

掺 Sb 的 ZnO 单晶的缺陷和性质研究*

张 瑞 张 璠 赵有文[†] 董志远 杨 俊

(中国科学院半导体研究所, 北京 100083)

摘要: 采用化学气相传输法生长了掺 Sb 的 ZnO 体单晶, 生长温度为 950°C. 与非掺 ZnO 单晶相比, 掺 Sb 后 ZnO 单晶仍为 n 型, 其自由电子浓度明显升高. X 射线光电子能谱(XPS)测量结果表明, 掺入的 Sb 在 ZnO 单晶中可能占据了 Zn 位, 或处于间隙位置, 形成了施主. 利用光致发光谱(PL)测量发现掺 Sb 后 ZnO 单晶发出蓝光, 该蓝色荧光与浅施主有关. 这些结果表明在高温生长条件下, 掺 Sb 后 ZnO 单晶中产生了高浓度的施主缺陷, 因而难以获得 p 型材料.

关键词: ZnO; 单晶; 掺杂; 缺陷

PACC: 6110C; 8160; 7120

中图分类号: TN304. 2[†] 1

文献标识码: A

文章编号: 0253-4177(2008)10-1988-04

1 引言

ZnO 为 II-VI 族直接宽带隙半导体材料, 室温下带宽 3.37eV, 并具有 60meV 的高激子束缚能, 使其在短波长光电器件领域具有很大的应用潜力^[1]. 由于原生 ZnO 中存在本征施主缺陷, 如 V_O , Zn_i 等, 导致 ZnO 呈 n 型导电性. 使用 III 族元素, 如 Al, Ga, In 等较容易实现 ZnO 的 n 型掺杂^[2,3]. 然而, 受到自身施主缺陷多、自补偿作用以及受主杂质固溶度低等因素的影响, p 型 ZnO 材料难以制备^[4,5]. 目前多采用 V 族元素如 N, P, As, Sb^[6~20] 等作为掺杂剂, 利用各种薄膜生长方法制备 p 型 ZnO, 但是重复性和可靠性不高. 这个问题已成为研制 ZnO 发光器件的一大障碍. 通常在低温下生长的 V 族元素掺杂的 ZnO 薄膜显示出 p 型导电性^[14,18~20], 但在高温下生长或退火后的 ZnO 薄膜为 n 型材料. 为此, 有必要研究 V 族元素掺杂 ZnO 的缺陷和补偿机理, 以便解决 ZnO 单晶的 p 型掺杂问题. 有关高温条件下生长的 V 族元素掺杂 ZnO 单晶的缺陷研究结果为数不多, 而 V 族元素掺杂 ZnO 体单晶的研究更是鲜见报道. 因此, 本文利用闭管化学气相传输法(CVT)生长了 Sb 元素掺杂的 ZnO 体单晶, 对其电学和光学性质进行了测试, 分析了 Sb 掺杂 ZnO 单晶施主缺陷形成的机理和缺陷属性.

2 实验

实验中使用的 ZnO 单晶由闭管 CVT 法生长, 具体的生长过程见参考文献[21,22]. 高纯 Sb(纯度为 6N)按一定比例与 ZnO 粉料一起放置在源区. 源区的温度为 1000°C, 生长区的温度为 950°C. 源区的固态 Sb 在高温下转变为气态后与 ZnO 组分气体一起通过扩散和对

流传输至生长区实现 ZnO 单晶的生长和 Sb 掺杂. 生长 ZnO 单晶时所用的籽晶为 10mm × 10mm, (0001) 晶向的非掺 ZnO 单晶片. 对生长出的 ZnO 单晶进行切割、研磨和抛光后, 制备成厚度为 0.5mm 的(0001)晶片样品, 供测试分析使用. 我们还对原生掺 Sb 的 ZnO 单晶进行了 850°C, O_2 气氛下的退火处理, 以便进行比较和分析.

ZnO 单晶的电学性质由常规 Hall 效应测量表征. ZnO 单晶的杂质及其化学状态由 XPS 测量分析, 使用 PL 谱分析了 ZnO 单晶的发光特性和相关的缺陷. 利用 Raman 散射比较了非掺和掺 Sb 的 ZnO 单晶的完整性和缺陷.

3 结果与讨论

表 1 给出了原生非掺、原生及退火后掺 Sb 的 ZnO 单晶样品的典型霍尔测试结果. 可以看出, Sb 掺杂后 ZnO 单晶样品仍呈现 n 型导电特性, 但与非掺样品相比, 其载流子浓度明显升高, 电阻率下降. 这表明掺 Sb 后 ZnO 单晶中形成了施主缺陷, 而没有形成受主. 经 850°C, O_2 气氛下退火后, 掺 Sb 的 ZnO 单晶的载流子浓度有所降低, 电阻率升高, 这可以归结为在富氧条件下, 退火过程消除了部分点缺陷(V_O , Zn_i 等), 降低了施主浓度. 下面的测试分析结果给出进一步的证明.

图 1 为原生及 O_2 气氛下退火后掺 Sb 的 ZnO 单晶

表 1 非掺 ZnO 单晶及掺 Sb 的 ZnO 单晶的室温电学参数
Table 1 Room temperature electrical properties of undoped and Sb doped ZnO single crystal

样品	生长温度 /°C	载流子浓度 / cm^{-3}	电阻率 / $(\Omega \cdot cm)$	迁移率 / $(cm^2/(V \cdot s))$
非掺 ZnO	950	2.821×10^{17}	1.223×10^{-1}	182
ZnO : Sb	950	9.582×10^{17}	7.771×10^{-2}	87
退火 ZnO : Sb	850	5.374×10^{17}	9.565×10^{-2}	122

* 国家自然科学基金资助项目(批准号:60736032)

[†] 通信作者. Email: zhaoyw@red.semi.ac.cn

2008-03-26 收到, 2008-04-24 定稿

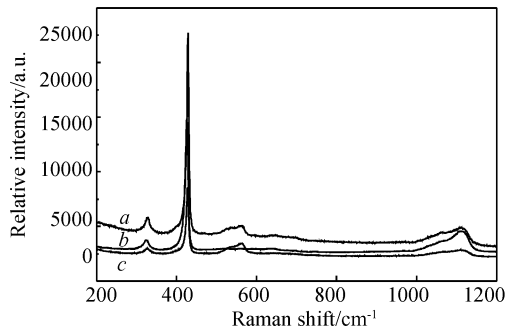


图 1 喇曼散射谱 曲线 a: 掺 Sb 的 ZnO; 曲线 b: 退火后的掺 Sb 的 ZnO; 曲线 c: 原生非掺的 ZnO

Fig.1 Raman scattering spectra Curve a: Sb-doped ZnO before annealing; Curve b: Sb-doped ZnO after annealing; Curve c: Undoped ZnO

以及一个非掺 ZnO 单晶的喇曼光谱图. 从图中可以看到这些 ZnO 晶体有 4 个声子散射模式: 332cm^{-1} , 437cm^{-1} , 578cm^{-1} 和 1159cm^{-1} , 其中主要的 437cm^{-1} 以及 1159cm^{-1} 峰对应于 ZnO 单晶光声子 E2、E3 模式; 而 332cm^{-1} 峰对应于 166cm^{-1} 低频 E2 模的 2 倍散射频移. 在这些散射峰当中, 大量的研究报道通常认为 578cm^{-1} 处的峰是由缺陷引起的^[23~25]. 结合生长条件的变化、电子辐照和退火处理等实验研究结果, 578cm^{-1} 被证明与 V_{O} 有关^[26~29]. 因而图 1 的结果表明原生非掺和掺 Sb 的 ZnO 单晶中存在 V_{O} 缺陷, 而经过退火处理后掺 Sb 的 ZnO 单晶的 578cm^{-1} 散射峰消失, 表明退火消除了单晶中的 V_{O} .

图 2(a) 为 Sb 掺杂 ZnO 单晶的 XPS 图谱. 从插图可以看到测试得到的 $\text{Sb}3\text{d}_{5/2}$ 谱峰, 并且在图 2(a) 的全谱中可以看到中心在 943eV 处的 $\text{Sb}3\text{s}$ 谱峰, 对比非掺 ZnO 的 XPS 图谱(c), 证实了晶体中 Sb 的存在. 图 2(a) 中 Sb 的束缚能约为 530.8eV , 与 Sb—O 键有关^[30]. 由此可以推断掺入的 Sb 没有占据 O 位, 而极可能代替 Zn 位; 或处于间隙的位置, 形成施主. 以前的研究表明^[31], 由于 CVT 生长条件为富 Zn^[21], 容易导致在 ZnO 单晶中产生 V_{O} 和 Zn_i 缺陷, 而使 Zn 和 O 偏离平衡计量比. 经过高温 O_2 气氛下退火后, 预计可降低这些缺陷的浓度. 比较图 2(a) 和 (b) 插图, 可以看到退火后 ZnO 单晶的 $\text{Sb}3\text{d}_{5/2}$ 和 $\text{O}1\text{s}$ 峰形更为对称, 表明晶体质量提高. 另外, 退火后氧的补充, 消除了一些深施主能级, 并使得 Zn、O 更接近平衡化学计量比.

图 3 给出了原生及退火处理后掺 Sb 的 ZnO 单晶的 XRD 图谱. 从图中可以看到尖锐的 ZnO(002) 衍射峰, 说明 Sb 掺杂后 ZnO 单晶仍保持 c 轴取向. 另外, 图中并没有明显的第二相对应的衍射峰出现, 退火后衍射峰的半高宽减小, 表明晶体质量有所改善. 从图 3 还可以看出退火后掺 Sb 的 ZnO 单晶的 (002) 衍射角变小, 由此可以推测其 c 轴晶格常数变大, 意味着退火消除 V_{O} 后, 减少了晶格的收缩.

我们用 He-Cd 激光器 (波长 325nm) 做激发光源, 对非掺和掺 Sb 的 ZnO 单晶的光致发光进行了测量. 图 4 给出的是室温 PL 谱, 除带边紫外发光峰外, 可以明显

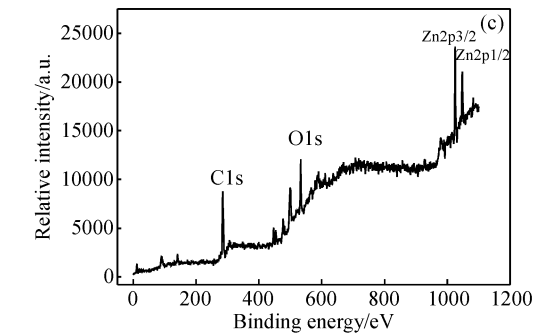
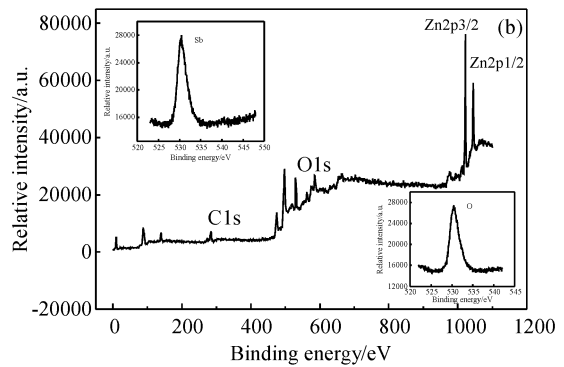
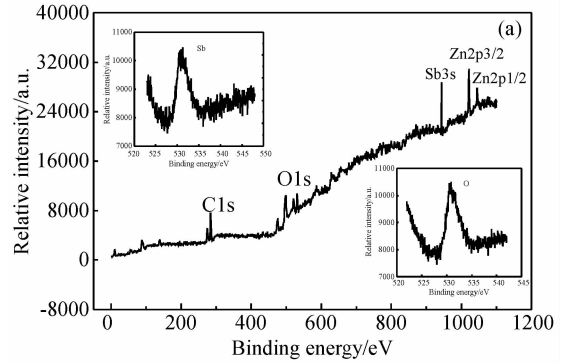


图 2 XPS 谱(插图为退火前后 $\text{Sb}3\text{d}_{5/2}$ 以及 $\text{O}1\text{s}$ 的 XPS 谱) (a) 退火前掺 Sb 的 ZnO 晶体; (b) 退火后掺 Sb 的 ZnO 晶体; (c) 同样条件下生长的非掺 ZnO

Fig.2 XPS spectra (The insets are XPS spectra of $\text{Sb}3\text{d}_{5/2}$ and $\text{O}1\text{s}$ before and after annealing, respectively) (a) Sb-doped ZnO before annealing; (b) Sb-doped ZnO after annealing; (c) Undoped ZnO grown under same condition

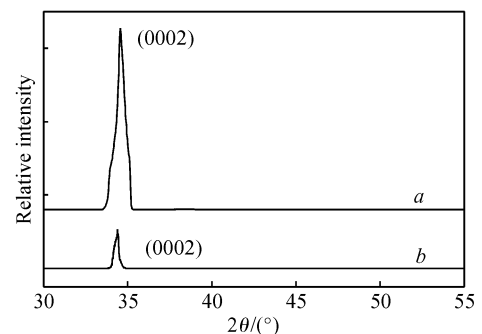


图 3 XRD 图谱 曲线 a: 退火前掺 Sb 的 ZnO; 曲线 b: 退火后掺 Sb 的 ZnO

Fig.3 XRD spectra Curve a: Sb-doped ZnO before annealing; Curve b: Sb-doped ZnO after annealing

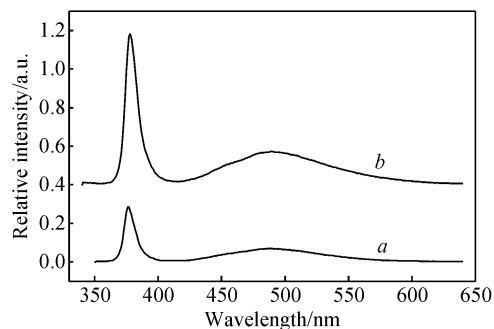


图 4 室温光致发光谱 曲线 *a*: 非掺 ZnO; 曲线 *b*: 掺 Sb 的 ZnO
Fig. 4 RT PL spectra Curve *a*: Undoped ZnO; Curve *b*: Sb-doped ZnO

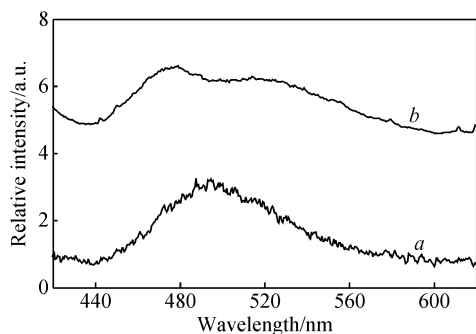


图 5 低温光致发光谱 曲线 *a*: 非掺 ZnO; 曲线 *b*: 掺 Sb 的 ZnO 单晶样品
Fig. 5 6K PL spectra Curve *a*: Undoped ZnO; Curve *b*: Sb-doped ZnO

看到一个很宽的发光峰,中心位于 489nm,是 ZnO 单晶中众所周知的绿峰带,其发光机理通常认为与 V_O 等多个缺陷有关^[32]. 据此可以认为这些 ZnO 单晶中存在 V_O 等缺陷,这与前面的分析一致.

为了进一步分析掺 Sb 的 ZnO 单晶中的缺陷,我们进行了 6K 温度下的 PL 测试,结果如图 5 所示,图中选取了放大后 400~500nm 处的谱线. 在掺 Sb 的 ZnO 样品对比非掺样品的 PL 谱明显有两个峰. 其中中心大约在 477nm 处的蓝色荧光峰,对应于 2.6eV 的电子迁移能量,一般认为是从 Zn_i 缺陷能级到 V_{Zn} 缺陷能级的电子跃迁^[33,34],而峰值在 520nm 处的宽峰与绿峰带有关. 这些结果表明,掺 Sb 的 ZnO 单晶中存在 V_O 和 Zn_i 缺陷.

上述结果表明,CVT 法生长的 ZnO 单晶中掺入 V 族元素 Sb 后,一方面 Sb 可能占据了 Zn 位,或处于填隙位置,形成了施主,另一方面还产生 V_O 和 Zn_i 缺陷. 这些施主缺陷导致了掺 Sb 后获得的 ZnO 单晶仍为 n 型,难以获得 p 型材料. 因此,控制 ZnO 单晶生长条件,抑制施主缺陷的产生,使 Sb 占据 O 位形成受主是获得 p 型 ZnO 单晶的关键,这也是我们今后进一步研究的重点.

4 结论

在常规 CVT 法生长的掺 Sb 的 ZnO 单晶中,Sb 可

能占据 Zn 位,或处于填隙位置,同时产生了 V_O 和 Zn_i 缺陷. 这些缺陷起施主作用,使掺 Sb 的 ZnO 单晶呈 n 型导电特性. 经过高温退火后, V_O 缺陷被有效消除,晶体质量得到一定改善. 通过控制生长条件抑制施主缺陷的产生是获得 p 型 ZnO 单晶的关键途径.

参考文献

- [1] Zu P, Tang Z K, Wong G K L, et al. Ultraviolet spontaneous and stimulated emissions from ZnO microcrystallite thin films at room temperature. *Solid State Commun*, 1997, 103(8): 459
- [2] Kim K K, Niki S, Oh J Y, et al. High electron concentration and mobility in Al-doped n-ZnO epilayer achieved via dopant activation using rapid-thermal annealing. *J Appl Phys*, 2005, 97: 066103
- [3] Makino T, Segawa Y, Yoshida S, et al. Gallium concentration dependence of room-temperature near-band-edge luminescence in n-type ZnO: Ga. *Appl Phys Lett*, 2004, 85: 759
- [4] Walukiewicz W. Defect formation and diffusion in heavily doped semiconductors. *Phys Rev B*, 1994, 50(8): 5221
- [5] Van de Walle C G, Laks D B, Neumark G F, et al. First-principles calculations of solubilities and doping limits: Li, Na, and N in ZnSe. *Phys Rev B*, 1993, 47(15): 9425
- [6] Look D C, Reynolds D C, Litton C W, et al. Characterization of homoepitaxial p-type ZnO grown by molecular beam epitaxy. *Appl Phys Lett*, 2002, 81(10): 1830
- [7] Bian J M, Li X M, Zhang C Y, et al. P-type ZnO films by monodoping of nitrogen and ZnO-based p-n homojunctions. *Appl Phys Lett*, 2004, 85: 4070
- [8] Liang H W, Lu Y M, Shen D Z, et al. P-type ZnO thin films prepared by plasma molecular beam epitaxy using radical NO. *Phys Status Solidi A*, 2005, 202(6): 1060
- [9] Cao P, Zhao D X, Zhang J Y, et al. Optical and electrical properties of p-type ZnO fabricated by NH_3 plasma post-treated ZnO thin films. *Appl Surf Sci*, 2008, 254: 2900
- [10] Kim K K, Kim H S, Hwang D K, et al. Realization of p-type ZnO thin films via phosphorus doping and thermal activation of the dopant. *Appl Phys Lett*, 2003, 83(1): 63
- [11] Vaithianathan V, Lee B T, Kim S S. Growth of phosphorus doped ZnO thin films by pulsed laser deposition. *Phys Status Solidi A*, 2004, 201(12): 2837
- [12] Hwang D K, Kim H S, Lim J H. Study of the photoluminescence of phosphorus-doped p-type ZnO thin films grown by radio-frequency magnetron sputtering. *Appl Phys Lett*, 2005, 86: 151917
- [13] Kwon B J, Kwack H S, Lee S K, et al. Optical investigation of p-type ZnO epilayers doped with different phosphorus concentrations by radio-frequency magnetron sputtering. *Appl Phys Lett*, 2007, 91: 061903
- [14] Allenic A, Guo W, Chen Y B, et al. Amphoteric phosphorus doping for stable p-type ZnO. *Adv Mater*, 2007, 19: 3333
- [15] Ryu Y R, Lee T S, White H W. Properties of arsenic-doped p-type ZnO grown by hybrid beam deposition. *Appl Phys Lett*, 2003, 83(1): 87
- [16] Look D C, Renlund G M, Burgener R H II, et al. As-doped p-type ZnO produced by an evaporation/sputtering process. *Appl Phys Lett*, 2004, 85(22): 5269
- [17] Vaithianathan V, Lee B T, Kim S S. Preparation of As-doped p-type ZnO films using a Zn_3As_2/ZnO target with pulsed laser deposition. *Appl Phys Lett*, 2005, 86: 062101
- [18] Xiu F X, Yang Z, Mandalapu L J, et al. Photoluminescence study of Sb-doped p-type ZnO films by molecular-beam epitaxy. *Appl Phys Lett*, 2005, 87: 252102
- [19] Xiu F X, Yang Z, Mandalapu L J, et al. High-mobility Sb-doped p-type ZnO by molecular-beam epitaxy. *Appl Phys Lett*, 2005, 87: 152101

- [20] Pan X H, Ye Z Z, Li J S, et al. Fabrication of Sb-doped p-type ZnO thin films by pulsed laser deposition. *Appl Surf Sci*, 2007, 253:5067
- [21] Zhao Y W, Dong Z Y, Wei X C, et al. Growth of ZnO single crystal by chemical vapor transport method. *Chinese Journal of Semiconductors*, 2006, 27(2):336(in Chinese)[赵有文,董志远,魏学成,等.化学气相传输法生长 ZnO 单晶. *半导体学报*, 2006, 27(2):3363]
- [22] Wei X C, Zhao Y W, Dong Z Y, et al. Control of vapor transport process of large size ZnO single crystal growth. *Chinese Journal of Semiconductors*, 2007, 28(6):869(in Chinese)[魏学成,赵有文,董志远,等.气相运输法大尺寸 ZnO 单晶生长的传输过程控制. *半导体学报*, 2007, 28(6):869]
- [23] Tzolov M, Tzenov N, Dimova-Malinovska D, et al. Vibrational properties and structure of undoped and Al-doped ZnO films deposited by RF magnetron sputtering. *Thin Solid Films*, 2000, 379:28
- [24] Zeng J N, Low J K, Ren Z M, et al. Effect of deposition conditions on optical and electrical properties of ZnO films prepared by pulsed laser deposition. *Appl Surf Sci*, 2002, 197:362
- [25] Youn C J, Jeong T S, Han M S, et al. Optical properties of Zn-terminated ZnO bulk. *J Cryst Growth*, 2004, 261:526
- [26] Chen Z Q, Maekawa M, Kawasuso A. Electron irradiation-induced defects in ZnO studied by positron annihilation. *Physica B*, 2006, 376:722
- [27] Exarhos G J, Sharma S K. Influence of processing variables on the structure and properties of ZnO films. *Thin Solid Films*, 1995, 270(1/2):27
- [28] Xing Y J, Xi Z H, Xue Z Q, et al. Optical properties of the ZnO nanotubes synthesized via vapor phase growth. *Appl Phys Lett*, 2003, 83(9):1689
- [29] Rajalakshmi M, Arora A K, Bendre B S, et al. Optical phonon confinement in zinc oxide nanoparticles. *J Appl Phys*, 2000, 87(5):2445
- [30] NIST X-ray photoelectron spectroscopy database. <http://srdata.nist.gov/xps/>
- [31] Wei X C, Zhao Y W, Dong Z Y, et al. Investigation of native defects and property of bulk ZnO single crystal grown by a closed chemical vapor transport method. *J Cryst Growth*, 2008, 310:639
- [32] Meyer B K, Sann J, Hofmann D M, et al. Shallow donors and acceptors in ZnO. *Semicond Sci Technol*, 2005, 20:S62
- [33] Sun Y M. A study on the electronic structure of ZnO and its several defects. PhD Thesis, University of Science and Technology of China, 2000 (in Chinese)[孙玉明. ZnO 及其缺陷电子结构的 FP-LMTO 研究. 中国科学技术大学博士学位论文, 2000]
- [34] Wei X Q, Man B Y, Xue C S, et al. Blue luminescent center and ultraviolet-emission dependence of ZnO films prepared by pulsed laser deposition. *Jpn J Appl Phys*, 2006, 45(11):8586

Defects and Properties of Antimony-Doped ZnO Single Crystal*

Zhang Rui, Zhang Fan, Zhao Youwen[†], Dong Zhiyuan, and Yang Jun

(*Institute of Semiconductors, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100083, China*)

Abstract: Sb-doped ZnO single crystal has been grown at 950°C by the chemical vapor transport method. Compared to undoped ZnO, the Sb-doped ZnO single crystal is still n-type with an apparent increase of free electron concentration. X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) measurement results suggest a possible occupation of the Zn site of the doped Sb in the ZnO single crystal, resulting in the formation of a donor. Blue emission is observed from the PL spectrum of the Sb doped ZnO single crystal, which is related with a shallow donor defect in ZnO. The results indicate that a high concentration of donor defects forms in ZnO after Sb doping at high temperature, making it difficult to obtain p-type material.

Key words: ZnO; single crystal; doping; defect

PACC: 6110C; 8160; 7120

Article ID: 0253-4177(2008)10-1988-04

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (No. 60736032)

[†] Corresponding author. Email: zhaoyw@red.semi.ac.cn

Received 26 March 2008, revised manuscript received 24 April 2008