

气相运输法大尺寸 ZnO 单晶生长的传输过程控制

魏学成[†] 赵有文 董志远 李晋闽

(中国科学院半导体研究所, 北京 100083)

摘要: 研究了化学气相传输法(CVT)生长 ZnO 单晶的传输过程、动力学和生长机理,分析了 CVT 法的传输机理、效率以及温场对传输速率和晶体生长的影响.利用气相-固相单晶成核和生长动力学理论研究了制约单晶生长速度和晶体质量的因素.我们得到的不同条件下 ZnO 单晶 CVT 生长的实验结果和现象与理论分析一致,获得了 ZnO 单晶生长的理想条件和高质量的大尺寸 ZnO 单晶材料.

关键词: 气相传输法; ZnO 单晶; 动力学; 生长机理

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)06-0869-04

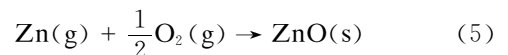
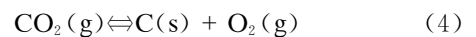
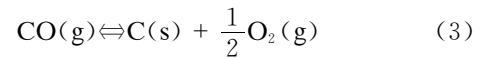
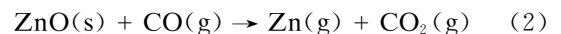
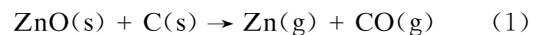
1 引言

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、紫外发光管和探测器等光电子器件^[1,2]. 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,使 ZnO 单晶及外延材料生长成为当前广泛研究的一大热点.

CVT 法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^[3].近年来,用 CVT 法生长 ZnO 单晶材料获得了成功^[3~10],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,我们采用闭管加籽晶 CVT 法生长出了大尺寸 ZnO 单晶^[11,12].研究 ZnO 单晶 CVT 法的传输和生长机理将有助于掌握晶体生长规律,获得单晶生长的理想条件,降低材料的缺陷密度,提高生长效率.为此,本文分析了 CVT 法 ZnO 单晶生长过程的传输机理、传输速率和晶体的生长模式^[13],通过实验研究了传输速率、生长温度等对 ZnO 晶体生长和晶体完整性的影响.在此基础上获得了理想的 ZnO 单晶 CVT 法生长条件,得到了大尺寸、高质量的 ZnO 单晶材料.

2 CVT 法 ZnO 单晶生长传输过程和机理分析

在以 C 作为传输剂的生长过程中,通常认为发生了以下反应:



其中,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^[14]:

$$\mathbf{J}_i = \frac{uP_i}{RT} - \frac{D_{i,\text{Res}}}{RT} \nabla P_i \quad (6)$$

其中 u 为气体流动速度; P_i 为气体组分分压; R 为理想气体常数; T 为绝对温度; $D_{i,\text{Res}}$ 为残留气体中组分 i 的扩散系数,由下式给出^[8]:

$$D_{i,\text{Res}} = 0.0086 \frac{\left[T^3 \left(\frac{1}{M_i} + \frac{1}{M_{\text{Res}}} \right) \right]^{\frac{1}{2}}}{P_T \sigma_{i,\text{Res}}^2 \Omega_D} \quad (7)$$

式中 M_i 和 M_{Res} 分别为组分气体 i 和残留气体的分子质量; P_T 为气体的总压力; $\sigma_{i,\text{Res}}$ 是第 i 个组分和残留气体的 Lennard-Jones 直径的平均值; Ω_D 为刚性球近似给出的修正因子.

在 CVT-ZnO 晶体生长过程中(非掺杂),石英管内的气体有 Zn, O₂, CO, CO₂ 和 ZnO, 其中主要

[†] 通信作者. Email: xcwei@semi.ac.cn

2006-11-27 收到, 2007-01-09 定稿

表 1 不同温度下的传输束流密度(系统温度取平均温度)
Table 1 Mass flux at different temperatures T System temperature is average temperature.

T/K	$p_{\text{CO}}/10^5 \text{ Pa}$	$p_{\text{Zn}}/10^5 \text{ Pa}$	$p/10^5 \text{ Pa}$	$J_{\text{D}}/(\text{mol}/(\text{cm}^2 \cdot \text{s}))$
1220	0.80	0.88	1.68	1.4×10^{-4}
1250	0.95	1.05	2.00	1.7×10^{-4}
1270	1.80	1.90	3.70	7×10^{-4}
1290	2.70	2.80	5.50	2×10^{-3}

的组分为 Zn 和 CO, 而且 $P_{\text{Zn}} \approx P_{\text{CO}}$, 其他组分的压力 P_{CO_2} , P_{O_2} 和 P_{ZnO} 很小, 可以忽略不计^[7,14].

因此, 在压力较小的情况下, 扩散传输束流密度可以简化为^[7]:

$$J_{\text{D}} = N \frac{\Delta(\ln K_2)}{\Delta x} D_{\text{Zn,CO}} \frac{P_{\text{Zn}} P_{\text{CO}}}{(P_{\text{Zn}} - P_{\text{CO}})^2} \quad (8)$$

其中 N 为摩尔密度; Δx 为源与籽晶的距离; $D_{\text{Zn,CO}}$ 为 Zn 和 CO 的二元扩散系数, 由 Gilliland 公式给出:

$$D_{\text{Zn,CO}} = \frac{0.043 T^{3/2}}{P(\bar{V}_{\text{Zn}}^{1/3} + \bar{V}_{\text{CO}}^{1/3})^2} \times \sqrt{\frac{1}{M_{\text{Zn}}} + \frac{1}{M_{\text{CO}}}} \quad (9)$$

其中 $M_{\text{Zn}} = 65.39$, $M_{\text{CO}} = 28.01 \text{ g/mol}$ 分别为 Zn 和 CO 的分子质量; $\bar{V}_{\text{Zn}} = 20.4$, $\bar{V}_{\text{CO}} = 30.7 \text{ cm}^3/\text{mol}$ 为 Zn 和 CO 的分子体积; P 为石英管内的总压力, 可以近似为 $P_{\text{Zn}} + P_{\text{CO}}$; T 为系统的温度; $K_2 = P_{\text{Zn}} P_{\text{CO}}$ 为化学反应 $\text{ZnO}(\text{s}) + \text{C}(\text{s}) = \text{Zn}(\text{g}) + \text{CO}(\text{g})$ 的平衡常数. 在我们的实验中取 $\Delta x = 20 \text{ cm}$.

3 用 CVT 法生长 ZnO 单晶的实验与结果分析

根据上述传输机理分析, 在 CVT 法生长 ZnO 单晶过程中, 当生长室内压力较低时, 扩散传输起主导作用; 反之当压力较高时, 以对流传输为主. 理论模拟计算表明, 生长室内的压力低于 1MPa 时, 传输过程仍以扩散为主^[4]. 此外, 根据化学气相传输法的实验研究^[8], 当气态传输剂的体积浓度不足 $1 \text{ mg}/\text{cm}^3$ 时, 对流传输束流所占总传输束流的比例低于 1%, 因而可以忽略不计. 采用 C 作为传输剂时, C 的比例将决定生长室内气体的压力, 因而影响传输机制. 一方面传输剂过少, 反应速度比传输速度快, 降低了生长效率; 另一方面传输剂过多, 传输速度超过了反应速度, 同时由于气体对流增强, 将破坏单晶的稳定生长.

实验中, 我们采用 $\phi 35 \text{ mm} \times 200 \text{ mm}$ 的封闭石英管作为反应容器, 其体积 $V = 200 \text{ cm}^3$, 反应原料以 ZnO 粉末 (4N) 20g (0.25mol) 和高纯石墨粉 (5N) 0.5g (0.04mol) 计算, 石英管内的压力计算为 0.2~0.5MPa. 按照扩散传输过程, 计算的传输速率结果见表 1, 其中各组分分压力参照文献^[7].

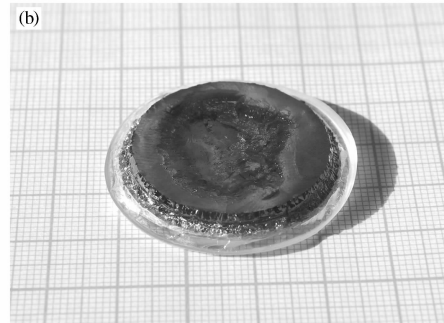
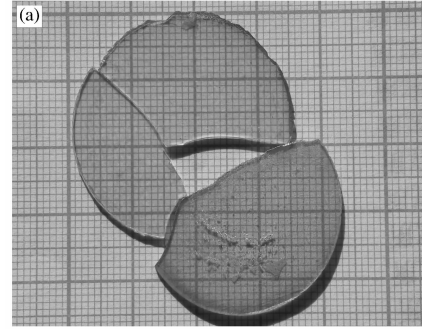


图 1 CVT 法生长的大尺寸 ZnO 单晶照片 (a) 和 (b) 的厚度分别为 3 和 5mm.

Fig. 1 Photos of ZnO crystal by CVT method growth (Thickness of (a) and (b) is 3 and 5mm, respectively.)

根据计算的结果可以看出, 在很宽的生长条件(温度和压力)范围内, 扩散传输占主导地位, 而且传输的速率相当高 ($10^{-3} \sim 10^{-4} \text{ mol}/(\text{cm}^2 \cdot \text{s})$). 一般从晶体生长的角度考虑, 扩散传输对晶体生长的成核和稳定生长有利, 这样高的传输速率也对提高单晶的生长速率十分有利. 在对流传输情况下, 气体的对流容易引起温度起伏、异相成核, 导致多晶生长. 由此可以确定, 在以扩散传输为主的情况下, 传输的速率将达到 $1.4 \times 10^{-4} \sim 2 \times 10^{-3} \text{ mol}/(\text{cm}^2 \cdot \text{s})$, 完全满足对生长速率的要求. 文献中报道的实验研究结果认为, 实际上在单晶生长过程中, 同时存在气-固(凝固)和固-气(分解)转变两个过程, 而最终的晶体生长速度决定于净气-固转变效率, 即受化学反应动力学的限制而很低^[7]. 根据上述分析, 我们进行了加籽晶的单晶生长实验, 利用籽晶降低晶体成核的形成能, 同时充分利用扩散传输的高效率提高生长速率和晶体质量, 获得的生长结果如图 1 所示, 得到了大尺寸的高质量单晶. 实验表明, 以 Si 上生长的 GaN 单晶薄膜作为籽晶, 可以有效地降低晶体成核的形成能, 提高晶体质量. 进一步的实验表明, ZnO 单晶作为籽晶对提高晶体生长速度有较大的作用. 具体的单晶质量的测试结果分析见参考文献

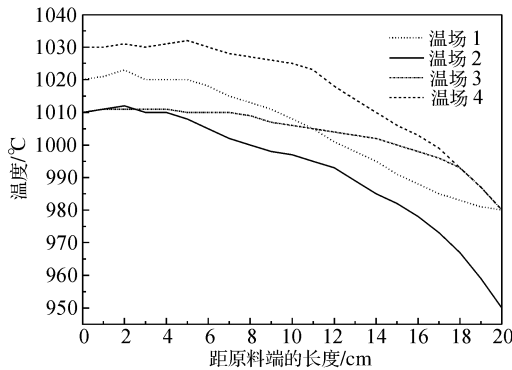


图 2 ZnO 晶体生长所采用的不同温场条件

Fig.2 Different temperature field measurements of the growth of ZnO

[12,15,16]. 图 2 给出了几种生长 ZnO 单晶的不同温度分布,虽然这些实验的温度梯度有明显不同,但单晶生长的结果与图 1 给出的类似.这也进一步说明扩散传输过程对单晶生长是十分有利的,而且很容易通过实验进行控制.这里需要指出的是,在加籽晶的条件下,我们观察到的单晶生长速率至少在 1mm/d 以上,比文献报道的结果明显地高^[5~7].其原因在于,与自发成核相比,大尺寸籽晶有效提高了气体分子的粘滞系数和表面扩散速率,使化学反应动力学的限制作用减弱,因而显著提高了晶体生长的速率.

4 结论

在我们的 CVT 法 ZnO 单晶生长实验条件下,扩散传输占主要地位.扩散传输有利于单晶的稳定成核生长并且可以实现很高的传输速率.通过对籽晶和生长条件的控制,利用扩散传输过程 CVT 生长获得了大尺寸高质量 ZnO 单晶.籽晶提高了气体分子的粘滞系数,降低了化学反应动力学的限制作用,显著提高了晶体生长速率.

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] Paorici C, Attolini G. Vapour growth of bulk crystals by PVT and CVT. *Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials*,2004,48/49:241
- [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 J F, 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, 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 J F, et al. Improved reproducibility in zinc oxide single crystal growth using chemical vapor transport. *J Cryst Growth*,2006,286:213
- [8] Böttcher K, Hartmann H. Zinc selenide single crystal growth by chemical transport reactions. *J Cryst Growth*,1995,146:53
- [9] 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
- [10] Ntep J M, Hassani S S, Lusson A, et al. ZnO growth by chemical vapour transport. *J Cryst Growth*,1999,207:30
- [11] 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]
- [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):1759 (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):1759]
- [13] Liu Zhiwen, Gu Jianfeng, Sun Chengwei, et al. Study on nucleation and dynamic scaling of morphological evolution of ZnO film deposition by reactive magnetron sputtering. *Acta Physica Sinica*,2006,55(4):1965 (in Chinese)[刘志文,谷建峰,孙成伟,等.磁控溅射 ZnO 薄膜的成核机制及表面形貌演化动力学研究. *物理学报*,2006,55(4):1965]
- [14] Palosz W. Vapor transport of ZnO in closed ampoules. *J Cryst Growth*,2006,286:42
- [15] Zhao Youwen, Dong Zhiyuan, Wei Xuecheng, et al. Growth of ZnO single crystal by chemical vapor transport method. *Journal of Rare Earths*,2006,24:4
- [16] Zhao Youwen, Dong Zhiyuan, Wei Xuecheng, et al. Growth of large size ZnO single crystal by seeded chemical vapor transport method. *Superlattice and Microstructures*,2006, to be published

Control of Vapor Transport Process of Large Size ZnO Single Crystal Growth

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

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

Abstract: The transport, kinetics, and growth process of ZnO single crystal fabricated by the chemical vapor transport method (CVT) are studied through analyzing the effect of temperature gradient and calculating the transport efficiency. The factors which limit growth rate and crystal quality are discussed within the framework of the theories of vapor-solid phase crystallization and growth kinetics. Finally, we identify the CVT growth mechanism of ZnO, which is supported by our experimental results of high quality, large ZnO single crystals.

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

PACC: 6110C; 8160; 7120

Article ID: 0253-4177(2007)06-0869-04

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

Received 27 November 2006, revised manuscript received 9 January 2007