

# ZnO 单晶的缺陷及其对材料性质的影响

魏学成 赵有文<sup>†</sup> 董志远 李晋闽

(中国科学院半导体研究所, 北京 100083)

**摘要:** 利用 X 射线衍射技术、荧光光谱、霍尔效应和光学显微等方法分别研究了 ZnO 单晶的晶格完整性、深能级缺陷、电学性质、位错和生长极性. 通过比较 ZnO 单晶材料在退火前后的测试结果, 分析了材料的缺陷属性和缺陷对材料性质、晶体完整性的影响.

**关键词:** ZnO; 缺陷; 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(2006)10-1759-04

## 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器件<sup>[1~3]</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<sup>[4~6]</sup>. 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广阔的应用前景,ZnO 单晶及外延材料生长成为当前研究的一大热点.

与其他半导体材料一样,作为衬底材料,ZnO 单晶需要具有低的缺陷密度、好的晶格完整性和理想稳定的电学性质,以保证高质量外延材料的生长和满足器件研制的要求. 单晶衬底的完整性和电学性质主要受到位错、杂质和深能级点缺陷的影响. 因此,必须研究 ZnO 单晶在生长过程中产生的位错、点缺陷和杂质及其对材料电学性质的影响,才能提高材料的质量,控制材料的电学性能.

本文研究了化学气相传输法(CVT)生长的 ZnO 单晶的电学性质、位错、点缺陷和晶格完整性,分析了 ZnO 单晶生长过程中缺陷对材料电学性质的影响.

## 2 实验

实验中所用的样品采用闭管 CVT 法生长的 ZnO(0001)单晶片<sup>[7]</sup>. 这种原生的 ZnO 单晶呈暗红色或浅黄色,在氧气氛下 900°C 恒温 5h 退火后变为

无色透明体. 实验中测试用的样品尺寸约为 5mm,表面经研磨后抛光. 电学参数的测量采用常规霍尔方法,用金属钢做欧姆电极. 利用一台 325nm 的氦-镉激光器在室温下测量了 ZnO 单晶样品退火前后的荧光谱. 晶体结构完整性由英国 Bede 公司生产的 QC200 X 射线双晶衍射系统测量表征. 用稀盐酸在室温下腐蚀 ZnO 单晶样品 3min,去离子水冲洗、吹干后在一台 Olympus MX40 型显微镜下观察位错腐蚀坑密度,在此基础上分析单晶的生长方向和极性规律.

## 3 结果与分析

表 1 给出了 CVT 法生长的三个 ZnO 单晶样品的电学测试结果. 可以看出,原生 ZnO 单晶为 n 型,其室温自由电子浓度为  $10^{17} \sim 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ ,迁移率为  $97 \sim 130 \text{ cm}^2 / (\text{V} \cdot \text{s})$ . 经退火后这些 ZnO 单晶样品仍为 n 型,其自由电子浓度均略有升高,迁移率降低. 文献中报道的大量研究结果表明各种方法生长的非掺 ZnO 单晶总是呈 n 型导电,如 MBE 和 MOCVD 外延材料<sup>[1~3,6,8]</sup>,高压熔体法<sup>[8]</sup>,水热

表 1 ZnO 晶体退火前后的霍尔参数

Table 1 Hall parameters of as grown and annealed ZnO single crystal samples

样品编号	制备条件	迁移率/ $(\text{cm}^2 / (\text{V} \cdot \text{s}))$	载流子浓度/ $\text{cm}^{-3}$
1	原生	97	$1.135 \times 10^{18}$
	退火	82	$1.919 \times 10^{18}$
2	原生	133	$5.535 \times 10^{17}$
	退火	109	$5.885 \times 10^{17}$
3	原生	162	$1.470 \times 10^{17}$
	退火	139	$1.698 \times 10^{17}$

<sup>†</sup> 通信作者. Email: zhaoyw@red.semi.ac.cn

2006-01-24 收到,2006-05-16 定稿

法<sup>[9]</sup>和 CVT 法<sup>[10~13]</sup>等. 相比之下, 高质量的 p 型掺杂非常困难, 尚未获得令人满意的结果<sup>[3,14]</sup>.

造成 ZnO n 型导电的原因曾有多种解释, 其中包括材料中含有高浓度的氢, 氢在 ZnO 中为浅施主<sup>[15,16]</sup>, 氧空位缺陷  $O_V$ , Zn 填隙  $Zn_i$ , 复合体缺陷  $Zn_i-O_V$  等<sup>[17,18]</sup>. 而最新的研究结果表明, 氢不是造成 ZnO n 型电导的主要浅施主杂质<sup>[18]</sup>. 与水热法及开管  $H_2$  携带 CVT 法生长 ZnO 单晶不同, 在闭管 CVT 法生长 ZnO 单晶过程中未引入氢, 来自残留的水和石英管所含的 OH 离子所产生的 H 的浓度很低. 此外, 即使原生 ZnO 中有氢存在, 高温下退火可以使氢很快逸出. 因此, 可以排除氢作为主要浅施主的可能. Look 等人<sup>[18]</sup>最近的研究结果认为, n 型 ZnO 中  $O_V$  的形成能很高, 单独的  $O_V$  的浓度很低. 他们认为在 n 型 ZnO 中容易形成稳定的  $Zn_i-N_O$  复合体缺陷, 为一个主要的浅施主, 而 Zn 空位缺陷  $Zn_V$  为主要的补偿受主. Janotti 等人<sup>[19]</sup>的最新理论计算也表明 n 型 ZnO 中  $O_V$ ,  $Zn_i$  以及反位缺陷  $Zn_O$  的形成能均很高, 浓度很低, 而且  $O_V$  为深能级施主, 即使存在也不可能成为 n 型电导的主要原因.

有趣的是, 最近 Halliburton 等人<sup>[20]</sup>进行了 Zn 气氛下 ZnO 单晶 1100°C 的退火实验研究, 退火后 ZnO 单晶由透明转变为深红色(与我们的原生 ZnO 单晶颜色相同), 自由电子浓度增加. 他们利用电子顺磁共振(EPR)测量证明了 ZnO 单晶在退火后产生了浅施主并据此认为造成 ZnO n 型电导增强的原因是产生了  $Zn_i$  或中性  $O_V$ . 一些外延生长的结果表明<sup>[21~24]</sup>, 随着 O 组分的压力增加, n 型 ZnO 单晶的电子浓度降低, 甚至获得了 p 型 ZnO 材料. 这些现象表明生长过程中的化学配比决定着 ZnO 单晶中的残留缺陷和电学性质.

考虑到闭管 CVT 法生长 ZnO 单晶的过程是富锌的<sup>[7,12,13]</sup>, 按通常缺陷的产生规律, 材料中的  $Zn_i$  及其复合体缺陷产生的可能性较大. 根据文献报道的高温扩散研究结果, 900°C 时 O 原子和 Zn 原子在 ZnO 中的扩散系数的量级分别为  $10^{-15} \text{ cm}^2/\text{s}$  和  $10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$ <sup>[25]</sup>. 因此, 在短时间的退火过程中 O 原子不可能通过内扩散占据  $O_V$ , 唯一可能的是处于填隙位的 Zn 原子产生了外扩散(在退火时间内的扩散路程为毫米量级). 如果  $Zn_i$  和  $O_V$  为浅施主缺陷, 高温退火后无论使填隙位的 Zn 原子外扩散或氧空位  $O_V$  消除, 应该降低施主缺陷的浓度, 从而降低自由电子浓度. 而霍尔测量结果表明, 退火后 ZnO 单晶的载流子浓度略有升高, 同时电子迁移率降低. 另外, 下面给出的荧光光谱结果证明退火后 ZnO 单晶中的深能级缺陷被消除. 退火后缺陷的消除意味着晶体完整性提高, 理应使电子的迁移率增

加. 因此, 造成电子迁移率降低和自由电子浓度升高最有可能的原因是施主杂质浓度的增加. 根据上述现象和结果, 我们认为本文给出的 CVT 法生长 ZnO 单晶材料的 n 型导电性质主要与材料中的残留杂质有关. 我们所用的 ZnO 原料纯度为 4N, 其中主要的杂质有 Al, Ga, Fe 等, 含量为 10ppm, 浓度可达  $10^{17} \text{ cm}^{-3}$  量级. Al, Ga, Fe 在 ZnO 中为浅施主杂质, 有可能在原生 ZnO 单晶中这些杂质的一少部分未完全激活或被残留氢钝化, 退火后激活成为施主, 同时增加了对载流子的散射, 迁移率因而降低. 这些现象意味着独立的  $Zn_i$  或其复合体不是造成我们所生长的 ZnO 材料 n 型导电的主要缺陷, 也表明我们采用 CVT 法生长的 ZnO 单晶中  $O_V$  或  $Zn_i$  的缺陷浓度低于  $10^{16} \text{ cm}^{-3}$ , 其变化不足以影响这些 ZnO 材料的电学性质. 而最新文献报道的深能级缺陷测试结果表明<sup>[26]</sup>, CVT 法生长的 n 型 ZnO 单晶中只有一个位于导带下 0.5eV 的深能级缺陷, 其浓度仅为  $1 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ , 退火后其浓度降低了一个数量级, 这个缺陷的变化与 PL 谱中的“绿峰”变化相对应.

图 1 给出了一个 ZnO 单晶样品退火前后的室温 PL 谱. 可以看出, 退火后中心位于 500nm 的“绿峰”消失了. “绿峰”是各种原生 ZnO 材料中普遍存在的一个与缺陷有关的荧光峰<sup>[16]</sup>. 一般认为“绿峰”与氧的缺乏有关, 在富氧条件下生长的 ZnO 材料的 PL 谱没有“绿峰”<sup>[21,22]</sup>. 如前所述, 我们采用的 CVT 法生长 ZnO 单晶是在富锌条件下进行的, 原生 ZnO 单晶 PL 谱的“绿峰”很可能与  $Zn_i$  复合体缺陷的产生有关, 而退火后  $Zn_i$  原子外扩散, 降低了  $Zn_i$  复合体缺陷的浓度, 因而“绿峰”消失.

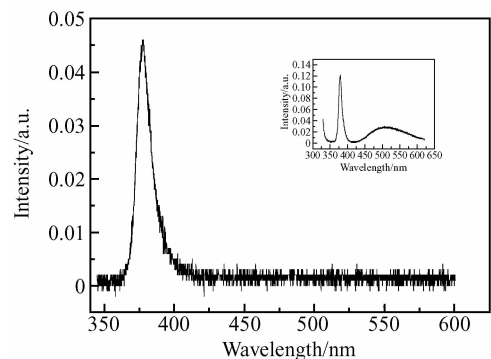


图 1 退火处理后 ZnO 单晶的室温光荧光谱. 插图为退火前 ZnO 单晶的 PL 谱.

Fig.1 Room temperature PL spectrum of a ZnO single crystal sample after annealing. The inset is the PL spectrum of the sample before annealing.

利用 X 射线双晶衍射摇摆曲线对不同籽晶上生长的 ZnO 单晶晶格完整性进行了分析, 结果如图 2 所示. 图 2(a)给出的是一个用质量较差的籽晶(表

面粗糙、不均匀)生长的 ZnO 样品的摇摆曲线,可以看出其衍射峰的半峰宽为  $3500''$ . 这表明该样品的结晶质量很差,是由很细小的晶粒构成的多晶. 由 Scherrer 关系:  $L = \frac{K\lambda}{\Delta\theta_{2\theta} \cos\theta}$ ,  $\lambda$  为入射 X 射线的波长 ( $0.154\text{nm}$ ),  $K$  为常数 (近似取为 1),  $\Delta\theta_{2\theta}$  为 X 射线 Bragg 衍射峰的半峰宽为  $0.3^\circ$ ,  $\theta$  为 Bragg 衍射角 ( $17.1889^\circ$ ), 可以估算出晶粒的尺寸约为  $300\text{nm}$ . 相比之下,图 2(b)给出了用质量好的籽晶生长的 ZnO 单晶的 X 射线衍射摇摆曲线,这个样品的衍射峰的半峰宽为  $120''$ ,表明样品 B 的晶体完整性远比样品 A 好. 我们在制样过程中发现,样品 A 很容易碎裂,断裂面粗糙,而样品 B 在研磨抛光过程中不易碎裂,切开的断裂面光滑,这些现象是它们晶体完整性差异的表现. 另外,样品 A 的自由电子浓度为  $10^{18}\text{cm}^{-3}$ ,而样品 B 的自由电子浓度为  $10^{17}\text{cm}^{-3}$ ,这意味着 ZnO 晶体的完整性对电导性质有影响. 由此可以看出,使用高质量的籽晶对于 CVT 法生长 ZnO 单晶的完整性是非常重要的. 文献中曾报道在生长了 GaN 层的蓝宝石上分子束外延 ZnO 薄膜的结晶质量明显优于直接在蓝宝石上生长的 ZnO 薄膜<sup>[27,28]</sup>,这与我们获得的实验现象是一致的.

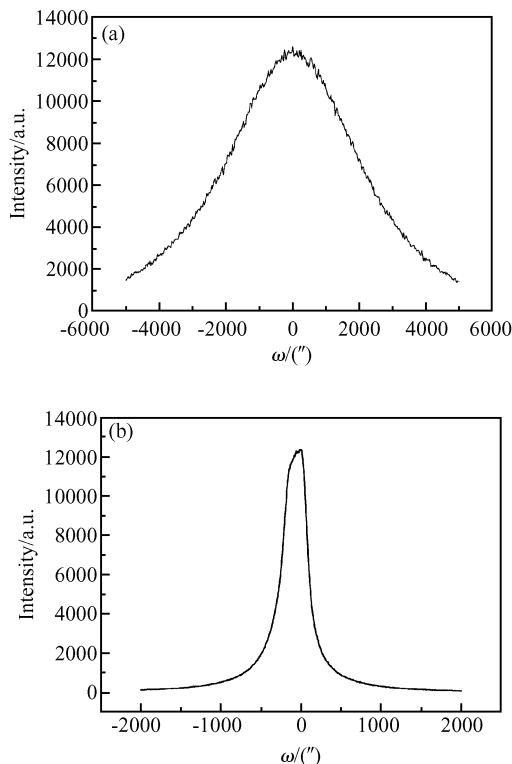


图 2 两个 ZnO 晶体的 X 射线双晶衍射摇摆曲线  
Fig.2 X-ray diffraction rocking curves of two ZnO samples grown on seed substrates with different qualities

(0001)ZnO 晶体的位错腐蚀照片如图 3 所示. 腐蚀之后晶片两个面的腐蚀坑和形貌有明显的差异. 其中图 3(a)所示一面的腐蚀坑为清晰的六方形,而图 3(b)所示另一面的腐蚀坑模糊,背景多为小丘和起伏. 根据文献报道的 ZnO 晶体两个不同 (0001)面的腐蚀特征<sup>[29]</sup>,可以确定图 3(a)对应的晶面为 (0001)Zn 面,而图 3(b)对应的晶面为 (0001)O 面. 对位错腐蚀坑进行计数后可以确定其位错密度低于  $200\text{cm}^{-2}$ ,表明了晶体的质量很好. 这一现象也说明在我们的生长条件下,ZnO 单晶的极性取决于所使用的晶片籽晶的极性. 这里需要指出的是在我们所采用的 CVT 法生长 ZnO 单晶的过程中,晶体的径向和纵向温度梯度都很小,晶体所受的热应力小,因而其位错密度很低. 但另一方面也表明,作为籽晶使用的 GaN 薄膜中的位错并未向 ZnO 单晶中延伸,因为众所周知,GaN 中的位错密度高达  $10^8\text{cm}^{-2}$ . 有关这一现象的机理需要进一步研究和比较不同籽晶条件下 ZnO 单晶的 CVT 生长结果来加以阐述.

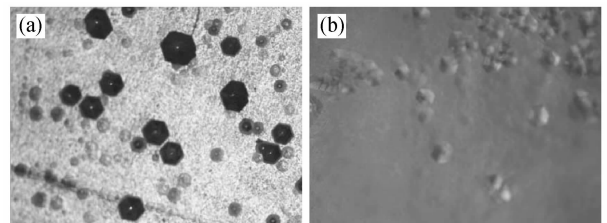


图 3 ZnO 晶体表面的位错腐蚀显微照片 (a)(0001)Zn 面; (b)(0001)O 面  
Fig.3 Photographies of dislocation etched microscopy on surfaces of a ZnO single crystal (a) (0001) Zn face;(b) (0001) O face

## 4 结论

用加籽晶 CVT 法生长的 ZnO 单晶为 n 型低阻材料,载流子浓度为  $10^{17}\text{cm}^{-3}$ . 残留施主杂质是造成这种 ZnO 单晶 n 型电导的主要原因. 虽然在退火后材料的原生缺陷发生变化,但其浓度较低,不足以产生重要影响. CVT 法生长的 ZnO 单晶的晶格完整性决定于 GaN 籽晶层的均匀性和表面质量. 选择合适的籽晶可以获得高质量的 ZnO 单晶,其位错密度可低至  $200\text{cm}^{-2}$ .

## 参考文献

- [1] Look D C. Recent advances in ZnO materials and devices. Mater Sci Eng, 2001, 80: 383
- [2] Look D C, Claflin B, Alivov Y A, et al. The future of ZnO lightemitters. Phys Status Solidi A, 2004, 201: 2203
- [3] Look D C, Claflin B. P-type doping and devices based on

- ZnO. *Phys Status Solidi B*, 2004, 241, 624
- [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] Look D C, Reynolds D C, Szelove J R, et al. Electrical properties of bulk ZnO. *Solid State Commun*, 1998, 105, 399
- [6] Pearton S J, Norton D P, Ip K, et al. Recent progress in processing and properties of ZnO. *Progress in Mater Sci*, 2005, 50(3), 293
- [7] 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]
- [8] Nause J, Nemeth B. Pressurized melt growth of ZnO boules. *Semicond Sci Technol*, 2005, 20, S45
- [9] 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
- [10] Hassani S, Tromson-Carli A, Lussou A, et al. C and CH<sub>4</sub> as transport agents for the CVT growth of ZnO crystals. *Phys Status Solidi B*, 2002, 229(2), 835
- [11] 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
- [12] Ntep J M, Hassani S S, Lussou A, et al. ZnO growth by chemical vapour transport. *J Cryst Growth*, 1999, 207, 30
- [13] Mikami M, Eto T, Wang Jifeng, et al. Growth of zinc oxide by chemical vapor transport. *J Cryst Growth*, 2005, 276, 389
- [14] Vaithianathan V, Lee Yong Hee, Lee Byung-Teak, et al. Doping of As, P and N in laser deposited ZnO films. *J Cryst Growth*, 2006, 287, 85
- [15] Van de Walle C G. Hydrogen as a cause of doping in zinc oxide. *Phys Rev Lett*, 2000, 85, 1012
- [16] Meyer B K, Sann J, Hofmann D M, et al. Shallow donors and acceptors in ZnO. *Semicond Sci Technol*, 2005, 20, S62
- [17] Look D C, Hemsly J W, Szelove J R. Residual native shallow donor in ZnO. *Phys Rev Lett*, 1999, 82, 2552
- [18] Look D C, Farlow G C, Reunchan P, et al. Evidence for native-defect donors in n-type ZnO. *Phys Rev Lett*, 2005, 95, 225502
- [19] Janotti A, Van de Walle C G. New insights into the role of native point defects in ZnO. *J Cryst Growth*, 2006, 287, 58
- [20] 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
- [21] 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
- [22] Wang Xinheng, Yang Tianpeng, Du Guotong, et al. Preparation and study of stoichiometric ZnO by MOCVD technique. *J Cryst Growth*, 2005, 285, 521
- [23] Du Guotong, Ma Yan, Zhang Yuantao, et al. Preparation of intrinsic and N-doped p-type ZnO thin films by metalorganic vapor phase epitaxy. *Appl Phys Lett*, 2005, 87, 213103
- [24] Ma Y, Du G T, Yang S R, et al. Control of conductivity type in undoped ZnO thin films grown by metalorganic vapor phase epitaxy. *J Appl Phys*, 2004, 95, 6268
- [25] Sabionia A C S, Ramosa M J F, Ferrazb W B. Oxygen diffusion in pure and doped ZnO. *Materials Research*, 2003, 6(2), 173
- [26] Pfisterera D, Hofmanna D M, Sanna J, et al. Intrinsic and extrinsic point-defects in vapor transport grown ZnO bulk crystals. *Physica B*, 2006, 376/377, 767
- [27] Wang Xinqiang, Hiroyuki Iwaki, Masashi Murakami, et al. Molecular beam epitaxy growth of single-domain and high-quality ZnO layers on nitrided (0001) sapphire surface. *Jpn J Appl Phys*, 2003, 42, L99
- [28] Saito K, Nagayama K, Hosokai Y, et al. Effects of GaN template on atomic-layer-epitaxy growth of ZnO. *Phys Status Solidi C*, 2004, 1, 969
- [29] Tampo H, Fons P, Yamada A, et al. Determination of crystallographic polarity of ZnO layers. *Appl Phys Lett*, 2005, 87, 141904

## Defects and Their Influence on Properties of Bulk ZnO Single Crystal

Wei Xuecheng, Zhao Youwen<sup>†</sup>, Dong Zhiyuan, and Li Jinmin

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

**Abstract:** Lattice perfection, deep level defects, electrical properties, dislocations, and the growth polarity of bulk ZnO single crystal are characterized with X-ray diffraction, photoluminescence, the Hall effect, and optical microscopy. The influence of the defects on the material properties is discussed through comparison of the ZnO single crystal before and after annealing.

**Key words:** zinc oxide; defect; single crystal

**PACC:** 6110C; 8160; 7120

**Article ID:** 0253-4177(2006)10-1759-04

<sup>†</sup> Corresponding author. Email: zhaoyw@red.semi.ac.cn

Received 24 January 2006, revised manuscript received 16 May 2006