

离子导体薄膜

陈立泉

(中国科学院物理研究所)

最近十几年来,发现了一些离子电导率很高的固体材料即超离子导体或快离子导体.然而与液体电解质相比,其离子电导率仍然很低.为了克服这个缺点,在探索电导率更高的离子导体新材料的同时,也开展了离子导体薄膜的研究.本文综述了离子导体薄膜的研究情况.

一、薄膜生长和物理性质

1. 衬底

通常将薄膜制备在衬底上,以获得适当的机械强度.因而衬底材料的选择和处理就是离子导体薄膜研究中的重要问题.

在离子导体薄膜器件中通常有几个薄膜叠在一起,除了原始衬底外,每一层薄膜又成为下一层的衬底,这样就涉及到膜与衬底和膜与膜之间的相互作用.薄膜与衬底之间实际粘牢的程度,可以用剥离能来表示.它与薄膜沉积过程中产生的内应力有关,内应力越大,剥离能越小,粘着也就越差.当几层薄膜相继沉积在一起时,有时下一层的应力足以从衬底上剥离上一层膜.沉积温度和薄膜厚度都会影响薄膜应力.随着薄膜厚度的增加,应力可以从压缩力经零变成张应力(或相反).零应力厚度与沉积速率和系统的净化程度有关.在离子导体薄膜器件中,当离子导体薄膜厚度小于 $1\ \mu\text{m}$ 时,易于引起电极间短路,而当厚度大于 $10\text{--}20\ \mu\text{m}$ 时,不但难于加工,而且与陶瓷样品相比,并无明显的优越性.因而薄膜器件中离子导体的膜厚不可能在很宽的范围内变化,也就是说难于

获得零应力的膜.

改善薄膜与衬底粘着性的方法很多.最简单的方法是改善衬底的清洁度.加热衬底也可以改善粘着性,但可能导致晶粒生长,从而使薄膜器件的内阻增加或电极短路.加镀内衬底虽然也可以改善粘着性,但往往使电极和离子导体之间的界面情况更复杂化.近几年发展起来的离子涂层是一种有效的方法.它的基本过程是用高能气体离子源去轰击衬底,以清洁表面,然后通过等离子体把源材料蒸镀到衬底上.

衬底材料和薄膜材料点阵的匹配、衬底位错密度、衬底温度和衬底电势等不仅影响薄膜的完整性,而且还会改变薄膜的化学成分,因此应给予足够重视.

2. 成核和生长

这里只考虑真空蒸镀.薄膜生长可以分为四个阶段,如图 1 所示.在第一阶段,落在衬底表面的源材料的原子或分子沿衬底表面运动后,与其他吸附原子或分子碰撞形成小的集团——胚芽.在第二阶段,胚芽捕获在衬底表面运动的原子或从气相入射来的原子而长大成核.在第三阶段,晶核互相聚合.在多大的平均厚度下生长的晶核互相聚合,取决于源材料原子在衬底表面和在晶核表面的运动速率之比.如果在晶核的表面运动速率越低,则晶核生长以平行于衬底为主,并且在较低的厚度下就互相聚积.由于晶核的聚积就在衬底表面形成互相连接的但还有空洞的网络.当这些空洞被填满时第三阶段就告结束.第四阶段是连续膜在垂直于衬底表面方向生长.

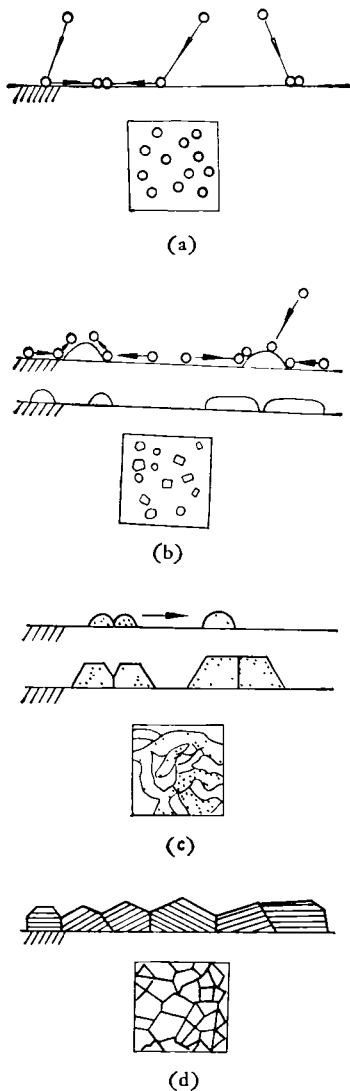


图1 薄膜生长的四个阶段

(a) 胚芽的产生; (b) 核的形成;
(c) 晶核聚合; (d) 连续膜生长

3. 物理性质

(1) 择优取向

在衬底上, 薄膜可能沿特殊的结晶学方向生长, 即择优取向。甚至衬底是非晶态材料或衬底与薄膜的错合很大时也可能发生这种现象。择优取向的主要推动力是达到最小自由能。

(2) 残余弹性应力

这是由于衬底与薄膜材料之间点阵常数和

物理

热膨胀系数不同引起的。通常离子导体薄膜器件中含有几个相继沉积的薄膜, 因而膜中应力的关键是制作一个元件成败的关键。

(3) 针孔

这是贯穿薄膜的微小孔道。对金属膜来说, 针孔对电导的影响不大, 然而对于离子导体薄膜, 针孔就会引起电极短路。通常用经验方法来克服针孔缺陷, 一个方法是采用低的衬底温度, 另一个方法是先在衬底上用化学蒸气法淀积一层膜, 然后再进行真空淀积。

(4) 离子导体薄膜电导率

薄膜电导率可以用下述方法获得: 测量不同厚度薄膜的电阻或沿着膜的表面测量不同电极间距的电阻, 然后以电阻的倒数相对于膜厚(或电极间距)作图(如图2所示)。直线的斜率就是体电导率, 由直线外推到厚度为零时的电导率就代表表面电导率, 对于 AgBr 薄膜, 当膜厚小于 $0.03\mu\text{m}$ 时, 电导率非常小, 这是由于在衬底上只形成互相不接触的“孤岛”, 并未形成连续的薄膜。

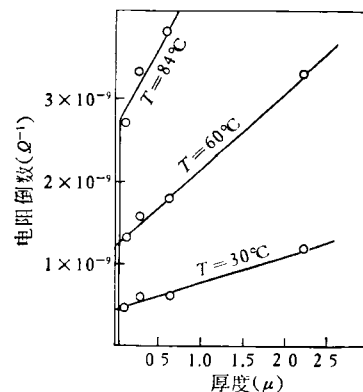


图2 (111) AgBr 薄膜电阻与膜厚的关系

薄膜电导率与膜的取向有关, 而取向又受衬底温度和衬底材料的影响。在 NaCl 解理面上淀积的 AgBr 膜是 {200} 晶面, 而在云母片上的 AgBr 薄膜是 {111} 面。后者在 308K 的薄膜电导率为 $1.0 \times 10^{-5} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$, 而单晶电导率为 $2.2 \times 10^{-8} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$, 即这种取向的 AgBr 薄膜电导率比单晶大约高三个数量级。

电导与衬底温度的关系实际上部分地反映

出薄膜取向的影响。例如 Au 或 Ag 衬底上的 AgBr 薄膜,当衬底温度为 280°C 时,是 (111) 和 (222) 平面取向。而当衬底温度为 25°C 时,则为随机取向。

由于上述种种原因,很难把某种材料的块料电导率和它的薄膜电导率进行直接比较。

二、薄膜制备

1. 常用的制备方法

(1) 真空淀积

这是最常用的薄膜制备方法。以 AgI 为例,在一定的衬底温度下(室温或高于 147°C),直接使气化的 AgI 淀积到某种衬底上。

(2) 化学法或化学蒸发淀积法

仍以 AgI 膜为例,可以用银箔与 I₂ 蒸气在 0.14 托真空度下,在 25°C 或 125°C 进行化学反应,生长 AgI 膜。也可以首先在玻璃上真空淀积一层 Ag 膜,然后再与 I₂ 蒸气反应,生长 AgI 膜。

(3) 喷镀法

用丙酮或吡啶等有机溶剂作喷射介质,待溶剂挥发后就形成平滑的、粘着性良好的薄膜。用这种方法可以制备 MAg₄I₅ (M = Rb, K, NH₄) 的厚膜。

(4) 电化学法

适于制备热稳定性差的化合物薄膜。以 Ag₃SI 为例,从 Na₂S 水溶液中电解,在 Ag 片上形成 Ag₂S,然后从 KI-I₂ 或 HI 水溶液中电解形成一层 AgI,再把样品置于真空中,在 350°C 加热 12 小时,就获得几微米厚的 Ag₃SI 薄膜。

(5) 放电法

用这种方法可以制备 PbF₂ 薄膜。把挥发性的 Pb(C₂H₅)₄ 和 HF 引入真空系统,在两个电极之间加电场进行放电,在一个电极上就获得膜厚达 6μm 的 PbF₂ 膜。钴酸盐、氧化物和硫化铅的薄膜也可以用此法制备。

(6) 等离子喷镀

这是制备 ZrO₂ 薄膜最适合的方法,膜厚

可达 100 μm。

此外也用高频溅射和电子束蒸发等方法来制备离子导体薄膜。

2. 一些重要的离子导体薄膜制备

(1) AgI 薄膜

AgI 在 147°C 有一个结构相变,高温相 α-AgI 是超离子导电相,低温相 β-AgI 和 γ-AgI 是普通离子导体。当衬底温度低于 147°C 时,得到的薄膜可能是这两相之一或两相混合物。当衬底温度高于 147°C 时,可得到 α-AgI,但当冷却时,转变为 β 相或 γ 相。

因为 AgI 的电导率比其他的卤化银高,因而在最早的薄膜器件中用 AgI 作固体电解质。然而 AgI 薄膜最容易出现针孔缺陷,因而造成电极短路。为了制备无针孔的薄膜必须采用特殊的方法。首先在铂电极上蒸镀一层 0.1μm 厚的 Ag 膜,在 I₂ 蒸气中暴露 24 小时以形成 AgI,然后再在它上面用真空淀积法蒸镀一层 AgI 薄膜,总厚度可达 4—12μm,且均匀无针孔缺陷。电化学方法也可以制备几微米厚的无针孔薄膜。

(2) RbAg₄I₅ 薄膜

在 25°C 时, RbAg₄I₅ 的银离子电导率为 0.27 Ω⁻¹·cm⁻¹,是最好的室温超离子导体。当温度高于 101°C 蒸发时 RbAg₄I₅ 会部分分解为 Rb₂AgI₃。为了获得纯的 RbAg₄I₅ 薄膜,可以用 RbI 和 AgI 作源材料,通过改变二者的比例能得到最佳的薄膜组分。由 X 光和电学测量得知,当原料中含 83—85 m/o AgI 时,所得的薄膜最纯。薄膜样品的密度和电导都比块料样品低,这是由于多孔、杂质和晶粒边界造成的。

(3) β-Al₂O₃ 薄膜

β-Al₂O₃ 是一种有可能获得广泛应用的超离子导体,因此很自然地要制备它的薄膜。直接蒸发 β-Al₂O₃,导致 Na₂O 的挥发,只能形成电导率很低的薄膜。

文献中报道过一些特殊的制备工艺。例如,先把白宝石单晶蒸镀到钨片上形成 α-Al₂O₃ 薄膜,然后和 β-Al₂O₃ 一起在 1250°C 加热,就

可以使 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 薄膜转变为 $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$ 薄膜。另一个方法是首先把 $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$ 粉末和多孔成型剂如 $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ 混合后压制成衬底板,并在它的一边加一层超细的 $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$ 粉,然后对此组合结构加压,烧结后就形成致密的 $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$ 薄膜。

(4) LiI 薄膜

锂的比重小,正电性强,因而用锂离子导体作固体电解质,可制成能量密度高的电池。从应用的角度考虑,锂离子导体是非常重要的。由于至今尚未发现电导率很高的锂离子导体,因此很多工作集中在象 LiI 这样的简单化合物上。

LiI 薄膜的制备条件是苛刻的,为了避免针孔缺陷,衬底温度要控制在 -20°C 左右,薄膜厚度应为 $10\text{--}15\mu\text{m}$ 。理想蒸镀条件下获得的 LiI 薄膜电导率约为 $1.17 \times 10^{-7} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$,与它的块料电导率 $1.04 \times 10^{-7} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ 接近。

还有一些特殊制备方法,例如把 Li 箔暴露于含 Ar 气的 I_2 蒸气中,就形成一层 LiI 膜。也可以把 Li 阳极与 I_2 阴极直接接触,在接触面就形成很薄的 LiI 薄膜。

(5) PbF_2 薄膜

超离子导体与离子半径较小的离子运动有关,通常阴离子半径大于阳离子半径,因此多数超离子导体是阳离子导体。 F^- 和 O^{2-} 是两个最小的阴离子,因此对这两种离子的导体进行了广泛的研究。

$\beta\text{-PbF}_2$ 是最好的阴离子导体。用 PbF_2 进行真空淀积时得到的是电导率高的 $\beta\text{-PbF}_2$,这一发现导致人们用实验证实环境温度 and 压力条件下 $\beta\text{-PbF}_2$ 比 $\alpha\text{-PbF}_2$ 更稳定。

从金属舟中蒸发得出污染的棕色膜,而从衬镀 Al_2O_3 的钼舟中蒸发却可得厚度为 $0.6\text{--}8.4\mu\text{m}$ 的透明薄膜。薄膜电导率约为 $5.7 \times 10^{-6} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$,比单晶和多晶片高一个数量级。

(6) ZrO_2 薄膜

氧离子有两个负电荷,其离子半径比氟离子大,只有在高温下氧化物才具有较高的氧离子电导率。这就对氧化物薄膜制备增加了附加

的要求,例如衬底必须能经受大约 1000°C 的高温,同时它的热膨胀系数必须与氧离子导体相近,否则容易造成薄膜的剥落。

最广泛应用的氧离子导体是 ZrO_2 (掺 Y_2O_3 或 CaO 作稳定剂)。除了前面介绍的等离子喷镀而外,还有一种制备 $\text{ZrO}_2(\text{CaO})$ 薄膜的反应烧结法,在衬底上涂上一层用 ZrO_2 和 $\text{Ca} \cdot \text{ZrO}_3$ 组成的浆,然后在 1400°C 烧结,就形成掺 CaO 的 ZrO_2 薄膜。

3. 电极制备

离子导体薄膜器件中有金属电极,也有化合物电极。固体电池的阳极往往是金属或合金,如 Au, Ag, Pt, Pb, Li-Al 和 Li-Si 等等。金属膜制备技术是很成熟的,无需在此介绍。

固体电池的阴极有三个功能:传输离子、传输电子和接受电子。在很多情况下,阴极由三个相组成,每一个相执行一个功能。阴极薄膜的制备方法与离子导体薄膜有类似之处,因此也不再作介绍。

三、离子导体薄膜器件

1. 薄膜电池

由于离子导体的电导率较低,因而用它作电解质的固体电池的内阻高。这就自然地想到把离子导体作成薄膜。然而电极——电解质界面,总会产生极化,不管电解质如何薄,所有电池都有两个这样的界面。薄膜电池除了具备普通固体电池的自放电小、寿命长、体积小和抗震动等优点外,它容易制成大面积的电极,从而增大允许的放电电流。更重要的是薄膜电池的体积更小,可以用它作一些微型固体器件的电源。

由于阴极材料容易分解或具有高的蒸气压,因而很难作成薄膜,为此常采用浓差电池的原理,用 Au 和 Pt 等金属作阴极。图 3 是薄膜电池示意图。

由于 Li 箔和 I_2 接触就形成 LiI 薄膜,因而对 Li/LiI/ I_2 电池有很多研究。其能量密度达 0.8 wh/cm^3 ,开环电压 2.8 V ,在 37°C 时以

料是掺 $2m/\text{O}$ Mn_2O_3 的 CoCr_2O_4 , 它在 H_2 中电阻率为 $50 \Omega \cdot \text{cm}$, 在 O_2 中为 $6 \Omega \cdot \text{cm}$.

通常用掺 CaO , Y_2O_3 或 Sc_2O_3 的 ZrO_2 作电解质, 薄膜厚度约为 $20-50 \mu\text{m}$.

燃料电池可在 $350 \text{ mA}/\text{cm}^2$ 电流密度下操作, 在 1000°C 可稳定 1000 小时以上, 热效率超过 60% .

3. 库仑计 (定时器)

库仑计或定时器很象一个电池, 由电解质和两个电极组成, 有时还增加第三个参考电极或电压检测电极. 研究得最多的是以银离子导体作电解质的定时器, 以 Ag 和 Au 或 Ag-Au 合金作电极, 以 AgBr 薄膜作电解质.

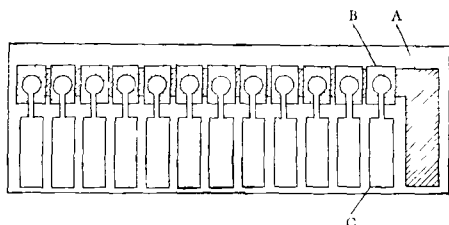


图5 定时器(库仑计)示意图

A——银电极; B—— AgBr 离子导体; C——金电极

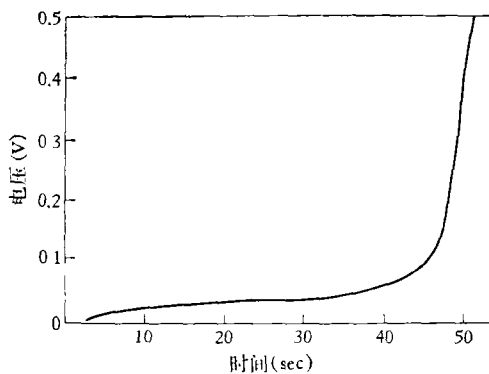


图6 薄膜库仑计“剥离”曲线

当直流电流从 Ag-Au 电极流向 Ag 电极时, 一定量的 Ag 被转移到 Ag 电极, 这种转移全部完成后, 两电极之间的电压突然升高(图6是 $\text{Ag}/\text{AgBr}/\text{Ag-Au}$ 定时器的“剥离”曲线). 这样就把流过此器件的电量变成了电压信号. 如果通过的电流是恒定的, 电量就与时间成正

物理

比, 因而电压的大小又是时间的显示. 标称容量为 $50 \mu\text{A} \cdot \text{h}$ 的元件可以用 40 mA 电流在几秒钟内充电, 能作一秒到上千小时的定时. 这种器件可以在 $-20^\circ\text{C}-60^\circ\text{C}$ 的宽广温度范围内工作.

目前人们对于一种名为“记忆管”的元件很感兴趣, 它实际上是一种库仑计, 可以表示为

Ag/Ag^+ 离子导体/ $(\text{Ag}_2\text{Sc})_{0.925}(\text{Ag}_3\text{PO}_4)_{0.075}$ 充电时电流从混合导体 $(\text{Ag}_2\text{Sc})_{0.925}(\text{Ag}_3\text{PO}_4)_{0.075}$ 流向 Ag 电极, 使混合导体中阳离子与阴离子的比率降低, 从而两电极之间就有一个电压信号, 其大小与流过此器件的电量成线性关系. 当停止充电时, 电压不再随时间变化(称为记忆特性). 充电和放电过程显示出高度的重复性. 电压变化范围为 $0-120 \text{ mV}$.

还有一种元件称为记忆电阻, 可表示为

Ag/Ag^+ 离子导体/ Ag 薄膜(或混合导体)当一直流电从右向左通过时, Ag 薄膜(或混合导体)的电导降低, 而电流方向相反时, 电导增加. 如果电流密度是常数, 则电导和通电时间成线性关系, 因而由电导就可以计算电量和时间.

4. 气体探测器

早在 1961 年国外就有人开始了用 ZrO_2 (掺 Y_2O_3 或 CaO) 作氧气探测器的研究, 现已商品化. 最有希望的一种应用是控制内燃机中的空气与燃料的比率, 以达到最佳的燃烧状态, 从而提高燃料的利用率和减少对环境的污染. 这种发动机已被装在几种型号的小汽车上.

一般的氧气探测器是由两边壁上涂有多孔金属薄膜(如 Pt , Ag) 电极的 ZrO_2 (掺 Y_2O_3) 管构成的. 这个不透气的电解质壁把未知氧分压 P_{O_2} 的气体和已知氧分压 $P_{\text{参}}$ 的气体分开, 根据 Nernst 公式, 由测量的电动势 E 和参考气体的已知氧分压 $P_{\text{参}}$ 就可以算出待测气体的氧分压 P_{O_2} . 通常操作温度为 $600-800^\circ\text{C}$, 可以测量 10^{-10} 至几个大气压的氧分压, 产生的电压信号在 $0-350 \text{ mV}$ 之间. 现在的研究重点是小型化和降低操作温度, 这都要求采用薄膜.

目前已作成直径 2mm、长 1cm 的探测器。

一些离子导体薄膜器件的电导随环境气氛而变化，利用这一特性可以作成气体探测器。例如 Bi/LaF₃/Au, Cu/LaF₃/Au 和 Au/LaF₃/Au 对氧气是敏感的。给这些器件加偏压 E ，回路中就有电流流过。若 I_0 是没有氧气时的背底电流， I 是在氧气气氛下的电流，则电流灵敏度为

$$\eta = \frac{I - I_0}{I_0}$$

Bi/LaF₃/Au 在纯氧气气氛中， $\eta = 16$ ，在空气中， $\eta = 6$

Au/LaF₃/Au 对 SO₂, NO 和 CO₂ 是敏感的， η 值与这些气体的百分数的关系如图 7 所示。所加的偏压为 1.1—1.6V。

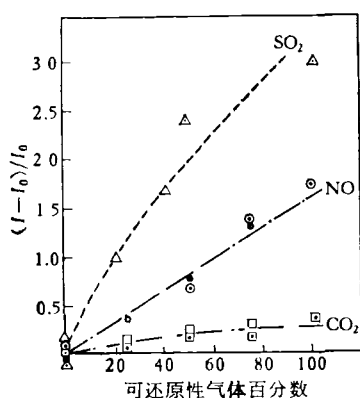
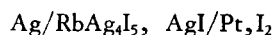


图 7 Au|LaF₃|Au 电流灵敏度
(对 CO₂ 偏压 1.1V, 对 NO 偏压 1.0V,
对 SO₂ 偏压 1.6V)

利用一些离子导体器件的电动势随气氛变化的关系也可以作成探测器。例如



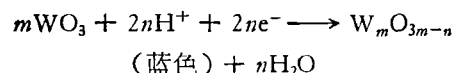
的电动势 E 是碘蒸气压的对数的线性函数。因而可以用来探测碘蒸气。同样也可以作成其他卤族气体的探测器。

5. 电色显示

电色是在外加电场作用下由于离子的注入而引起的材料颜色的变化。研究得最多的变色材料是 WO₃。当 M^{z+} 注入时，形成 M_xWO₃。

这里 M^{z+} 是处于八面体间隙位置的阳离子， z 不等于 6。电中性是由 W⁵⁺ 的形成或导带自由电子来维持的。M_xWO₃ 的变色是由于单晶中等离子边的移动和非晶态材料中 W⁵⁺ \rightleftharpoons W⁶⁺ 的互相转变。WO₃ 的电色是可逆的，因而可以作为被动显示。

最早研究的电色显示装置采用液体电解质 H₂SO₄，运动离子是 H⁺，厚度为 0.2—1 μ m 的 WO₃ 薄膜镀在 Au 或透明的 SnO₂ 电极上，在阴极发生的反应是为



7.3 mC/cm² 的电量在 1000 nm 波长足以给出光密度为 0.6 的变化。当时认为电色显示过程必须有 H₂O 参加，然而后来作成了全固体化的电色显示器件，例如 Ag/RbAg₄I₅/WO₃/SnO₂，图 8 是它的示意图。加 1 V 的电压就使 WO₃ 薄膜变成蓝色。WO₃ 的厚度为 0.5 μ m，在真空中用钼舟蒸镀。这种器件可能的电化学反应为

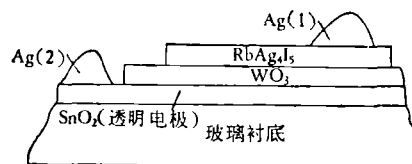
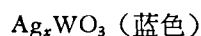
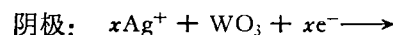
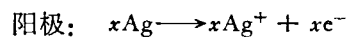


图 8 Ag(1) | RbAg₄I₅ | WO₃, SnO₂, Ag(2)
电色显示器件示意图

还研究了以 Li⁺ 和 Na⁺ 作运动离子的电色显示元件，如 M/MClO₄ (在 C₃H₆CO₃ 中)/WO₃/In₂O₃ (这里 M = Li, Na) 和 Li/Li- β -Al₂O₃/WO₃, SnO₂。

最近研究了用氧化铟作为变色材料的全固体化的电色显示器件，响应时间 < 0.5 sec，工作电压 < 1V。

参 考 文 献

- [1] J. H. Kennedy, *Thin Solid Films*, 43(1977), 41—49.

- [2] G. D. Mahan and W. L. Roth, *Superionic Conductors*, Plenum Press, New York and London, (1976).
- [3] P. Hagenmuller, W. Van. Gool, *Solid Electrolyte*, New York, Academic pr., (1978).

- [4] W. van Gool, *Fast Ion Transport in Solids*, North-Holland, Amsterdam, (1973).
- [5] R. D. Armstrong, *Solid Ionic and Ionic-Electronic Conductors*, Pergamon pr., (1977).

溶液晶体生长动力学机理研究近况

陈 万 春

(中国科学院物理研究所)

一、引 言

晶体生长动力学是晶体生长理论研究的中心课题之一。它是根据结晶过程中结晶基元(原子、分子或原子团)的相互作用规律,通过对生长率和过饱和度曲线及有关实验资料的分析,探讨生长过程的微观机理。

生长机理研究可追溯到上世纪后半叶的 W. Gibbs-P. Curie 表面能理论以及此后发展的 A. Noyes-W. Nernst 扩散层理论, M. Volmer 的吸附层理论。早期的生长理论,虽然涉及到一些动力学理论基础,然而,还不够完整和系统。直到本世纪四十年代末和五十年代初,生长动力学理论才取得较大进展。1949年召开的首届国际晶体生长会议,标志着生长动力学理论发展的新阶段。众所周知的 BCF (Burton-Cabrera-Frank) 螺旋位错生长理论就是在这次会议上提出来的。三十年来,BCF 理论不仅指导着生长动力学理论的深入研究,而且它已渗透到固体物理、固体化学、金属学以及陶瓷学等学科。

近年来,始于 Volmer 吸附层理论的二维成核生长理论又有了发展,它可用来解释低能平面的生长机理,这是值得注意的动向。

生长界面结构和形态研究是生长动力学的重要研究课题。有人把晶体生长界面分成四类,并有相应的理论模型与之相对应。这就是:完整光滑突变界面,用 Kossel 模型来描述;非

完整光滑突变界面,用 BCF 模型来描述;粗糙突变界面,用 Jackson 模型来描述;弥散(或扩散)界面,用 Temkin 模型以及 Cahn 模型来描述。

晶体生长动力学研究和晶体缺陷研究紧密相连,息息相关。螺旋位错理论的提出以及其后对于晶体生长理论研究的有力推动,就是这种关联的佐证。

溶液中生长动力学研究的对象多为离子晶体和分子晶体。五十年代到六十年代对氯化钠、氯酸钠、碘化镉、磷酸二氢钾和磷酸二氢胺等离子晶体的研究较多。七十年代则较多地研究了有机晶体。如六次甲基四胺(HMT)^[1]、盐酸·谷氨酸^[2]以及酒石酸铋晶体等^[3]。

本文介绍溶液晶体生长动力学理论和实验研究动向,并着重于实验方法。由于篇幅所限,理论部分只能概述新近的进展,不能详述。

二、生长动力学理论

近年来,随着电子计算机应用于模拟晶体生长界面结构和形貌,溶液中晶体生长动力学研究取得了令人鼓舞的进展。就国外而言,大致开展了如下理论研究:

1. 螺旋动力学方程一般形式的研究

BCF 理论最初是基于汽相生长条件推导出来的单层界面动力学理论^[4],1967年 Bennema 则把它推广到溶液生长,而后又从理论上解释