

文章编号: 1000-324X(2007)01-0021-04

ZnO 晶体生长新方法研究

李新华^{1,2}, 徐家跃¹, 申 慧^{1,2}, 李效民¹

(1. 中国科学院上海硅酸盐研究所, 上海 200050; 2. 中国科学院研究生院, 北京 100049)

摘要: 基于 ZnO-PbF₂ 高温溶液体系的相关关系和析晶行为, 发展了一种通气诱导成核的助熔剂 - 坩埚下降法生长技术. 通过优化生长参数, 获得了尺寸为 $\phi 25\text{mm} \times 5\text{mm}$ 的 ZnO 晶体. 该晶体具有纤锌矿结构, 晶格常数 $a=0.3252\text{nm}$, $b=0.5209\text{nm}$. X 射线定向确认其择优取向生长方向为 [0001]. 实验结果表明, 助熔剂 - 坩埚下降法是 ZnO 晶体生长的一条新途径.

关键词: ZnO 晶体; 晶体生长; 助熔剂; 坩埚下降法;

中图分类号: TN304, O782 **文献标识码:** A

Novel Approach to Grow ZnO Bulk Crystals

LI Xin-Hua^{1,2}, XU Jia-Yue¹, SHEN Hui¹, LI Xiao-Min¹

(1. Shanghai Institute of Ceramics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 200050, China; 2. Graduate University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

Abstract: Base on the crystallization behavior of the ZnO-PbF₂ system, a flux Bridgman growth technique with a gas cooling system was developed for the growth of ZnO crystal. By optimizing the growth parameters, transparent ZnO crystal with the size of $\phi 25\text{mm} \times 5\text{mm}$ was obtained from the high temperature solutions. As-grown crystal has wurtzite structure with lattice parameters $a=0.3252\text{nm}$ and $b=0.5209\text{nm}$, respectively. The preferred growth direction of the ZnO crystals is [0001] determined by X-ray orientation. The growth results show that the flux Bridgman method is a potential approach to grow large size ZnO crystals at low cost.

Key words ZnO crystal; crystal growth; flux bridgman technique

1 引言

ZnO 单晶是具有半导体、发光、压电、电光等多种用途的功能晶体材料. 室温下, ZnO 单晶的禁带宽度为 3.4eV, 激子结合能高达 60meV, 与 ZnSe (激子结合能 22meV)、ZnS(40meV)、GaN(25meV) 等相比, ZnO 是一种更适合用于室温或高温下的紫外光发射材料. ZnO 与 GaN 的物理性能非常接近, 晶格失配度很小, 是 GaN 晶体生长最为理想的衬底材料. 相对于 SiC、GaN 等宽带隙半导体材料, ZnO 还具有资源丰富、价格低廉、化学和热稳定性高、抗辐照损伤能力好、适合做长寿命器件

等多方面的优势. 由于上述诸多优点, ZnO 单晶已日益受到人们的重视, ZnO 晶体生长及其在半导体、短波长发光器件等方面的应用已成为半导体和材料学科的一个研究热点^[1~3].

虽然 ZnO 是一种熔融化合物, 但是生长大尺寸 ZnO 单晶却十分困难. ZnO 不仅在远低于其熔点 (约 1975°C) 的温度下就开始挥发, 而且 ZnO 具有很强的极性, 因此采用传统提拉法很难生长 ZnO 单晶. 目前, 主要采用气相法、水热法来生长 ZnO 单晶体^[4,5]. 采用以上方法虽能生长一定尺寸的 ZnO 单晶, 但 ZnO 单晶的商业化生产还存在很多的问题, 难于满足市场的需求, 因此, ZnO 单晶的生长

收稿日期: 2006-02-15, 收到修改稿日期: 2006-04-05

基金项目: 国家自然科学基金 (50372076)

作者简介: 李新华 (1979-), 男, 博士研究生. 通讯联系人: 徐家跃. E-mail: crystalxu@mail.sic.ac.cn

研究还需要有进一步的突破. 受助熔剂-坩埚下降法生长新型弛豫铁电晶体的启发, 我们提出了 ZnO 晶体助熔剂-坩埚下降法生长技术方案, 旨在探索一种操作简单、成本低廉的 ZnO 晶体生长技术^[6]. 以 PbF₂ 为助熔剂, 通过底部通气诱导成核, 生长出 ZnO 体单晶. 本文报道了 ZnO 晶体助熔剂-坩埚下降法生长的最新结果.

2 晶体生长

坩埚下降法广泛应用于氧化物晶体的生长研究, 其籽晶一般放置于坩埚底部. 由于助熔剂的存在以及缺乏籽晶, 采用助熔剂-坩埚下降法很难获得大块 ZnO 晶体. 为了增大成核机会, 我们在坩埚的底部设计安装了一套通气装置, 其结构示意图如图 1 所示. 当高温溶液达到热平衡并且形成稳定温场后, 迅速通气并开始下降, 这样由于突然降温就会在坩埚底部快速析出一个或几个小的晶粒. 这些晶核在后期的晶体生长中可起到籽晶的作用, 并且通过竞争、淘汰逐步长成大块体单晶.

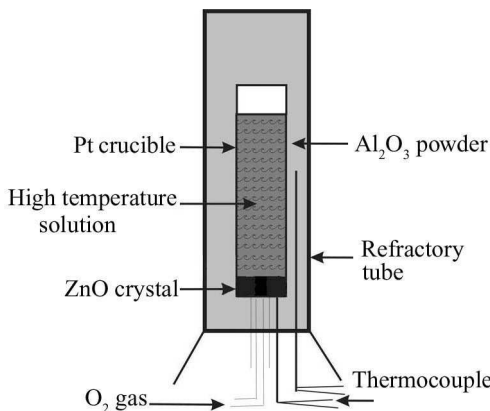


图 1 底部通气的结构示意图

Fig. 1 Schematic diagram of the gas cooling system

将摩尔比为 22%ZnO(4N)+78%PbF₂(3N) 的原料混合研磨均匀后, 装入 Pt 坩埚内, 密封. 然后置于带热电偶的陶瓷管中. 将陶瓷管移入坩埚下降炉内, 调整其在炉膛中的高度, 使原料处于高温区. 炉温设定在 1100°C, 生长速率 <0.5mm/h, 固液界面处的温梯设计为 40°C/cm, 通气量为 2.0~3.0L/min. 根据投料情况, 计算出晶体的生长周期, 待生长结束后停止下降, 以 50°C/h 的速率缓慢冷却至室温. 取出晶锭, 采用机械剥离的方法, 获得处于助熔剂包裹中的 ZnO 单晶. 对所得的晶体进行 X 射线定向以确定其生长方向. 取少量样品, 研磨成粉末, 通过 X 射线粉末衍射确定其结构与晶格常数.

3 结果和讨论

助熔剂法作为晶体生长的常用方法, 从上世纪 60 年代起就被广泛用于 ZnO 单晶的生长. 普通助熔剂法经过几十年的发展, 始终没有取得突破性的进展, 所得晶体一直处于毫米量级^[7~9]. 近年来, 我们在新型弛豫铁电晶体生长研究中发展了助熔剂-坩埚下降法新生长工艺, 有望用于 ZnO 晶体生长的探索. 助熔剂-坩埚下降法生长 ZnO 晶体, 首先要解决助熔剂选择问题. 文献调研表明, 先后用于 ZnO 晶体生长的助熔剂不下 20 种, 包括 KOH、PbF₂、B₂O₃、V₂O₅ 等. 特别是后面两种助熔剂, 最近被日本科学家用于 TSSG 法 ZnO 晶体生长, 取得了一定的进展^[10]. 因此, 我们首先尝试这两种助熔剂. 但由于粘度大、相关系复杂, 多次实验表明这两种助熔剂不适合 ZnO 晶体的助熔剂-坩埚下降法生长. 通过综合比较, 最终选择了 PbF₂ 作为 ZnO 晶体生长的助熔剂.

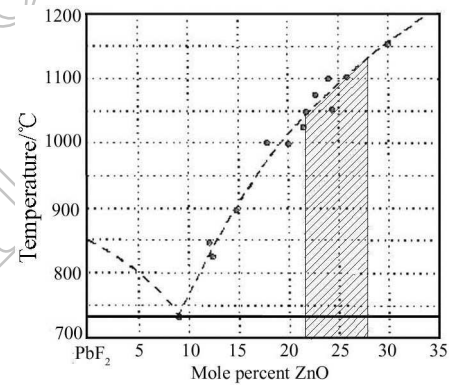


图 2 ZnO-PbF₂ 二元图

Fig. 2 Phase diagram of ZnO-PbF₂ system

图 2 是 ZnO-PbF₂ 二元系统相图^[7]. PbF₂ 具有熔点低 (约 855°C)、溶解度大等优点, 是晶体生长最常用的助熔剂之一. 但是, 高温下 PbF₂ 助熔剂具有很高的化学活性, 经常会对 Pt 坩埚产生腐蚀作用, 严重时甚至会造成坩埚漏料, 最终导致生长实验失败. 生长温度越高, PbF₂ 对坩埚的侵蚀作用也越严重. 另一方面, 相图表明, 随着温度的升高, ZnO 在高温溶液中的溶解度也就越高, 也就越可能获得大尺寸单晶. 事实上, 增加 ZnO 在高温溶液中的溶解度与减少坩埚腐蚀是 ZnO 生长必须解决的一对矛盾. 由于很难获得最佳工艺条件, 这一矛盾在生长初期曾长期困扰着我们. 比如, 当把生长的温度控制在 1150°C, 坩埚漏料现象十分严重. 但是, 降低生长温度又无法获得大块晶体, 通常晶体颗粒都只有毫米级, 如图 3 所示. 通过大量

的实验研究, 我们基本摸清 ZnO 晶体生长的最佳配料和生长温度, 通常温度控制在 1100°C 左右. 图 2 中阴影区域就是 ZnO 晶体下降法生长的优化配料区.

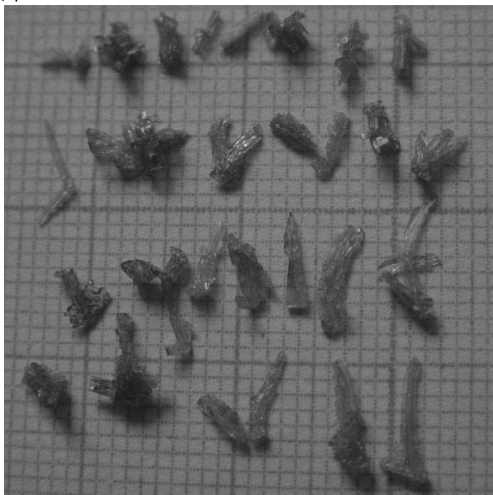


图 3 晶锭顶部的 ZnO 晶粒

Fig. 3 ZnO grains obtained from the top of the ingot

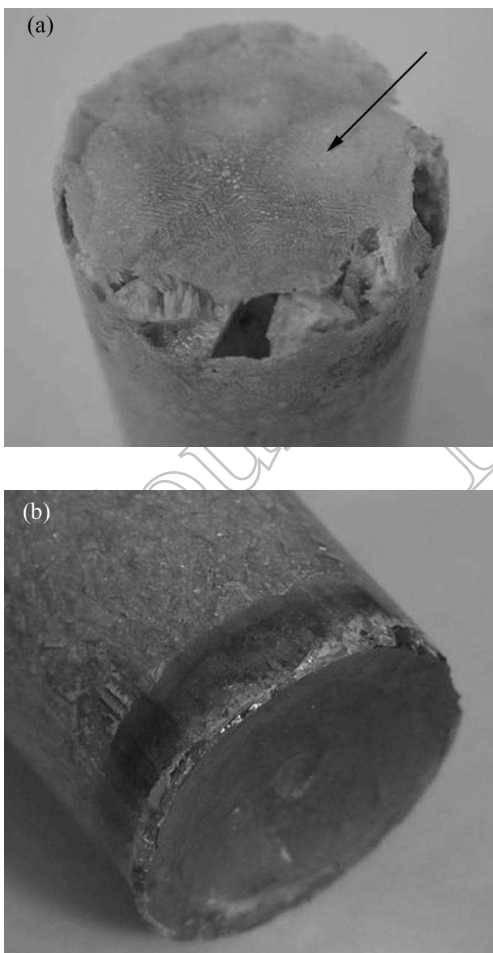


图 4 晶锭的顶部 (a) 和底部 (b)

Fig. 4 Top and bottom parts of as-grown boule

在助熔剂 - 坩埚下降法生长 ZnO 晶体研究中, 还

发现溶质与溶液的分层现象. 由于 PbF_2 ($8.24\text{g}/\text{cm}^3$) 的密度较 ZnO ($5.60\text{g}/\text{cm}^3$) 要大的多, 因此在生长过程中, ZnO 会趋向于漂浮在熔体的上部, 从而导致熔体分层. 图 4 给出了原生态晶锭照片. 晶锭底部由于通气诱导成核形成 ZnO 晶体, 其中间部分多为固化的 PbF_2 助熔剂, 而在顶部, 发现不少 ZnO 薄片. 这些晶体漂浮在高温溶液顶部, 并随着降温和 PbF_2 助熔剂的凝固呈现在晶锭最上端, 如图 4 箭头所示. 此外, 由于 ZnO 在高温下具有很强的挥发性, 从高温溶液中挥发出来的 ZnO 有时会凝结在坩埚壁上, 形成很多毫米级尺寸的透明 ZnO 小晶粒, 并呈现出非常清晰的多边形生长小面^[11].

通气装置的设计和通气参数的控制是 ZnO 晶体生长的关键. 通气孔要尽量的小, 这样才能达到快速生成单一晶核的目的. 通气速率要适当. 通气速率太大, 会造成底部熔体的整体冷却; 通气速率太小, 达不到急冷成核的效果. 通过大量的实验总结, 我们认为, 基于实验装置, 通气速率保持在 $2.0\sim 3.0\text{L}/\text{min}$ 是 ZnO 晶体生长较为理想的条件. 通过优化生长工艺, 生长出了较大尺寸的 ZnO 体块晶体.

原生态晶锭的底部有尺寸为 $\phi 25\text{mm}\times(5\sim 7)\text{mm}$ 的 ZnO 晶体, 如图 4(b) 所示. 从底部观察, ZnO 晶体透明且呈淡茶色, 表面有少量裂纹. 与没有通气的助熔剂 - 下降法生长结果相比^[11], 底部通气法表现出良好的析晶效果. 机械剥离出晶锭底部的 ZnO 晶体, 可得到比较完整的大块 ZnO 晶体. 虽然存在

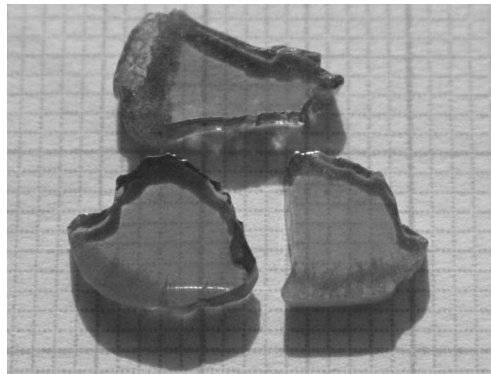


图 5 从晶锭底部获得的 ZnO 晶体

Fig. 5 Polished ZnO crystals

明显开裂, 仍然能够获得尺寸为厘米级的 ZnO 晶体. 对这些晶体进行定向、切割、抛光等加工后, 得到了一些透明的 ZnO 单晶, 其平均尺寸一般为 $7\text{mm}\times 7\text{mm}\times 3\text{mm}$. 图 5 是所获得的这些晶体的照片. 可以看到, 晶体呈浅茶色, 具有较好的透明性, 但晶体的边缘部分包含有一定量的助熔剂杂质. 图 6 是所得晶体的 X 射线粉末衍射图谱, 与标准 ZnO

晶体 XRD 图谱 (No.79-0206) 具有很好的一致性, 说明所得晶体为纤锌矿结构. 通过计算可得, 其晶格常数 $a=0.3252\text{nm}$, $b=0.5209\text{nm}$.

与传统的助熔剂法相比, 助熔剂 - 坩埚下降法具有如下优点: (1) 坩埚处于密封状态, 可有效地抑制 PbF_2 助熔剂及 ZnO 组分的挥发; (2) 坩埚底部通入气体, 可有效控制成核数目, 也提高了晶体的生长速率; (3) 该方法成本低廉、设备简单, 可一炉多产, 有利于产业化推广. 相对其他生长工艺, ZnO 晶体助熔剂 - 坩埚下降法研究还不够深入, 有大量的科学和技术问题需要解决, 比如, 所得晶体存在应力开裂问题, 晶体尺寸、质量也有待于进一步提高. 这些问题是下一步工作重点, 通过优化生长工艺, 有望得到解决. 总之, 就现有结果来看, 该方法作为生长 ZnO 单晶的一条新途径, 已显示出一定的潜力.

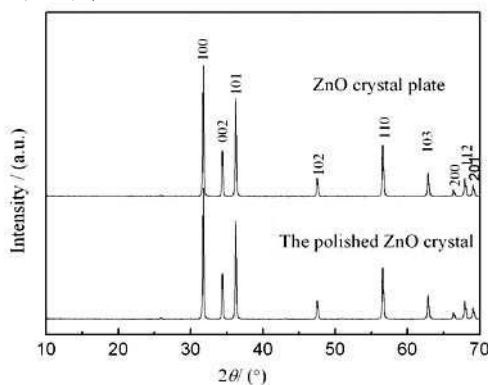


图 6 ZnO 晶体的 X 射线粉末衍射图谱
Fig. 6 XRD patterns of the ZnO samples

4 结论

通过大量的文献调研和实验分析, 获得了适合 ZnO 晶体生长的助熔剂 PbF_2 及其最佳配比. 在此基础上, 发展了一种通气诱导成核的助熔剂 - 坩埚下降法生长技术. 通过对实验参数的优化, 包括生长温度控制在 1100°C 以下, 下降速率 $<0.5\text{mm/h}$, 通气量为 $2.0\sim 3.0\text{L/min}$, 获得了尺寸约为 $\phi 25\text{mm}\times 5\text{mm}$ 的 ZnO 晶体. 实验结果表明, 助熔剂 - 坩埚下降法有望成为 ZnO 单晶生长技术的一个突破口.

参考文献

- [1] Robert F. *Science*, 1997, **276**: 895-896.
- [2] Reynolds D C, Look D C, Jogai B. *Solid State Communication*, 1996, **99** (12): 873-875.
- [3] Liu L, Edgar J H. *Materials Science and Engineering R*, 2002, **37**: 61-127.
- [4] Ntep J M, Hassani S Said, Lusson A, et al. *Journal of Crystal Growth*, 1999, **207**: 30-34.
- [5] Ohshima Eriko, Ogino Hiraku, Niikura Ikuo, et al. *Journal of Crystal Growth*, 2004, **260**: 166-170.
- [6] XU Jia-yue, TONG Jian, SHI Min-li, et al. *J. Inorg. Mater.*, 2003, **18** (2): 264-268.
- [7] Nielsen J W, Dearborn E F. *J. Phys. Chem.*, 1962, **64**: 1762-1763.
- [8] Chase A B, Judith Osmer A. *J. Amer. Ceram. Soc.*, 1967, **50** (6): 325-328.
- [9] Sharma S D, Subhash Kashyap C. *Journal of Crystal Growth*, 1971, **10**: 121-128.
- [10] Kunihiro Oka, Hajime Shibata, Satoshi Kashiwaya. *Journal of Crystal Growth*, 2002, **237-239**: 509-513.
- [11] Li X H, Xu J Y, Li X M. *Applied Physics A*, 2006, **82**: 373-376.