文章编号：1000-5773(2008)01-0085-04

# 高压下 ZnO 超快极性扩散过程研究*

战晓红，曹大呼，陆 中，丁慧慧

（江苏工业学院材料科学与工程学院，江苏常州 213164）

**摘要**：利用 X 射线衍射(XRD)、扫描电镜(SEM)等手段，研究了在 5 GPa 压力下六方 ZnO 粉末的结晶过程。系统考查了温度与保温时间对 ZnO 扩散与结晶过程的影响。结果发现，在高压下 ZnO 固体的扩散速度大大增加，400 ℃保温 0.5 h 即可获得理论密度达 99%以上的单相、致密的六方相 ZnO 陶瓷，所有样品均沿晶界开裂，并导致 500 ℃以上只能获得单晶与多晶混合的粉末样品；850 ℃保温 5 min 可制备出平均尺寸超过 100 μm、最大尺寸超过 350 μm 的浅黄色单晶。对实验结果的分析表明：ZnO 固体在高压下可能存在一种超快极性扩散机制，这一效应使高压下的 ZnO 晶粒沿择优方向迅速生长，晶界快速迁移，相邻晶粒生长融合，最后形成单晶；而晶粒在生长过程中沿其它方向发生收缩，促使样品沿晶界开裂。

**关键词**：ZnO；高压；晶体生长

**中图分类号**：O521.2 **文献标识码**：A

## 1 引 言

ZnO 单晶作为一种优秀的多功能晶体材料，以其优良的光学、电学性能和众多的潜在应用，成为当前研究的热点。ZnO 晶体是直接宽禁带半导体材料，室温下禁带宽度为 3.37 eV，激子束缚能为 60 meV。其禁带宽度对应紫外光的波长，有望开发蓝绿光、蓝光、紫外光等多种发光器件。由于 ZnO 是一种致熔融化合物，熔点高达 2248 K，并且在高温下 ZnO 的挥发性很强，到 1773 K 就会发生严重的升华现象，因此晶体的生长较为困难，所得到的晶体尺寸都较小[1-2]。目前通过生长工艺的改进，可以采用助熔剂法[3-4]、气相生长法[5]等以获得一定尺寸的 ZnO 体单晶，特别是水热法[6-7]，有文献报导获得了直径 50.8 mm、厚度 10 mm 左右的大单晶。但是该方法生长 ZnO 单晶存在一定的随机性，成功率不高。因此，要实现大尺寸、高质量 ZnO 单晶的工业应用，还需要加强该晶体生长技术的探索，以及相关基础理论的研究。针对此情况，我们采用六面顶高压设备对 ZnO 在 5 GPa 下的扩散与结晶行为进行了研究，实验结果表明，ZnO 在高压下可能存在一种超快极性扩散过程。

## 2 实 验

所用 ZnO 粉末为国产分析纯试剂。经常压 400 ℃温度下煅烧除湿后，称取约 1.2 g 压制成 ∅10 mm的圆片，用银箔或六方 BN 密封，用叶蜡石作为传压介质进行高压实验。样品装配如图 1 所示。

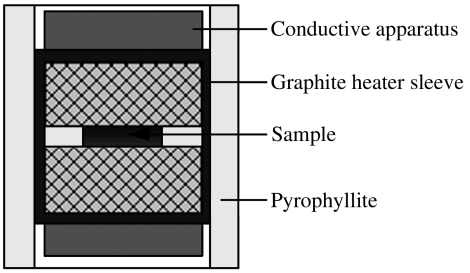



图 1 样品组装示意图

Fig. 1 The diagram of sample assembly for high pressure synthesis

高压实验是在一台 6×14 400 kN 的六面顶压

* **收稿日期**：2007-02-15；**修回日期**：2007-05-28

**基金项目**：江苏省青蓝工程资助项目；常州市工业攻关项目(CE2006095)

**作者简介**：战晓红(1982—)，女，硕士研究生，主要研究方向为高压下材料制备. E-mail：zhanxiaohong0214@163.com

机上进行的，样品的合成条件为：压力 5 GPa，温度 400～1 210 ℃，保温时间为 5～120 min。合成压力标定由 Bi 的压致相变点校正曲线获得，实验中温度的测定采用 K 型热电偶。获得的样品用阿基米德法测量其相对密度，试样的理论密度通过计算求得。高压合成后的样品用 D/MAX-2500PC 型 X 射线衍射仪进行物相分析，用 JSM-6360 LA 型扫描电镜进行形貌分析。

## 3 结果与讨论

### 3.1 X 射线衍射(XRD)物相分析

图 2 为不同温度下所得样品的 XRD 图谱，与标准粉末衍射卡对照发现，不同温度下得到的样品均为纯的六方相 ZnO，这说明在 5 GPa 下 ZnO 没有发生晶型转变。

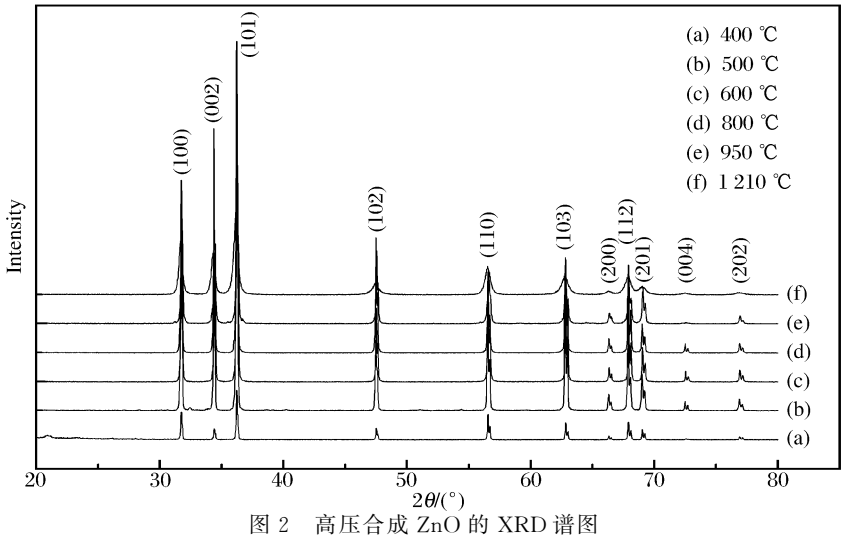



图 2 高压合成 ZnO 的 XRD 谱图

Fig. 2 X-ray diffraction pattern of high-pressure synthesized ZnO crystal

### 3.2 加热温度对 ZnO 晶粒生长的影响

通过研究在不同温度下晶粒生长情况发现，在低于 800 ℃以下得到的样品均为开裂陶瓷。用光学显微镜观察可以看到有少量的微晶，850 ℃以上得到的均为粉末状样品，经光学显微镜观察均为 ZnO 微晶粉末，且微晶尺寸较大。但当温度升到 1 000 ℃以上后得到的为褐色粉末，用光学显微镜观察不到单独的微晶粒。这说明在低于 1 000 ℃以下时，温度的升高对 ZnO 晶粒的生长起到促进作用。适当提高加热温度有利于晶体的生长。具体实验结果见表 1。

**表 1 高压下不同温度条件下获得的 ZnO 实验结果**

**Table 1 Experiment results of ZnO obtained at different temperatures under high-pressure**

| Sample No. | $T$/(℃) | Heating time/(min) | Morphology of the sample |
|---|---|---|---|
| 06033101# | 400 | 30 | Cracked ceramic of pink |
| 06033103# | 450 | 30 | Cracked ceramic of white |
| 06033002# | 500 | 30 | Cracked ceramic of white |
| 06033001# | 600 | 30 | Cracked ceramic of pale yellow |
| 06033102# | 700 | 30 | Powder of pale yellow |
| 06021501# | 800 | 30 | Cracked ceramic of light green |
| 06021902# | 850 | 30 | Grits like of pale yellow |
| 06030701# | 900 | 30 | Grits like of light green |
| 06030702# | 950 | 30 | Powder of light green |
| 06030703# | 1000 | 30 | Powder of light green |
| 06030704# | 1210 | 30 | Powder of brown |

### 3.3　保温时间对 ZnO 晶粒生长的影响

通过对不同保温时间下晶体生长情况进行研究发现,随着保温时间的延长,ZnO 微晶体的尺寸有显著提高。但在实验中也发现,保温时间达到 2 h 后,晶粒尺寸不再发生明显变化,都维持在 300 μm 左右。

### 3.4　扫描电镜(SEM)形貌分析

图 3 和图 4 为样品的 SEM 形貌图。图 3 是在 500 ℃保温 30 min 所得样品断面的 SEM 照片。图 3(a)和图 3(b)分别是放大 1 700 倍和 5 000 倍时的样品断面微观形貌。从图 3(a)可看到明显的沿晶界开裂现象。

图 4 是在 900 ℃保温 3 h 所得样品的 SEM 照片。由图 4(a)可看到,样品中有小尺寸的单晶,也有由若干小单晶组成的多晶,且可看到明显的晶界,由图 4(b)可看出,晶体尺寸已经达到了几百微米,且可观察出该大尺寸的晶体为多个晶粒经晶界迁移融合而成。

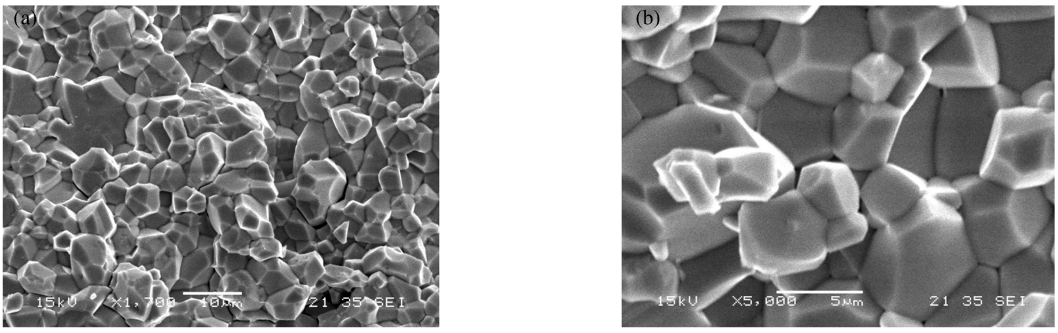



图 3　ZnO 陶瓷断面的 SEM 图

Fig. 3　SEM photographs of ZnO ceramic

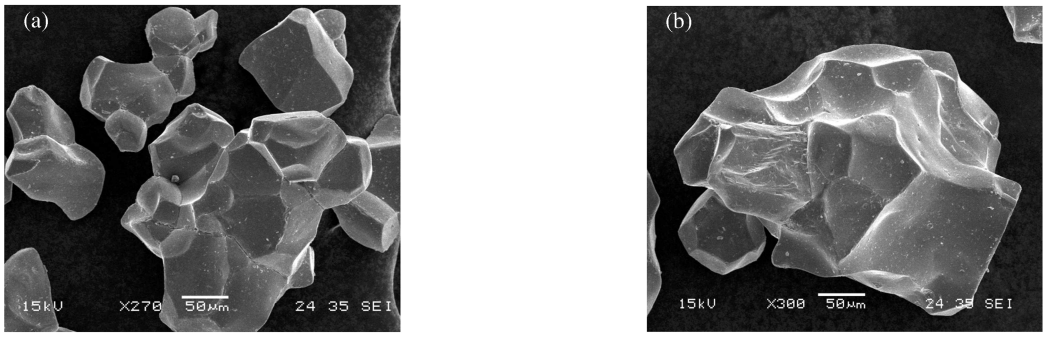



图 4　ZnO 晶体的 SEM 图

Fig. 4　SEM photographs of ZnO crystal

综合上述实验结果,特别是 SEM 形貌分析结果,推测在高压下 ZnO 单晶生长可能存在一种超快极性生长机制。加压的作用类似于水热法生长 ZnO 单晶时的强碱性环境,但是效果更加明显。高压下 ZnO 晶体可能在某一特定晶体学方向上具有很快的扩散生长速度[8],这一机制使 ZnO 在低温下,即在典型固体扩散速度还很慢时,Zn 原子与 O 原子就已开始沿这一特定晶体学方向迅速扩散,晶界快速迁移,晶粒迅速长大,而在其它晶体学方向上晶粒发生收缩[9],使 ZnO 陶瓷在低温下就沿晶界开裂。在高温条件下这一现象更加明显,使 ZnO 晶粒在扩散开始后不久就很难从其周围获得晶体生长所需的养分,即 Zn 原子和 O 原子,使这种扩散过程很快结束。这一特殊机制有可能具有重大的应用价值,用于超快生长大尺寸 ZnO 单晶。

## 4　结　论

(1) 在 5.0 GPa 压力下,ZnO 单晶可能存在一种超快极性生长特性,在某一特定晶体学生长方向上晶体生长速度大大加快。

(2) 适当提高温度和延长保温时间,有利于 ZnO 单晶质量和尺寸的提高。

## References:

[1] Laudise R A, Ballman A A. Hydrothermal Synthesis of Zinc Oxide and Zinc Sulfide [J]. J Phys Chem, 1960, 64(5): 688-691.

[2] Shiloh M, Gutrnan J. Growth of ZnO Single Crystals by Chemical Vapor Transport [J]. J Cryst Growth, 1971, 11: 105-109.

[3] Ushio M, Sumiyoshi Y. Synthesis of ZnO Single Crystal by the Flux Method [J]. J Mater Sci, 1993, 28: 218-224.

[4] Kunihiko Oka, Hajime Shibata, Satoshi Kashiwaya. Crystal Growth of ZnO [J]. J Cryst Growth, 2002, 265: 509-513.

[5] Ntep J N, Hassani S S, Lusson A, et al. ZnO Growth by Chemical Vapour Transport [J]. J Cryst Growth, 1999, 207: 30-34.

[6] Sekiguchi T, Miyashita S. Hydrothermal Growth of ZnO Single Crystals and Their Optical Characterization [J]. J Cryst Growth, 2000, 214-215: 72-76.

[7] Eriko Ohshima, Hiraku O, Ikuo N, et al. Growth of the 2-in-Size Bulk ZnO Single Crystals by the Hydrothermal Method [J]. J Cryst Growth, 2004, 260: 166-170.

[8] Li W J, Shi E W, Zhong W Z, et al. Growth Mechanism and Growth Habit of Oxide Crystals [J]. J Cryst Growth, 1999, 203: 186-196.

[9] Li G H, Han L, Fang Q. Theory and Application of Crystal Structure Controlling Its Morphology [J]. J Synth Cryst, 2005, 34: 546-549. (in Chinese)
李广慧, 韩 丽, 方 奇. 晶体结构控制晶体形态的理论及应用 [J]. 人工晶体学报, 2005, 34: 546-549.

# Possible Existence of Ultra Fast Polarity Diffusion Process of ZnO under High Pressure

ZHAN Xiao-Hong, CAO Da-Hu, LU Zhong, DING Hui-Hui

(*College of Materials Science and Engineering, Jiangsu Polytechnic University, Changzhou, 213164, China*)

**Abstract**: The effects of heating temperature and duration time on the process of ZnO crystallization under the pressure of 5 GPa are studied systemically by the methods of X-ray diffraction (XRD) and scanning electron microscopy (SEM). The experimental results show that the diffusion rate of ZnO increases greatly under high-pressure and the sample density higher than 99% of the theoretical value can be achieved after heated at 400 ℃ and 5 GPa for 0.5 h. With the increasing of the heating temperature, micro-cracks develop along crystal boundary in all samples, and eventually ZnO powder mixed with single crystals and poly-crystals forms above 500 ℃. The pale yellow crystallites with an average size of 100 μm and the largest size more than 350 μm was obtained at 850 ℃ after heating of 5 min. The sample morphology analysis shows that the reason for the ultra fast crystallization of ZnO under high-pressure is possibly caused by a very quick diffusion rate of ZnO along certain direction. The crystal boundary along such direction moves very quickly under high-pressure until the neighboring micro-crystals merge into a single crystal in a short time, while the micro-crystals shrink in the other direction and cause micro-cracks along other crystal boundaries.

**Key words**: ZnO; high-pressure; crystal growth