及分子晶体的平衡外形,而且可获得 Volmer 生长率方程中的动力学系数项。此理论关于两种类型晶体表面上不同部位新层开始几率的相反次序(离子型:角>边>面;分子型:面>边>角)可用以解释盐类晶体中常遇到的特殊形状;当然也有例外。另外, Kossel 与 Stranski 机制赋予 k_r 以较为精确的意义。

关于完整晶面的生长动力学理论,除了上述工作的延续之外, Becker 与 Döring (1935年)^[9]和 Volmer (1939年)亦作了有意义的发展。Burton, Cabrera 与 Frank (BCF)(1951年)^[10]给出了二维成核现象的普遍化处理。

六、螺型位错理论

BCF (1949, 1951年)的计算表明,在通常温度下完整晶体表面上的台阶必须通过加大过饱和度来建立;并得出,二维核的形成几率是一个灵敏的过饱和度函数。对于任何可观测的生长率,至少需要 25—50% 的过饱和度。然而此理论值同许多实验值 ($\leq 1\%$) 之间常常出现巨大差异。

早期人们往往把晶体平整的表面,对称的

外形, 面间角的守恒以及晶莹透明等特点均视为完美无缺的象征。尽管晶体表面在生长时起着接受结晶物质的重要作用, 但当时的实验方法却得不到关于这些表层结构的可靠情报。

1933年 Smekal 就指出, 同种晶体在性质上的明显差异是和理想晶体与真实晶体之间的区别联系着的。Frank (1949年)^[11]首先领悟到这一点: 晶体在低过饱和度时的生长只能用承认真实晶体是不完整的来加以解释。

晶体生长过程中起作用的缺陷是螺旋位错, 它在晶面上的露头为该面提供了一个无穷尽的台阶源。台阶不论前进多远, 始终保留在表面上而不会消失, 因此生长过程不再需要通过二维成核, 这就是螺旋生长机制。

Verma (1953年)用多光束干涉量度术和相衬显微镜方法对汽相晶体生长图象做了大量研究, 从而给予 Frank 等建议并发展的位错理论以最有效的支持, 亦为螺旋生长的深入研究提供依据。此外, 若干工作者对天然晶体, 水溶性晶体, 水热合成石英晶体以及熔盐生长晶体等的观测, 亦从实验的角度确证了 Frank 模型。

七、BCF 理论在溶液相晶体生长中的应用

BCF (1951年)的螺旋生长理论本来是为汽相生长提出的; 后来 Bennema (1967年)和 Bennema 与 Gilmer (1973年)^[12]强调了它对溶液生长的可应用性。

BCF 认为准完整晶体的汽相生长过程是通过面扩散机制完成的; 而溶液中的生长, 得用体扩散模型来解释, 因为溶液中质点的扩散系数比它在晶体表面上要大三个量级。由 Chernov 模型 (1961年)导出的第二抛物线定律实质上与 BCF 用体扩散模型得出的抛物线方程是相同的。

Bennema (1969年)^[13]建议, 溶液中的生长主要是通过面扩散进行的, 因为扭折位置的有效面积同整个晶面的面积相比很小。Conway 与 Bockris (1958年)在电结晶中发现, 离子从

溶液转移到晶体表面上所需的能量比直接进入扭折要小得多。

Bennema 通过对掺 Cr^{+++} 溶液中 ADP 晶体柱面上生长蠕线的多角化和用 PBC 理论描述的晶体惯态所作出的圆满解释以及几种晶体的 $f(\sigma)$ 曲线的实证, 确认面扩散机制是低过饱和度和溶液中最可靠的生长过程。再者, 体扩散要求生长基元和扭折同时完全脱溶化, 这对于复杂的基元将更为困难。他曾估算, 同样的过饱和度 ($\sigma=0.1$) 下, 体扩散比面扩散的生长率小得多 ($f_v/f_s \leq 3 \times 10^{-3}$)。因此他把 BCF 面扩散模型看作溶液生长的最普遍形式, 而体扩散只是其中的特殊情形。

Gilmer 与 Bennema (1972年)^[14]发表了面扩散机制的计算机模拟结果, 并预期该机制可适用于有机溶剂, 水热矿化剂和助熔剂体系中的晶体生长, 因为它并不依赖于结晶物质和溶剂的性质。

这两种机制各有自己的实验论据, 甚至不同研究者对同种晶体会得出迥然相异的结论。为此, Gilmer, Ghez 与 Cabrera (1971年)^[15]给出了同时包括质点通过体扩散和面扩散传输到扭折的更完善的处理, 这就是类似于 Ohm 定律的方程式

$$\frac{\rho f}{Dc_e} = \sigma \left[\Lambda + \delta + \frac{\Lambda \Lambda_s y_0}{y_s^2} + \Lambda \left\{ \frac{y_0}{2y_s} \text{Coth} \left(\frac{y_0}{2y_s} \right) - 1 \right\} \right]^{-1},$$

式中 ρ 为晶体密度, δ 边界层厚度, D 溶质扩散系数, y_0 台阶间距, y_s 质点在表面上通过的平均距离, $\Lambda = \lambda \frac{\tau_{\text{脱溶化}}}{\tau_{\text{体扩散}}}$, $\Lambda_s = \lambda \frac{\tau_{\text{选扭折}}}{\tau_{\text{面扩散}}}$, λ 为溶液中的平均自由程, τ 弛豫时间, σ 是晶体生长驱动力, $\frac{\rho f}{Dc_e}$ 生长流; 方括号内各项均具有阻抗的特性, 依次为吸附反应阻抗, 边界层阻抗, 进入台阶的阻抗和由于面扩散的阻抗。

八、运动学理论

BCF 理论的基本假设是晶体表面上均匀分

布着原子或分子的台阶。然而晶体在生长和溶解过程中经常观察到晶面上的不规则性和宏观台阶。Becker 与 Doring (1935 年) 观察 NaCl 晶体在掺 CaCl₂ 的水溶液中生长时发现, 台阶从晶面某个发源部位向边缘推移。开始看不见台阶, 越接近边缘台阶越清晰, 而移动速度越慢。

从动力学来看, 大量的分子台阶以等距恒速方式前进是不稳定的。Frank (1958 年)^[16] 根据此观点并基于 BCF 机制侧向生长的台阶运动与交通流具有相似之处, 借用 Lighthill 与 Whitham (1955 年) 的方法, 建立了晶体生长的运动学理论, 借以描述晶体在生长和溶解时的外形变化并解释积层台阶的形成机制: 由于偶发原因变慢而与后进台阶合并的双分子台阶的运动速度比单分子台阶要小, 故新台阶将陆续赶上此较大台阶, 并逐步合并成宏观台阶。“积层”动作更容易在不纯溶液中进行, 因为杂质分子阻碍台阶的运动。

九、二维成核机制的现实性

Frank 模型的引进和 BCF 理论的应用, 并未否定 Kossel 机制的本质, 即吸附原子的表面扩散和台阶的扩展等模式未变; 而只是说明准完整晶体的生长不受二维成核的制约。然而并不象先前那样, 二维成核只在个别汽相生长的实例中观察到; 实验符合 Kossel 层状生长机制的有 NaCl, 钾明矾, CdI₂, K₂Cr₂O₇, NH₄Cl 及硼砂等晶体。Kaishev 与 Budevski (1967 年) 还在电结晶中观察到二维核的形成。另外, Scheel 与 Elwell (1973 年) 在熔剂法生长中发现二维成核与螺旋生长相继起作用的现象。

Bennema 与 Gilmer (1972 年)^[17] 已用计算机模拟实验证明, 应用二维成核机制描述某些生长率数据要比螺型位错理论更为合适。Lewis (1974 年)^[18] 评论二维成核时曾指出, 在中等和较高的过饱和溶液中以该机制生长的重要性是肯定的, 因为其中二维核形成的几率高于从蒸汽中生长的值。

物理

十、边界层

在扩散理论中已经涉及溶质扩散边界层问题。Berg (1938 年) 和 Bunn (1949 年) 等用光学干涉法证实了固液界面上边界层的存在, 并以溶液的折射指数测定了它的溶质浓度分布。Goldsztub, Itti 与 Mussard (1970 年)^[19] 给出了沿表面法线方向溶质浓度变化的溶质流方程。严格讲, 任何生长的晶体表面都有浓度和热量的边界层。对于溶液生长则是溶质的输运起主要作用。因此在实际生长体系中, 生长率部分地受溶液中溶质输运及边界层中溶质扩散的制约, 部分受生长动力学的支配。

Carlson (1958 年)^[20] 从流体力学推导的边界层厚度表达式给出 $\delta \propto u^{-1/2}$ 和 $f \propto u^{1/2}$, u 为溶液流速。Mullin 与 Garside (1967 年) 的实验结果为 $f \propto u^{0.65}$ 。当流速超过一定值时, f 与 δ 为常数。作为过饱和度函数的生长率随 δ 的变化由 Scheel 与 Elwell (1973 年)^[21] 作了讨论。

十一、溶液中晶体生长的普遍过程

按照常用的分类, 晶态相与环境相接触的界面结构大致可归纳为如表 1 所示。

迄此, 本文只简要地述及有关光滑面生长的问题, 这也是溶液相生长的主要部分, 所谓侧向生长。或者说, 在溶液中生长的一般温度下至少具有一组属于横向稳定生长机制的光滑面即低能量平面。纵使存在粗糙面, 也因其台阶和扭折密度已高达分子级水平, 结晶质点能够直接从溶液进入点阵位置 (称为吸附生长), 所以它们只需很低的过饱和度就能以较快的速率生长。换言之, 粗糙面必然属于最先消失的晶面之列, 因而在稳态生长中不占主导地位。

Bennema (1967 年), Elwell 与 Scheel (1975 年)^[22] 建议, 如果一个具有台阶的平坦界面同过饱和溶液相接触, 则其生长过程可能按下述各阶段发生: (i) 溶质从溶液输运到晶体表面附近, (ii) 经扩散穿过边界层, (iii) 吸附在晶体表面

表1 界面结构类型

Elwell 与 Scheel (1975) ^[22]	Brice (1973) ^[23]	相应的界面结构模型	Hartman 与 Perdok(1955)	生长模式
光滑(或平坦、奇异)面	完整突变面	Kossel 模型(1927)	F(平坦)面	侧向(或横向)生长
	准完整突变面	Frank 模型(1949)	F(+S)(平坦加阶梯)面	
粗糙(或凹凸、非奇异)面	粗糙突变面	Jackson 二级模型(1958)	S(+K)(阶梯加扭折)面	法向(或吸附)生长
		Mullin 三级模型(1967)	K(扭折)面	
	弥散面	Temkin 多级模型(1966)		
		Cahn 连续模型(1964)		

表2 各型界面的生长率

序号	界面型式	生长率
<u>完整平坦界面</u>		
1 (a)	大二维核, 缓慢铺展(多核生长)	$A_1 \left[\frac{\Delta c}{c_e} \right]^{1/\beta} \exp \left(-\frac{B_1 c_e}{\Delta c} \right)$
2 (b)	大二维核, 快速铺展(单核生长)	$A_2 \exp(-B_2 c_e / \Delta c)$
3 (c)	小二维核, 缓慢铺展(多核生长)	$A_3 \left[\frac{\Delta c}{c_e} \right]^{1+\frac{1}{2}n^*}$
4 (d)	小二维核, 快速铺展(单核生长)	$A_4 \left[\frac{\Delta c}{c_e} \right]^{1+n^*}$
<u>准(近)完整平坦界面</u>		
5 (a)	恒定的有效位置分数	$A_5 \left[\frac{\Delta c}{c_e} \right]$
6 (b)	螺型位错, 过饱和度小	$A_6 \left[\frac{\Delta c}{c_e} \right]^2$
7 (c)	螺型位错, 过饱和度大	$A_7 \left[\frac{\Delta c}{c_e} \right]$
<u>粗糙突变界面</u>		
8 (a)	过饱和度小	$A_8 \left[\frac{\Delta c}{c_e} \right]$
9 (b)	过饱和度大	$A_9 \{1 - \exp(-B_3 \Delta c / c_e)\}$

上, (iv)在表面上扩散, (v)吸附在台阶上, (vi)沿台阶扩散, (vii)在扭折上进入格位. (iii)至(vii)各步骤为界面动力学阶段. 以溶质颗粒(如为离子化合物, 则正负离子倾向于结合在一起)被六个溶剂质点包围而形成八面体来表示溶剂化, 它可减少溶质在晶体表面形成集团的趋势. 阶段 (iii), (v) 和 (vii) 伴随着部分脱溶. (iii) 以后各步中溶质均有可能退吸而逸去. 此外, 并不是所有阶段都必须发生, 例如溶质可直接从表面迁移到扭折位置而略去(v)与

(vi); 若再略去 (iii) 与 (iv), 则过程将属于体扩散机制.

现将 Brice (1973 年)^[23]关于各种突变界面在若干情形下线性生长率与过饱和度的关系列于表 2. 表 2 中的 A_i 与 B_i 为常数, A_i 一般是温度的缓慢函数; n^* 为临界核中的原子数; $\frac{\Delta c}{c_e}$ 为过饱和度 σ . 他进而归纳了上述生长动力学的分析解, 得出普遍式为 $f = A(\Delta F_v)^n \exp(-B/T) \exp(-mB'/T\Delta F_v)$

式中 A, B 与 B' 通常为常数(亦可能是温度的缓慢函数), B' 又可能是台阶函数. 参数 $m=0$ 或 1, 而 $n=0, 2/3, 1 + \frac{1}{3}n^*$ 或 $1+n^*$ (n^* 为正整数). 自由能 ΔF_v 正比于过饱和度 σ .

十二、“计算机上的”晶体生长

前已述及, 判定生长机制的间接依据是 $f-\sigma$ 实验数据. 故晶体生长动力学的精确测量理应获得有关的线索; 但往往发现界面速率对驱动力的依赖关系并不符合于理想化的模型. 这或许是由于在研究的 σ 范围内几种机制同时起作用的缘故; 再如高的表面迁移率(淌度)或杂质的存在也会影响动力学. 这些是较难用分析方法来处理的问题, 对于具体生长表面形态的多样性也是如此. 因而在作出判断时需要慎重对待. 在这方面, 计算机模拟能够为这类复杂情况的定量模型提供某些判据.

近十年来用 Monte Carlo 法通过计算机模拟晶体生长过程的工作获得了较大发展. 除了前面提到的面扩散机制和二维成核模型的模拟结果以外, Bennema 与 Gilmer (1972 年)^[17] 还模拟了晶体的表面, 为静态表面性质如粗糙度提供更可靠的佐证. Binsbergen (1972 年) 也得到了类似的结果. Gilmer (1977 年)^[24] 在国际晶体生长会议上报告了一个包括若干场合下晶体生长率的 Monte Carlo 计算的工作总结和文献述评, 他用一个普遍化的 Ising 模型获得了与位错、螺旋生长、二维成核、移动的添加原子、杂质以及空位相关联的许多生长现象等结果, 计算了包含一个圆柱形小孔的晶体的生长与蒸发和在面心立方晶体三个晶体学面上的生长. 此外, Bennema 与 Eerden (1977 年)^[25] 报道了计算机模拟有机晶体从有机或水溶液中生长机制的进展. 总之, 从一定意义上看, 计算机模拟的方法在现阶段至少可以补充理论计算的不足.

目前在晶体生长领域里, 各种生长问题的理论处理和计算机模拟正在向更成熟的时期进化. 与此同时, 应该包括在生长理论范畴中的,

对晶体生长率起制约作用并支配着生长界面稳定性的输运过程和流体效应, 与生长动力学密切相关的晶体形态学以及对溶解度、成核、生长率和晶体完整性有影响的杂质效应等研究课题也愈来愈受到重视. 但是应该指出, 溶液生长理论仍然不是定量的, 因为溶液结晶是一个错综复杂的过程, 它包含若干尚不能用实验来确定的属性和参数 (大部分只能作量级的估计). 例如关于生长基元的性质、维度及形状, 溶质离子的缔合和解离, 溶质及生长表面与溶剂的交互作用(溶剂化和脱溶剂化反应)等资料还很贫乏; 对晶体与溶液界面附近的过程缺少可靠的知识; 扩散边界层中及生长表面上离子或分子的预先排列或成群的本质尚十分渺茫. 而诸如此类的因素对于不同的溶质、溶剂及温度压力等条件的依赖性又是不言而喻的. 因此, 各种情形下溶液的结构问题对于未来的研究将是一个广阔的领域. 尽管近年来有人把希望寄托于计算机模拟同观测结果进行对比的方面, 然而更定量的研究还必须建立在严格控制下的生长实验中作更微观、精确、全面和可靠的测量基础上.

参 考 文 献

- [1] J. W. Gibbs, *Collected Works*, (1928), 325.
- [2] J. D. H. Donnay and D. Harker, *Am. Mineral.*, **24**(1939), 184.
- [3] P. Hartman and W. G. Perdok, *Acta Cryst.*, **8**(1955), 49.
- [4] 章元龙, *物理学报*, **28-1** (1979), 40.
- [5] A. Berthoud, *J. Chem. Phys.*, **10**(1912), 624.
- [6] M. Volmer, *Z. Physik. Chem.*, **102**(1922), 267.
- [7] W. Kossel, *Nachr. Ges. Wiss. Göttingen, Math-Physik Kl.*, (1927), 135.
- [8] I. N. Stranski, *Z. Physik. Chem.*, **136**(1928), 259.
- [9] R. Becker and W. Döring, *Ann. Phys.*, **24**(1935), 719.
- [10] W. K. Burton, N. Cabrera and F. C. Frank, *Phil. Trans.*, **A243** (1951), 299.
- [11] F. C. Frank, *Disc. Faraday Soc.*, No. 5 (Crystal Growth), (1949), 48, 67, 76, 186.
- [12] P. Bennema and G. H. Gilmer, in: *Crystal Growth*, P. Hartman ed., (1973), 282.
- [13] P. Bennema, *J. Crystal Growth*, **5**(1969), 29.
- [14] G. H. Gilmer and P. Bennema, *J. Appl. Phys.*, **43**(1972), 1347.
- [15] G. H. Gilmer, R. Ghez and N. Cabrera, *J.*

(下转第 525 页)