## 铟掺杂 ZnO 体单晶的生长及其性质\*

张璠赵有文\*董志远张瑞杨俊

(中国科学院半导体研究所,北京 100083)

摘要:研究了 In 掺杂 n 型 ZnO 体单晶的化学气相传输法生长和材料性质.利用霍尔效应、X 射线光电子能谱、光吸收谱、 喇曼散射、阴极荧光谱等手段对晶体的特性和缺陷进行了分析.掺 In 后容易获得浓度为 10<sup>18</sup>~10<sup>19</sup> cm<sup>-3</sup>的 n 型 ZnO 单晶, 掺入杂质的激活效率很高.随着掺杂浓度的提高,ZnO 单晶的带边吸收和电学性质等发生明显的变化.分析了掺 In-ZnO 单晶的缺陷及其对材料性质的影响.

关键词: ZnO; 掺杂; 化学气相传输; 单晶 PACC: 6110C; 8160; 7120 中图分类号: TN304.2<sup>+</sup>1 文献标识码: A 文章编号: 0253-4177(2008)08-1540-04

# 1 引言

氧化锌(ZnO)为直接带隙半导体材料,禁带宽度为 3.4eV,激子束缚能高达60meV,适合制作高效率蓝色、 紫外发光和探测器等光电子器件<sup>[1,2]</sup>.ZnO还可以制造 气敏器件、表面声波器件、透明大功率电子器件、发光显 示和太阳能电池的窗口材料以及变阻器、压电转换器 等.此外,由于ZnO与GaN的晶格失配度较小,而且相 对容易生长体单晶,有希望成为生长高质量GaN外延 材料的理想衬底.正是由于这些优良的性质和应用前 景,ZnO材料和器件受到了广泛的重视和研究.

与高压熔体法和水热法等相比<sup>[3,4]</sup>,化学气相传输法(CVT)是一种简单易行的ZnO单晶低成本生长方法.此外,CVT法便于在生长过程中直接进行掺杂,对ZnO单晶的电学性质进行控制.迄今为止,有关ZnO体单晶的掺杂研究的报道很少.ZnO单晶作为一种光电子器件的衬底材料,有必要研究其生长过程中的掺杂技术,以便控制其电学参数.作者对In掺杂n型ZnO体单晶的生长和材料性质进行了研究.利用CVT法获得了掺In的n<sup>+</sup>型ZnO体单晶,并对ZnO单晶样品的电学性质和光学性质进行了测试分析,讨论了In掺杂对ZnO单晶的生长、材料缺陷和晶体完整性等性能的影响.

#### 2 实验

ZnO单晶由加籽晶闭管 CVT 法生长,具体的生长 方法和过程见参考文献[3,4].生长 ZnO 单晶所用的籽 晶为 0.5mm 厚的(0001) ZnO 单晶片,大小为 5mm× 5mm 和 10mm×10mm.每次用 8~10g 4N 纯度的 ZnO 粉为生长源,用 0.5~3mg 6N 纯度的元素铟为掺杂剂.

\* 通信作者.Email:zhaoyw@red.semi.ac.cn 2008-02-10 收到,2008-04-02 定稿 单晶生长温度为 950℃,源温度为 1000℃.对生长出的 ZnO 单晶经研磨、抛光后进行测试分析.

ZnO单晶的电学性质由室温下的常规 Hall 测量表征,其杂质和化学配比情况由 X 射线光电子能谱(XPS) 分析.此外,我们还利用 Raman 散射和带边光吸收谱分析掺 In 后 ZnO 单晶的光学性质和缺陷,用电子探针分析了其中的 In 含量并与未掺杂 ZnO 单晶样品的结果进行比较.

#### 3 结果与分析

与非掺杂 CVT-ZnO 单晶相比,掺铟后 ZnO 单晶 的颜色明显发黑,这一现象与文献中报道的水热法生长 掺铟 ZnO 单晶的结果相似<sup>[5]</sup>,意味着大量 In 原子在生 长过程中掺入到了 ZnO 单晶中.表1给出了非掺杂和 掺铟 ZnO 单晶样品的室温 Hall 测量结果. 可以明显地 看出,非掺 CVT-ZnO 单晶的载流子浓度为(4~20)× 10<sup>16</sup> cm<sup>-3</sup>,迁移率为 215~175 cm<sup>2</sup>/(V•s),掺入 In 后 CVT-ZnO 单晶的载流子浓度为(2~60)×10<sup>18</sup> cm<sup>-3</sup>,迁 移率为 20~80cm<sup>2</sup>/(V · s). 随着 In 掺杂量的提高, ZnO单晶的载流子浓度升高,电阻率降低.这表明在气 相生长过程中,In 可以容易地掺入 ZnO 单晶中并且激 活成为施主,显著地增强了 ZnO 单晶的导电能力. 文献 中对 n 型 ZnO 单晶 In 杂质的研究结果表明<sup>[6~8]</sup>, In 在 ZnO单晶中为浅施主杂质,其电离能约为63meV.因而 In 掺杂激活后 ZnO 单晶的自由电子浓度显著升高.这 一结果说明 In 是一种获得 n 型 ZnO 单晶的理想掺杂 杂质,适合于在气相生长过程中使用.

对掺 In-ZnO 单晶样品进行电子探针测量,结合下面的 XPS 测量结果并与 C 的含量相比较,估算出其中的 In 原子百分比在 0.1%~0.6%之间,这与样品的起始掺杂量和载流子浓度的变化基本一致.

<sup>\*</sup>国家自然科学基金资助项目(批准号:60736032)

表1 未掺杂和掺 In ZnO 单晶的室温 Hall 测量结果 Table 1 Hall test results of undoped and In-doped ZnO single crystals at room temperature

样品编号	掺杂量	电阻率	迁移率	载流子浓度
		$/(\Omega \cdot cm)$	$/(cm^2/(V \cdot s))$	/ cm <sup>-3</sup>
1	非掺	$2.67 \times 10^{-1}$	175	$1.34\times10^{17}$
2	非掺	$6.50 \times 10^{-1}$	215	$4.45 \times 10^{16}$
3	In 3mg	$2.51 \times 10^{-3}$	50	$4.48 \times 10^{19}$
4	3mg	$2.55 \times 10^{-3}$	48	$5.20 \times 10^{19}$
5	0.5mg	$4.20 \times 10^{-2}$	80	$1.87\times10^{18}$
6	1mg	$2.20 \times 10^{-2}$	21	$1.40 \times 10^{19}$

为了分析 In 在 ZnO 单晶中的化学状态和掺杂效 果,我们对掺 In ZnO 单晶进行了 XPS 测试. 一个掺 In ZnO单晶样品的 XPS 结果如图 1 所示. 由图 1 可以观 察到 Zn, O, C, In 原子给出的光电子峰, 表明 ZnO 单 晶中确实掺入了铟.由该图还可以看出,位于1022eV 的 Zn 原子的光电子峰线很强,同时还可以看到 Zn3d 和 Zn3s 的光电子峰.这些现象表明原生 ZnO 单晶样品 存在过量的 Zn<sup>[9]</sup>,处于富 Zn 状态. 而退火后 ZnO 单晶 样品的 XPS 结果中与 Zn 有关的光电子峰明显减弱,说 明在高温退火过程中过量的 Zn 已通过外扩散挥发掉, 因而退火后的样品更加接近化学配比.在图1的全谱 中,还可以看到 470eV 左右的 In3d5/2 峰,和 270~ 280eV的C峰.这说明In通过气相传输过程参与了 ZnO 晶体的生长并进入单晶的晶格,而 C 在晶体生长 过程中作为传输剂,在晶体中有一定量的残留是不足为 奇的.C也是薄膜 ZnO 材料 XPS 谱中普遍检测到的一 种杂质<sup>[10,11]</sup>. 由图中的 XPS 谱还可以看到 In4p 和 In3p3/2的光电子峰,这些表明 In 原子与 O 原子之间存 在着化学键的作用,由此可以推断掺入的 In 原子与 O 原子相结合,说明 In 原子占据了 Zn 位,成为施主.

由表1给出的掺 In ZnO 单晶的载流子浓度测量值 和 In 的掺杂量可以看出,随着掺 In 量的增加,载流子 浓度在增加,说明大部分 In 原子通过气相传输实现了 掺杂.考虑到每次 CVT 生长实验所采用的源温度和晶 体生长温度是相同的, In 原子的气相转变所需的激活 能是相同的,因而气态 In 原子的传输量和掺入的 In 浓 度将直接决定于In的起始掺杂量.实际中会产生一



图 1 掺 In ZnO 单晶样品的 XPS 谱

Fig. 1 XPS spectra of an indium doped ZnO single crystal sample



图 2 掺 In ZnO 单晶样品的室温 CL 谱(300K,H20,1p28,25kV) Fig. 2 CL of ZnO:In (300K,H20,1p28,25kV)

些损耗以及存在一些位于晶格间隙位的中性 In 原子. 根据这些分析,可以认为在生长温度相同的条件下,增 加掺 In 量就可以直接增加 ZnO 单晶的载流子浓度,这 与实验结果吻合.另一方面,在 1000℃时元素 In 的蒸汽 压很低(1.333Pa),单纯 In 蒸汽的分压不足以实现如此 高效率的传输和掺杂浓度,而 850~1000℃时低价 In 化 合物(In<sub>2</sub>O,InO)的蒸气压较高,据此推测在 ZnO 单晶 生长过程中发生了如下反应:

 $ZnO(s) + In(s) \rightarrow Zn(g) + InO(g)$ 

从而使 In 杂质实现了有效的气相传输,在 ZnO 单 晶中达到了高的掺入浓度.

图 2 给出了一个掺 In ZnO 单晶样品的室温 CL 测试结果. CL 给出了中心位于 380 和 520nm 的两个峰. 其中 380nm 的荧光峰为 ZnO 单晶导带电子与价带空 穴的直接复合发光,而中心位于 520nm 的荧光峰是一 个波长从 420 至 600nm 的宽峰.类似的绿光荧光峰在 文献中有大量报道,它存在于各种掺杂、不同生长方法 获得的 ZnO 材料中,因而认为它与 ZnO 材料的本征缺 陷有关<sup>[2,11~14]</sup>.

有关 ZnO 单晶缺陷绿光峰的产生机理尚无定论. 一般认为它是几种缺陷相关的复合发光,包括氧空位 O<sub>v</sub>,Zn 填隙 Zn<sub>1</sub> 等深能级,可以看出这些深能级缺陷 的发光波长包括蓝光、绿光、橙光等.无论如何,CL 谱表 明掺 In ZnO 单晶中存在本征深能级缺陷.通常通过高 温 O<sub>2</sub> 气氛下的退火处理可以降低这些缺陷的浓度.

图 3 给出了一个掺 In ZnO 单晶样品的 Raman 背 散射谱.除 ZnO 单晶六方结构所特有的声子散射外,可 以看到一个波数位于 580cm<sup>-1</sup>左右的散射峰,证实了掺 In ZnO 单晶中存在  $O_V$  缺陷<sup>[2,15~17]</sup>.此 Raman 散射峰 通常在掺 N 的 ZnO 单晶<sup>[17]</sup>中,特别是在电子辐照的 ZnO 单晶中<sup>[18]</sup>可以观察到.由此可知这个峰与 杂质无 关,为 ZnO 单晶的本征缺陷峰.它的存在与"绿峰"相 关,这与 CL 的测试结果一致.通过在  $O_2$  气氛下高温退 火处理后,此 Raman 散射峰消失,表明退火降低了 O 空位的浓度.

我们对掺 In ZnO 单晶样品进行了带边吸收测量, 结果如图 4 所示.可以看出,掺 In ZnO 单晶的吸收边位 于 450nm 左右,而退火后的 ZnO 单晶样品的吸收边通 常可以达到 380nm 左右.估计如此显著的差异与原生





Fig. 3 Raman spectra of an indium doped ZnO single crystal sample

掺 In ZnO 单晶中存在大量的  $O_v$  缺陷有关, 而类似的 情况也存在于非掺 ZnO 体单晶中<sup>[19]</sup>.因此,通过退火 处理降低  $O_v$  的浓度可以改善掺 In ZnO 单晶的质量. 由此也可以预计,减小 ZnO 单晶生长过程的富 Zn 度, 将降低原生掺 In ZnO 单晶的  $O_v$  浓度,直接提高原生 ZnO 单晶的质量.

最后,我们对掺 In ZnO 单晶样品进行了 XRD 摇 摆曲线测量,并与非掺 ZnO 单晶的结果进行了比较,如 图 5 所示.可以看出,掺 In ZnO 单晶的 XRD 曲线的半 峰宽约为 300<sup>"</sup>, 而两个非掺 ZnO 单晶样品的 XRD 半 峰宽分别为 35″(样品 2)和 120″(样品 1).这一结果表明 In 掺杂后 ZnO 单晶的结晶质量下降,其原因可以从 In 原子尺寸与 Zn 原子尺寸存在较大的差异来解释. In 原 子半径(162.6pm)比 Zn 原子半径(135pm)大.同时 In 离子为3价态,In离子半径(0.081nm)比Zn离子半径 (0.074nm)大,由于电荷补偿和体积补偿效应,一般较 难掺入 ZnO 中, 替代 In 位. 推测可能是 Zn-O 键所具 有的强极性特征使得部分 In 可以进入晶格,并对晶体 电学性能产生较大影响.因此,过高的 In 掺杂浓度对 ZnO单晶的完整性有不利影响,其掺杂浓度一般应以 满足光电子器件要求的衬底电学性能即可,浓度不宜超 过 10<sup>18</sup> cm<sup>-3</sup>.



图 4 掺 In ZnO 单晶的带边吸收谱

Fig. 4 Optical absorption spectra of an indium doped ZnO single crystal sample



图 5 掺 In ZnO 单晶的双晶 X-射线衍射摇摆曲线 插图为两个非掺杂 ZnO 单晶样品的测试结果(表 1 中的样品 1 和样品 2).

Fig. 5 XRD curve of an indium doped ZnO single crystal sample The insets are the XRD results of two undoped ZnO samples (samples 1 and 2 in Table 1).

#### 4 结论

利用 CVT 法生长了 n 型掺 In ZnO 单晶,其自由 电子浓度在  $10^{18} \sim 10^{19}$  cm<sup>-3</sup>范围内可控.掺入的 In 原 子主要占据 Zn 位成为施主,表现出高的激活效率.原 生掺 In ZnO 单晶中存在 O<sub>v</sub> 等深能级缺陷.通过高温 O<sub>2</sub> 气氛退火、减少生长过程的化学配比偏离等措施可 以降低掺 In ZnO 单晶的缺陷密度,提高单晶质量.综 合看来,In 是一种获得 n 型 ZnO 单晶的较为理想和便 利的掺杂杂质,适合于在气相生长过程中使用.

#### 参考文献

- [1] Look D C. Recent advances in ZnO materials and devices. Mater Sci Eng,2001,B80,383
- [2] Özgür Ü, Alivov Y I, Liu C. A comprehensive review of ZnO materials and devices. J Appl Phys, 2005, 98:041301
- [3] Zhao Youwen, Dong Zhiyuan, Wei Xuecheng, 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): 336]
- [4] Wei Xuecheng, Zhao Youwen, Dong Zhiyuan, 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. 气相输运法大尺寸 ZnO 单晶生长的 传输过程控制.半导体学报, 2007, 28(6):869]
- [5] Wang Buguo, Callahan M J. Hydrothermal growth and characterization of indium-doped-conducting ZnO crystals. J Cryst Growth, 2007, 304:73
- [6] Yuan Ningyi, Li Jinhua, Fan Lining. Structure, electrical and optical properties of N-In codoped ZnO thin films prepared by ionbeam enhanced deposition method. J Cryst Growth, 2006, 290, 156
- [7] Müller S, Stichtenoth D, Uhrmacher M, et al. Unambiguous identification of the PL-I9 line in zinc oxide. Appl Phys Lett, 2007, 90:012107
- [8] Meyer B K, Alves H, Hofmann D M, et al. Bound exciton and donor-acceptor pair recombinations in ZnO. Phys Status Solidi B, 2004,241(2):231

- [9] Hsieh P T, Chen Y C, Kao K S. Luminescence mechanism of ZnO thin film investigated by XPS measurement. Appl Phys A, 2008, 90:317
- [10] Wang Xinsheng, Yang Tianpeng, Du Guotong, et al. Preparation and study of stoichiometric ZnO by MOCVD technique. J Cryst Growth, 2005, 285, 521
- [11] Ma Y, Du G T, Yang T P, et al. Effect of the oxygen partial pressure on the properties of ZnO thin films grown by metalorganic vapor phase epitaxy. J Cryst Growth, 2003, 255;303
- [12] Wei Xuecheng, Zhao Youwen, Dong Zhiyuan, et al. Defects and their influence on properties of bulk ZnO single crystal. Chinese Journal of Semiconductors, 2006, 27(10):117(in Chinese) [魏学 成,赵有文,董志远,等, ZnO 单晶的缺陷及其对材料性质的影响. 半导体学报, 2006, 27(10):117]
- [13] Halliburton L E.Giles N C, Garces N Y, et al. Production of native donors in ZnO by annealing at high temperature in Zn vapor. Appl Phys Lett, 2005, 87:172108
- [14] Pfisterera D, Hofmanna D M, Sanna J, et al. Intrinsic and extrin-

sic point-defects in vapor transport grown ZnO bulk crystals. Physica B,2006,376/377:767

- [15] Ashkenov N, Mbenkum B N, Bundesmann C, et al. Infrared dielectric functions and phonon modes of high-quality ZnO films. J Appl Phys, 2003, 93, 126
- [16] 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,2002,197:632
- [17] Nickela N H, Friedrich F. Vibrational spectroscopy of undoped and nitrogen-doped ZnO grown by metalorganic chemical vapor deposition. Appl Phys Lett, 2005, 87:211905
- [18] Chen Z Q, Maekawa M, Kawasuso A, et al. Electron irradiationinduced defects in ZnO studied by positron annihilation. Physica B 2006,376/377:722
- [19] Wei Xuecheng, Zhao Youwen, Dong Zhiyuan, 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

### Bulk Single Crystal Growth and Properties of In-Doped ZnO\*

Zhang Fan, Zhao Youwen<sup>†</sup>, Dong Zhiyuan, Zhang Rui, and Yang Jun

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

Abstract: The Hall effect, XPS, optical absorption, Raman scattering, and cathode luminescence have been used to study the electrical properties, crystal quality, and defects of indium-doped bulk ZnO single crystals grown by the chemical vapor transport (CVT) method. Indium doped n-type ZnO single crystals with a carrier concentration of  $10^{18} \sim 10^{19}$  cm<sup>-3</sup> have been obtained reproducibly by CVT. The doped indium exhibits high activation efficiency as a shallow donor in a ZnO single crystal. As doping concentration increases, the optical absorption and electrical properties of the In-ZnO change significantly. Defects and their influence on the In-ZnO single crystals have been analyzed.

Key words: zinc oxide; doping; CVT; single crystal PACC: 6110C; 8160; 7120 Article ID: 0253-4177(2008)08-1540-04

<sup>\*</sup> Project supported by the National Nature Science Foundation of China (No.60736032)

<sup>†</sup> Corresponding author. Email:zhaoyw@semi.ac. cn Received 10 February 2008, revised manuscript received 2 April 2008