

限制效果。第三层砷化镓铝 ( $\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x\text{As}$ ) 很薄, 而且其电阻率比砷化镓高, 它所引起的电流弥散将是不严重的。这样所产生的限制效果和对光附加吸收的消除效果, 都不会比平面条形器件差<sup>[4]</sup>。另外, 探索其它高能粒子轰击所产生的效果也是今后感兴趣的课题。

### 参 考 文 献

- [1] *JEE*, 92 (July 1974), 53.
- [2] Dymont, J. C. et al., *J. Appl. Phys.* 44 (1973), 207.
- [3] 叶铭汉等,《物理学报》, 19 (1963), 60.
- [4] Yorezu, H., *Japan. J. Appl. Phys.*, 12 (1973), 1585.

# 氧化锌单晶的热液生长\*

氧化锌组

(中国科学院上海硅酸盐化学与工学研究所)

## 一、引 言

氧化锌晶体是一种压电半导体材料, 它具有较低的介电常数 ( $\epsilon_r^0 \approx 10$ ) 和较大的机电耦合系数 ( $k_{33} \approx 0.43-0.47$ )<sup>[1]</sup>。近年来在 ZnO 晶体的人工培育及其应用研究方面都有所进展。ZnO 单晶材料可以用来制作换能器<sup>[2,3]</sup>、谐振器<sup>[4-6]</sup>、超声波放大器<sup>[2,3]</sup>等。它的人工培育方法目前主要有熔剂法<sup>[7]</sup>、气相法<sup>[2,8]</sup>和热液法<sup>[9-11]</sup>。

遵照毛主席关于“中国人民有志气, 有能力, 一定要在不远的将来, 赶上和超过世界先进水平”<sup>[12]</sup>的教导, 在伟大的无产阶级文化大革命和批林批孔运动的推动下, 我们以《矛盾论》、《实践论》为理论武器指导科研工作, 促进了氧化锌晶体的热液合成, 目前已经培育出了重 60 克以上面积 6 平方厘米以上质量较好的氧化锌单晶。

本实验表明采用热液法能够合成大尺寸、质量好的 ZnO 单晶。在氧化锌单晶的生长工作中我们进行了多方面的条件实验。现将结果与讨论分别叙述如下:

## 二、实验与结果

### 1. 获得质量较好的较大尺寸的 ZnO 单晶的条件

实验压力为 1100 大气压以下。结晶温度为 375~380°C。溶解区与生长区之间的内部温差为 10~15°C。晶体、原料与高压釜壁之间用双层银筒隔绝以防污染。内层银筒中碱溶液的填充度  $f_1$  为 80%, 内外两层银筒之间纯水的填充度  $f_2$  为 78.5%。溶液浓度为 6.0~6.5 N KOH + 0.5~1.0 N LiOH。挡板开孔率为 10% 左右。将自发结晶的小晶粒培育出的晶体垂直于

[0001] 或 [1010] 切割成晶片作籽晶。使用的原料是由 ZnO 粉料经压结并在 1500°C 下保温四小时烧结而成的小块。实验周期 30~40 天左右。合成的 ZnO 晶体如图 1 所示。

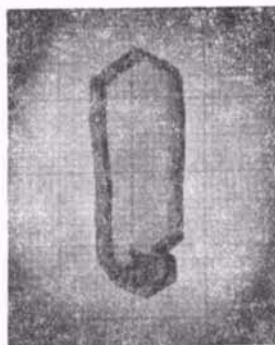
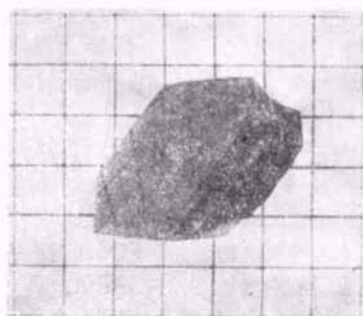


图 1 上为热液合成的 ZnO 单晶体, 下为 ZnO 晶体切片的透明度照片

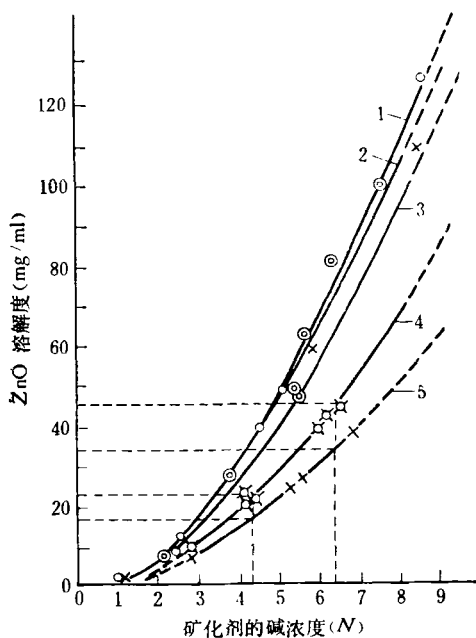
\* 1975 年 4 月 14 日收到。

- 1) 转引自 1966 年 10 月 29 日《解放军报》。
- 2)  $f_2$  是根据肯尼迪 (Keneedy)<sup>[12]</sup> 所测的在同样热液条件下纯水和碱溶液之间的压力差, 经本实验修正后纯水的填充度。

## 2. 热液条件下 ZnO 在碱溶液中的溶解度和过饱和度

劳迪斯 (R. A. Laudise) 曾作过 ZnO 溶解度方面的报导<sup>[13]</sup>。为了寻找适合本实验的热液生长的化学条件, 我们测量了相同热液条件下 ZnO 在不同浓度的 NaOH、KOH、NaOH + 1 N LiOH 和 KOH + 0.5 N LiOH 碱溶液中 ZnO 的溶解度, 并且估计了溶液中溶质的过饱和度与溶液浓度和温差的关系。

ZnO 溶解度曲线如图 2 中的 1、2、3、4 所示, 可以看出: ZnO 的溶解度随碱溶液浓度的增加近似线性地增加; 同时也可以在相等的浓度条件下比较 ZnO 在不同矿化剂中溶解度的大小。



1: ○ NaOH 2: ● NaOH + 1 N LiOH  
3: × KOH 4: □ KOH + 0.5 N LiOH  
5: + KOH + 0.5 N LiOH (溶解区温度 330°C)

图 2 不同溶液浓度下 ZnO 的溶解度

ZnO 的过饱和度与溶液浓度和温差的关系可由图 2 中的曲线 4、5 看出 (其中测定曲线 5 时内部的温度较曲线 4 约低 80°C 左右): 溶液浓度相同, ZnO 的过饱和度随着温差的增大而增大; 若温差相同, 过饱和度随着溶液浓度的增加而增大。

## 3. 温差及溶液中添加不同量的 LiOH 对 ZnO 晶体各方向生长速度的影响

图 3 是溶液为 6 N KOH + 1 N LiOH、填充度为 76.5%、溶解区温度 (内部) 为 405°C 条件下, ZnO 晶体的 [000 $\bar{1}$ ] 和 [10 $\bar{1}0$ ] 在不同温差下的生长速度。图 4

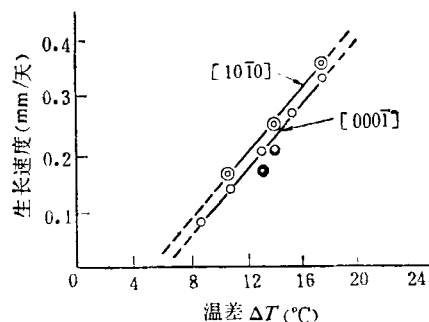


图 3 [000 $\bar{1}$ ] 和 [10 $\bar{1}0$ ] 的生长速度与温差的关系

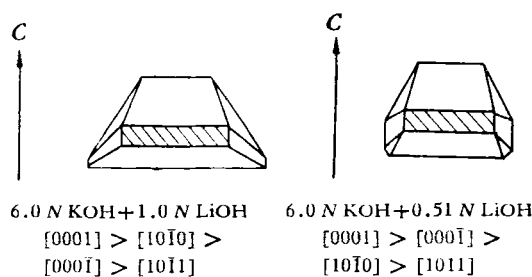


图 4 溶液中添加不同量的 LiOH 时, ZnO 晶体各结晶方向生长速度的比较

是溶液分别为 6 N KOH + 1 N LiOH 和 6.0 N KOH + 0.5 N LiOH 时晶体各结晶方向的相对的生长速度关系。这里可以看出: 溶液中不同含量的 LiOH 起着调节各方向生长速度的作用, 其中以对 [000 $\bar{1}$ ] 和 [10 $\bar{1}0$ ] 两个方向生长速度的影响最为明显。

## 4. 关于防止从高压釜壁溶蚀下的杂质掺入晶体的问题

防止高压釜壁的杂质污染溶液是热液生长优质晶体的重要技术措施。我们的办法是在高压釜内使用不同类型的银筒装置 (图 5)。为了比较效果对长出的晶体进行了光谱分析和化学分析, 结果列入表 1。表中 a 为只使用外层银筒未加内层银筒; b 为加用了螺口密封内层银筒; c 为加用焊接密封的内层银筒的情况。从表 1 可以看出: 晶体中 Fe 的掺杂量与银筒密封程度有密切的关系; 采用焊接密封的内层银筒对于防止高压釜壁的杂质掺入晶体是较理想的。图 5 是高压釜内两种类型银筒装置示意图:

(I) 内加螺口密封的银筒图: I 银盖片, II 螺丝 (不锈钢制), III 半圆密封盖 (不锈钢制), IV 银垫片, V 内层银筒, VI 外层银筒。

(II) 内加焊接密封银筒图: I 银盖片, II 内层银筒盖 (中心有一个内径为 5 毫米的银管, 用于当外围焊接后, 向内层银筒内注入溶液), III 内层银筒, IV 籽晶架, V 外层银筒, VI 挡板, VII 支架。

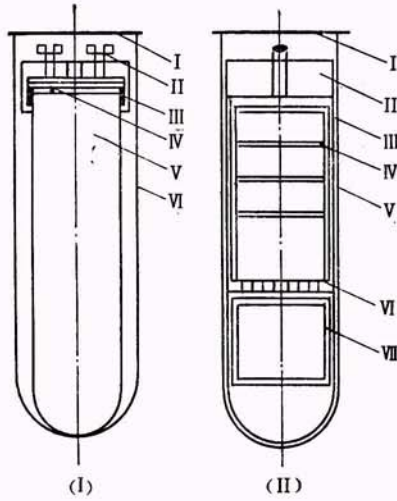


图5 高压釜内两种类型银筒装置示意图

表1 烧结ZnO原料和热液晶体中的不纯物

成 份	烧结ZnO 原 料	$\phi 60(73-1)^{(a)}$	$\phi 40(73-螺)^{(b)}$	$\phi 40(73-14)^{(c)}$
Li <sub>2</sub> O	$-9 \times 10^{-7}$	$7.6 \times 10^{-5}$	$9.5 \times 10^{-5}$	$1.3 \times 10^{-5}$
Na <sub>2</sub> O	$1.6 \times 10^{-5}$	$2.8 \times 10^{-4}$	$4.3 \times 10^{-5}$	$4.2 \times 10^{-5}$
Ag	$<5 \times 10^{-6}$	$6 \times 10^{-5}$	$5 \times 10^{-6}$	$5 \times 10^{-6}$
Fe	$<2 \times 10^{-5}$	$9.7 \times 10^{-4}$	$1.6 \times 10^{-4}$	$5.3 \times 10^{-5}$
MgO	$3.3 \times 10^{-5}$	$1.7 \times 10^{-5}$	$1.7 \times 10^{-5}$	$1.7 \times 10^{-5}$
CaO	$1.4 \times 10^{-4}$	$<5 \times 10^{-6}$	$<5 \times 10^{-6}$	$<5 \times 10^{-6}$
Cu	$<3 \times 10^{-6}$	$<3 \times 10^{-6}$	$<3 \times 10^{-6}$	$<3 \times 10^{-6}$
Ni	$<2 \times 10^{-5}$	$<2 \times 10^{-5}$	$<2 \times 10^{-5}$	$<2 \times 10^{-5}$
Pb	$<2 \times 10^{-5}$	$<2 \times 10^{-5}$	$<2 \times 10^{-5}$	$<2 \times 10^{-5}$
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	$2.2 \times 10^{-5}$	$1.1 \times 10^{-5}$	$4.6 \times 10^{-5}$	$3 \times 10^{-5}$
Si				

### 三、讨 论

#### 1. 关于氧化锌晶体的结晶极性以及对结晶形貌的影响

ZnO晶体属于六角晶系, 无对称中心, 点群6mm, 晶格常数 $a = 3.2499 \pm 0.0001 \text{ \AA}$ ,  $c = 5.206 \pm 0.001 \text{ \AA}$ <sup>[14]</sup>. 图6为ZnO晶体的结构模型, 此模型中的小四面体结构是按章元龙同志设计的水晶硅氧四面体模型并依ZnO晶体的晶格常数改制的. 四面体的中心为锌原子的位置, 四角为氧原子的位置. 每个单胞包含四个原子: 两个锌原子, 位置为(000)和 $(1/3, 2/3, 1/2)$ ; 两个氧原子, 其位置为 $(00, 3/8)$ 和 $(1/3, 2/3, 7/8)$ . 图7是ZnO晶体在(10 $\bar{1}0$ )上原子排列及 $sp^3$ 键结构简图. 其中大圆为氧原子, 小圆为锌原子. 竖直的键: 单线表示在纸平面上, 双线表示以小四面体的1/2高度凸出纸面. 箭头所示的键: 尾部较尖端凸出小四面

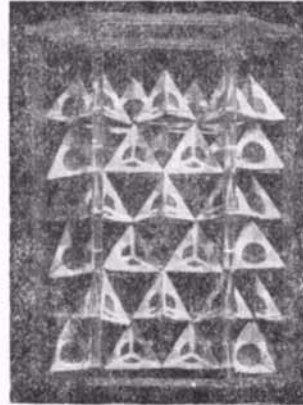


图6 ZnO单晶结构模型

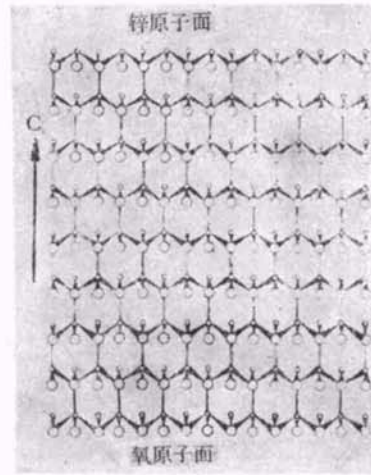


图7 ZnO晶体的(10 $\bar{1}0$ )上的原子排列及 $sp^3$ 键结构

体的1/2高度. 图8为热液生长的ZnO小单晶体, 其六角锥顶部和图6、图7的上端都是(0001)即所谓的锌原子面; 晶体的六角锥台平面和图6、图7的下端都是(000 $\bar{1}$ )即所谓氧原子面. 这一对极性相反的面就是ZnO晶体具有结晶极性的结构基础. 玛丽阿诺(A. N. Mariano)等人曾用X射线分析方法对ZnO晶体的结晶极

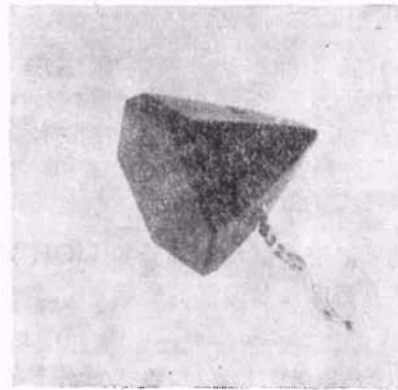


图8 热液合成的ZnO单晶

性进行了研究<sup>[14]</sup>。此外也有用化学蚀刻方法<sup>[9,15,16]</sup>、静态压电效应<sup>[17]</sup>及离子轰击方法<sup>[17]</sup>对 ZnO 的极性面进行研究的。结果都确认 (0001) 是锌原子面, (000 $\bar{1}$ ) 是氧原子面。我们在实验中用化学蚀刻方法对合成的 ZnO 晶体进行了这方面的观察, 其结果与前者结论相同。

ZnO 晶体的结晶极性在热液合成的晶体的 [0001] 和 [000 $\bar{1}$ ] 两个方向上表现为生长速度的明显差异。[0001] 的生长速度较快, 后期 (0001) 面消失而呈锥形; [000 $\bar{1}$ ] 的生长速度慢, 且 (000 $\bar{1}$ ) 保留为较大的平面图 8。在生长过程中 (000 $\bar{1}$ ) 上容易产生较多的位错和较大的缺陷。这可能是由于过饱和度太高或温度波动较大时, 微小晶粒的镶入和较多杂质离子进入晶体, 或 {10 $\bar{1}$ 0} 上的孪生和平行连生以及籽晶本身的缺陷等都会在 (000 $\bar{1}$ ) 上形成较多的位错和较大的缺陷, 并延伸到生长表面, 严重地影响晶体的完整性。图 9 是在显微镜下观察到的一种缺陷, 这种缺陷与位错源相似, 在 (000 $\bar{1}$ ) 上构成了三维的生长核心。虽然如此, 但是如果选择较好的籽晶, 较严格地控制生长条件, 宏观完整的 ZnO 晶体是能够获得的, 在其 (000 $\bar{1}$ ) 上形成的生长丘像由若干同心圆台堆砌成的扁平锥 (图 10)。



图 9 (0001) 上因缺陷的存在而形成晶体的螺旋生长

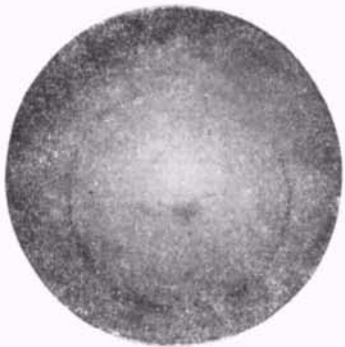


图 10 在宏观完整晶体的 (0001) 上形成的生长丘

在 (0001) 上的生长表现出不同的形貌, 由于 [0001] 较 [000 $\bar{1}$ ] 的生长速度快约一倍, 所以如果生长条件控



图 11 (0001) 上形成的生长丘

制不好或生长速度过快, 就容易在生长初期形成树枝状裂隙, 但是除此之外, 在宏观上没有发现过其它较大的缺陷。较好的晶体的 (0001) 表面只呈现一些平滑的生长丘 (图 11)。另外, 正、负极面对外界杂质离子的选择吸附和掺入晶体的量也各不相同。同一块晶体的 (0001) 呈浅黄色, 而 (000 $\bar{1}$ ) 则呈黄绿色或绿色。从图 12 可以明显地看出, 同一块晶体沿  $c$  方向两端切片的可见光谱波段的透过率有明显的差别。看来, 同一晶体的两极晶面生长形貌的差异应该与它的结晶极性这一内在因素有着密切的联系。

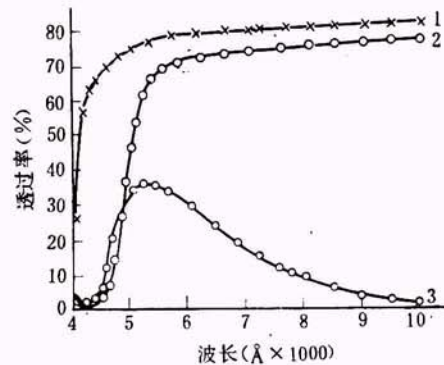


图 12 热液合成的 ZnO 晶体垂直于  $c$  轴方向的光谱透过率

1 和 3 为同块晶体的 (0001) 和 (000 $\bar{1}$ ) 的透过率, 厚度均为: 2.36 mm. 2 为另一块晶体 (0001) 的透过率, 厚度为: 2.47 mm.

反向孪生是 ZnO 晶体结晶习性的一个特征。根据目前的实验结果看来, 温差大时容易形成这种孪晶; 若温差减小到 10℃ 左右, 则可以较好地防止其产生。反向孪生都出现在籽晶的 + $c$ [0001] 一侧且暴露在锥面 {10 $\bar{1}$ 0} 上 (图 13); 若籽晶本身没有这种孪生, 而 - $c$ [000 $\bar{1}$ ] 一侧从未发现过反向孪生。

## 2. 锂离子对 ZnO 晶体结晶习性的影响

溶液中不加或加少量 LiOH 时 (例如加 0.25 N LiOH), 晶体中往往会形成大量的树枝状结晶, 此现象



图 13 热液合成的 ZnO 晶体上形成的局部反向孪生

在自发结晶所产生的晶粒中更加明显。劳迪斯认为树枝状晶体的生长面属于高指数面<sup>[9]</sup>，这些晶面具有较低的表面能，即  $\sigma_{(0001)} > \sigma_{(hk\cdot l)}$ ，溶液中未加 LiOH 时，(0001)是介稳面，因而有利于在(0001)上形成高指数的树枝状晶面；其生长结果为形成不完整的由{1010}或{hk·l}所围成的近似六角锥体，晶体内部则由于树枝状结晶而存在大量的裂纹和空隙。当在 KOH 或 NaOH 溶液中加入适量的 LiOH 时(如加入 0.5 N 以上的 LiOH)，则能明显地防止树枝状结晶的产生。这说明锂离子对这些高指数晶面的生长有较大的抑制作用，促使  $\sigma_{(0001)} \approx \sigma_{(hk\cdot l)}$ 。

溶液中的锂离子也改变了 ZnO 自发结晶的结晶习性。未加锂离子时，在内层银筒壁上形成的自发结晶晶粒是沿[0001]向外生长并呈六角锥状。加入锂离子后，由于减少了树枝状结晶，较完整的自发结晶晶粒很快地形成，并沿[0001]形成尖塔状；随后则在多数较小的晶粒上形成大量的多向连生，从而发育成以(0001)为截止面的晶体。

溶液中加入锂离子的另一结果是增加了晶体柱面的生长速度，减小了[0001]的生长速度。若按各晶面单方向计算(如图 4 所示)，[0001]和[1010]的生长速度的相对关系从未加锂离子时的  $\nu_{[0001]} > \nu_{[1010]}$ ，随着溶液中锂离子浓度的增加而逐步变为  $\nu_{[0001]} \approx \nu_{[1010]}$ 。

### 3. ZnO 晶体中生长层和应力对其光学质量的影响

由于热液合成过程中温度的波动，ZnO 晶体内部经常会产生如图 14、图 15 那样的生长层。

在我们生长的比较好的 ZnO 晶体中也存在应力和生长层，图 16 是垂直于 c 轴的晶片的干涉图。晶片相应于干涉条纹畸变的部位在偏光观察下可看到生长层。晶体上半部较完整的区域，其干涉条纹比较平直，在偏光下只呈现云雾状的不完全消光。晶体在会聚光

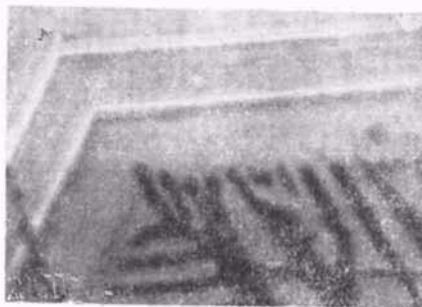


图 14 温度波动周期较长的情况下生长的晶体内部的生长层



图 15 生长过程中温度波动的周期短且波动次数多的情况下所得晶体的生长层



图 16 c 切 ZnO 晶片的干涉图

下观察为单轴晶系干涉图样；若旋转一个角度，原来中心的黑点即分裂为两个黑点，类似于“双轴晶系”的干涉图样。这可能是由于正极晶面快速生长引起了晶格的歪扭，在晶体中产生了应力，从而使晶体折射率发生了变化的缘故。

## 四、结 论

关于本生长实验概括起来可以总结出以下几点：

1. 在热液条件下，用质量较好的由自发结晶小晶体培育长大的晶体切片作籽晶，以 ZnO 的烧结块作原料，培育出较大的宏观较完整的 ZnO 单晶(重 60g，面积为 6 cm<sup>2</sup>)。

(下转第 64 页)

决正好就是运动。”<sup>1)</sup>

和辩证唯物论的运动观相反,历史上还有另外一种运动观。就是牛顿他们所认为的:物质本质上是静止的,内部没有矛盾,只是由于外力的作用才运动起来。物体作机械运动时,某一瞬间内在某处就是在某处,而决不能同时又在别处;在别处就是在别处,而决不能同时又在某处!例如雨点从空中落到地上,在开始下落的一瞬间,它处在开始运动的地方,第二瞬间处在第二个地方,第三瞬间处在第三个地方,直至所需一定时间的最后一瞬间,它便落在地面上了。所有这些连贯起来,便构成了雨点下落的运动,也就是说,雨点在许多瞬间内,分别停留在许多静止的地方,连起来就成为运动。

在辩证法看来,这种把运动看成无数静止状态的总和与联结,表面上描述了运动,实际上却取消了运动。按照这个逻辑,把位置当成只是空间上的点,把时刻看成只是时间上的点,把运动看成单纯的一个个静止状态的叠加,其结果必然导致世界上无所不在的只

是静止而不是运动;静止可以独立于运动之外。显然这是荒谬的,这种观点没有指明:为什么物体可能向另外一处转移的原因。正因为物体在甲处的一瞬间,同时又包含有它自己的对立面——不在甲处而在乙处,从而自甲处到乙处的运动才成为可能。如若物体在甲处的同时,并不包含着不在甲处,那末物体永远也不能超出甲处;如若物体一瞬间在甲处就是在甲处,另一瞬间在乙处就是在乙处,物体移动的可能性就没有得到说明。只有同一瞬间里物体既在甲处又在乙处,机械运动才能发生。

机械运动就是上述矛盾的对立和统一。诚然,机械运动是表现为外力引起位置的变动,但也必须通过物体内部位置不变性和位置可变性的矛盾进行的。外力只是条件,内因才是根据。这说明,光有外力,没有内在根据,即使机械运动也是不可能的。否认物质运动的矛盾,最后只能走上唯心论的先验论的道路。

1) 恩格斯,《反杜林论》,人民出版社,(1970),117。

(上接第10页)

2. 使用焊接密封的内银筒后,有效地防止了来自高压釜钢壁的杂质掺入晶体。

3. ZnO 晶体为极性晶体,在热液生长的晶体上形成的(0001)和(000 $\bar{1}$ )分别为正、负极性面,这两个晶面的结晶形貌和生长速度极不相同。

4. 溶液中加入的锂离子改变了晶体的结晶习性并且能够防止树枝状结晶的产生,同时改变了[0001]和[1010]两结晶方向的相对生长速度。

#### 参 考 文 献

- [1] Kolb, E. D., and Lauoise, R. A., *J. of The Amer. Ceram. Soc.*, 48-7 (1965), 342—345.
- [2] Helbig, R. J., *Crystal Growth*, 15-1 (1972), 25—31.
- [3] 菊池喜充, 中钵宪贤, 《应用物理》, 36-11 (1967), 927—931.
- [4] 《特许公报》35698, (1972).
- [5] Wilbicht, T. E. et al., *Proceeding of The IEEE*, 58-1 (1970), 162—163.
- [6] Hutson, A. R. et al., *Phys. Rev. Letters*, 7-6

(1961), 237—239.

- [7] Nielsen, J. W., and Dearborn, E. F., *J. Phys. Chem.*, 64-6 (1960), 762.
- [8] Kubo, I., *J. Phys. Soc. Japan.*, 16-11 (1967), 2358.
- [9] Laudise, R. A. et al., *J. Amer. Ceram. Soc.*, 47-1 (1964), 9—12.
- [10] Kolb, E. D., *Electronics Materials Review*, -3 (1966), 265.
- [11] Croxall, D. F. et al., *J. Crystal Growth*, 22-2 (1974), 117—124.
- [12] *The Art and Science of Growing Crystals, Hydrothermal Growth*, 273 (Fig. 5).
- [13] Lauoise, R. A., and Kolb, E. D., *Amer. Mineralogist*, 48-6 (1963), 642—648.
- [14] Mariano, A. N., and Hanneman, R. E., *J. Appl. Phys.*, 34-2 (1963), 384—388.
- [15] Warekois, E. D. et al., *J. Appl. Phys.*, 33-2 (1962), 690—696.
- [16] Austermau, S. B. et al., *J. Appl. Phys.*, 34-2 (1963), 339—341.
- [17] Kubo, I. et al., *Japan J. Appl. Phys.*, 8-5 (1969), 626.