

关于硫化镉单晶的生长速率*

湯 定 元

提 要

本文分析了在不同温度下生长的硫化镉单晶的形状，把它归结为三个主要晶面的生长速率与温度的关系，并用晶面的平衡结构理论给以解释。

在利用汽相反应法生长硫化镉单晶的研究过程中，我们注意到硫化镉单晶的形状与它的生长温度有一定的关系。

用汽相反应生长硫化镉单晶的方法^[1]大致如图 1 所示。H₂S 气体与被氮气携带的 Cd 汽在 1000°C 左右的高温下化合成 CdS 汽。在适当的条件下，一部分 CdS 汽在高温区 (Cd 汽的出口处) 生成 CdS 单晶，大部分的 CdS 汽被氮气带到具有适当温度陡度的较低温度区域生长单晶。

我们注意到，在高温区 (约 950—1020°C) 生长的单晶都是长方形的片状单晶，其长宽的程度相近，厚约 0.5 mm 左右。在较低温度区 (约 800—900°C) 生长的单晶都是带状的，即长度比宽度要大很多倍，而且都比较薄 (在 0.1 mm 以下)。在这温度区域内，温度愈低，单晶就愈窄愈薄。在温度更低的区域，则生长针状晶体。

上述事实与 Ibuki^[2] 用惰性气体流携带 CdS 粉末的升华蒸汽生长单晶的结果相似。他观察到在 880°—980°C 之间生成片状单晶，在 800—850°C 之间生成带状单晶，在更低的温度则生长成针状晶体。他所得到的最大的片状单晶的尺寸为 25 × 25 × 1 mm³，最大的带状单晶为 100 × 5 × 0.2 mm³。这三个方向的尺寸之比，可以说明片状与带状的意义。

伦琴射线分析证明^[2]，带状晶体的平面相应于六方晶体的 (11 $\bar{2}$ 0) 面，C 轴垂直于长度的方向，即长度的方向为 [1 $\bar{1}$ 00]。片状晶体的平面也是 (11 $\bar{2}$ 0) 面，C 轴一般地与长方形的一个边平行，有时也会与边成一定的角度。关于针状晶体的轴向，目前还没有直接的伦琴射线数据。但从带状的数据看来，针状的轴向可能就是 [1 $\bar{1}$ 00]。晶鬚的截面积为六方形的事实^[3]与这一推测并不矛盾。因为垂直于 [1 $\bar{1}$ 00] 的面 (1 $\bar{1}$ 00) 也是六方形的。

我们知道，在用升华再结晶法生长 CdS 单晶时^[4,3]，晶体的生长温度一般在 1150°C

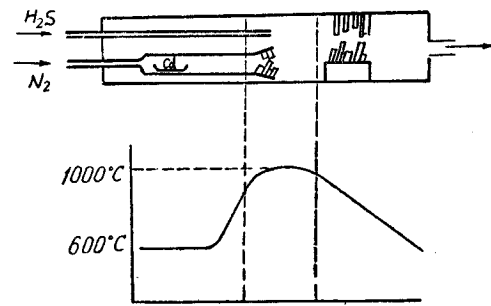


图 1. CdS 单晶生长示意图

* 1961 年 9 月 29 日收到。

以上,而生长的单晶都是块状,即三个方向的綫度大致相仿。一般由于受到容器的限制而生长各种形状的单晶,其 C 軸也沒有特定的方向。

根据以上一些事实,我們可以把 CdS 单晶的生长速率归納如下: CdS 的三个主要晶体学方向—— $[0001]$ (即 C 軸), $[1\bar{1}00]$ 与 $[11\bar{2}0]$ 的生长速率的相对值与单晶生长的温度有显著的关系。在低温下(約 $800^{\circ}C$ 以下), $[1\bar{1}00]$ 方向的生长速率已經很大,而 $[0001]$ 与 $[11\bar{2}0]$ 方向的生长速率,相对講来,却非常小,因而生成針状晶体。在約 $800-900^{\circ}C$ 之間, $[0001]$ 方向的生长速率已随着温度的升高而大大增加,虽然它仍旧比 $[1\bar{1}00]$ 方向的生长速率小很多,而 $[11\bar{2}0]$ 方向的生长速率,相对講来,仍旧很小,因而生成带状晶体,三个方向的尺寸相差很大,前述的尺寸 $100 \times 5 \times 0.2 \text{ mm}^3$ 是一个典型的例子。在約 $900-1000^{\circ}C$ 之間, $[0001]$ 方向的生长速率已經增加到与 $[1\bar{1}00]$ 方向的生长速率相仿,而 $[11\bar{2}0]$ 方向的生长速率虽已增加,但仍比前两者低很多,因而生成片状晶体。它的 $[0001]$ 与 $[1\bar{1}00]$ 方向的尺寸相近,前面所举的尺寸 $25 \times 25 \times 1 \text{ mm}^3$ 是一个典型的例子。随着晶体生长的真实温度的不同, $[0001]$ 与 $[1\bar{1}00]$ 方向的尺寸有长有短,但总在一两倍以內。有时由于这两个方向的生长速率略有差异,当外部条件有所改变时(如汽压的飽和度的改变、几何条件的限制),可能使晶体的生长方向与 $[0001]$ 或 $[1\bar{1}00]$ 偏离一定的角度。在 $1150^{\circ}C$ 以上 $[11\bar{2}0]$ 方向的生长速率已赶上其他两个方向的生长率,所以生成三个方向的綫度相仿的块状晶体。由于每次单晶生长的真实温度不同,三个方向的生长速率也略有差别,再加上外部条件的限制,因此生成的单晶的 C 軸沒有特定的取向。

有关 CdS 单晶生长的文献已經很多。虽然一般作者只研究一个温度范围的单晶生长的情况,但报告出来的单晶的形状与伦琴射綫数据^[5,6,7,8],都是与上面所說的情况相符合的。

比較了 CdS 单晶的三个方向的生长速率的相对值与温度的关系后,我們可以看到,每一个方向的生长速率与温度之間有如下的关系:在低温下,生长速率很小;高于某一定温度后,生长速率就陡然增大。这个轉折温度对各个方向具有不同的值。温度更高,則各方向的生长速率趋于一致。这样的一种温度依賴关系,可以从 Frank^[9,10] 等的单晶表面的平衡結構理論得到解释。

如果把单晶生长过程中晶体面上的扭折(kink)、吸附分子等缺陷的产生当作合作現象来处理,那么每一个晶体面都有一个相应的轉变温度 T_c 。在这一温度以下,扭折及吸附分子的密度可以忽略不計,这时这个面的生长只能按照两維成核的方式生长,因而生长速率非常小。当温度大于 T_c 时,晶面上就有一定密度的扭折和吸附分子,晶体面将因位錯的存在按螺旋式生长,其生长速率远大于两維成核的生长速率。而且其生长速率与蒸汽的过飽和度成正比。

上述的轉变温度 T_c 也可以称为“面熔点”。不同的晶面具有不同的面熔点,一般地低于晶体的熔点。Frank^[9] 等曾討論了簡單立方体和面心立方体的情形。他們得到, T_c 与面上的原子与最近邻之間的作用能 φ_1 及次近邻的作用能 φ_2 的相对大小有一定的关系。面上的最近邻原子之間的作用愈接近体内的情况,則 T_c 愈接近晶体的熔点 T_M 。对于同时有 φ_1 和 φ_2 作用的面,則 T_c 随 φ_2/φ_1 的下降而下降。如果晶体生长的温度同时超过几个晶面的 T_c ,則温度离 T_c 愈远,这几个晶面的自由能的差別就愈小,生长速率之間的差別

也就愈小。

CdS 单晶的生长情况,正好与 Frank 理論所描述的情况相似。我們可以从前面所說的 CdS 单晶的生长情况,粗略地确定它的三个主要晶面的 T_c 。[1 $\bar{1}$ 00] 方向在 800°C 即已生长很快,已經知道^[2]在 650°C 以上即能长成晶鬚。所以 (1 $\bar{1}$ 00) 面的 T_c 約在 650°C 附近。800°C 以上生长带状晶体,[0001] 方向的生长速度已很显著,因而可以假定 (0001) 面的 T_c 在 800°C 左右。在 900—1000°C 之間,温度已远超过 650°C 和 800°C,所以 [1 $\bar{1}$ 00] 和 [0001] 的生长速率之間的差别很小。到 1150°C 以上才能长成块状晶体。这表明到 1150°C 时,[11 $\bar{2}$ 0] 的生长速率与 [1 $\bar{1}$ 00]、[0001] 的生长速率相近。因此 (11 $\bar{2}$ 0) 面的 T_c 应远低于 1150°C。而 900°C 以上生成的片状晶体的厚度已相当厚,与 800°C 以上生成的带状晶体的情况相比,可以认为在 900°C 以上 [11 $\bar{2}$ 0] 方向的生长速率已相当显著。所以可以假定 (11 $\bar{2}$ 0) 的 T_c 在 900°C。

虽然这样得到的面熔点 T_c 的绝对值是非常粗略的,不能作进一步的定量分析。但它們的大小次序应当是没有問題的,可以与这些晶面上的原子之間的作用情况相比较。

CdS 属六方晶系具有 ZnO 的结构^[3]。Cd 原子的四个最近邻 S 原子形成四面体,Cd 到 S 之間的距离有三个为 2.53 Å,一个为 2.51 Å。Cd 的次近邻为 12 个 Cd 原子,距离都是 4.13 Å。S 原子情形也是一样:四个最近邻 Cd 原子組成四面体,12 个次近邻的 S 原子。目前还没有任何有关 CdS 中的最近邻原子之間和次近邻原子之間的作用能的数据。但可以认为,CdS 的结合能主要是最近邻原子之間的作用。

图 2a, b, c 分别为 (1 $\bar{1}$ 00), (0001) 和 (11 $\bar{2}$ 0) 面上原子排列的情况。实线的小“●”代表面上的 Cd,大“●”代表 S; 虚线画的“○”“○”分别代表下一层中 Cd 与 S 的安排。从

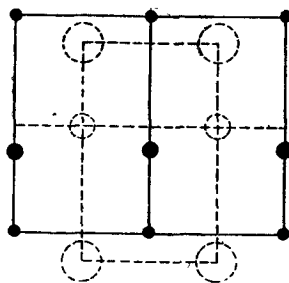


图 2a. CdS (1 $\bar{1}$ 00) 面原子排列图

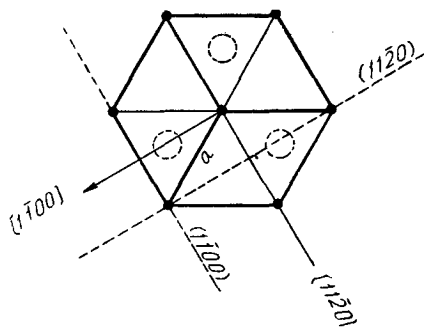


图 2b. CdS (0001) 面原子排列图

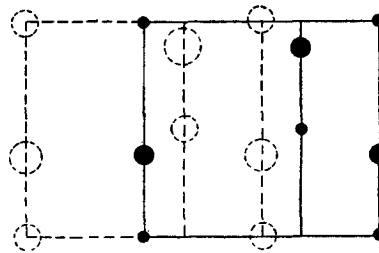


图 2c. CdS (11 $\bar{2}$ 0) 面原子排列图

图 2 可以看到,在这三个晶面上,每个原子所具有的最近邻与次近邻原子数如表 1 所示。

表 1

晶 体 面	最近邻原子数	次近邻原子数
$(1\bar{1}00)$	1	2
(0001)	0	6
$(11\bar{2}0)$	2	1

从表上看到, $(11\bar{2}0)$ 面上原子所受的作用, 比起其他两面来, 更接近体内的情况, 因而其面熔点 T_c 应当最高。如果仅从最近邻的数目来看, $(1\bar{1}00)$ 的 T_c 应高于 (0001) 的 T_c 。但实际上是后者高于前者。这可能是由于次近邻原子作用能起了重要作用, 以致 $(1\bar{1}00)$ 面的 T_c 变得最小。如果根据这三个晶面原子结构的情况, 具体计算出它们的转变温度 T_c 。那么这里所提供的 T_c 值, 纵然很粗略, 仍可作为一套检验理论的有用数据。因为有关这方面的数据是罕见的。同时从理论与实验的比较, 可以了解 CdS 晶体中原子之间的作用力的情况。

参 考 文 献

- [1] Ibuki, S., *J. Phys. Soc. Japan*, **14** (1959), 1181.
- [2] Reynolds, D. C. & Greene, L. C., *Solid State Physics* (Proc. International Conf. in Brussels, June 2-7, 1958) Vol. 2 (1960) 859.
- [3] Boyd, D. R. & Sihvonen, Y. T., *J. Appl. Phys.*, **30** (1959), 176.
- [4] Fassbender J., *Ann. d. Phys.*, **5** (1949), 33.
- [5] Czyzak S. J., etc., *J. Appl. Phys.*, **23** (1952), 932.
- [6] Kroger F. A., Vink H. J. & Boomgaard J. van den, *Zeit. Physik, Chemie*, **203** (1954), 1.
- [7] Мизецкая И. Б., Трофименко и Фурсенко В. Д. *Ж. Неорг. Химии*, **3** (1958), 2236.
- [8] Burton W. K., Cabrera N. & Frank F. C., *Phil. Transac. Roy. Soc.*, (London), **243** (1951), 299.
- [9] Frank, F. C., *Adv. in Phys.*, **1** (1952), 91.
- [10] Wyckoff, R. W. G.: *Crystal Structures*, Vol. 1 (1948).

ON THE GROWTH VELOCITY OF CADMIUM SULPHIDE SINGLE CRYSTALS

TANG TING-YUAN

ABSTRACT

The difference in the form of Cadmium sulphide single crystals grown under various temperature range is discussed and ascribed to the different temperature dependence of the growth velocities of three principal crystal faces. This difference is explained by the equilibrium properties of the crystal face structure.