

## § 4-4 纯金属晶体的长大

不论是均匀形核还是非均匀形核，稳定的晶核形成后都要继续长大。首先讨论纯金属晶体的长大，就是不考虑溶质成分对晶体长大的影响。**晶体长大同样需要一定的过冷度，以获得由液态转变为固态的驱动力。**

晶体的长大可以从宏观和微观两个方面分析：

**宏观长大：**主要研究晶体长大过程中液-固界面所具有的形态；

**微观长大：**主要研究原子进入固相表面（液-固界面）的方式。

### 一、宏观长大方式

纯金属晶体长大过程中，液-固界面的形态取决于界面前沿液相中的温度分布（温度梯度）。

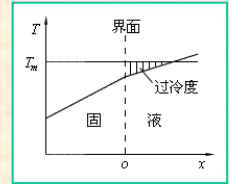
**温度梯度：**温度随距离的变化（ $dT/dx$ ）。

### 1、正温度梯度

坐标原点取在液固界面处，指向液相为正方向。

**正温度梯度：** $dT/dx > 0$

液相转变为固相时要放出结晶潜热，界面处的结晶潜热只能通过固相传出去，所以界面的推进速度受到固相传热速度的控制。



正温度梯度示意图

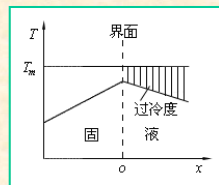
由于界面处液体的过冷度最大，当界面上偶尔发生晶体凸起，就会进入温度较高的液体中，晶体生长速度立即减慢甚至停止。因此，液-固界面保持为稳定的平面状，**晶体长大以平面状态向前推进。**

**长大方式：**平面长大

### 2、负温度梯度

**负温度梯度：** $dT/dx < 0$

界面前方的液体具有更大的过冷度。因此，当界面某处固相偶然伸入液相，便能够更快生长。伸入液相的晶体形成一个晶轴，称为一次晶轴。由于一次晶轴生长时也会放出结晶潜热，其侧面周围的液相中又产生负的温度梯度。这样，**一次晶轴上**又会产生**二次晶轴**。同理，二次晶轴上也会长出**三次晶轴**。



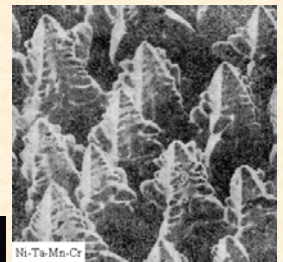
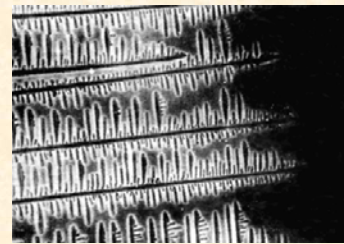
负温度梯度示意图

由于这样生长的结果很像树枝，所以被称为**树枝状长大**。晶体以树枝状生长时，晶体树枝逐渐变粗，树枝间的液体最后全部转变为固体，使每个枝晶成为一个晶粒。

**长大方式：**树枝状长大

### 树枝状长大的实物照片

**【说明】**树枝状长大不一定在负温度梯度才能出现，有成分过冷的条件下晶体同样可以树枝状长大，而且后者更为普遍。



## 二、微观长大方式

晶体长大微观上是液相原子向固相表面转移的过程。所以，微观长大方式取决于液-固界面的结构，而液-固界面结构又由界面热力学所决定。

### 1、液-固界面自由能

设液-固界面的固相表面上有 $N$ 个原子位置，被 $n$ 个固相原子占据，占据分数为： $x = n/N$ ，未被占据的空位数为： $N(1-x)$ 。空位的存在（形成）必然引起内能和结构熵的变化，表面吉布斯自由能相应变化：

$$\Delta G_s = \Delta H - T\Delta S = (\Delta U + p\Delta V) - T\Delta S \approx \Delta U - T\Delta S$$

**(1) 内能的变化  $\Delta U$**

◆平均一对原子的键能：

$$2 \cdot \frac{L_m}{N_a \cdot Z}$$

$L_m$ ——结晶潜热/摩尔

$N_a$ ——1摩尔原子数， $6.02 \times 10^{23}$

$Z$ ——晶体的配位数

◆形成一个表面空位所断开的键数：

$$\frac{1}{2} \cdot Z' \cdot x$$

◆形成 $N(1-x)$ 个表面空位所断开的键数：

$$\frac{1}{2} N(1-x) \cdot Z' \cdot x$$

$Z'$ ——晶体表面层配位数

$x$ ——固相原子占据分数

◆形成 $N(1-x)$ 个表面空位所增加的内能：

$$\Delta U = \frac{1}{2} N(1-x) \cdot Z' \cdot x \cdot \frac{2L_m}{N_a \cdot Z}$$

设  $N = N_a$ ，则内能的变化为：

$$\Delta U = L_m \cdot x(1-x) \cdot \frac{Z'}{Z} = \left( \frac{L_m}{RT_m} \cdot \frac{Z'}{Z} \right) \cdot x(1-x) \cdot RT_m$$

令  $\alpha = \left( \frac{L_m}{RT_m} \cdot \frac{Z'}{Z} \right)$

所以  $\Delta U = \alpha \cdot x(1-x) \cdot RT_m$

(2) 结构熵的变化  $\Delta S$

$$T\Delta S = -RT_m [x \ln x + (1-x) \ln(1-x)]$$

(3) 表面吉布斯自由能变化

$$\Delta G_s = \Delta U - T\Delta S$$

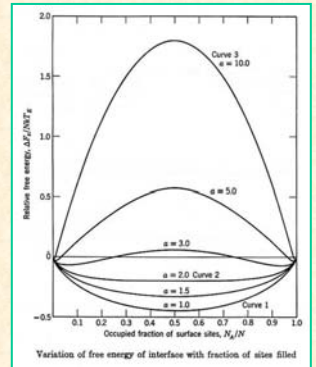
所以  $\Delta G_s / RT_m = \alpha \cdot x(1-x) + x \ln x + (1-x) \ln(1-x)$

式中,  $\alpha = \frac{L_m}{RT_m} \cdot \frac{Z'}{Z} = \frac{\Delta S_m}{R} \cdot \frac{Z'}{Z}$

熔化熵  $\Delta S_m = \frac{L_m}{T_m}$

$Z'/Z$  大致为 0.5。

将上式与  $x$  的关系作图，对应于不同的  $\alpha$  值，可作出一系列曲线。固-液界面的形态总是力图使其界面自由能最低，这样的状态才最稳定。



由图可以得出如下的结论：

1) 当  $\alpha \leq 2$  时， $\Delta F_s$  在  $x = 0.5$  处有一个最小值。这说明，界面的平衡结构应是约有 50% 的原子位置被固相原子占据，而另外 50% 的位置空着。此时的界面形态被称之为**粗糙界面**（原子尺度）。大部分金属属于此种类型。

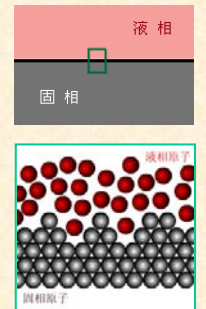
2) 当  $\alpha \geq 5$  时，在  $x$  靠近 0 和 1 处，界面能最小。这说明，界面上只有几个原子位置被固相原子占据或者极大部分原子位置被固相原子占据，即界面为基本上完整的晶面。**这种界面称为光滑界面**。非金属及部分有机物属于此类。

3) 当  $\alpha = 2 \sim 5$  时，情况比较复杂，界面形态常属于**混合型**。一些亚金属如铋、锑、镓、锗、硅等属于此类。

## 2、液-固界面的微观结构

**粗糙界面**

由以上热力学分析可知，当  $\alpha \leq 2$ ， $x = 0.5$  时，界面稳定。此时界面上有一半位置被固相原子占据，一半为空位。因此，微观上界面是粗糙的，高低不平，界面由几个原子厚的过渡层组成，**右下图**。但是这种微观上粗糙的界面，宏观上是平直的，**右上图**。

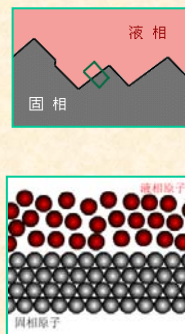


一般金属  $\alpha < 2$ ，因此粗糙界面也称为金属型界面。

**光滑界面**

当  $\alpha > 5$ ，在  $x \rightarrow 0$  和  $x \rightarrow 1$  处，界面稳定。此时界面上几乎没有空位。因此，微观上界面是光滑的，界面为一个原子厚的过渡层，与液相截然分开。**右下图**。由于界面各处晶面取向不同，所以这种微观上光滑的界面，宏观上是曲折、锯齿形的小平面，**右上图**。

与液相接触的固相的小平面，是晶体的密排面。这样才能使界面能最低。



## 3、晶体微观长大方式和长大速率

晶体长大也需要一定的过冷度。长大所需的界面过冷度称为动态过冷度，用  $\Delta T_k$  表示。具有光滑界面的物质，其  $\Delta T_k$  约为  $1 \sim 2^\circ\text{C}$ 。具有粗糙界面的物质， $\Delta T_k$  仅为  $0.01 \sim 0.05^\circ\text{C}$ 。这说明，不同结构类型的界面，具有不同的长大方式。

**粗糙界面晶体——连续（垂直）长大**

**垂直长大——Flash**

具有粗糙界面的物质，界面上约有 50 % 的原子位空，液相原子可以直接进入这些空位，从而使整个固-液界面垂直地向液相中连续推进，即晶体沿界面的法线方向向液相中生长。这种长大方式叫做**垂直长大** (Vertical growth)，或**连续长大**，这样的晶体生长速率最快。长大速率  $G_1$  与过冷度  $\Delta T$  成正比：

$$G_1 = K_1 \cdot \Delta T$$

## 光滑界面晶体——二维晶核长大，螺旋长大

### 1) 二维晶核长大(Two-dimensional nucleation)

#### 二维晶核长大——Flash

长大机制可描述为：光滑界面每向液相中长大一层都是由一个二维晶核（一个原子厚度的晶体小片）先在界面上形成，接着这个二维晶核侧向生长，如此反复进行，直至结晶完成。由于形成二维晶核需要形核功，晶体长大不连续，这种机制的晶体长大速率很慢，其长大速率取决于二维晶核的形核率：

$$G_2 = K_2 \cdot e^{-B/\Delta T}$$

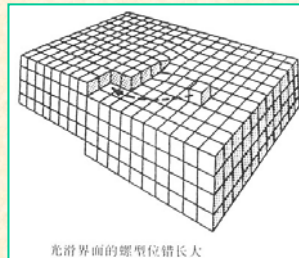
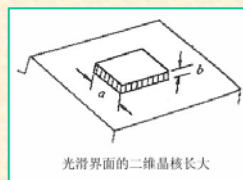
当过冷度很大，二维晶核密度很高时，其长大速率也可以接近粗糙界面的连续长大。

### 2) 螺旋长大

#### 螺旋长大——Flash

液相原子可以直接添加到界面上由晶体缺陷而形成的台阶上，从而使晶体不断长大。如螺型位错在界面露头就可以提供台阶。由于界面上台阶数量有限，这种机制下晶体生长速率也很小。螺旋长大速率与过冷度的关系为：

$$G_3 = K_3 \cdot \Delta T^2$$



## 4、三种长大方式长大速率与过冷度关系

粗糙界面连续长大：

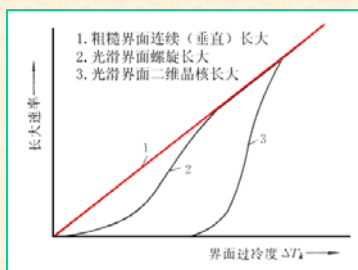
$$G_1 = K_1 \cdot \Delta T$$

光滑界面螺旋长大：

$$G_3 = K_3 \cdot \Delta T^2$$

光滑界面二维晶核长大：

$$G_2 = K_2 \cdot e^{-B/\Delta T}$$



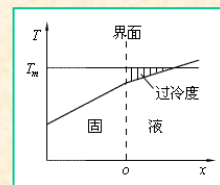
二维晶核长大需要的界面过冷度的临界值 $\Delta T_k$ 要大得多。

## 5、微观长大和宏观长大综合

### 正温度梯度

#### 1) 粗糙界面

由于界面处的液体具有最大的过冷度，当界面上偶尔发生晶体凸起，就会进入温度较高的液体中，晶体生长速度立即减慢甚至停止。因此固-液界面保持为稳定的平面状，晶体生长以平面状态向前推进。



#### 2) 光滑界面

宏观上为锯齿（或称为台阶）状的光滑界面，也是如此，界面保持着原状向前平面式推进。



### 负温度梯度

#### 1) 粗糙界面

具有微观粗糙界面的晶体以树枝状方式长大。

#### 2) 光滑界面

微观光滑界面也有树枝状方式长大的倾向，但往往不太明显。不同的物质也有所不同，如类金属锑(Sb)出现带有小平面的树枝状结晶，铋(Bi)是长针状树枝状结晶。

