

化学气相传输法生长 ZnO 单晶

赵有文[†] 董志远 魏学成 段满龙 李晋闯

(中国科学院半导体研究所, 北京 100083)

摘要: 利用化学气相传输法生长了 ZnO 单晶. 通过控制源区和生长端的温度梯度, 使用碳辅助增强质量传输效应, 在无籽晶自发成核的条件下, 得到了晶粒尺寸达 5mm × 8mm 的 ZnO 晶体. 利用长有 GaN 层的蓝宝石晶片作为籽晶, 得到了直径 32mm、厚 4mm 左右的 ZnO 单晶体. 用光致发光谱和 X 射线双晶衍射研究了 ZnO 晶体的性质并对生长的热力学过程和现象进行了分析.

关键词: 氧化锌; 化学气相传输; 单晶生长

PACC: 6110C; 8160; 7120

中图分类号: TN304. 2[†] 1

文献标识码: A

文章编号: 0253-4177(2006)02-0336-04

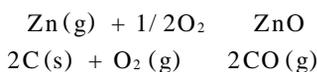
1 引言

ZnO 单晶材料的禁带宽度为 3. 2eV, 其激子束缚能为 60meV, 是一种适合制作高效率蓝色、紫外发光器件和探测器等光电器件的宽带隙半导体材料^[1~3]. 此外, ZnO 单晶还有许多优良的特性和应用前景, 如具有很好的抗辐照性能, 是制造气敏器件、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以及变阻器、压电转换器等的良好材料^[4~6]. 相对其他宽禁带半导体材料, ZnO 容易生长大尺寸的体单晶, 可以为新型的半导体光电子和微电子器件的发展提供理想的衬底材料. 这使得 ZnO 单晶材料的生长技术和特性研究成为当前的一个热点领域.

生长 ZnO 单晶的方法有水热法、高压熔体提拉法、气相传输法等. 目前国际上用这三种方法都可以生长出 50mm 直径的 ZnO 单晶材料^[7~11]. 相比之下, 气相传输法具有设备简单、生长成本低等优点. 本文报道用化学气相传输法生长 ZnO 单晶的结果, 并对材料的生长过程和物理性质进行了分析.

2 实验

化学气相传输法生长 ZnO 的原理是将位于源区的 ZnO 粉高温加热变为气体, 传输至温度低的生长区实现晶体的生长. 加入碳后, 其中涉及的化学反应有^[12, 13]:



气体的质量传输束流密度由对流和扩散两个过程决定, 其关系为^[13]:

$$J_i = \frac{uP_i}{RT} - \frac{D_{i,Res}}{RT} \nabla P_i$$

其中 u 为气体流动速度; P_i 为气体组份分压; R 为理想气体常数; T 为绝对温度; $D_{i,Res}$ 为残留气体中组份 i 的扩散系数, 由下式给出^[13]:

$$D_{i,Res} = 0.0086 \times \frac{\left[T^3 \left(\frac{1}{M_i} + \frac{1}{M_{Res}} \right) \right]^{1/2}}{P_T^2 \cdot i_{Res} \cdot D}$$

式中 M_i 和 M_{Res} 分别为组份气体 i 和残留气体的分子质量; P_T 为气体的总压力; i_{Res} 是第 i 个组份和残留气体的 Lennard-Jones 直径的平均值; D 为刚性球近似给出的修正因子. 由此可以看出, 扩散过程决定于每个组份气体分压的梯度、压力和残留气体的物理性质. 一般说来, 源区需要有足够高的温度以便产生化学激活、高的气体压力以及保持源与生长区足够大的温度梯度以增加传输效率. 此外, 生长区要有适当高的温度使沉积的原子有高的扩散迁移率, 以实现单晶生长. 我们通过实验确定生长区的温度需要在 950 以上, 否则只能生长成晶粒尺寸很小的多晶 ZnO.

ZnO 单晶生长是在封闭的石英管内进行的, 如图 1 所示. 石英管的一端放置 ZnO 粉作为源, 另一端放置作为籽晶的晶片. 我们使用的籽晶晶片有蓝宝石片、生长有 GaN 薄膜的蓝宝石片和生长有 ZnO 薄膜的 Si 片. 石英管放置在具有多个温区的水平电阻加热炉内, 通过调整各个温区的温度使源区和单晶生长端之间形成温度梯度, 一般有 20 ~

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

50 . 根据 Ntep 等的报道^[10], 在石英管内放置少量的高纯碳粉, 以提高 ZnO 的气相传输效率. 碳粉的重量与 ZnO 粉的重量比为 1 : 40. 我们控制的源区温度为 950 ~ 1050 °C, 比较了不同条件下的生长结果. 用光致发光谱 (PL) 和 X 射线双晶衍射对 ZnO 单晶的性质和质量进行了分析.

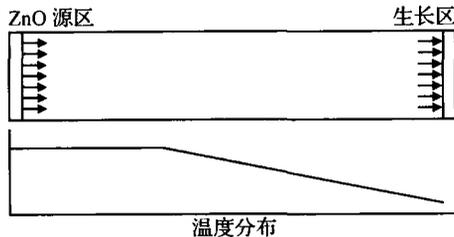


图 1 化学气相传输法生长 ZnO 单晶原理示意图

Fig.1 Schematic diagram of principle of ZnO single crystal growth by chemical vapor transport

3 结果及分析

图 2 给出了几种条件下生长的 ZnO 晶体的照片. 其中使用的籽晶包括蓝宝石单晶片、生长 GaN 薄膜的蓝宝石晶片和生长 ZnO 薄膜的 Si 单晶片以及自发成核结晶的结果. 可以看出, 在同样的生长条件下, 直接在蓝宝石单晶片上生长得到的是由尺寸在 2 ~ 5 μm 的晶粒构成的多晶. 由自发成核而生长的是许多六方棱柱形的晶体, 尺寸为 4 mm × 10 mm.

在生长了 GaN 薄膜的蓝宝石晶片上沉积的 ZnO 与上述情况不同, 整个晶体中没有小的晶粒, 结构均匀. 我们断定这样的 ZnO 层为单晶, 而使用生长有厚度均匀、表面光亮 GaN 薄膜的蓝宝石晶片后, 得到了明显具有单晶特征的 ZnO 单晶体 (见图 2(d)). 通过室温下的 PL 测试和 X 射线双晶衍射测

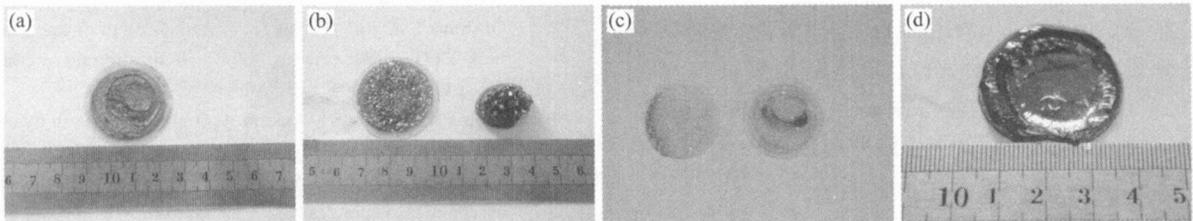


图 2 不同衬底上 CVT 法生长的 ZnO 晶体 (a) 长有 GaN 层的蓝宝石衬底; (b) 蓝宝石 (左) 和自发成核生长 (右); (c) 氧气氛下退火后的结果; (d) 长有质量好的 GaN 层的蓝宝石衬底

Fig.2 As-grown ZnO crystals by CVT method on different substrates (a) GaN buffered sapphire substrate; (b) on sapphire substrate (left), self nucleated (right) and (c) annealed in oxygen ambient; (d) good quality GaN buffered sapphire substrate

试分析证实了我们的推断, 结果如图 3 和图 4 所示. 图 3 的 PL 谱给出了位于 3.26 eV 左右的很强的一个带边峰和一个中心波长约为 500 nm 的宽峰, 后者是 ZnO 单晶材料中普遍观察到的“绿峰”^[14-18]. 图 4 给出的双晶衍射谱是只有一个 ZnO 单晶的很窄的 (0002) 衍射峰. 这些结果表明在生长了 GaN 薄膜的蓝宝石晶片上沉积的厚层 ZnO 为单晶体. 这种现象在我们的多次实验中均得到了重复. 然而, 在生长了 ZnO 薄膜的 Si 单晶片上沉积的 ZnO 材料为多晶, 并未得到预期的单晶层, 产生这一现象的原因分析如下.

出现上述两种不同生长现象的原因可以类似用外延生长过程中缓冲层的作用来解释. 直接在蓝宝石晶片上生长 ZnO 时, 由于 ZnO 与蓝宝石之间存在很大的晶格失配 (32%), 在生长过程中必然产生由应变到位错直至多晶生长的变化, 因而难以生长出单晶. 而生长了 GaN 薄膜的蓝宝石晶片与沉积的 ZnO 的晶格失配大大地减小 (GaN 与 ZnO 的晶格失配小于 1.8%), 使得单晶生长得以实现. 对于生

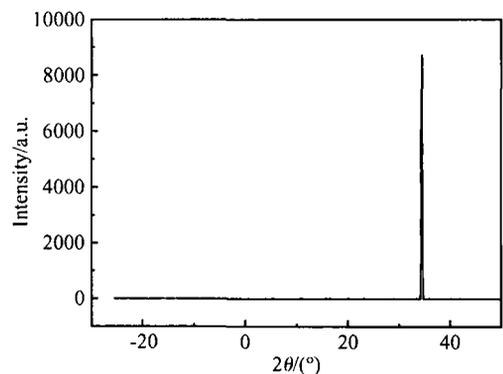


图 3 在长有 GaN 缓冲层的蓝宝石衬底上生长的 ZnO 单晶的 X 射线衍射谱

Fig.3 X-ray diffraction spectroscopy of ZnO single crystal grown on GaN buffered sapphire substrate by CVT method

长了 ZnO 薄膜的 Si 单晶片, 由于 Si 与 ZnO 的失配高达 40%, 有可能是 ZnO 薄膜层的位错密度很高而造成了多晶生长.

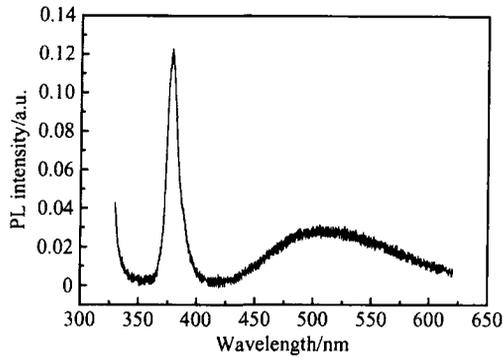


图 4 在长有 GaN 缓冲层的蓝宝石衬底上生长的 ZnO 单晶的室温光致发光谱

Fig. 4 Room temperature photoluminescence spectroscopy of ZnO single crystal grown on GaN buffered sapphire substrate by CVT method

由图 2 还可以看出,原生的 CVT-ZnO 晶体为橙红色,这一现象与文献报道的结果一致^[11].这是由于在 CVT 生长 ZnO 晶体时,加入的碳需要消耗一部分氧,使生长出的 ZnO 晶体缺少氧而偏离配比,材料中产生了氧空位等缺陷^[19,20].在氧气氛下,850 °C 退火处理这些 ZnO 晶体即可消除由于缺少氧而产生的缺陷,使 ZnO 晶体变为无色透明,如图 2(c)所示.根据这一结果可以预见,通过提高 CVT 生长过程中的氧比例或使用其他的不消耗氧气相传输助剂,将会改变这种情况.从图 2 还可以看出,退火后的 ZnO 单晶产生裂纹,这可能是由于退火的升降温过程中 ZnO 和蓝宝石之间由于热膨胀系数的差别太大产生了很大的应力造成的,而多晶材料中自然不会产生裂纹(如图所示),这也表明产生裂纹的 ZnO 为单晶体.

4 结论

利用化学气相传输法在封闭的石英管内成功地生长出了 ZnO 晶体.直接使用蓝宝石作为衬底生长与自发成核生长的 ZnO 一样,均为多晶,晶粒的尺寸为 4mm × 8mm.使用生长了 GaN 薄膜的蓝宝石晶片作为籽晶,生长出了直径为 30mm,厚 2~3mm 的 ZnO 单晶,并由 PL 谱和 X 射线双晶衍射测量结果所证实.有关材料的电学性质和掺杂控制方法(包括 p 型掺杂)、材料中的缺陷以及培育完整的 ZnO 单晶片作为生长籽晶的研究工作正在进行中.

参考文献

- [1] Look D C. Recent advances in ZnO materials and devices. *Mater Sci Eng*, 2001, B80:383
- [2] Look D C, Claflin B. P-type doping and devices based on ZnO. *Phys Status Solidi B*, 2004, 241:624
- [3] Look D C, Claflin B, Alivov Y A, et al. The future of ZnO light emitters. *Phys Status Solidi A*, 2004, 201:2203
- [4] Coskun C, Look D C, Farlow G C, et al. Radiation hardness of ZnO at low temperatures. *Semicond Sci Technol*, 2004, 19:752
- [5] Pearton S J, Norton D P, Ip K, et al. Recent progress in processing and properties of ZnO. *Progress in Material Science*, 2005, 50:293
- [6] Look D C, Reynolds D C, Sizelove J R, et al. Electrical properties of bulk ZnO. *Solid State Commun*, 1998, 105:399
- [7] Nause J, Nemeth B. Pressurized melt growth of ZnO boules. *Semicond Sci Technol*, 2005, 20:S45
- [8] Maeda K, Sato M, Niikura I, et al. Growth of 2 inch ZnO bulk single crystal by the hydrothermal method. *Semicond Sci Technol*, 2005, 20:S49
- [9] Ohshima E, Ogino H, Niikura I, et al. Growth of the 2-in-size bulk ZnO single crystals by the hydrothermal method. *J Cryst Growth*, 2004, 260:166
- [10] Ntep J N, Hassani S S, Lusson A, et al. ZnO growth by chemical vapour transport. *J Cryst Growth*, 1999, 207:30
- [11] Mikami M, Eto T, Wang Jifeng, et al. Growth of zinc oxide by chemical vapor transport. *J Cryst Growth*, 2005, 276:389
- [12] Tena-Zaera R, Artíz-Tomá M C, Hassani S, et al. Study of the ZnO crystal growth by vapour transport methods. *J Cryst Growth*, 2004, 270:711
- [13] Muñoz-Sanjosé V, Tena-Zaera R, Artíz-Tomá M C, et al. A new approach to the growth of ZnO by vapour transport. *Phys Status Solidi C*, 2005, 2:1106
- [14] Reynolds D C, Litton C W, Look D C, et al. High quality, melt-grown ZnO single crystals. *J Appl Phys*, 2004, 95:4802
- [15] Meyer B K, Sann J, Hofmann D M, et al. Shallow donors and acceptors in ZnO. *Semicond Sci Technol*, 2005, 20:S62
- [16] Look D C, Coskun C, Claflin B, et al. Electrical and optical properties of defects and impurities in ZnO. *Physica B*, 2003, 340~342:32
- [17] Tomsig E, Helbig R. Band-edge emission in ZnO. *J Lumin*, 1976, 14:403
- [18] Kuhnert R, Helbig R. Vibronic structure of the green photoluminescence due to copper impurities in ZnO. *J Lumin*, 1981, 26:203
- [19] Thonke K, Gruber Th, Teofilov N, et al. Donor-acceptor pair transitions in ZnO substrate material. *Physica B*, 2001, 308~310:945
- [20] Reynolds D C, Look D C, Jogai B. Fine structure on the green band in ZnO. *J Appl Phys*, 2001, 89:6189

Growth of ZnO Single Crystal by Chemical Vapor Transport Method

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

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

Abstract: A ZnO single crystal is grown by a chemical vapor transport method. The size of the self-nucleated grown ZnO single crystal is 5mm × 8mm through the control of temperature gradient of source and growth zones and the assistance of mass transport enhancement effect of carbon in the growth process. By using a GaN buffered sapphire substrate, a ZnO single crystal of 32mm diameter, 4mm thick is obtained. PL spectroscopy and X-ray diffraction technique are used to characterize the properties and the quality of the ZnO single crystal. Thermodynamic phenomena of the single crystal growth process are also discussed.

Key words: zinc oxide; chemical vapor transport; single crystal growth

PACC: 6110C; 8160; 7120

Article ID: 0253-4177(2006)02-0336-04

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

Received 1 August 2005, revised manuscript received 14 October 2005