

晶体生长机理

李 武 高世扬

(中国科学院青海盐湖研究所, 西宁 810008)

摘 要 从扩散控制, 成核控制, 位错控制和综合控制等几个方面阐述了自溶液中生长晶体的晶体生长机理。

关键词 晶体生长 机理

随着社会的发展, 对材料的要求越来越高, 某些特种材料对晶体生长的要求就很严格. 晶体生长是极为复杂的, 研究其生长机理对于生产各种晶体显得尤为重要. 人们对晶体的认识早在几千年前便已开始^[1], 但是对晶体进行系统研究的时间并不长^[2], 现有的关于晶体生长的理论就很多, 各具特色, 人们一般将晶体生长理论归纳为扩散控制晶体生长, 成核控制晶体生长, 位错控制晶体生长和综合控制晶体生长等几类^[3], 下面, 就晶体生长理论作一简单的介绍.

扩散控制机理

从溶液相中生长出晶体, 首要的问题是溶质必须从过饱和溶液中运送到晶体表面, 并按照晶体结构重排^[3]. 若这种运送受速率控制, 则扩散和对流将会起重要的作用. 当晶体粒度不大于 10μ 时, 在正常重力场或搅拌速率很低的情况下, 晶体的生长机理即为扩散控制机理. 该机理主要内容有以下几点:

1 扩散方程:

这是扩散控制机理理论中最主要的部分. Einstein (1905) 给出的扩散系数 λ 与时间 τ 的关系为

$$\lambda = (2D\tau)^{1/2}$$

通过给定的假设, 可得离子直径

$$\tau^{-1} = 2D/d^2 = (KT/n)\exp(-\Delta G_D/KT)$$

根据现象学的观点和 Fick 第一或第二定律, 并假设: (1) 粒子间相互距离较远; (2) 粒子近似于球体并按球体处理. 可得扩散方程式为^[3],

$$dc/dt = D[d^2c/d^2\rho + (2/\rho)dc/d\rho]$$

K. Neumann (1939) 首先给出了晶体生长速率较慢时的 (建立稳态速率较晶体生长速率为快) 扩散方程式为

$$dr/dt = v_j = vD(dc/d\rho)_{\rho=r} = vD(C_{\infty}-s)/r$$

$$r = [2D_v(C_{\infty} - s)t]^{1/2}$$

Nielsen (1961) 在不作定态假设的情况下, 给出了扩散方程的“精确”解为:

$$r = [2D_v(C_{\infty} - s)t/q]^{1/2}$$

2 热导:

通常情况下,相变过程都有热量变化,从而在相变界面处引起局部温度的变化,则热导影响下的扩散方程为:

$$\begin{aligned} dr/dt &= vT(C_{\infty} - C_r)/r \doteq \lambda RT^2 v \ln(C_r/S)/L^2 r \\ (1 - C_r/C_{\infty})/(\ln(C_r/s)) &= RT^2/(C_{\infty} DL^2) \end{aligned}$$

对于室温下大部分水溶液中的电解质,有

$$\lambda RT^2/C_{\infty} DL^2 \cong 0.3/C_{\infty}$$

该式表明:热导只有在 C_{∞} 值在 0.3mol/cm^3 或 300mol/L 数量级的情况下才会具有重要作用,这实际上是不可能的,因此热导作用可以忽略.

3 扩散时序:

通常为使讨论问题方便,都要从一个确定的时间开始,讨论一个确定的反应,这样就可以使许多变量成为常数,精度大为提高且重现性良好,并能用一个常数有效地表示一个反应.这个参数可被认为是无量纲时间的时序 I_D . 它可表示一种反应的类型,对扩散控制的晶体生长,有

$$I_D = \int x^{-1/3}(1-x)^{-1} dx$$

LaMer 和 Dinegar(1950)用稳态法给出积分值为:

$$I_D = 1/2 \ln[(1-\alpha)/(1-\alpha^{1/3})^3] - 3^{1/2} \tan^{-1}[3^{1/2}/(1+2\alpha^{-1/3})]$$

4 不同浓度的两组分:

对于扩散控制的晶体生长,若两种组分沉淀在一个固体混和物中,对每一单独组分都有

$$J_i = D_i(C_i^{\infty} - S_i)/r$$

在假设每种粒子为单分散且为常数的情况下,有^[3]:

$$dr/dt = 3^{-1} r_1 A^{1/3} \alpha^{-2/3} dy/dt = v D C_1 A (1-y)/r_1 A^{1/3} y^{1/3}$$

$$(y \equiv \alpha/A).$$

且 $t = K_D I_D(y)$

$$K_D = r_1^2/(3v D C_1 A^{1/3})$$

I_D 即是扩散时序.

成核控制机理

在晶体生长过程中,成核控制远不如扩散控制那么常见.但对于很小的晶体,可能不存在位错或其它缺陷,生长是由分子或离子一层一层地沉积而得以实施,各层均由离子、分子或低聚合度的基团沉积所成的“排”所组成,因此,对于成核控制的晶体生长,成核速率可看作是晶体生长速率.

当晶体的某一层长到足够大且达到一定边界时,由于来自溶液中的离子在完整表面上不能找到有效吸附点而使晶体的生长停止,对于单个表面晶核和溶液之间达成的不稳定状态,有

$$\begin{aligned} L'^* &= 2\beta' \sigma' a' / \varphi \\ \Delta G'^* &= \beta' \sigma'^2 a' / \varphi \\ A'^* &= \beta' \sigma'^2 a'^2 / \varphi^2 \\ n'^* &= \beta' \sigma'^2 a' / \varphi^2 \end{aligned}$$

对表面成核的二维生长,

$$\begin{aligned} dr'/dt &= x_w(c' - s')vD/d \\ &\propto d^2D(c' - s')S^{1/2}\exp(-d^2\sigma/kT) \\ &\propto d^2D(c' - s) \end{aligned}$$

对于三维成核时表面晶核的形成速率,有

$$\begin{aligned} J' &= (kT/ha')(q/4\pi kTn')^{1/2}\exp[-(\Delta G_D^* + \Delta G'^*)/kT] \\ &\propto (D/d^4)S^{-n'} \quad (S = c/s) \end{aligned}$$

成核控制晶体生长的时序为:

$$I_p = \int x^{-2/3}(1-x)^{-p}dx \quad [p = (m+2)/3]$$

其“精确”解形式与成核类型有关.

位错控制机理

当溶液的饱和比小于 2 时,表面成核速率极低,如果每个表面晶核只能形成一个分子层,则晶体生长的实际速率只能是零.事实上,很多实验表明,即使在 $S=1.01$ 的低饱和比条件下,晶体都能很容易地进行生长,这不可能用表面成核机理来解释.1949 年 Frank 指出,在这种情况下晶体的生长是由于表面绕着一个螺旋位错进行的缠绕生长,螺旋生长的势能可能要比表面成核生长的势能为大,但是,表面成核一旦达到层的边界就会失去活性,而螺旋位错生长却可生长出成百万的层.

位错(也有称为“错位”的)既可以自发地从表面晶核长出,也可能起源于早期生长过程中的“错误”事件.在气体和液体中,由于晶体被具有高运动性的吸附层所包围,使得对螺旋位错的动力学研究极为困难;在溶液中,吸附层虽然照样存在,但其运动性能大为降低,晶体生长主要取决于通过扩散溶质自溶液进入位错点的速率,这使得动力学方程的推导更为方便,其生长的一般动力学方程可以写成:

$$dr/dt = \text{常数} \cdot DkTc\delta^{-1}(\ln S)^2$$

在高浓度时,大晶体的生长与未搅动层厚度 δ 有关,晶体生长动力学方程可以写成:

$$dr/dt = Dv(c-s)/\delta$$

若通过本体溶液的扩散为速率决定步骤,则晶体半径 r 或未搅拌层厚度 δ 与生长速率有关,这时,可将晶体生长速率方程近似写作:

$$dr/dt = Dv(c-s)(1/r + 1/\delta)$$

Marc(1908)、Davies 和 Nancollas(1955)发现,在接近平衡时,似乎是螺旋步骤控制了晶体的生长,晶体生长(中、强溶解性物质)的速率通常正比于 $(c-s)^2$,并将其描述为晶体生长的二级过程,经验方程式为

$$J = k(c-s)^2$$

而与接近平衡时二级晶体生长反应的方程式:

$$J = k(c^2 - s^2) = k(c+s)(c-s) \approx 2ks(c-s)$$

有出入.

综合控制机理

晶体生长事实上是极为复杂的过程,特别是自溶液中的生长,一般情况下,控制晶体生长

的机理都不只一种,而是由以下几种机制的综合作用,控制着晶体的生长:

- 1 单核层机理: $dr/dt = [4Dv^{-1}s^m C_m^{-2m}]c^m r^2$
- 2 多核层机理: $dr/dt = [D(vs^m C_m^{-2m})^{1/3}]c^p \quad [P = (m+2)/3]$
- 3 扩散控制生长: $dr/dt = [Dv]cr^{-1}$

众所周知,在化学反应中速率最慢的步骤为速率控制步骤,由于 c 和 r 的级数随上述三种机理的序号下降,因此可以认为机理 1 对低值 r 和 c 最为重要,而机理 3 对高值 r 和 c 的作用更为明显.

对于机理 1 和机理 2 共同控制的晶体生长,

$$A: r^3 = [8^{-1}v^2s^{-m}c_m^{2m}]c^{1-m}$$

对于机理 1 和机理 3 共同控制的晶体生长,

$$B: r^3 = [4^{-1}v^2s^{-m}c_m^{2m}]c^{1-m}$$

对于机理 2 和机理 3 共同控制的晶体生长,

$$C: r^3 = [v^2s^{-m}c_m^{2m}]c^{1-m}$$

在 A 型机理控制的晶体生长中,几乎所有时间的晶体生长都为单核层机理所控制;在 B 型机理控制的晶体生长中,大多数时间控制晶体生长的机理为多核层机理,但在开始和终了时的控制机理为单核层机理;在 C 型机理控制的晶体生长中,大部分时间的控制机理为扩散控制机理,但在终了时的控制机理总是表面反应.在上述几种情况下,表面反应都是反应开始时的控制机理,但其控制期极为短暂.

综合控制晶体生长的时序:

当扩散和表面反应机理对速率的控制相匹配时,晶体表面附近的浓度 c' 介于本体溶液浓度 c 和溶解度 s 之间,扩散速率决定于 $c-c'$,表面反应速率决定于 c' ,此时有:

$$dr/dt = vD(c - c')r = vkpc'^P$$

$$t = K_D \int d\alpha / [\alpha^{1/3}(\alpha' - \alpha)] = K_P \int d\alpha / [\alpha^{2/3}(1 - \alpha')^P]$$

Nielsen[1959]给出 $P=4$ 和 $Q=0.1 \sim 100$ 的数值结果.

对于单核和多核层控制机理的晶体生长,有

对于同时扩散和传导,有

$$t = K_D I_{DC} \quad \text{式中}$$

$$I_{DC} = \int \alpha^{-1/3}(1 - \alpha)^{-1} F(\alpha)^{-1} d\alpha$$

$$K_P = r_1^2 / 3(C_0 - S)Dv$$

$$F(\alpha) = (1 + A)^{0.285} \quad (0 < A < 100)$$

A 的物理意义在于与状况有关的代表物理参数的无量纲量.

当然,控制晶体生长的机理决不止上述几种,各生长机理所表述的动力学方程也是有不足之处,但这些机理的提出与完善对结晶学的发展无疑已取得了很大的推动作用.

附 录

本文中出现的符号的物理意义(文中未注明者)

D: 扩散系数

d: 分子或平均离子直径

k:玻尔兹曼常数	φ :相变亲和力
T:绝对温度	σ' :边界力或自由能
n:分子或离子数	
G:焓	上标:
c:浓度	*:临界核尺寸
ρ :距离子中心的距离	$\neq$:活化态
j:单位时间单位面积流量	' :表面
J:化学反应或相变速率	+ :单核层生长
r:球体半径	
L:边长	下标:
a' :表面上每个分子的表面积	0; $t=0$
A:表面积	1; $\alpha=1$
$S_s=c/s$, 饱和比	r; $\rho=r$
s:溶解度	∞ ; $\rho=\infty$
x:摩尔分数	D:扩散控制生长
$\beta' := L'^2/4A'$, 无量纲几何因子	P:多核层生长
α :反应进度	m:单核层生长
v :分子或平均离子体积	

参 考 文 献

- 1 张克从, 张乐惠主编, 《晶体生长》, 科学出版社, 1981
- 2 杨德荣编著, 《自然科学史简论》, 成都科技大学, 1984
- 3 Arne E. Nielsen, "Kinetics of Precipitation", International Series of Monographs on Analytical Chemistry, 1964
- 4 J. NYvlt, "Nucleation and Growth rate in mass Crystallization", Prog. Crystal Growth and Charact, 1984, 1, 335-370
- 5 Mullin, J. W., "Crystallisation", 2nd. Ed. Butterworths, 1972
- 6 丁绪淮, 谈遵编著, 《工业结晶》, 化学工业出版社, 1985

Mechanism of Crystal Growth

Gao Shiyang, Li Wu

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

ABSTRACT

The mechanisms of crystal growth have been reviewed according to the series of Diffusion Controlled, Nucleation Controlled, Dislocation Controlled and Mixed Controlled crystal growth.

Keywords Review, Crystal Growth, Mechanism