

•学科进展与展望•

晶体生长机理研究的新近发展*

于锡玲

(山东大学晶体材料国家重点实验室, 济南 250100)

[摘要] 综述了近年来对二维成核、位错生长、法向生长和三维成核生长机理研究的重要发展, 并概述界面边界层调整结构和生长基元理论模型研究的最新成果。

[关键词] 晶体, 生长机理, 边界层结构, 生长基元

近十几年来, 利用现代实验手段和数值分析方法, 已研究了不同类型的晶体生长: 包括离子型晶体、氢键有机晶体、配位键半有机晶体和范德华力键合的大分子晶体。这些研究的动力来自于光电子技术、纳米技术、激光核聚变工程和超分子工程等对单晶的需求。目前, 在实验和理论紧密结合的研究中, 从原子和分子的水平上, 生动、鲜明地揭示了晶体生长、界面结构和表面形态的内在联系及其与外界条件相互作用的规律。实际晶体生长理论有突破性进展, 二维成核机制在已知有限的晶体中是罕见的, 而当今在有机金属配合物和复杂大分子晶体生长中, 已成为普遍的机制, 进而发展到准法向生长机制; 位错生长机制从螺位错、刃型位错发展到层错和孪晶生长机制; 传统小分子晶体生长机制, 包括少见的粗糙面法向生长机制, 不仅在复杂大分子生长中都可观察到, 而且, 一种新的、独特的生长机制——三维成核生长机制在大分子中也被发现。这些研究结果将冲击着各个不同领域, 如, 地球化学、结构生物学、蛋白质晶体学和超分子工程等。本文将概述几种重要的生长机制和理论模型近年来的研究成果。

1 二维成核生长机制

早在 20 世纪 20 年代初, Volmer^[1]认为: 结晶质点从溶液到达晶体表面上作横向移动, 并形成一层吸附层。由于热力学涨落, 层中质点作频繁的非弹性碰撞, 可形成二维晶体小岛, 叫作二维晶核。这种

二维核一旦建立, 新质点结合到小岛的台阶上, 就不会遇到任何能量上的困难, 于是新层开始生长。

20 世纪 50 年代初, Burton, Cabrera 和 Frank (BCF) 对二维成核机制作了普遍化的处理^[2]。在 BCF 形式及其后来的修正中阐述: 形成一个超过临界半径的晶核, 需要大的活化能, 所以在低过饱和度时, 通过二维成核生长不大可能^[3]。用实验的方法研究二维成核生长机制, 只有在高纯体系和专门控制的条件下才有可能实现^[4]。

20 世纪 90 年代, 在研究复杂的生物大分子和新的非线性光学材料-有机金属配合物晶体生长中, 突破了低过饱和度下二维成核生长很难实现的论断。

Mallkin 等人^[5]利用原子力显微镜, 实时研究了 30 多种果浆蛋白质(thaumatin)、过氧化氢酶、鸡蛋溶菌酶和 20 多种染色体花叶病毒(STMV)晶体生长。实验表明, 无论在低或高过饱和度的条件下, 都没有观察到位错, 二维成核生长是普遍的。

作者及其合作者^[6]用相衬—微分干涉显微术连接全息图像分析系统, 实时研究有机金属配合物晶体的界面动力学过程。发现 ATMB(二溴三丙烯基硫脲)晶体生长是一种典型的多二维成核-层生长-准法向生长机制, 并得出准法向生长的动力学规律:

(1)多二维成核-层生长: 晶体在小于临界过饱和度时, 不生长, 也无晶核形成; 当过饱和度等于或大于临界过饱和度时, 生长基元在光滑面的几个等到的位置上, 以近似相等的频率形成多个稳定的二

* 国家自然科学基金资助项目。
本文于 2002 年 1 月 9 日收到。

维晶核小岛。随着过饱和度增大,这些小岛沿台阶切向推移,且取向相同。如果相邻台阶相遇,它们可以不留痕迹地合并形成新的结晶层。由于台阶的推移速度慢,成核速率相对较快,旧层尚未铺满整个晶面,新层则不断出现,因此在晶面上出现规则的直台阶列。直台阶列彼此近乎平行,且组成梯队稳定地前进。晶体是靠台阶列的横向移动,逐层生长。这种层生长的台阶棱边能很小,它可以在很宽的过饱和度范围内保持稳定的层-层生长。

(2)准法向生长:当过饱和度增大到某一值时,直台阶列断裂变成细小碎段,整个晶面形成均匀的台阶扭折。这时,晶面任何位置都成为生长点,每个点都沿晶面的法向推移。这种法向推移实质是微层堆叠的整体表现,它不同于原子级粗糙面的法向生长,因此,称其为准法向生长机制。准法向生长速度比层生长速度快的多,而且晶体保持均一透明。欲获得快速生长优质的单晶体,应选择准法向生长条件为宜。该研究论文获得国际著名晶体理论学家的高度评价,并在新颖性及其对晶体生长界影响方面打了两个 100 分。

2 位错生长机制

在实际晶体生长中,常常远低于二维成核生长所需临界过饱和度就可生长。其根本原因是实际晶体总不是完美无缺的。1949 年, Frank 根据许多实验提出螺旋位错生长机制^[7],他指出:螺旋位错在晶体表面上的露头点为该面提供一个无穷尽的台阶源。台阶移动是绕位错露头点连续旋转,始终保留在表面上不会消失,因此,晶体生长过程不再需要二维成核,能够在非常低的过饱和度下生长。20 世纪 50 年代初,BCF 在 Gibbs, Kossel 和 Frank 理论的基础上,从统计物理学的观点,提出二维成核和螺旋位错生长的动力学理论,成为晶体生长科学发展史上的一个里程碑。

20 世纪 80 年代,位错生长理论得到了推广和系统发展。Chernov 等人^[8,9]把实际台阶运动的基本参数和体扩散模型结合到螺旋生长的基本思想中,使得位错生长理论得到推广,并提出应力场理论。他强调,实际上晶核被弹性应力场区域包围着。当过饱和度等于该区域的能量密度时,位错周围的弹性能很大,使得晶体的化学势明显升高。弹性能阻碍台阶的生长,而促进台阶的溶解。首次阐明了晶体生长和溶解的不对称性。

闵乃本及其合作者^[10,11]在对立方晶体结构的

模型分析和计算机模拟的基础上,提出:亚台阶概念,层错生长动力学规律和孪晶生长机制。由于层错过程中,原子面位移距离不同,可产生不同类型的台阶。台阶的高度小于面间距,被称为亚台阶;高度等于面间距的台阶则称为全台阶。这两类台阶都能成为晶体生长中永不消失的台阶源。通过数值计算,得出了层错机制的单核模型和多核模型的生长动力学规律。他指出,在任何过饱和度下,层错生长机制总是优于二维成核机制。而在低过饱和度时,单核层错机制优先;在高过饱和度时,多核层错机制占优势。对实际晶体生长的孪晶缺陷进行分析,证明孪晶在晶体生长中也能成为永不消失的台阶源。总之,任何类型的位错:螺旋位错、刃型位错、层错和孪晶都能成为永不消失的台阶源。从而,使位错生长理论系统和完善化。

3 法向生长机制

在熔体和气相生长中,晶面往往是原子量级的粗糙面,它是通过强烈的随机成核形成的。晶面上所有位置都是生长点,每个点都沿晶面的法线方向连续生长,因此称为法向生长机制。该生长机制在传统的水溶液晶体生长中很少见,然而,在当今的生物大分子溶液晶体生长中,如:脱铁铁蛋白、溶菌酶和脱氢化酶晶体都可观察到法向生长机制^[5]。

4 三维成核生长机制

最近几年, Malkin 等人^[5]利用原子力显微镜和近代干涉技术,实时研究蛋白质和病毒晶体生长,发现了一种新的独特的生长机制——三维晶核直接进入晶格,并完整无缺地沿台阶的切向和法向迅速生长。三维核在生长的界面上连续沉积和吸附。一旦被吸附,便迅速沿法向发展为高的平地。该核与基底晶格具有相同的取向,二者相互融合,一般不会造成缺陷和不连续。但三维核的起源尚不清楚,有待进一步研究。

总之,上述几种生长理论都是从晶相界面结构的观点出发阐明晶体生长机制。实际上,晶体生长是一个复杂的界面相变过程,仅从晶相界面上理解晶体生长机制是不够的。因为母相界面边界层的结构和性质,对生长基元的形成和表面形态,包含对晶体生长机制的影响起着关键的作用。由于研究界面母相侧的结构难度较大,报道较少,尤其实时研究其动态结构,则更加困难。下面就将后者的最新研究结果进行概述。

5 界面边界层的结构和生长机制

晶体从溶液生长时,紧靠晶/液界面的溶质浓度发生剧变的流体层,被定义为晶体生长边界层。边界层的性质由特征常数 B 表征。从界面到 $1/B$ 的区域叫特征边界层^[12]。这个层的结构和性质对晶体生长机制起着决定性作用。近一个世纪以来,对边界层的研究主要集中在输运效应方面,而对层内微观结构报导很少。1981年 Larson 指出:在靠近晶体生长的表面存在半有序的溶液层^[13]。也有学者假设界面流体相中存在高度有序化,体溶液和界面是两个不同的相,建立了界面键能和体键能之间几个合适的关系^[14]。

作者及其合作者采用激光全息—拉曼显微探针^[15],实时研究了 KDP 型晶体—水溶液界面边界层的结构^[16,17],揭示了层内溶液结构调整的动力学规律:(1)在溶液晶体生长的特征边界层内,不仅存在着溶质浓度的急剧变化,而且存在着溶液结构的明显改变,这种改变在不同的界面上有差异。(2)在特征边界层内,由于阳离子效应引起阴离子基团(含离子聚集体的)键角改变,基团内电子云密度重新分布,基团骨架的几何构型急速调整,调整的趋向是朝着晶相结构单元的几何构型靠近,且形成近晶有序的液相结构。(3)在相同的动力学条件下,界面边界层的结构与体溶液或单独的溶液结构不同。生长基元是由层内母相结构调整形成的。

根据母相界面边界层的动力学结构规律,可以阐明晶体生长机理。在低过饱和度下,边界层内的质量输运效应处于不稳定状态,对 KDP 一般是位错生长机制;当过饱和度增加时,二维成核和螺旋位错两种类型的生长机制都可能发生,二维成核小岛可以发生在位错生长的台阶平台上。当过饱和度继续增加至界面层内的结构调整趋于稳定态时,位错台阶流生长向二维核-层生长转化。台阶相互作用、产生聚并,台阶平台上的每个小岛和台阶边缘都同时生长。故生长速度明显加快,一般比传统低过饱和度生长快 10—20 倍,且位错密度小,晶体的光学均匀性好。界面边界层的动力学理论也被大规模的快速生长、优质大晶体的实践证实。

6 生长基元与结晶形态

前面所论述的晶体机理都离不开生长基元,它是晶体生长的核心因子。因而,对晶体生长基元的研究引起科学家的极大兴趣。

20 世纪 60 年代,卡依谢夫等人,用毛细管进行电结晶,晶体是二维成核层生长,每个层只有一个单原子高度($2.40\text{\AA}$)^[4]。20 世纪 90 年代,在扫描隧道显微镜下,沉积状态的 Si 生长,临界晶核仅由一个原子组成^[18],这都可以说明生长基元是原子。用高分辨率原子力显微镜观察 KDP 单分子层($5\text{\AA}$)台阶的移动^[19],可推断生长基元是单分子。

仲维卓及其合作者从结晶化学的观点出发,根据晶体中配位多面体的结构单元与晶体形态的关系,提出负离子配位多面体为生长基元的理论模型^[20,21]。他们认为:晶面的生长速度、显露程度、结晶形态与生长基元的维度和生长基元往各面族上叠合的稳定性及取向有关。并归纳如下规律:(1)离子型晶体按照鲍林规则,负离子配位多面体生长基元相互以顶角相联最稳定,生长速度最快;棱相联次之;面相联稳定性最差,生长速度最慢,顽强显露。(2)过度金属化合物的配位多面体生长基元遵照晶体场理论。八面体以棱相联最稳定,顶角相联稳定性最差。(3)配位型晶体受分子轨道杂化制约。碳 sp^3 杂化配位体的生长基元为四面体,以顶角联结最稳定。由于生长条件不同,则生长基元的维度不同,而不同维度的生长基元,往晶体各面族上叠合的速率和叠合的稳定性不同,直接影响着晶体各面族的生长速率比率,因此,表现出晶体形态的多变性。

元如林等^[22]根据负离子配位多面体生长基元模型,提出钨酸铅晶体的生长基元是钨氧四面体和铅离子结合的不同几何形状的聚集体。棱锥体、四方柱和四棱柱状生长基元是有利生长基元。在低受限生长条件下,钨酸铅晶粒的生长形态是有利生长基元几何构型的聚合,并与水热法实验结果一致。

7 结束语

纵观晶体生长理论发展史,从 19 世纪中期 Bravais 面网密度和 Gibbs 表面能理论到 20 世纪 70 年代周期键链理论的发展,整整经历一个世纪,如果说这是晶体生长理论的创立时期,那么,20 世纪 80 年代至今,就是一个迅速发展时期。我国的科学工作者进行了前沿的、富有成效的研究工作,为世界晶体科学的发展作出了卓越的贡献。展望未来,摆在晶体生长研究者面前还有许多问题有待研究。晶体生长机理的研究至今尚缺少统一的理论。仅从生长基元说起,如:生长基元的起源、构造、在界面层的存在形式等实验资料还十分贫乏。基元进入晶格座位的历程,是经历吸附,表面扩散? 还是通过台阶流

直接进入,至今仍在讨论中。要回答这些问题,不仅要深入到晶体生长的微观反应过程,进行实时研究和理论分析,还要加强国内外的科技合作,以提高研究速度和水平。

参 考 文 献

- [1] Volmer M. Zum problem des kristallwachstums. Z. Physik. Chem., 1922, **102**: 267—275.
- [2] Burton W K, Cabrera N, Frank F C. The crystal of crystals. Phil. Trans., 1951, **A243**: 299—358.
- [3] De Yoreo, Land T A, Dair B. Growth Morphology of vicinal hillocks on the {101} face of KH_2PO_4 : From step-flow to layer-by-layer growth. Physical Review Letters, 1994, **73**(6): 838—841.
- [4] Chernov A A. Modern Crystallography III, Crystal Growth, Springer-Verlag, Berlin Heidelberg New York Tokyo, 1984, P104—111, 137—143.
- [5] Malkin A J, Kuznetsov Yu G, Land T A et al. Mechanisms of growth for protein and virus crystals. Nature structural biology, 1995, **2**(11): 956—959.
- [6] Yu X L, Sun Y, Hou W B et al. Interface kinetics and crystal growth mechanism of a new organometallic coordination compound: triallylthiourea mercury bromide. J. Crystal Growth, 1997, **182**: 428—433.
- [7] Frank F C. Crystal Growth, Disc. Faraday Soc., 1949, **5**: 48, 67, 76, 186.
- [8] Chernov A A, Rashkovich L N, Mkrtychan A A. Solution Growth kinetics and mechanism: Prismatic face of ADP J. Crystal Growth, 1986, **74**: 101—112.
- [9] Chernov A A. Present-day understanding of crystal growth from aqueous solutions, 1993, **26**: 121—151.
- [10] 闵乃本, 砂川一郎, 琢本胜男. 晶体生长的层错机制及其动力学. 物理学报, 1988, **37**(5): 789—795.
- [11] 闵乃本主编. 探索新晶体: 光电功能材料的结构、性能、分子设计及制备过程的研究. 长沙: 湖南科技出版社, 1998, 185—204.
- [12] Yu X L, Liu Y Ch, Yue X F et al. Mass transport effect within the boundary layers in solution crystal growth: Holographic study of KTP and KDP crystal growth. Cryst. Res. Technol. 1994, **29**(2): 229—236.
- [13] Larson M A. In Industrial Crystallization (S. J. Jancic and E. J. De Jong, Ed), Budapest, Hungary, 1981, **81**: 55.
- [14] Liu X Y, Bennema P. The equilibrium state of solid-liquid interfaces of aliphatic compounds. J. Chem. Phys., 1992, **97**(5): 3 600—3 609.
- [15] 于锡玲. 实时测定晶体生长界面、边界层结构的方法和结晶器. 发明专利, 2000, GOIN21/65, ZL98110030, 9.
- [16] Yu X L, You J L, Wang Y et al. Microprobe of structure of crystal/liquid interface boundary layers. Science in China (E), 2001, **44**(3): 265—273.
- [17] Yu X L, You J L, Wang Y et al. In-situ studies of Interface boundary layer structure in solution crystal growth. PRICM, Japan, 2001, 2 403—2 406.
- [18] Mo Y W, kleiner J, Webb M B et al. Activation energy for surface diffusion of Si on Si(001): A Scanning-tunneling-microscopy study Phys. Rev. Lett., 1991, **66**(15): 1998.
- [19] Land T A, De Yoreo J J, Lee J D et al. Growth Morphology of vicinal hillocks on the {101} face of KH_2PO_4 : Evidence of surface diffusion. Materials, Research Society, Symp. Proc., 1995, **355**: 45—50.
- [20] 仲维卓, 洪慧聪, 路治平等. β -BBO 晶体的结晶习性与形成机理. 中国科学(B 辑), 1994, **24**(8): 796—803.
- [21] 仲维卓, 华素坤. 晶体生长形态学. 北京: 科学出版社, 1999, 208.
- [22] 元如林, 施尔畏, 李汶军等. 钨酸铅晶粒生长基元及水热制备研究. 中国科学(E 辑), 2000, **30**(1): 22—28.

PRESENT-DAY DEVELOPMENT OF THE MECHANISM RESEARCH OF CRYSTAL GROWTH

Yu Xiling

(The State Key Laboratory of Crystal Materials, Shandong University, Jinan 250100)

Abstract Recent developments of the mechanism research of two-dimensional (2D) nucleation, dislocations, normal and three-dimensional (3D) nucleation of crystal growth are reviewed. The latest achievements in the adjusting mechanism of structure of interface boundary-layers and a model of growth unit theory are presented.

Key words crystals, growth mechanism, structure adjusting, growth units