

化学气相传输法大尺寸 ZnO 单晶生长模式控制

赵有文[†] 董志远 魏学成 李晋闯

(中国科学院半导体研究所, 北京 100083)

摘要: 借助传输剂的作用, 化学气相传输法(CVT) ZnO 单晶生长过程具有足够高的组分过饱和和蒸气压, 因而具有很强的生长驱动力. 控制单晶的成核和生长模式成为获得大尺寸 ZnO 单晶的关键. 对不同条件下 CVT 法 ZnO 单晶生长的实验现象、晶体表面形貌和晶体质量进行了研究分析, 给出了晶体生长模式与生长温度、化学配比等条件的关系. 并在此基础上实现了 ZnO 单晶的二维成核生长模式的控制, 获得厚度均匀、单一晶向的高质量大尺寸 ZnO 单晶.

关键词: ZnO; 化学气相传输; 生长模式; 二维成核

PACC: 6110C; 8160; 7120

中图分类号: TN304. 2* 1

文献标识码: A

文章编号: 0253-4177(2007)S0-0300-06

1 引言

ZnO 单晶的禁带宽度为 3. 4eV, 激子束缚能高达 60meV, 适合制作高效率蓝色、紫外发光二极管和探测器等^[1,2]. ZnO 还具有优异的气敏、压电特性和抗辐照能力等. 它与 GaN 的晶格失配度较小, 可以用作高质量 GaN 外延材料生长的衬底材料. 这些优良的性质和应用前景使 ZnO 单晶材料受到广泛的重视和研究.

化学气相传输法(CVT)已被广泛用于生长半导体单晶材料, 特别是熔点和离解压均很高的 II-VI 族半导体材料. 近年来, 用 CVT 法生长 ZnO 单晶材料获得了成功^[3-9], 因而这种方法成为一种制备低成本、大尺寸 ZnO 单晶的新方法. 最近, 我们采用加籽晶的 CVT 法生长出了大尺寸 ZnO 单晶^[10-12]. 研究 ZnO 单晶 CVT 法的生长动力学和生长机理、模式将有助于掌握晶体生长规律, 获得理想的单晶生长条件, 提高生长速率并降低材料的缺陷密度. 为此, 本文分析了 CVT 法 ZnO 单晶生长的动力学、单晶成核与生长模式等, 研究了生长温度、组分过饱和度、化学配比对单晶成核和生长规律的影响.

2 气相单晶生长的动力学与成核生长模式

2.1 单晶气相生长驱动力与生长速率

根据晶体生长的理论^[13-15], 气相传输法单晶生

长的驱动力为气相与晶体固相化学势的差: $\Delta\mu = \mu_v - \mu_c$. 对于一个生长系统, 若其中的组分蒸气压为 p , 单晶生长的组分平衡蒸气压或过饱和蒸气压为 p_c , 定义过饱和度为 $\sigma = (p - p_c) / p_c$, 则:

$$\Delta\mu = k_B T \lg(p / p_c) = k_B T \lg(1 + \sigma) \approx k_B T \sigma \quad (1)$$

因此, 气相传输法单晶生长驱动力的大小近似正比于组分蒸气压的过饱和度. 一方面, 通过提高组分蒸气压就可以提高晶体的生长速度. 另一方面, 在一定的驱动力作用下, 单晶的气相生长速度决定于单位面积和时间内由气相进入晶体表面的原子数, 为 $p / \sqrt{2\pi m k_B T}$, 其中 p 为蒸气压, m 为原子质量, k_B 为玻耳兹曼常数, T 为温度. 如果所有进入晶体表面的原子都被吸附, 此时的晶体生长速度最大. 但实际上总有一部分原子通过热起伏作用获得的能量大于吸附能, 从而摆脱晶体表面的吸附返回到气相. 因此, 晶体的生长速度决定于由气相进入晶体表面原子数和从晶体表面返回到气相态原子数之差. 在平衡状态下, 生长速度为零, 由气相进入晶体表面原子数和从晶体表面返回到气相态的原子数相等. 因此, 在平衡蒸气压为 p_c 的条件下, 单位时间和单位面积内逃离晶体表面的原子数为 $p_c / \sqrt{2\pi m k_B T}$. 由此可以看出, 逃离晶体表面的原子数与系统内的蒸气压无关, 在给定的蒸气压为 p 的条件下, 最大晶体生长速率由 Hertz-Knudsen 公式给出:

$$R_{\max} = \frac{\Omega(p - p_c)}{\sqrt{2\pi m k_B T}} = C\sigma, \quad C = \frac{\Omega p_c}{\sqrt{2\pi m k_B T}} \quad (2)$$

其中 Ω 为原子的体积. 可以看出晶体的最大生长

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

2006-11-30 收到, 2006-12-15 定稿

速率正比于气相单晶生长的驱动力,即过饱和度。

2.2 晶体生长机理与模式

如果气相生长过程中晶体表面粗糙且不平整,或者所有的晶格格点处于表面扭结(kink)位置(或者所处的位置可以使原子通过结晶获得更大的结合能),由气相进入晶体表面的所有组分原子将被吸附转变为晶体固相.这种情况属于粘附生长.晶体表面粗糙的情况可以分为两类,一是几何粗糙,即立方结构中的(111)面和其它高指数面所具有的粗糙;另一种是在晶体生长过程中低温下为光滑面,当温度超过一个临界温度时转变为粗糙表面的情况.粗糙且不平整的表面以最大的速度 R_{\max} 生长,但随着晶体的长大而消失.随后,晶体保持为平坦光滑的表面包围的多面体外形,这些光滑平面为称为奇异面(singular surface).这些平面上原子间的束缚力很强,它们的粗糙转变临界温度高.通常像简单立方晶格结构中的(100)面一类的低指数晶面为奇异面.根据上述分析,气相单晶生长能否成功的关键是取决于晶体中光滑的奇异面能否得到发展.为了使一个奇异面生长,晶体表面必须出现包含扭结的台阶.一般二维晶核的形成和螺位错都可以为奇异面提供生长台阶.吸附在晶体表面的组分原子在获得吸附能 E_a 后可以停留在晶面上,其吸附能通过热起伏来获得.组分原子的表面停留时间可以表示为: $\tau_s = v^{-1} \times \exp(E_a/kT)$, 其中 v 为吸附原子的运动频率.在停留时间 τ_s 内,吸附的原子并非固定不动,而是在表面上进行扩散.如果吸附的原子在脱离表面返回气相之前通过充分的扩散到达了一个扭结处,这个原子就被固相晶体接受.假定吸附原子的表面扩散激活能为 E_{ad} (即将吸附原子移至一个临近格点位置所需的能量),其表面扩散系数为: $D_s = a^2 v \exp(-E_{ad}/k_B T)$, 其中 a 为晶格常数.在表面停留时间内吸附原子扩散的距离 λ_s 可根据 Einstein 关系 $D_s \tau_s = \lambda_s^2$ 求出为: $\lambda_s = a \exp[(E_a - E_{ad})/2k_B T]$. 由于 E_{ad} 比 E_a 小,气相生长过程中 λ_s 的典型值约为 $10^2 a$. 这表明进入晶面的原子所处的位置离扭结的距离小于或等于 λ_s 时才对晶体生长有贡献,充分说明气相生长过程中表面扩散起着非常重要的作用.上述气相单晶生长机理被称为 Kossel 机理.

奇异面上的吸附原子接触扭结后,扭结向台阶前方移动.这一过程不断重复进行使台阶向前移动覆盖整个晶体表面,从而使晶体不断长大.这种生长方式称为侧向生长(lateral growth),它与前面提到的粘附生长不同.因此,在这种情况下台阶的运动速度决定了晶体的生长速度.如果晶体的生长是通过表面上间距规则的平行台阶不断移动扩展的情况,晶体的生长速度为:

$$R(\lambda) = \frac{d}{\tau} = \frac{(p - p_c)\Omega}{\sqrt{2\pi m k_B T}} \times \frac{2\lambda_s}{\lambda} \tanh\left(\frac{\lambda}{2\lambda_s}\right) \quad (3)$$

式中 d 为单层厚度; $\Omega = d/n_0$ 为原子体积; λ 为台阶间距.当 $\lambda < 2\lambda_s$ 时, $R(\lambda)$ 等于(2)式给出的 R_{\max} , 即表面原子台阶间距远小于扩散距离的 2 倍时,晶体的生长速率最大.这意味着原子在表面的扩散速率决定着晶体的生长速率.对于弯曲台阶的情况,晶体生长所需的过饱和和蒸气压增大^[14].在实际的气相外延材料生长过程中,经常可以在材料的表面观察到侧向生长过程残留的台阶流(step flow)^[14],据此可以确定气相单晶生长的模式.

吸附在晶体表面的原子通过相互碰撞接触,聚集形成二维团簇.当这样的二维团簇的尺寸大于临界尺寸时就可以稳定存留并继续长大.根据热力学理论分析,二维成核的频率为:

$$J = 2\pi\rho^* (D_s/a) n_0^2 \exp(-\Delta G^*/k_B T) \quad (4)$$

其中晶核临界尺寸

$$\rho^* = \frac{\gamma}{\Delta\mu} = \frac{\gamma}{n_0 k_B T \lg(1 + \sigma)} \quad (5)$$

自由能的最大值

$$\Delta G^* = \frac{\pi\gamma^2}{n_0 k_B T \lg(1 + \sigma)} \quad (6)$$

γ 为所形成的二维晶核曲线边沿每单位长度损失的能量.

通过二维成核生长晶体的速率为:

$$J(\sigma) = D_s n_0^2 \{\lg(1 + \sigma)\}^{1/2} \times \exp\left[-\pi\left(\frac{\gamma}{k_B T}\right)^2 / \lg(1 + \sigma)\right] \quad (7)$$

可以明显地看出,当过饱和度 σ 较低时,二维晶核的产生频率很小,但随着 σ 的增加而快速增加.

根据上述分析,二维晶核以频率 J 产生,台阶以速度 v 扩展覆盖平面进行单晶生长,因而 J 和 v 成为决定晶体形状的因素.如果晶体的表面面积为 S ,形成二维晶核的等待时间 $t_w = 1/J$.二维晶核扩展长大后覆盖整个晶面的时间近似为 $t_s = \sqrt{S}/v$.根据 t_w 和 t_s 的关系,二维晶核的生长形状可以分为两种不同机理.如果 $t_w \gg t_s$,形成等待时间长的晶核一般快速扩展覆盖整个平面,一个晶核就可以完成单层晶面的生长,称为单核生长.其生长速度为 $R_m = dJS$,正比于晶体的表面积,可以看出过饱和度和度较小时为单核生长模式.反之,如果 $t_w \ll t_s$,整个晶面上有许多二维晶核接连形成,他们在扩展过程中互交错生长晶层,这种生长方式为多核生长.二维晶核也可以在已经扩展的晶核上形成,这种生长方式为多核多层生长.多核多层生长的情况出现在过饱和度较大的条件下.

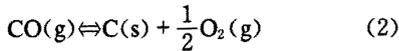
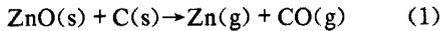
由以上的理论分析可以看出,气相单晶生长过程中的组分过饱和度和组分原子在表面的扩散速度

和能力决定着晶体的生长模式和生长速度.对 ZnO 单晶生长,通过控制生长室内的 Zn 和 O₂ 的过饱和蒸气压以及生长的温度,就可以对晶体的生长模式和生长速度进行控制.

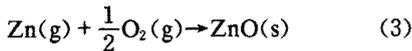
此外,根据气相晶体生长的理论^[13,14],籽晶表面存在的螺旋位错也可以成为二维晶核中心,在过饱和度较小的情况下形成晶核并长大,因而在晶体的表面可以观察到螺旋位错生长台阶.

3 ZnO 单晶生长实验结果

根据上述气相单晶生长动力学和生长模式的理论分析,为了获得大尺寸的 ZnO 单晶,必须在生长室内保持一定的组分过饱和蒸气压并且使晶体按照二维单核模式生长.在进行 ZnO 单晶生长实验时,我们选用高纯碳为传输剂,通过碳与 ZnO 粉的化学反应:



生成 Zn 蒸气和 O₂, 然后通过反应:



生长 ZnO 晶体.根据热力学数据,化学反应方程(1)在 950℃ 时吉布斯自由能的变化 $\Delta G_0 \approx 0$ ^[6],因而该化学反应能够充分向右进行.此外,根据有关 CVT ZnO 晶体生长过程化学反应平衡蒸气压的计算分析^[6,7],其中主要的气体组分为 Zn 和 CO,其他组分(O₂, CO₂)的压力很低,可以忽略不计,而且 $p_{\text{Zn}} \approx$

p_{CO} .在常见的生长条件下,即生长温度为 900~1000℃,源温度为 1000℃,对于不同的传输剂比例,组分压力 $p_{\text{Zn}} \approx p_{\text{CO}} \geq 50 \text{ kPa}$.可以看出传输剂碳的比例在很大程度上决定了 Zn 蒸气和 CO 的蒸气压,即过饱和度,而生长温度决定着 Zn 原子和 O 原子的表面扩散速度和能力.我们在实验中采用的具体生长条件和过程见参考文献^[10~12].图 1 给出了我们用 CVT 法生长的(0001)晶向 ZnO 晶体样品的表面形貌显微照片和 ZnO 单晶照片.其中图 1(a)为一个直径为 45mm ZnO 晶体,该晶体的边沿厚度为 1.5mm,中间的厚度为 0.4mm,说明生长极不均匀.在这个样品的表面用肉眼即可看到如图 1(b)给出的许多簇残留生长台阶.图 1(c)给出了一簇生长台阶的显微照片,而图 1(d)给出的是这类样品表面生长台阶交错扩展的情形.这些现象说明这类 ZnO 晶体的生长模式为二维多核生长.从其表面残留的台阶结构来看,属于通过籽晶的螺旋位错成核生长的模式,这样生长出的 ZnO 晶体为多晶而且厚度不均匀.图 1(e)给出了厚 3mm,直径为 45mm 的原生 ZnO 单晶体.可以看出这个样品的厚度均匀、表面光滑平整并且透明,没有任何残留的生长台阶,这意味着它们的生长模式为单核二维生长.图 1(f)给出的 ZnO 晶体厚度均匀,生长速度较快.可以看出该样品的透明性很差,X 射线衍射分析结果表明其结晶质量较差,属于多晶,它所用籽晶的表面粗糙,因此可以推断其生长方式为粘附生长.这一点表明粘附生长速度虽然快,厚度均匀,但难以获得高质量的单晶.

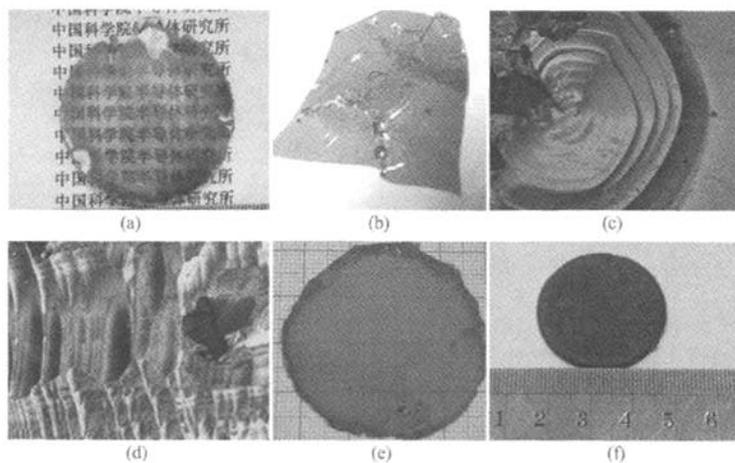


图 1 CVT 法生长的 ZnO 单晶照片和表面形貌 (c),(d)样品 A 的表面显微照片;(e),(f)完整原生 ZnO 晶体照片

Fig.1 CVT ZnO single crystals and their surface morphology (c),(d)Optical microscopes of sample A;(e),(f) Original as-grown ZnO crystals

在这里,我们对上述样品的生长温度、过饱和蒸汽压和配比条件进行比较分析.首先样品 A,B 的生长温度为 $930\sim 950^{\circ}\text{C}$,源区与生长区的温差为 50°C ,而样品 E 和 F 的生长温度在 $980\sim 1010^{\circ}\text{C}$,源区与生长区的温差为 30°C .显然高的晶体生长温度增加了组分原子在晶体 E 和 F 表面的扩散系数,有

利于台阶的快速扩展生长.其次,在源区与生长区不同温度差(不同温度梯度)的情况下,生长过程中的扩散传输速率不同,消耗的传输剂和产生的组分压力也不同^[16],因而它们生长过程中的组份过饱和度不同.表 1 给出了几种 ZnO 单晶生长情况的比较结果.

表 1 三种 ZnO 单晶生长结果比较
Table 1 Comparison of ZnO crystal growth results

分类	生长条件	表面形貌特征	生长模式	生长结果	电学参数
A	(0001)晶向, 950°C 传输剂比例 1/30~1/60	多螺旋台阶 表面起伏大 不平整	多核二维生长	速度 $\leq 0.25\text{mm}/\text{天}$	浓度 $\approx (6\sim 20) \times 10^{17}\text{cm}^{-3}$ 迁移率 $80\approx 100\text{cm}^2/(\text{V}\cdot\text{s})$
B	(0001)晶向, 970°C 传输剂比例 1/30~1/60	表面平整 厚度均匀	单核二维生长	大尺寸均匀单晶 速度 $\geq 1\text{mm}/\text{天}$ 结晶质量好	浓度 $\approx 2 \times 10^{17}\text{cm}^{-3}$ 迁移率 $130\approx 160\text{cm}^2/(\text{V}\cdot\text{s})$
C	(0001)晶向, 970°C 传输剂比例 1/30~1/60	厚度均匀	粘附生长	大尺寸均匀晶体 速度 $\geq 1\text{mm}/\text{天}$ 结晶质量差	浓度 $\approx 2 \times 10^{18}\text{cm}^{-3}$ 迁移率 $\approx 95\text{cm}^2/(\text{V}\cdot\text{s})$

已有文献报道的实验结果证明与样品 A 类似的生长过程中 Zn 组分压力比样品 E 和 F 类似生长过程中的 Zn 组分压力小^[16],即后者的生长条件更为富锌.文献[17~22]报道的 ZnO 单晶分子束外延生长结果表明,随着 Zn/O 束流比例的由小变大 ($0.9\sim 1.4$),生长条件的变化过程为富氧-配比-富锌.在富氧条件下所获得的 ZnO 单晶薄膜的表面形貌为多簇岛状台阶,为二维多核生长方式.而在配比或稍富锌的条件下获得的 ZnO 单晶薄膜的表面为光滑平整,只有单一中心构成的残留生长台阶簇^[17,18,20,22].产生这种现象的原因被认为富锌的条件下组分原子在晶体表面的扩散能力较强,而富氧条件下组分原子在晶体表面的扩散能力较低,因而产生了不同的成核生长方式.据此,我们认为在 CVT 生长 ZnO 单晶过程中由组分压力不同所产生的过饱和度和原子在表面的扩散系数不同,富锌的条件增强了组分原子在晶体表面的扩散能力,促成了二维单核生长模式,从而获得了大尺寸的 ZnO 单晶.此外,实验结果表明在适度富锌条件下 CVT 生长 ZnO 晶体的速度较快 ($\geq 1\text{mm}/\text{天}$),这种现象也进一步表明组分原子在晶体表面的扩散速度加快后使通过台阶快速扩展所达到的生长速度增加.

除上所述外,我们发现在同样条件下(温度、组分压力),采用同样的籽晶,当径向温度梯度较小时,生长结果易为多核二维生长,而径向温度梯度较大(中心低)时为单核二维生长.这可以解释为籽晶表面温度分布均匀时,容易产生多个成核点,使生长的 ZnO 出现多核二维生长.反之,当温度分布以籽晶

中心为最低,具有一定径向梯度时,根据临界成核条件(6)式,可实现单核二维生长.

图 2 给出了单核二维生长模式下得到的 ZnO 晶体的 X 射线衍射摇摆曲线,其中插图多为核二维生长的 ZnO 晶体结果.可以看出单核二维生长 ZnO 晶体为单一对称峰,半峰宽最小约为 $60''$,而多核二维生长 ZnO 晶体 X 射线衍射摇摆曲线为多衍射峰,表面存在晶界,晶体质量差.此外,三种生长模式下得到的 ZnO 晶体的电学参数见表 1,多核二维生长 ZnO 晶体迁移率低,浓度高,表明晶界对载流子的散射作用很强,而单核二维生长 ZnO 晶

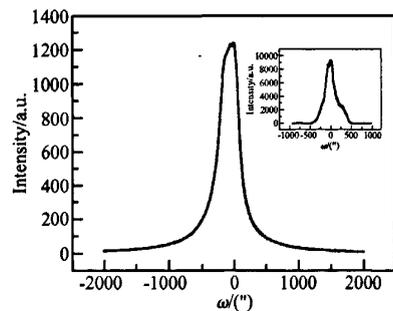


图 2 单核二维模式下生长的 ZnO 晶体的 X 射线衍射摇摆曲线. 插图为多核二维生长 ZnO 晶体的结果.

Fig. 2 X-ray diffraction rocking curve of ZnO single crystal grown by two dimensional single nucleation growth mode. The inset is the result of a ZnO crystal grown by two dimensional multi nucleation growth mode.

体的迁移率高,浓度低,接近文献报道的气相法 ZnO 生长的最好结果^[23],有关这些单晶材料的其他详细结果和分析见参考文献[24].

4 结 论

通过控制 CVT 法 ZnO 单晶生长的温度、过饱和和组分压力可以实现晶体的二维单核生长,获得大尺寸厚度均匀的高质量 ZnO 单晶.在适度富锌条件下 CVT 生长 ZnO 晶体的速度较快,晶体的表面光滑平整,晶体的结晶质量好.

参 考 文 献

- [1] Look D C. Recent advances in ZnO materials and devices. *Mater Sci Eng B*, 2001, 80: 383
- [2] Özgür Ü, Alivov Y I, Liu C, et al. A comprehensive review of ZnO materials and devices. *J Appl Phys*, 2005, 98: 041301
- [3] Ntep J M, Hassani S S, Lussion A, et al. ZnO growth by chemical vapour transport. *J Cryst Growth*, 1999, 207: 30
- [4] Tena-Zaera R, Artínez-Tomás M C, Hassani S, et al. Study of the ZnO crystal growth by vapour transport methods. *J Cryst Growth*, 2004, 270: 711
- [5] Mikami M, Eto T, Wang Jifeng, et al. Growth of zinc oxide by chemical vapor transport. *J Cryst Growth*, 2005, 276: 389
- [6] Muñoz-Sanjosé V, Tena-Zaera R, Martínez-Tomás M C, et al. A new approach to the growth of ZnO by vapour transport. *Phys Status Solidi C*, 2005, 2: 1106
- [7] Mikami M, Sato T, Wang Jifeng, et al. Improved reproducibility in zinc oxide single crystal growth using chemical vapor transport. *J Cryst Growth*, 2006, 286: 213
- [8] Paorici C, Attolini G. Vapour growth of bulk crystals by PVT and CVT. *Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials*, 2004, 48/49: 2e41
- [9] Graszka K, Mycielski A, Domagala J. ZnO crystals for substrates in micro and optoelectronic applications. *Phys Status Solidi C*, 2006, 3: 793
- [10] Zhao Youwen, Dong Zhiyuan, Wei Xuecheng, et al. Growth of ZnO single crystal by chemical vapor transport method. *Chinese Journal of Semiconductors*, 2006, 27: 236 (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: 336]
- [11] Zhao Y W, Dong Z Y, Wei X C, et al. Growth of ZnO single crystal by chemical vapor transport method. *J Rare Earths*, 2006, 24: 4
- [12] Zhao Youwen, Dong Zhiyuan, Wei Xuecheng, et al. Growth of large size ZnO single crystal by seeded chemical vapor transport method. *Superlattice and Microstructures*, to be published
- [13] Min Naiben. *Physical basic of crystal growth*. Shanghai: Shanghai Science and Technology Press, 1982 (in Chinese) [闵乃本.晶体生长的物理基础.上海:上海科学技术出版社, 1982]
- [14] Toshiharu Irisawa, Theory of crystal growth from vapor and solution In: *Crystal Growth Technology*. Edited by Byrappa B. William Andrew Publishing/Noyes, 2003, 25
- [15] Schwoebel R L, Shipsev E J. Steps motion on crystal surfaces. *J Appl Phys*, 1966, 37: 3682
- [16] Tena-Zaera R, Martínez-Tomás C, Gómez-García C J, et al. Growth of ZnO crystals by vapour transport; some ways to act on physical properties. *Cryst Res Technol*, 2006, 41(8): 742
- [17] Chen Y F, Ko H J, Hong S K, et al. Plasma-assisted molecular beam epitaxy of ZnO thin films on sapphire substrates with an MgO buffer. *J Cryst Growth*, 2001, 227/228: 917
- [18] Chen Yefan, Ko Hangju, Hong Soonku, et al. Morphology evolution of ZnO(0001) surface during plasma-assisted molecular-beam epitaxy. *Appl Phys Lett*, 2002, 80(8): 1358
- [19] Kato H, Sano M, Miyamoto K, et al. Homoepitaxial growth of high-quality Zn-polar ZnO films by plasma-assisted molecular beam epitaxy. *Jpn J Appl Phys*, 2003, 42: L1002
- [20] Kato H, Sano M, Miyamoto K, et al. Effect of O/Zn flux ratio on crystalline quality of ZnO films grown by plasma-assisted molecular beam epitaxy. *Jpn J Appl Phys*, 2003, 42: 2241
- [21] Kato H, Sano M, Miyamoto K, et al. High-quality ZnO epilayers grown on Zn-face ZnO substrates by plasma-assisted molecular beam epitaxy. *J Cryst Growth*, 2004, 265: 375
- [22] Cho M W, Setiawan A, Ko H J, et al. ZnO epitaxial layers grown on c-sapphire substrate with MgO buffer by plasma-assisted molecular beam epitaxy (P-MBE). *Semicond Sci Technol*, 2005, 20: S13
- [23] Look D C, Reynolds D C, Sizelove J R, et al. Electrical properties of bulk ZnO. *Solid State Commun*, 1998, 105: 399
- [24] Wei Xuecheng, Dong Zhiyuan, Zhao Youwen, et al. Defects and their influence on properties of bulk ZnO single crystal. *Chinese Journal of Semiconductors*, 2006, 27: 1759 (in Chinese) [魏学成,董志远,赵有文,等. ZnO 单晶的缺陷及其对材料性质的影响. *半导体学报*, 2006, 27: 1759]

Growth Mode Control of Large Size ZnO Single Crystal Growth Through Chemical Vapor Transport

Zhao Youwen[†], Dong Zhiyuan, Wei Xuecheng, and Li Jinmin

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

Abstract: Sufficient high component supersaturation vapor pressure is obtained by making use of transport agent around 1000°C in the process of ZnO single crystal growth via chemical vapor transport (CVT). This makes strong driving force of the growth realized. Control of nucleation and growth mode is a key factor to obtain large size ZnO single crystal. CVT ZnO single crystal surface morphology and growth phenomenon are studied in this paper. Dependence of growth mode on growth temperature, stoichiometry has been demonstrated. Two-dimension nucleation growth mode and large size ZnO single crystal with uniform thickness have been obtained.

Key words: zinc oxide; chemical vapor transport; growth mode; two dimension nucleation

PACC: 6110C; 8160; 7120

Article ID: 0253-4177(2007)S0-0300-06

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

Received 30 November 2006, revised manuscript received 15 December 2006