材料多尺度结晶研究进展

胡家乐, 王汇霖, 梁晰童, 薛冬峰*

中国科学院长春应用化学研究所, 稀土资源利用国家重点实验室, 长春 130022

* E-mail: dongfeng@ciac.ac.cn

收稿日期: 2019-12-07; 接受日期: 2020-01-06; 网络版发表日期: 2020-04-26

国家自然科学基金重点项目(批准号: 51832007)、中国科学院科研仪器设备研制项目(编号: YJKYYQ20170073)、吉林省与中国科学院科技合作高新技术产业专项(编号: 2018SYHZ0024)资助

摘要 材料是物理性能的产生及能量相互转换的重要载体, 材料结晶是新材料创制的核心和探索的前沿方向. 多尺度材料结晶是相关领域研究人员共同面临的科学问题. 材料结晶模型是以相图为基础, 确定材料的组成与相关物理化学参数, 结合材料结晶理论和生长方法共同构建材料结晶. 本文综述了从成核到生长的主要理论与部分材料结晶生长方法, 指出材料结晶研究向着多尺度、多因素、定量化的方向发展. 材料结晶设备向着自动化、数字化、智能化方向发展. 材料结晶研究了多尺度的相演变过程, 包含从成核到生长的质量与能量传递过程, 需要多学科交叉领域的协同发展.

关键词 材料结晶, 结晶理论, 生长方法, 生长设备

1 引言

20世纪初到现在, 研究从晶体结构和生长形态、热力学分析发展到在原子分子层次上传质、热输运和界面反应, 材料结晶理论日趋成熟. 如图1所示, 列举了典型历史时期建立的理论模型, 从晶体内部结构和热力学分析出发, 先后提出了Bravais法则^[1]、Gibbs-Wulff定律^[2]、Cabrera台阶理论^[3]、化学键合理论^[4]等. 从界面微观结构出发, 提出了完整光滑突变界面模型^[5]、非完整光滑突变界面模型^[6]、粗糙突变界面^[7]和弥散界面模型^[8]等. 不同的界面模型, 对应着不同的生长机制和生长动力学规律, 二维成核机制^[9]、螺型生长机制^[10]到边缘生长机制^[11]等被相继提出. 随着科技的发展, 利用计算机、原子力显微镜、X射线衍射

等高科技设备将加深对材料结晶过程的理解.

19世纪Verneuil^[12]发明了火焰法生长宝石单晶, 标志着现代材料结晶技术的开始. 随后出现了提拉法^[13]、坩埚下降法^[14]、泡生法^[15]、水热法^[16]、溅射法^[17]等多尺度结晶方法. 坩埚旋转技术、电磁场控制技术、压力及蒸气压控制技术等手段被应用于材料结晶过程的控制, 显著提高了质量控制精度, 拓宽了材料结晶方法的应用范围. 材料结晶方法向着多尺度、多因素、定量化的方向前进.

材料结晶设备的设计与发展需要根据材料结晶理论并考虑生长方法的工艺技术要求, 包括改进生长室、温度、运动、压力控制等系统, 开发了不同类别的设备. 例如, 全液封直拉(full encapsulated Czochralski)单晶炉^[18]、气压控制直拉(vapor pressure controlled Czo-

引用格式: 胡家乐, 王汇霖, 梁晰童, 等. 材料多尺度结晶研究进展. 中国科学: 技术科学, 2020, 50: 650–666

Hu J L, Wang H L, Liang X T, et al. Progress of multiscale materials crystallization (in Chinese). Sci Sin Tech, 2020, 50: 650–666, doi: 10.1360/SST-2019-0417

图 1 (网络版彩图)材料结晶生长理论研究重要进展. 列举了典型历史时期建立的理论模型

Figure 1 (Color online) Important progress in the theory of crystal growth of materials. This figure lists the theoretical models established in the typical historical period.

chralski)单晶炉^[19]、加速坩埚旋转(ACRT-Bridgman)单晶炉^[20]等. 热场模拟技术的实现及发展, 为开发新型设备提供了低成本的开发环境^[21]. 随着设备制造技术和计算机自动控制技术的发展、对材料性能研究的深入以及产品器件对材料性能要求的进一步提高, 现代结晶设备进入成熟期. 因此, 材料结晶设备向数字化、智能化、自动化发展.

2 材料结晶的理论进展

通过化学、物理学、数学、材料学和生物学等相关领域科学家的共同努力, 为材料结晶理论建立了扎实的基础. 晶体平衡形态理论根据晶体结构来揭示材料的结晶过程. 界面理论模型的目的是探究材料的结晶过程, 发现结晶规律, 从而实现对结晶的控制. 其中, 结晶的物理和化学条件与生长的表界面十分重要, 了解生长条件与表面结构的关系, 可以理解材料结晶机理, 实现材料结晶的控制, 指导晶体生长.

2.1 晶体平衡形态理论

晶体平衡形态理论是研究晶体的内部结构, 应用

结晶学和热力学的基本原理来研究晶体的理想结晶生长过程. 19世纪, Bravais法则阐明了晶面生长的基本规律, 晶体的最终外形为面网密度最大的晶面所包围, 晶面沿法线的生长速率反比于晶面的间距, 生长速率快的晶面在晶体最终形态中消失^[1]. Gibbs进一步完善Bravais法则, 讨论了生长过程中晶体与周围介质的平衡条件, 提出材料结晶最小表面能理论, 在恒温 and 等容的状态下, 总表面自由能最小的形态被称为平衡晶体形态. 面网密度大的晶面, 表面自由能小, 生长速度慢, 在晶体最终形态中显露^[22]. 在此基础上, Wulff^[23]指出, 在平衡条件下, 晶面距晶体内的某一点的中心距离与这些面的相应的比表面自由能成正比. 20世纪20年代初, 小岛成核理论被提出, 该理论认为材料物质从液相区到达晶体表面上形成吸附层, 当衬底表面自由能大于薄膜表面自由能与膜-衬底界面自由能之和时, 可形成二维晶体小岛^[24]. Burton-Cabrera-Frank(BCF)理论进一步对二维成核控制机理做出如下阐述: 晶体在表面生长, 在低过饱和度和低温下, 原子的结合在露头点位置进行, 当结晶驱动力消失时, 原子的附着和分离不会改变自由能. 在晶体的表面上, 0℃时, 没有台阶, 也没有露头点, 为了使晶体生长, 一个新原子

层(二维岛)的二维成核是必要的, 它是由一个带有露头点的台阶所束缚形成的^[25]. 原子力显微镜被用于观察蛋白质等有机晶体的生长, 结果表明大多数晶体是在表面二维成核产生的台阶上生长^[26].

材料常常可以在远低于二维小岛生长所需临界过饱和度条件下进行结晶. 1949年, 螺型位错生长理论被提出, 该理论认为晶体表面上的螺型位错提供了适合吸附分子的突出部分, 晶体绕着一个螺型位错进行的缠绕生长^[10]. 随着材料结晶研究在原子尺度上的发展, 以及对控制表面生长技术的强烈需求, BCF理论的影响越来越大. 20世纪80年代, 螺型位错生长的基本思想结合了实际台阶的基本参数和体扩散模型, 进一步发展为应力场理论^[27]. 刃型位错被观察到可为材料结晶提供台阶源, 未考虑实际生长条件及环境相对材料结晶的巨大影响, 因此所获得的晶体形态是平衡条件下的理想形态, 与实际有一定的差异^[28]. 晶体平衡形态理论实质上是从晶体内部结构出发, 应用晶体学、热力学的基本原理, 推出晶体理想(平衡)生长形态. 但是该理论无法解释材料结晶形态的多样性, 因为晶体平衡形态理论未考虑生长环境与条件变化对材料结晶的影响. 实际上, 材料结晶是一个复杂的界面相变过程.

2.2 界面生长理论

界面生长理论的研究重点在于讨论晶相与环境相之间的具体界面形态对材料结晶的影响. 完整光滑突变界面模型认为界面在原子层次上是理想光滑的, 晶相与流体相之间是突变的, 与实际材料结晶情况有很大差距^[5]. 20世纪40年代, 非完整光滑突变界面模型被提出, 认为晶体必然存在一定数量的位错, 是不光滑的, 每有一个纯螺型位错与光滑的奇异面相交, 在晶面上就会产生一个台阶源, 在材料结晶过程中, 台阶将逐渐变成螺旋状, 使晶面螺旋生长^[6]. 1958年, 粗糙突变界面模型认为材料结晶的界面为单原子层, 且单原子层中所包含的全部晶相与流体相原子都位于晶格位置上, 并遵循统计规律分布^[7]. 随后20世纪60年代, 弥散界面模型被提出, 认为界面由多层原子构成, 在平衡状态下, 可根据界面相变熵大小推算出界面宽度, 并根据非平衡状态下界面自由能变化, 由界面相变熵及相变驱动力确定界面结构类型^[8]. 上述的生长机制都假定生长位置在台阶的边缘或扭结处, 因为此处结

晶引起的界面自由能增加最小. 然而, 对于粗糙突变界面模型及弥散界面模型界面, 吸附的生长基元在任何位置的势能都是相等的, 因此界面上所有位置都可以生长, 材料结晶可连续进行, 具有线性的生长动力学规律^[29].

晶体的平衡形态和界面生长理论计算需要晶体的表面自由能、键能等热力学数据, 其中, 关键数据的缺失是造成定量材料结晶形态困难的原因. 1955年提出了用附着能(是指在结晶过程中一个结构基元结合到晶体表面上时所释放的键能)来代替表面自由能. 成键所需的时间随键能的增大而减小, 因而晶面的法向生长速度将随晶面附着能的增大而增大. 晶体中存在着由一系列强键不间断连贯成的键链, 并呈周期性重复, 称为周期键链. 周期键链理论将材料结晶过程中可能出现的晶面分为F面(平坦面)、S面(阶梯面)、K面(扭结面)三种类型^[30]. 这些机制和模型都是理论分析的间接研究, 材料表征技术的进步, 将促进材料结晶过程的理解, 会提供材料原子尺度结晶行为的直接证据. 透射电子显微镜可以对真实晶体的原子结构进行成像, 从而可以研究其完美性和缺陷的性质. 原子力显微镜可以用于研究溶液生长过程中生长层的形成和动力学以及生长后表面重建时原子的变化^[31].

2.3 结晶生长的化学键合理论

结晶过程中各晶面的相对生长速率与晶体组成化学键密切相关, 键价模型(bond valence model)确立了结晶过程中各生长单元之间所形成的化学键. 在此基础上, 2005年提出了结晶生长的化学键合理论, 通过量化生长界面处的化学键合行为来衡量可能显露晶面的相对生长速率^[4]. 系列原位光谱学表征技术显示, 结晶过程中所形成的类团簇结构是晶体生长形态与结晶机制控制的关键, 对调控实际晶体的生长提供重要的理论依据. 据此, 可以实现晶体系列生长参数的定量优化, 将各向异性的结晶热力学要求和各向同性的结晶动力学供给在多尺度范围协同, 从而实现高品质大尺寸晶体快速生长^[32].

3 材料结晶生长方法

材料结晶是一个物质发生相变的复杂过程^[33]. 材料结晶理论的探索进一步解释材料结晶过程中热力学

与动力学因素的影响, 从而指导科学家发明或改良新的生长方法. 其中相图可以提供晶体生长必须的物质组成、压力与温度参数, 是选择生长方法的重要依据. 图2总结了部分材料结晶生长的典型方法, 包括气相、溶液和熔体生长, 均涉及了籽晶在生长界面处的成核. 熔体中的过冷度、溶液中的过饱和浓度以及气相中的过饱和蒸气压等均可以视为体系成核需要的驱动力. 计算机辅助优化生长系统, 以创造热和流体流动环境, 在改善界面形状、提高稳定性和增长率等方面均取得重要进展^[34].

3.1 气相中材料结晶

气相法将材料通过升华、蒸发、溅射或分解等方式转化为气相之后沉积, 从而实现从源物质到晶态的相变. 气相外延法将气体分子沉积在单晶衬底上生长单晶薄膜, 在制备电子、光电设备的薄膜和图案化纳米结构中具有潜在应用前景^[20]. 重要的膜沉积技术包括金属有机气相沉积^[35]、原子层沉积^[36]、溅射^[37]等. 气相外延法的衬底选择取决于其组成、晶体缺陷及薄膜和衬底之间的晶格匹配度, 衬底通常是通过熔体法生长的块状晶体切割而成的薄膜材料. 膜沉积过程分

为同质外延(即在相同材料的衬底上生长)和异质外延(在不同的衬底材料上生长). 表1概述了部分气相生长方法^[38~46].

化学蒸气运输法是使难挥发物质和易挥发物质在高温区进行气固多相反应, 产物扩散到低温区进行逆反应结晶^[47]. 当该过程作用于开放体系并无逆反应时, 称为化学气相沉积法. 有机金属气相外延法使用有机金属前驱体与挥发性化合物结合, 可制备不同的II-VI和III-V半导体晶体及其薄膜^[48]. 分子束外延法是源材料在高真空腔内产生分子束流并与衬底交换能量, 经表面吸附、迁移、成核、生长成膜. 分子束产生的方式包括坩埚中固体或液体的熔化和蒸发、离子束轰击和分解各种化学物质等^[49]. 溅射法从20世纪60年代中期开始流行, 其溅射过程是材料通过离子或原子轰击靶子(阴极处)射出, 并在形成的等离子体中被输送到基片(阳极处)^[50]. 气-液-固(VLS)方法是将化学气相沉积与溶液生长相结合, 当衬底被加热时, 局部位置熔化, 液相通过吸附气相中的源物质迅速达到过饱和状态, 进行衬底-液体界面生长^[51]. 微距升华法原位生长是升华法的一种改良, 利用原料与衬底之间的超微升华距离, 可以在衬底上生长高质量的有机单晶^[52].

图2 材料结晶生长方法. 归纳了材料结晶典型的生长方法及其方法的改进

Figure 2 Crystallization growth method of materials. The typical growth methods of material crystallization and the improvement of the method are summarized.

表 1 气相中的典型生长方法及其生长示意图、特点和实例^{a)}

Table 1 Typical growth methods in gas phase and their growth diagram, characteristic and examples^{a)}

Methods	Growth diagram	Characteristics	Cases
Sublimation-condensation ^[38]		Δ: High purity, simple operation ▽: Hard to control temperature, low growth rate, high cost	SiC, CdS, GaN, AlN, PbTe
Sputtering ^[39]		Δ: Low temperature deposition, low pollution, large uniform deposition area, suitable for industrial production ▽: Hard to grow low hardness materials and non-conductive materials, low deposition rate	TiO ₂ , VO ₂ , ZnO, NiO, LiTaO ₃
EBE ^[40]		Δ: Available for high melting point material, high evaporation rate, high purity ▽: Complex structure, high cost	Y ₂ O ₃ , ZrS, Sn ₂ S ₃ , ZnS, HfO ₂
PE-EBE ^[41]		Δ: Available for high melting point material, high evaporation rate, ultrahigh purity ▽: Complex structure, high cost	ITO, HfO ₂ , TiO ₂ , SiO ₂ , Al ₂ O ₃
MBE ^[42]		Δ: Precise control of growth rate, thickness, composition and doping distribution of growth layer ▽: Low growth rate, high crystal defect, complex structure	MoTe ₂ , MoSe ₂ , WSe ₂ , GaSe, InN
CVD ^[43]		Δ: High purity, good compactness, low residual stress, smooth surface ▽: High temperature, high cost	MoS ₂ , Mo ₂ C, MoSe ₂ , WSe ₂ , SiC
PECVD ^[44]		Δ: Low temperature, high deposition rate, high purity ▽: Requirement for pure gas, complex structure	SiO ₂ , SiN, SnO ₂ , GNR, As-Se-Te
MOCVD ^[45]		Δ: Low temperature, suitable for industrial production ▽: Expensive raw materials, flammable and toxic	ZnSe, ZnO, TiO ₂ , MgCdO, YbCuO
ALD ^[46]		Δ: Precise control of thickness, low temperature ▽: Low deposition rate	HfO ₂ , TiO ₂ , Al ₂ O ₃ , HfZrO, DyScO

a) Δ: Advantages; ▽: Disadvantages

芬兰赫尔辛基大学1977年申请了原子层外延(ALE)制备高取向复合薄膜的专利, 1980年将该方法命名原子层沉积(ALD)^[53,54]。ALD方法提供了对薄膜厚度和成分的精确控制, 通过适当的衬底成分、取向

和温度, 可以制备单晶薄膜。在真空室中周期性沉积薄膜, 在此期间, 多余的成分可以从表面解吸并离开生长腔, 在基片表面留下一个原子层, 然后沉积下一种原子, 在这两个层之间的表面进行受控的化学反应,

形成所需组成的薄膜或复合结构^[55]。

3.2 溶液中材料结晶

溶液法是将源材料溶解在溶剂中, 通过改变温度、蒸气压等参数, 获得过饱和溶液, 使材料从溶液中结晶的方法。溶解度图的使用有助于选择合适的生长条件, 如图3所示, L-L曲线为饱和温度曲线, 在其下方为稳定不饱和区, 材料不会自发形成结晶; S-S曲线为过饱和温度曲线, 其上方为不稳定区, 能够自发形成结晶; S-S曲线和L-L曲线之间为亚稳定区, 在该区域, 溶液为过饱和溶液, 但若无晶种存在, 也不能自发形成结晶。亚稳定区又分为第一和第二过饱和区, S'-S'曲线和S-S曲线之间为第二过饱和区, 在此区域加入晶种后, 在结晶生长的同时会有新晶核的产生。S'-S'曲线和L-L曲线之间为第一过饱和区, 在此区域加入晶种后, 结晶生长的同时不会有新晶核的产生。

溶液法进行各种改进, 实现特定类型材料结晶, 并达到适当的尺寸和晶体完美程度。降温法的原理是利用材料的溶解度和正溶解度温度系数, 在实验中逐渐降低温度, 使材料结晶生长^[56]。20世纪80年代, 对降温法进行改进, 提供一定的流体运动, 使溶液的溶质分布更加均匀, 磷酸二氢钾(KDP)晶体在恒温 and 过饱和条件下可以达到5 mm/d的生长速率^[57]。蒸发法控制溶剂蒸发量保持过饱和状态生长晶体, 适合溶解度大且溶解度温度系数小或负温度系数材料^[58]。

高温溶剂生长方法将晶体的原成分在常压高温下溶解于低熔点助熔剂溶液内, 形成均匀的饱和溶液, 通

过缓慢降温, 形成过饱和溶液从而使晶体生长。20世纪50年代, 研究人员在使用 K_2O 助熔剂的同时, 在 K_2CO_3 和 Nb_2O_5 的混合溶液的顶部添加籽晶生长出了15 mg的 $KNbO_3$ 晶体, 这种技术被称为顶部籽晶溶液生长法^[59]。与其相反的是底部籽晶法, 在坩埚顶部放置一个环形加热器, 以保持溶剂蒸发, 加热器向下移动以优化坩埚顶部和底部之间的温度梯度使籽晶结晶生长^[60]。水热生长方法于20世纪50年代用于石英材料结晶, 其过程是在特制的高压釜里, 采用水溶液作为反应介质, 通过对反应容器加热, 创造一个高温、高压反应环境, 使难溶或不溶的物质溶解并结晶^[61]。超声辅助水热法是将反应釜放入超声波清洗器中, 利用超声波剥离从而制备高结晶度的层状晶体材料^[62]。除了块状材料之外, 高温溶液还可以用于生长半导体、氧化物和各种其他化合物的薄膜称为液相外延法, 通过降温冷却使石墨舟中的溶质从溶剂中析出, 在衬底上定向生长一层晶体结构和晶格常数与衬底相似的晶体材料, 使晶体结构得以延续, 实现晶体的外延生长^[63]。还有一种溶液生长技术是电沉积法, 该过程将阳极和阴极引入两种类型的溶液, 并在电池两端施加适当的电压, 结晶的驱动力是通过电极之间的电流^[64]。溶液法也适合生长有机晶体, 并且有机晶体应用在许多领域, 包括半导体和闪烁器件等^[65]。表2列举部分溶液材料结晶方法^[66-72]。

3.3 材料在熔体中结晶

原料在高温下完全熔融并在生长降温过程中没有破坏相变, 并使用籽晶控制取向, 通过温度梯度使固-液界面移动从而结晶生长。熔体法生长是制备大尺寸单晶和特定形状单晶最常用的一种方法, 具有生长快、晶体的纯度和完整性高等优点。具体方法包括提拉法、坩埚下降法、泡生法、火焰法等。这些方法有多种变形, 如热交换法及微下拉法等。

从19世纪初开始, 研究人员试图通过熔化各种氧化物混合物用来生长钻石、绿宝石、红宝石和蓝宝石。但只产生很小的微晶。直到20世纪初, Verneuil^[12]用火焰法生长出大尺寸红宝石晶体, 其方法是将化合物粉末通过垂直排列的氢氧火焰, 然后粉末熔化且在重力作用下下降到包含生长晶体的氧化铝基座上, 使材料在基座上向上结晶生长。继火焰法研究之后, 1917年提拉法被提出, 该方法是将原材料放在坩埚中

图3 (网络版彩图)溶液状态示意图

Figure 3 (Color online) Schematic diagram of solution state.

表 2 溶液中的典型生长方法及其生长示意图、特点和实例

Table 2 Typical growth methods in solution and their growth diagram, characteristic and examples

Method	Growth diagram	Characteristics	Cases
Cooling ^[66]		Δ: Simple equipment, uniform crystal composition ▽: Low utilization rate, impurity pollution, easy tidal solution	NaCl, LiIO ₃ , LiO ₃ , K ₄ HPO ₄ , NdP ₃ O ₁₄
Evaporation ^[67]		Δ: Constant temperature, uniform crystal composition ▽: Evaporation rate is difficult to control, liquid level nucleation	NaCl, AlN, CdS, NaHSO ₄ , CsPbI ₃
Hydrothermal ^[68]		Δ: Low dislocation density of crystal, high temperature, high pressure ▽: Difficulty in preparation of non-oxides, unable to observe the crystallization process	KDP, ZnO ₂ , SiO ₂ , ZnWO ₄ , FeVO ₄
Auxiliary solvent method ^[69]		Δ: Low temperature, growth of volatile materials ▽: Low growth rate, small size, fluxes are corrosive or toxic	LBO, YIG, KTP, BBO, BaTiO ₃
Bottom seed solution ^[70]		Δ: Simple process, low temperature, growth of volatile materials ▽: Highly volatile cosolvent, impurity pollution	PZNT, LiNbO ₃ , K ₃ Li ₂ Nb ₅ O ₁₅ , ADP
Top seed solution ^[71]		Δ: Uniform crystal composition, observe the growth process ▽: Long growth period, easy floating crystal	KNbO ₃ , BaTiO ₃ , Y ₂ Ti ₂ O ₇ , PZN-PT, SiC
LPE ^[72]		Δ: Low temperature, simple process, easy to operate ▽: Difficult to grow bulk crystal, difficult to control the growth rate	GaAs, CdS, AlGaAs, GaN, InGaAsP

加热熔化, 在熔体表面接籽晶并提拉, 在受控条件下, 使籽晶和熔体在交界面上不断进行原子或分子的重新排列, 随降温逐渐凝固而生长出单晶^[73], 是现在应用于激光^[74]、闪烁^[75]等功能晶体生长重要方法之一. 1937年将旋转技术应用于提拉法, 其过程是将熔化的金属在棒上凝固后将其略微拉起, 并以5 cm/h的速率上拉, 以10 r/min的速度旋转晶体, 减少熔化物与形成的结晶固体接触, 并在熔体上方放置带有小孔的风冷

线圈用于冷却晶体^[76]. 随着科技发展, 计算机被用于提拉法的改进, 一方面解放科研人员的双手, 另一方面提高晶体质量^[77]. 利用算法评估固/液界面在模拟中对相邻液体的局部基态的影响程度, 从而评估其运动的动力学, 证明纯金属镍的超快晶体生长受到无障碍有序过程的控制, 该过程可以通过晶体界面将晶体固有结构(即局部势能最小值)施加到晶体上的能力来实现^[78]. 导模法将熔体放在模具中, 熔液借毛细作用上

升到模具顶部并受籽晶诱导结晶, 模具边缘可控制晶体呈某种几何形状生长^[79]. 对于生长高温易挥发的材料, 可以在其表面覆盖一层不易挥发的物质作为密封剂并进行提拉单晶生长, 称为液封提拉法^[80].

Bridgman法在1925年被提出, 其生长过程是将垂直放置的坩埚逐渐下降, 并通过一个温度梯度区(温度上高下低), 熔体自下而上结晶生长, 生长示意图在表3中展示. 水平布里奇曼法最开始是将铋棒放在铜板上并用玻璃板覆盖铋棒以减少气流影响, 之后将其熔化, 使用籽晶并通过移动加热器件使铋棒以5 cm/h的速度生长单晶^[81]. 科学家Stockbarger在布里奇曼炉膛中间增加隔板, 把高温区和低温区隔开, 形成现在通用的三温区结构, 便于温场控制和梯度调节^[82]. 20世纪70年代初, 创造出用坩埚加速旋转产生的强迫对流作为材料结晶过程中的搅拌手段, 该方法的使用减小了溶质边界层厚度, 使材料具有高的结晶速度并能稳定生长^[20]. 因此, 便采用机械方法在布里奇曼法材料结晶过程中的液-固相区施加强制对流, 以改变传热、传质条件, 实现材料结晶过程优化控制, 并形成一系列改进的布里奇曼法, 如坩埚恒速旋转^[83]、坩埚倾斜^[84]、坩埚震荡^[85]等. 垂直梯度凝固法与布里奇曼法的不同之处在于没有运动部件, 坩埚与下降杆和单晶炉中加热器件静止. 在坩埚上保持温度梯度, 当熔炉的温度降低时, 熔体的冷端首先结晶, 其余的熔体随着凝固点在熔体上移动而逐层结晶. 该方法实现简单, 但最大缺点是随着炉温的降低, 剩余熔体的梯度也随之降低. 在恒定的冷却条件下, 梯度的变化会导致生长速度的变化. 解决该问题的一种方法是连续改变加热器件的降温速度以保持熔体中恒定的冷却速度, 通过生长过程中固液界面的相对运动实现材料结晶^[86]. 激光加热浮区法(LDFZ)使用一组水平激光束在原料和籽晶杆之间建立熔融区, 利用激光束的非发散特性可以很容易达到高熔融温度并产生小的生长界面, 有助于减少进料中挥发性成分的损失, 从而生长高质量单晶^[87].

1926年, 泡生法被发明出来, 生长晶体过程中, 籽晶末端生长出微晶, 然后将其微微提起, 使熔体仅与一个晶粒接触. 这种方法必须小心控制, 以使籽晶不会脱离熔体表面, 接种阶段结束后, 将炉子缓慢冷却, 使具有最快生长方向的微晶生长成大尺寸晶体, 然后将其从熔体中拉出^[88]. 1958年基座生长法被提出, 其生长过程是将热量聚焦在源材料的顶部使其熔化, 并形成

不与容器接触的微小熔区, 然后伸入籽晶使材料定向结晶生长^[89]. 20世纪70年代, 通过使用热交换器来带走热量, 在晶体生长区域中形成下冷上热的温度梯度从而使材料结晶生长, 称为热交换法^[90]. 通过坩埚底部微小通道来成长晶体的技术是微下拉法^[91], 用于生长光纤晶体. 冷坩埚法(壳熔法)巧妙地解决了超高熔点晶体的生长难题, 直接用原料本身作坩埚, 使其内部熔化, 外部则装有冷却装置, 从而使表层未熔化, 形成一层未熔壳, 起到坩埚的作用. 内部已熔化的晶体材料, 依靠坩埚下降脱离加热区, 熔体温度逐渐下降并结晶, 立方氧化锆晶体生长是最典型的成功案例^[92]. 表3简要列出各种熔体结晶技术的技术特征和应用举例^[93-106].

从固相中生长晶体也是一种方法, 主要优点在于可以在熔点以下的温度下生长并且可固定生长晶体的形状, 晶体取向容易控制. 固相生长的方法主要有: 利用退火消除应变的再结晶、利用烧结的再结晶、利用多型性转变的再结晶等, 金刚石是最典型的成功案例^[107-109].

4 材料结晶设备研发进展

经过科学家对材料结晶理论的探索与提出, 对材料结晶方法的发明与改良, 推动了材料结晶设备的研发, 并且结晶材料的广泛应用促进了材料结晶设备的发展. 我国材料结晶设备的发展经历了初期、发展、成熟三个阶段, 设备自动化程度越高, 功能越完善, 越有利于材料结晶的研究^[110]. 设备的发展与人们对材料性质的认知程度、机械加工的精度、控制工程的进步有关. 如图4所示, 材料结晶设备包括生长室、温度探测和控制、运动控制、真空和冷却系统. 对于不同时期需要生长的材料, 需要解决的设备问题不同, 同时设备制造技术水平也在不断发展, 所以不同时期的设备也带有鲜明的时代特点.

1961年, 我国研制出了第一台提拉法材料结晶设备, 并成功生长无位错硅单晶^[111]. 该设备投料量只有1 kg, 拉制单晶直径为35 mm. 直到1988年, 投料量增至30 kg, 采用IRCON光学高温计和计算机对直径信号进行等径控制, 实现单晶直径125 mm, 并采用软轴提拉装置, 大大降低设备高度. 1996年, 投料量达到60 kg, 拉制单晶直径为200 mm. 该设备上下轴的密封采用流

表 3 熔体中的典型生长方法及其生长图、特点和实例

Table 3 Typical growth methods in melt and their growth diagram, characteristic and examples

Method	Growth diagram	Characteristics	Cases
Verneuil ^[93]		Δ: No crucible, low cost, growth of high melting point oxide crystals ▽: Difficulty in controlling temperature field, great loss of raw materials, difficult to grow volatile crystals	SrTiO ₃ , TiO ₂ , Y ₂ O ₃ , Al ₂ O ₃ , LaAlO ₃
Czochralski ^[94]		Δ: Easy to adjust growth conditions, high crystal integrity, high growth rate ▽: Crucible contamination, difficult to grow volatile material	YAG, LiNbO ₃ , Al ₂ O ₃ , CaF ₂ , KCl
ADC ^[95]		Δ: Automation of control, precise control of growth conditions ▽: Crucible contamination, difficult to grow high melting point material	Ho:LuYAG, GaAs, InSb, Zn ²⁺ :LiNbO ₃
LEC ^[96]		Δ: High crystal integrity, grow volatile materials ▽: Crucible contamination, difficulty in controlling components	InP, ZnTe, GaAs, Gd ₃ Al ₂ Ga ₃ O ₁₂ , Tb ₃ Ga ₅ O ₁₂
EFG ^[97]		Δ: Grow special-shaped crystals, observe the growth process ▽: Crucible pollution, volatilization loss	Tm, Ho:LuYAG, Si, Al ₂ O ₃ , Lu ₃ Al ₅ O ₁₂
LHPG ^[98]		Δ: No crucible, high temperature, high growth rate, less material ▽: Difficult to grow bulk crystal, large temperature gradient	Bi ₂ ZnB ₂ O ₇ , YAG, Al ₂ O ₃
Kyropoulos ^[99]		Δ: Low stress, growth of large size crystals ▽: Strict control of temperature, high cost	Bi ₂ ZnOB ₂ O ₆ , Sr ₂ Mg(BO ₃) ₂ , Al ₂ O ₃
Bridgman ^[100]		Δ: Growth of volatile materials, auto-control ▽: Unable to observe, high residual stress	LiF, Bi ₄ Ge ₃ O ₁₂ , SnSe, LaCl ₃ , LaBr ₃
Multiple Bridgman ^[101]		Δ: Industrial production, growth of large size crystals ▽: Poor uniformity of crystal, difficulty in temperature field control	LiF, Bi ₄ Ge ₃ O ₁₂ , TeO ₂ , PbF ₂ , La ₃ Ga ₅ SiO ₁₄

(续表3)

Method	Growth diagram	Characteristics	Cases
HEM ^[102]		Δ: <i>In situ</i> annealing, control temperature gradient ▽: High thermal expansion performance, low growth rate	Al ₂ O ₃ , Lu ₂ O ₃ , Sc ₂ O ₃ , Y ₂ O ₃
VGF ^[103]		Δ: Heteromorphic crystal, no mechanical motion ▽: Crucible contamination, stress effect	LiInSe ₂ , PbI ₂ , InP, GaAs, CdTe
ISM ^[104]		Δ: Material recovery, high temperature, no crucible ▽: High power consumption, conductive material	ZnO ₂ , Al ₂ O ₃ , ZrCo, NdFeB, Nd-Fe-B
u-PD ^[105]		Δ: High growth rate, heteromorphic crystal ▽: Difficult to grow ultra-fine crystals, large temperature gradient	LiF/LiLuF ₄ , YAG, Lu ₂ O ₃ , YSO ₄
Optical floating zone ^[106]		Δ: No crucible, less pollution, purification effect ▽: Large thermal stress, uneven solute distribution, high requirements for mechanical transmission system	Bi ₂ Te ₃ , YFeO ₃ , In:β-Ga ₂ O ₃ , CaFe ₂ O ₄

图 4 生长设备中的主要系统. 包括生长室、温度检测和控制系统、运动和现场控制系统、气体及其控制系统和冷却系统
Figure 4 Main systems in growth equipment. Including growth chamber, temperature detection and control system, motion and its control system, gas and its control system, and cooling system.

体密封, 密封效果好, 旋转扭矩小, 提高了整机运行的可靠性, 籽晶提升采用了稳定可靠、性能优异的卷扬提升装置. 1989年, 75~100 mm区熔硅单晶的需求量不断上升, 为此, 我国研制出区熔法结晶设备. 该设备设

置具有晶体夹持装置、大直径焊接波纹管副室结构, 传动部件采用精密滚动丝杠、直线运动导轨、直流力矩机等精密传动装置, 提高了整机的运动稳定性. 2009年, 研究人员优化设计热区、生长条件、掺杂浓度, 实

现高生产率和生长速率控制, 并在此条件下成功地生长出360 kg, 直径450 mm硅单晶^[112].

V族元素半导体的熔点附近具有较高的蒸汽压, 因而III-V族化合物通常需要在高压下进行生长, 压力控制成为晶体生长最重要的控制参数. 1975年, 我国通过设计热场和合成系统, 成功设计首台高压单晶炉并生长了InP半导体单晶. 1980年, 在第一代单晶炉的基础上设计第二代单晶炉, 该炉体内安装了两只机械手用于安装磷注入系统, 在注入原料合成后, 可以在熔体上方移开磷注入系统实现连续晶体生长, 因此可以生长直径142 mm的InP单晶. 1995年, 设计制造了第三代高压单晶炉, 配备了具有稳定熔体作用的超导磁场, 实现大尺寸单晶制备^[113]. 在高压容器中配备了高温装备, 组成高压高温设备用于生长金刚石等超硬材料, 其中按容器结构的特点, 大致可分为活塞-圆筒式、对顶压砧-压缸式、多压砧式(四面体、六面体等)和滑块多压砧式^[114,115].

随着激光、红外、闪烁体、半导体等技术的应用, 对材料结晶质量和材料结晶过程中的重复性、稳定性提出了更高的要求. 为了得到整体结构完整和内部结构均匀的大尺寸单晶, 并减轻生长工艺人员的工作强度. 材料结晶设备在其加热、坩埚、提拉、生长室、保温系统等方面有一些突出进展, 如图5所示. 例如在提拉炉外加磁场设备^[116], 采用特殊的石英“液体惰性”坩埚, 利用提拉法生长单晶硅, 提高了硅晶体寿命^[117]; 改进坩埚, 采用双壁坩埚布里奇曼法生长有机

晶体, 增强结晶的质量和荧光性质^[118]; 改良下降炉, 制备出多坩埚下降炉, 生长出新型高效 Tl_2HfCl_6 闪烁体^[119]和坩锅旋转^[120]等技术. 由于材料研究正处在迅速发展时期, 例如超导、磁致伸缩、永磁等新型稀土功能晶体材料, 因此要求发展能适应多种晶体材料生长的多功能的设备; 由于晶体质量的优劣直接影响其应用效果, 因此要求发展运动平稳、功能完善、自动控制水平高的设备. 高能探测器、大功率固体激光器以及大型窗口材料对材料结晶提出了大尺寸的要求, 因此需要发展大型化、适于工业生产用的设备.

综上所述, 随着设备整体制造技术的进步、控制精度的提高, 材料结晶装备的未来发展将会围绕着提高晶体生产过程中的温度控制精度、移动控制精度的要求进行. 同时, 为了满足工业化生产的需要, 设备的复杂程度将会进一步降低, 但为了满足更大尺寸晶体发展趋势, 单晶炉也将会向大直径、大尺寸和高成品率的方向发展.

5 结论

材料结晶学是一个多学科交叉融合的领域, 需要化学、物理学、材料学、地质学、光学、计算机、信息、机械、控制、生物等学科的协同发展. 任何材料结晶都是一个多尺度的相演变过程, 也是一个包含从成核到生长的质量与能量传递过程. 材料成核与生长相关理论的发展, 生长方法的更新与改进, 生长设备

图5 (网络版彩图)晶体生长设备主要结构单元示意图

Figure 5 (Color online) Schematic diagram of main structural units of crystal growth equipment.

的升级与换代, 使得材料结晶向着多尺度研究的方向迈进. 在材料结晶生长的理论创新方面, 结晶生长的化学键合理论可以设计并优化材料结晶参数, 显著缩短材料生长周期, 指导高质量大尺寸晶体快速生长. 随着生长方法和技术的应用, 材料结晶研究的范畴在不断扩大, 新材料不断涌现, 种类增多, 原有性能优异

的晶体向着高质量、大尺寸、高性能方向发展. 生长设备迈向自动化、智能化、标准化, 加速新材料生产, 不断促进科学技术和社会进步. 未来, 在实现材料的指定性能设计领域, 组成与结构的定量设计及重组将成为新技术创新的研究热点; 在新材料制备领域, 多功能设备成为发展的迫切要求.

参考文献

- Wang J, Huang S, Liu S, et al. EBSD characterization of the growth mechanism of SiC synthesized via direct microwave heating. *Mater Charact*, 2016, 114: 54–61
- Gibbs J W. On the equilibrium of heterogeneous substances. *Am J Sci*, 1878, s3-16: 441–458
- De Yoreo J J, Burnham A K, Whitman P K. Developing KH_2PO_4 and KD_2PO_4 crystals for the world's most power laser. *Int Mater Rev*, 2013, 47: 113–152
- Xu D L, Xue D F. Chemical bonding theory of the crystal growth (in Chinese). *J Synth Cryst*, 2006, 35: 598–603, 650 [许东利, 薛冬峰. 结晶生长的化学键合理论. *人工晶体学报*, 2006, 35: 598–603, 650]
- Kondrashova D, Valiullin R. Freezing and melting transitions under mesoscale confinement: Application of the Kossel-Stranski crystal-growth model. *J Phys Chem C*, 2015, 119: 4312–4323
- Woodruff D P. How does your crystal grow? A commentary on Burton, Cabrera and Frank (1951) 'The growth of crystals and the equilibrium structure of their surfaces'. *Phil Trans R Soc A*, 2015, 373: 20140230
- Jackson K. Mechanism of growth. In: *Liquid Metals and Solidification*. Cleveland: American Society of Metals, 1958. 174–186
- Temkin A. Nonadiabatic theory of electron-hydrogen scattering. *Phys Rev*, 1962, 126: 130–142
- Volmer M. The problem of crystal growth. *Z Phys Chem*, 1922, 102: 267–275
- Frank F C. The influence of dislocations on crystal growth. *Discuss Faraday Soc*, 1949, 5: 48–54
- Zaitseva N, Carman L. Rapid growth of kdp-type crystals. *Prog Cryst Growth Charact Mater*, 2001, 43: 1–118
- Verneuil A. The artificial production of the ruby by fusion. *C R Acad Sci Paris Sci/Life Sci*, 1902, 135: 791–794
- Czochralski J. A new method of measuring the speed of cristillation in metals. *Z Phys Chem*, 1917, 92: 219–221
- Bridgman P W. Certain physical properties of single crystals of tungsten, antimony, bismuth, tellurium, cadmium, zinc, and tin. *Proc Am Acad Arts Sci*, 1925, 60: 305–383
- Kyropoulos S. A method for the production of larger crystals. *Z Anorg Allg Chem*, 1926, 154: 308–313
- Ji C, Wang S, Li L, et al. The first 2D hybrid perovskite ferroelectric showing broadband white-light emission with high color rendering index. *Adv Funct Mater*, 2018, 29: 1805038
- Mittmann T, Materano M, Lomenzo P D, et al. Origin of ferroelectric phase in undoped HfO_2 films deposited by sputtering. *Adv Mater Interfaces*, 2019, 6: 1900042
- Zhou C F, Yang L S, Liu Y F, et al. Crystal growth of Si and In double-doped GaAs by FEC technique (in Chinese). *Semicond Technol*, 2010, 35: 313–316 [周春峰, 杨连生, 刘晏凤, 等. FEC法生长Si和In双掺GaAs单晶生长技术. *半导体技术*, 2010, 35: 313–316]
- Yakovlev E V, Kalaev V V, Bystrova E N, et al. Modeling analysis of liquid encapsulated Czochralski growth of GaAs and InP crystals. *Cryst Res Technol*, 2003, 38: 506–514
- Yin L, Jie W, Wang T, et al. The effects of ACRT on the growth of ZnTe crystal by the temperature gradient solution growth technique. *Crystals*, 2017, 7: 82
- Enayati H, Braun M J, Chandy A J. Numerical simulations of porous medium with different permeabilities and positions in a laterally-heated cylindrical enclosure for crystal growth. *J Cryst Growth*, 2018, 483: 65–80
- Li R, Zhang X, Dong H, et al. Gibbs-Curie-Wulff theorem in organic materials: A case study on the relationship between surface energy and crystal growth. *Adv Mater*, 2016, 28: 1697–1702
- Wulff G. On the question of speed of growth and dissolution of crystal surfaces. *Z Kristallogr*, 1901, 34: 449–530

- 24 Ponchet A, Patriarche G, Rodriguez J B, et al. Interface energy analysis of III–V islands on Si (001) in the Volmer-Weber growth mode. *Appl Phys Lett*, 2018, 113: 191601
- 25 Uwaha M. Introduction to the BCF theory. *Prog Cryst Growth Charact Mater*, 2016, 62: 58–68
- 26 Sleutel M, van Driessche A E S. Nucleation of protein crystals—A nanoscopic perspective. *Nanoscale*, 2018, 10: 12256–12267
- 27 Chernov A A. Present-day understanding of crystal growth from aqueous solutions. *Prog Cryst Growth Charact Mater*, 1993, 26: 121–151
- 28 Bauser E, Strunk H. Analysis of dislocations creating monomolecular growth steps. *J Cryst Growth*, 1981, 51: 362–366
- 29 Gutzow I S, Schmelzer J W P. Theory of crystal growth and dissolution in under-cooled melts: Basic approaches. In: Gutzow I S, Schmelzer J W P, eds. *The Vitreous State: Thermodynamics, Structure, Rheology, and Crystallization*. 2nd ed. Berlin: Springer, 2013. 333–365
- 30 Hartman P, Perdok W G. On the relations between structure and morphology of crystals. II. *Acta Cryst*, 1955, 8: 521–524
- 31 Bhattacharia S K, Maiti A, Gee R H, et al. Effect of homolog doping on surface morphology and mass-loss rates from PETN crystals: Studies using atomic force microscope and thermogravimetric analysis. *Propell Explos Pyrotech*, 2014, 39: 24–29
- 32 Sun C T, Xue D F. Chemical bonding theory of single crystal growth and its application to fast single crystal growth of rare earth inorganic materials (in Chinese). *Sci Sin Chim*, 2018, 48: 804–814 [孙丛婷, 薛冬峰. 结晶生长的化学键合理论及其在稀土晶体快速生长中的应用. 中国科学: 化学, 2018, 48: 804–814]
- 33 Feigelson R S. I-crystal growth through the ages: A historical perspective. In: Nishinaga T, ed. *Handbook of Crystal Growth*. 2nd ed. Boston: Elsevier, 2015. 1–83
- 34 Sun C T, Xue D F. Study on the crystallization process of function inorganic crystal materials (in Chinese). *Sci Sin Tech*, 2014, 44: 1123–1136 [孙丛婷, 薛冬峰. 无机功能晶体材料的结晶过程研究. 中国科学: 技术科学, 2014, 44: 1123–1136]
- 35 Jeong H, Kim D Y, Kim J, et al. Wafer-scale and selective-area growth of high-quality hexagonal boron nitride on Ni(111) by metal-organic chemical vapor deposition. *Sci Rep*, 2019, 9: 5736
- 36 Shih H Y, Lee W H, Kao W C, et al. Low-temperature atomic layer epitaxy of AlN ultrathin films by layer-by-layer, *in-situ* atomic layer annealing. *Sci Rep*, 2017, 7: 39717
- 37 Thote A, Jeon I, Lin H S, et al. High-working-pressure sputtering of ZnO for stable and efficient perovskite solar cells. *ACS Appl Electron Mater*, 2019, 1: 389–396
- 38 Cui Y X, Hu X B, Xu X G. As-grown surface morphologies of SiC single crystals grown by PVT method (in Chinese). *J Inorg Mater*, 2018, 33: 877–882 [崔漾心, 胡小波, 徐现刚. 物理气相传输法生长碳化硅单晶原生表面形貌研究. 无机材料学报, 2018, 33: 877–882]
- 39 Kashiwaba Y, Tanaka Y, Sakuma M, et al. Preparation of a non-polar ZnO film on a single-crystal NdGaO₃ substrate by the Rf sputtering method. *J Elec Mater*, 2018, 47: 4345–4350
- 40 Abdallah B, Alnama K, Nasrallah F. Deposition of ZnS thin films by electron beam evaporation technique, effect of thickness on the crystallographic and optical properties. *Mod Phys Lett B*, 2019, 33: 1950034
- 41 Fu C L, Yang Y, Ma Y F, et al. APS bias voltage on properties of HfO₂ laser films deposited by reactive plasma ion assisted electron evaporation (in Chinese). *J Inorg Mater*, 2017, 32: 69–74 [付朝丽, 杨勇, 马云峰, 等. 离子源偏压对PIA-EB-Hf法制备的HfO₂激光薄膜性能的影响. 无机材料学报, 2017, 32: 69–74]
- 42 Nakano M, Wang Y, Kashiwabara Y, et al. Layer-by-layer epitaxial growth of scalable WSe₂ on sapphire by molecular beam epitaxy. *Nano Lett*, 2017, 17: 5595–5599
- 43 Wang H, Xue X, Jiang Q, et al. Primary nucleation-dominated chemical vapor deposition growth for uniform graphene monolayers on dielectric substrate. *J Am Chem Soc*, 2019, 141: 11004–11008
- 44 Domínguez Bucio T, Khokhar A Z, Lacava C, et al. Material and optical properties of low-temperature NH₃-free PECVD SiN_x layers for photonic applications. *J Phys D-Appl Phys*, 2017, 50: 025106
- 45 Sun H D, Li K H, Castaneda C G T, et al. HCl flow-induced phase change of α -, β -, and ϵ -Ga₂O₃ films grown by MOCVD. *Cryst Growth Des*, 2018, 18: 2370–2376
- 46 Ishchenko O M, Lamblin G, Arl D, et al. Highly reactive TiO₂ anatase single crystal domains grown by atomic layer deposition. *Cryst Growth Des*, 2018, 18: 4929–4936
- 47 Kovrugin V M, Colmont M, Siidra O I, et al. Pathways for synthesis of new selenium-containing oxo-compounds: Chemical vapor transport reactions, hydrothermal techniques and evaporation method. *J Cryst Growth*, 2017, 457: 307–313
- 48 Xiong J, Zhang F, Liu X, et al. Epitaxial growth of MOCVD-derived YBCO films by modulation of Cu(tmhd)₂ concentration. *Rare Met*, 2013,

33: 70–74

- 49 Roy A, Movva H C P, Satpati B, et al. Structural and electrical properties of MoTe₂ and MoSe₂ grown by molecular beam epitaxy. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2016, 8: 7396–7402
- 50 Meng J, Zhang X, Wang Y, et al. Aligned growth of millimeter-size hexagonal boron nitride single-crystal domains on epitaxial nickel thin film. *Small*, 2017, 13: 1604179
- 51 Li X, Zhang G, Tronstad R, et al. Synthesis of SiC whiskers by VLS and VS process. *Ceramics Int*, 2016, 42: 5668–5676
- 52 Ye X, Liu Y, Han Q, et al. Microspacing in-air sublimation growth of organic crystals. *Chem Mater*, 2018, 30: 412–420
- 53 Ahonen M, Pessa M, Suntola T. A study of ZnTe films grown on glass substrates using an atomic layer evaporation method. *Thin Solid Films*, 1980, 65: 301–307
- 54 Suntola T, Antson J. Method for producing compound thin films. US Patent. 4058430-A, 1976-05-16
- 55 Fu M, Wang X, Zhao H, et al. Synthesis of ZnO inverse opals with high crystalline quality by a three-dimensional colloidal crystal template-assisted hydrothermal method over a seed layer. *CrystEngComm*, 2016, 18: 7780–7786
- 56 Sorokin N I, Shalidin Y V. Ionic conductivity of KTiOPO₄ single crystals grown by flux crystallization under different conditions. *Crystallogr Rep*, 2018, 63: 780–783
- 57 Loiacono G M, Zola J J, Kostecky G. Growth of KH₂PO₄ crystals at constant temperature and supersaturation. *J Cryst Growth*, 1983, 62: 545–556
- 58 Packiya raj M, Ravi Kumar S M, Sivavishnu D, et al. Synthesis, growth and optical, mechanical, electrical and surface properties of an inorganic new nonlinear optical crystal: Sodium cadmium tetra chloride (SCTC). *Cryst Res Tech*, 2018, 53: 1700271
- 59 He C, Yang X M, Wang Z J, et al. Relaxor-based ferroelectric single crystals grown by top-seeded solution growth method (in Chinese). *Sci Sin Tech*, 2017, 47: 1126–1138 [何超, 杨晓明, 王祖建, 等. 弛豫铁电单晶的顶部籽晶法生长. *中国科学: 技术科学*, 2017, 47: 1126–1138]
- 60 Rajesh P, Ramasamy P, Bhagavannarayana G, et al. Growth of 〈100〉 directed ADP crystal with slotted ampoule. *Curr Appl Phys*, 2010, 10: 1221–1226
- 61 Yuan R, Xie X X, Zheng L X, et al. Synthesis and characterization of rhombic dodecahedral YAG microcrystals with good dispersity, high crystallinity and controllable crystal size. *CrystEngComm*, 2018, 20: 7773–7781
- 62 Tian Z, Chen K, Sun S, et al. Crystalline boron nitride nanosheets by sonication-assisted hydrothermal exfoliation. *J Adv Ceram*, 2019, 8: 72–78
- 63 Bravo-García Y E, Rodríguez-Fragoso P, Mendoza-Alvarez J G, et al. Growth and characterization of InAsSb layers on GaSb substrates by liquid phase epitaxy. *Mater Sci Semicond Process*, 2015, 40: 253–256
- 64 Yu Q, Zeng Z, Liang Y, et al. Ni-P synergetic deposition: Electrochemically deposited highly active Ni as a catalyst for chemical deposition. *RSC Adv*, 2015, 5: 27242–27248
- 65 Jiang H, Graillat S, Hu C, et al. Accurate evaluation of the k -th derivative of a polynomial and its application. *J Comput Appl Math*, 2013, 243: 28–47
- 66 Liu W, Xie Y, Xie Q, et al. Solvent-solvent cooling crystallization: An effective method to control the morphology and size of ammonium perchlorate crystals. *Cryst Res Tech*, 2019, 54: 1900065
- 67 Uma J, Rajendran V. Growth and properties of semi-organic nonlinear optical crystal: L-glutamic acid hydrochloride. *Prog Nat Sci-Mater Int*, 2016, 26: 24–31
- 68 Zhang Z J, Xu J Y, Zheng H B, et al. Carbon quantum dots/BiPO₄ nanocomposites with enhanced visible-light absorption and charge separation. *J Inorg Mater*, 2018, 33: 582–586
- 69 Kawashima K, Hojamberdiev M, Mabayoje O, et al. NH₃-assisted chloride flux-coating method for direct fabrication of visible-light-responsive SrNbO₂N crystal layers. *CrystEngComm*, 2017, 19: 5532–5541
- 70 Karuppasamy P, Kamalesh T, Senthil Pandian M, et al. Growth of high-quality organic single crystal of 2-aminopyridinium 4-nitrophenolate 4-nitrophenol (2AP4N) by a novel Rotational Sankaranarayanan-Ramasamy (RSR) method. *J Cryst Growth*, 2019, 518: 59–72
- 71 Li C, Tian X, Gao Z, et al. Controlled growth of layered acentric CdTeMoO₆ single crystals with linear and nonlinear optical properties. *Cryst Growth Des*, 2018, 18: 3376–3384
- 72 Demuth J, Fahrenkrug E, Ma L, et al. Electrochemical liquid phase epitaxy (ec-LPE): A new methodology for the synthesis of crystalline group IV semiconductor epilayers. *J Am Chem Soc*, 2017, 139: 6960–6968
- 73 Nguyen T H T, Chen J C, Hu C, et al. Numerical simulation of heat and mass transfer during Czochralski silicon crystal growth under the

- application of crystal-crucible counter- and iso-rotations. *J Cryst Growth*, 2019, 507: 50–57
- 74 Wang Y, Sun C T, Zhang W, et al. Rare earth crystal materials and applications (in Chinese). *J Appl Technol*, 2019, 19: 1–13 [王燕, 孙丛婷, 张伟, 等. 稀土晶体材料与应用. 应用技术学报, 2019, 19: 1–13]
- 75 Xu L L, Sun C T, Xue D F. Recent advances in rare earth scintillation crystals (in Chinese). *Sci Sin Tech*, 2016, 46: 657–673 [徐兰兰, 孙丛婷, 薛冬峰. 稀土闪烁晶体研究进展. 中国科学: 技术科学, 2016, 46: 657–673]
- 76 Nishinaga T. Progress in art and science of crystal growth and its impacts on modern society. *Jpn J Appl Phys*, 2015, 54: 050101
- 77 Kusuma H H, Ibrahim Z, Othaman Z. The density and compositional analysis of titanium doped sapphire single crystal grown by the Czochralski method. *J Phys-Conf Ser*, 2018, 983: 012018
- 78 Sun G, Xu J, Harrowell P. The mechanism of the ultrafast crystal growth of pure metals from their melts. *Nat Mater*, 2018, 17: 881–886
- 79 Mu W, Jia Z, Yin Y, et al. High quality crystal growth and anisotropic physical characterization of β -Ga₂O₃ single crystals grown by EFG method. *J Alloys Compd*, 2017, 714: 453–458
- 80 Wang S J, Sun N F, Gao L J, et al. Investigation of morphology evolution of the In-rich inclusions and the corresponding defects in InP single crystals. *Cryst Res Tech*, 2015, 50: 668–675
- 81 Yoshikawa A, Yokota Y, Shoji Y, et al. Development and melt growth of novel scintillating halide crystals. *Optical Mater*, 2017, 74: 109–119
- 82 He Y, Matei L, Jung H J, et al. High spectral resolution of gamma-rays at room temperature by perovskite CsPbBr₃ single crystals. *Nat Commun*, 2018, 9: 1609
- 83 Sekhon M, Lent B, Dost S. Numerical study of liquid phase diffusion growth of SiGe subjected to accelerated crucible rotation. *J Cryst Growth*, 2016, 438: 90–98
- 84 Lin G, Bao J, Xu Z. A three-dimensional phase field model coupled with a lattice kinetics solver for modeling crystal growth in furnaces with accelerated crucible rotation and traveling magnetic field. *Comput Fluids*, 2014, 103: 204–214
- 85 Lyubimova T P, Parshakova Y N. Numerical investigation of heat and mass transfer during vertical bridgman crystal growth under rotational vibrations. *J Cryst Growth*, 2014, 385: 82–87
- 86 Jiang Z. Over-poling study of PMN-PT and PIN-PMN-PT crystal grown by vertical gradient freeze method. In: 2016 Joint IEEE International Symposium on the Applications of Ferroelectrics, European Conference on Application of Polar Dielectrics, and Piezoelectric Force Microscopy Workshop (ISAF/ECAPD/PFM). Darmstadt, 2016. 1–4
- 87 Telang P, Maljuk A, Rout D, et al. Laser-diode-heated floating-zone crystal growth of ErVO₃. *J Cryst Growth*, 2019, 507: 406–412
- 88 Kasprowicz D, Brik M G, Jaroszewski K, et al. Spectroscopic properties of Bi₂ZnOB₂O₆ single crystals doped with Pr³⁺ ions: Absorption and luminescence investigations. *Optical Mater*, 2015, 47: 428–434
- 89 Yang Y, Ye L, Bao R, et al. Growth and characterization of Yb:Ho:Yag single crystal fiber. *Infrared Phys Tech*, 2018, 91: 85–89
- 90 Schmid F, Viechnicki D. Growth of sapphire disks from the melt by a gradient furnace technique. *J Am Ceramic Soc*, 1970, 53: 528–529
- 91 Xu L L, Sun C T, Xue D F. Recent advances in rare earth crystals (in Chinese). *J Rare Earths*, 2018, 36: 1–17 [徐兰兰, 孙丛婷, 薛冬峰. 稀土晶体研究进展. 中国稀土学报, 2018, 36: 1–17]
- 92 Tian T, Xu J Y, Zhan Z G, et al. Study on the spectral characteristics of emerald-like cubic zirconia crystal (in Chinese). *J Synth Cryst*, 2015, 44: 581–586 [田甜, 徐家跃, 展宗贵, 等. 仿祖母绿立方氧化锆晶体的光谱特性研究. 人工晶体学报, 2015, 44: 581–586]
- 93 Boonin K, Songpakob W, Aminah N S, et al. Fabrication of ruby by flame fusion technique and their properties. *Mater Today-Proc*, 2018, 5: 15010–15013
- 94 Groń T, Tomaszewicz E, Berkowski M, et al. Yb³⁺-doped cadmium molybdate-tungstate single crystal—Its structural, optical, magnetic and transport properties. *J Solid State Chem*, 2018, 262: 164–171
- 95 Teng R, Chang Q, Li Y, et al. Numerical analysis of solid-liquid interface shape during large-size single crystalline silicon with Czochralski method. *Rare Met*, 2017, 36: 289–294
- 96 Han Y K, Yang R X, Sun N F, et al. Crystal defects and physical properties of the inP single crystal grown from indium rich melts (in Chinese). *Semicond Technol*, 2016, 41: 939–944 [韩应宽, 杨瑞霞, 孙聂枫, 等. 富铟熔体生长InP单晶的晶体缺陷及物理特性. 半导体技术, 2016, 41: 939–944]
- 97 Wang D H, Xue Y Y, Li N, et al. Micro-tube sapphire crystal grown by the edge-defined-film fed method (in Chinese). *J Inorg Mater*, 2019, 34: 1290–1294 [王东海, 薛艳艳, 李纳, 等. 导模法生长微孔蓝宝石晶体工艺及性能研究. 无机材料学报, 2019, 34: 1290–1294]
- 98 Bufetova G A, Rusanov S Y, Seregin V F, et al. Dynamics of Er³⁺:YAG thermal radiation spectra near solid-melt interface at single crystal fiber

- growth process. *J Cryst Growth*, 2019, 506: 165–170
- 99 Lv X, Wei L, Wang X, et al. Crystal growth, electronic structure and optical properties of $\text{Sr}_2\text{Mg}(\text{BO}_3)_2$. *J Solid State Chem*, 2018, 258: 283–288
- 100 Jin M, Shen H, Fan S, et al. Industrial growth and characterization of Si-doped GaAs crystal by a novel multi-crucible Bridgman method. *Cryst Res Tech*, 2017, 52: 1700052
- 101 Xu J Y, Shen H, Jin M, et al. Application of Bridgman method in the exploration of new materials and crystal growth (in Chinese). *J Synth Cryst*, 2019, 48: 975–984 [徐家跃, 申慧, 金敏, 等. 坩埚下降法在新材料探索及晶体生长中的应用. *人工晶体学报*, 2019, 48: 975–984]
- 102 Hu K, Zheng L, Zhang H. Control of interface shape during high melting sesquioxide crystal growth by HEM technique. *J Cryst Growth*, 2018, 483: 175–182
- 103 Liu J, Zhang Y. Growth of lead iodide single crystals used for nuclear radiation detection of gamma-rays. *Cryst Res Tech*, 2017, 52: 1600370
- 104 Liu E, Wang H, Mi J, et al. Numerical simulation of effect of magnetizer on magnetic field of induction melting furnace. *3D Res*, 2019, 10: 9
- 105 Sun C T, Xue D F. Chemical bonding in micro-pulling down process: High throughput single crystal growth. *Sci China Tech Sci*, 2018, 61: 1776–1778
- 106 Das R, Karna S, Lai Y C, et al. Self-adjusted traveling solvent floating zone growth of single crystal CaFe_2O_4 . *Cryst Growth Des*, 2015, 16: 499–503
- 107 Li H, Guo Y. Synthesis and characterization of YIG nanoparticles by low temperature sintering. *J Mater Sci-Mater Electron*, 2018, 29: 9369–9374
- 108 Ekimov E A, Kondrina K M, Mordvinova N E, et al. High-pressure, high-temperature synthesis of nanodiamond from adamantane. *Inorg Mater*, 2019, 55: 437–442
- 109 Meng D, Yan G, Yue W, et al. Effect of high temperature annealing on ultrahard polycrystalline diamond in air and vacuum conditions. *Int J Refractory Met Hard Mater*, 2019, 78: 340–349
- 110 Li L C, Feng Y. Current situation and development of the equipment for growing silicon single crystals in China (in Chinese). *Equipment For Electronic Products Manufacturing*, 2007, 146: 5–7, 13 [李留臣, 冯葵. 我国硅单晶生长设备的现状与发展. *电子工业专用设备*, 2007, 146: 5–7, 13]
- 111 Li L C, Xue K M. Review and prospect of the equipment for growing crystals (in Chinese). *J Synth Cryst*, 2002, 31: 328–331 [李留臣, 薛抗美. 我国人工晶体生长设备的回顾与展望. *人工晶体学报*, 2002, 31: 328–331]
- 112 Lu Z, Kimbel S. Growth of 450 mm diameter semiconductor grade silicon crystals. *J Cryst Growth*, 2011, 318: 193–195
- 113 Liang R H. Research on InP single crystal equipment and process thermal field technology (in Chinese). Dissertation for Doctoral Degree. Tianjin: Tianjin University, 2017. 111–112 [梁仁和. InP单晶装备及工艺热场技术研究. 博士学位论文. 天津大学, 2017. 111–112]
- 114 Liu X, Jia X, Fang C, et al. Diamond crystallization and growth in N-H enriched environment under HPHT conditions. *CrystEngComm*, 2016, 18: 8506–8515
- 115 Li Y, Wang C, Chen N, et al. Significant improvement of multi-seed method of diamond synthesis by adjusting the lateral cooling water temperature. *CrystEngComm*, 2017, 19: 6681–6685
- 116 Frank-Rotsch C, Dropka N, Kießling F M, et al. Semiconductor crystal growth under the influence of magnetic fields. *Cryst Res Tech*, 2020, 55: 1900115
- 117 Fukuda T, Horioka Y, Suzuki N, et al. Lifetime improvement of photovoltaic silicon crystals grown by Czochralski technique using “liquinert” quartz crucibles. *J Cryst Growth*, 2016, 438: 76–80
- 118 Ai Q, Chen P, Feng Y, et al. Enhanced crystalline perfection and fluorescence properties of *p*-terphenyl single crystals grown by the vertical Bridgman technique with a novel modified growth vessel. *J Appl Crystlogr*, 2017, 50: 278–282
- 119 Vuong P Q, Tyagi M, Kim S H, et al. Crystal growth of a novel and efficient Tl_2HfCl_6 scintillator with improved scintillation characteristics. *CrystEngComm*, 2019, 21: 5898–5904
- 120 Zhou B, Jie W, Wang T, et al. Modification of growth interface of CdZnTe crystals in THM process by ACRT. *J Cryst Growth*, 2018, 483: 281–284

Progress of multiscale materials crystallization

HU JiaLe, WANG HuiLin, LIANG XiTong & XUE DongFeng

State Key Laboratory of Rare Earth Resource Utilization, Changchun Institute of Applied Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Changchun 130022, China

The generation of physical properties and energy conversion takes place in materials, and material crystallization is the core of new material creation and frontier direction of exploration. Multi-scale material crystallization is a common scientific challenge faced by researchers in many fields. Material crystallization models are based on corresponding phase diagrams such that the material composition and related physical and chemical parameters can be determined and combined with material crystallization theory and growth methods to realize material crystallization. In this paper, the main theories from nucleation to growth and crystallization growth methods of some materials are reviewed; research on material crystallization is developing toward multi-scale, multi-factor, and quantification. Material crystallization equipment is progressing toward automation, digitalization, and intelligentization. Material crystallization studies focus on multi-scale phase evolution, including the mass and energy transfer process from nucleation to growth that requires the coordinated collaboration of multidisciplinary fields.

materials crystallization, crystallization theory, crystal growth method, crystal growth equipment

doi: [10.1360/SST-2019-0417](https://doi.org/10.1360/SST-2019-0417)