

文章编号: 1000-324X(2007)05-0907-04

# 籽晶辅助化学气相传输法生长 ZnO 单晶的特征研究

张华伟<sup>1,2</sup>, 施尔畏<sup>1</sup>, 陈之战<sup>1</sup>, 严成锋<sup>1</sup>, 陈博源<sup>1,2</sup>

(1. 中国科学院 上海硅酸盐研究所, 上海 200050; 2. 中国科学院 研究生院, 北京, 100049)

**摘 要:** 采用籽晶辅助化学气相传输法生长得到  $\phi 32\text{mm}$  ZnO 单晶体. X 射线衍射表明晶体沿  $c$  轴方向生长, 结晶质量较好: 中心部位摇摆曲线半高宽  $47\text{arcsec}$ , 边缘部分为  $78.4\text{arcsec}$ . 利用 Raman 谱、光致发光谱等研究了 ZnO 晶体退火前后的缺陷和光学性质, 表明经氧气气氛退火后晶体缺陷明显减少, 晶体质量进一步提高.

**关 键 词:** 氧化锌; 化学气相传输法; 摇摆曲线; 拉曼光谱; 光致发光谱

**中图分类号:** O794 **文献标识码:** A

## Characteristics of ZnO Single Crystal Grown by Seeded Chemical Chemical Vapor Transport Method

ZHANG Hua-Wei<sup>1,2</sup>, SHI Er-Wei<sup>1</sup>, CHEN Zhi-Zhan<sup>1</sup>, YAN Cheng-Feng<sup>1</sup>, CHEN Bo-Yuan<sup>1,2</sup>

(1. Shanghai Institute of Ceramics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 200050, China; 2. Graduate University of the Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

**Abstract:** ZnO single crystal with a diameter of 32mm, was grown by a seeded chemical vapor transport method. X-ray diffraction technique was used to evaluate the crystalline quality. The structure defects and optic properties of as-grown and annealed ZnO crystals were compared by Raman and photoluminescence measures. It is found that the growth direction is along  $c$ -axis and FWHM is  $47\text{arcsec}$  and  $78.4\text{arcsec}$  in the centre and at the edge of the crystal, respectively. Quality of the crystal is improved after annealing in oxygen ambience.

**Key words:** ZnO; chemical vapor transport method; X-ray rocking curve; Raman spectrum; photoluminescence

## 1 引言

ZnO 是一种具有半导体、发光、压电、电光等应用的多功能材料. 1997 年 Robert 在 Science 上撰文, 高度评价了利用 ZnO 激光器在提高光存储方面的应用前景<sup>[1]</sup>. 2005 年川崎在 Nature Materials 报道了基于 ZnO 同质 pn 结的电致发光 LED<sup>[2]</sup>, 更引发了全球研究 ZnO 基 LED 的热潮. ZnO 在紫外、蓝光 LD 和 LED、异质外延和同质外延 pn 结、高峰值能量限制器、大直径高质量 GaN 的衬底、5GHz 之外的无线通信系统、高电场设备、高温高能电子器件等方面的研究已成为国际前沿领域中的研究热点.

对于 ZnO 晶体生长, 迄今实践中已发展了助熔剂、熔体、水热、气相等方法. 熔体法<sup>[3]</sup>生长 ZnO 晶体条件苛刻, 晶体中往往产生大量的诸如孪晶、小角晶界、层错、位错等缺陷. 水热法<sup>[4,5]</sup>能够生长出大尺寸的 ZnO 单晶, 但易引入金属杂质 ( $\text{K}^+$ 、 $\text{Li}^+$ )、生长周期长、危险性高、设备昂贵, 制约了 ZnO 单晶生长商业化进程. 气相法避免了熔体法、水热法生长时对原料的污染, 提高了晶体纯度和结晶质量. ZnO 气相生长研究<sup>[6,7]</sup>主要集中在美国和欧洲, 采用该方法已生长出 2 inch ZnO 单晶<sup>[8]</sup>. 目前国内在 ZnO 单晶生长及其性能研究方面取得了一定进展<sup>[9-11]</sup>, 但总体水平较低. 深入研究 ZnO 晶体气相生长及其性能不仅对新一代光电器件的

收稿日期: 2006-09-27, 收到修改稿日期: 2006-12-27

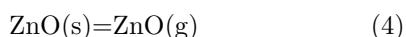
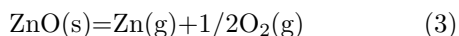
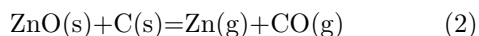
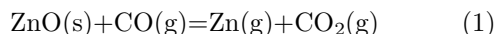
作者简介: 张华伟 (1979-), 男, 博士研究生. E-mail: zhanghuawei@mail.sic.ac.cn

应用起到巨大推动作用, 对其他 II-VI 族半导体乃至其他高熔点化合物晶体生长也具有重要借鉴意义.

## 2 实验

ZnO 单晶生长是在封闭的石英安瓿内进行的, 图 1 是 ZnO 晶体生长原理示意图. 安瓿为圆柱形, 内径为 51mm, 两底面间距为 22cm. 安瓿底面一端放置一定比例的 ZnO 原料和碳粉 (碳粉和 ZnO 的质量比为 1:50); 另一端放置外延有 ZnO 单晶膜的蓝宝石片作为籽晶晶片. 将经过真空密封 (密封时安瓿内压力  $<1\text{Pa}$ ) 后的石英安瓿放置在三温区的水平管式电阻加热炉内, 加热源区至  $1000\sim 1100^\circ\text{C}$  间某值, 通过调整各温区温度使原料端与籽晶端之间形成温度梯度, 温差一般控制在  $10\sim 40^\circ\text{C}$ . 生长  $5\sim 10\text{d}$  后缓慢降温, 获得 ZnO 单晶体.

在石英管内放置少量高纯碳粉可以提高 ZnO 晶体的生长速率, 生长时安瓿内的反应过程为 [6]:



ZnO 气相传输过程中晶体生长速度和系统压力成反比 [12], 要想持续快速生长 ZnO 晶体, 必须降低并保持安瓿内压力. 本实验通过原料处理的方法解决这一问题, 使原料分解与生长相平衡, 获得稳定均衡的生长条件.

对晶体定向、抛光后使用高分辨 X 射线双晶衍射仪 (Bruker D8 Discover) 对晶体进行结晶方向和结晶质量的表征, 使用 Renishaw 显微共焦拉曼光谱仪测试样品的 Raman 谱和光致发光 PL 谱.

## 3 结果和讨论

图 2(a) 是使用籽晶辅助化学气相沉积法生长

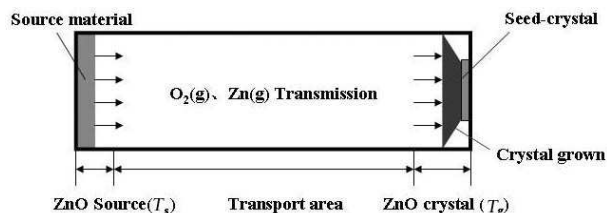


图 1 籽晶辅助化学气相传输法生长 ZnO 单晶所用石英安瓿示意图

Fig. 1 Sketch of an ampoule for ZnO single crystal growth with the seeded chemical vapour transport growth method

的 ZnO 单晶照片 (衬底已脱掉), 样品呈橘红色, 尺寸为  $\phi 32\text{mm} \times 4\text{mm}$ , 生长表面光滑平整, 透明度较好. 在  $1000^\circ\text{C}$ 、氧气氛下对气相法生长的 ZnO 单晶退火 24h 后, 晶体无色透明, 图 2(b) 为退火后双面抛光晶片照片.

由于 ZnO(002) 面具有最低的表面能 [13], ZnO 薄膜总是沿着  $c$  轴方向生长. 图 3 为 ZnO 抛光片 (001) 面的 X 射线双晶摇摆曲线, 摇摆曲线光滑而对称, 表明晶体有着良好的结晶质量. 图 3 为晶片三个不同位置 a、b、c 处测得的数据. 可以看到, 晶片中心处结晶质量最好, 摇摆曲线半宽高 (FWHM) 为  $47\text{arcsec}$ , 晶片半径中点处和边缘处分别为  $57.7$  和  $78.4\text{arcsec}$ . 而且晶片边缘处摇摆曲线出现卫星峰, 说明该处可能存在镶嵌结构等缺陷. 晶体质量中心好、边缘差现象表明晶体径向生长不均匀. 这对高质量、大尺寸 ZnO 晶体的获得来说是需要解决的问题.

单晶 ZnO 有 8 组光学声子模在布里渊区的  $\Gamma$

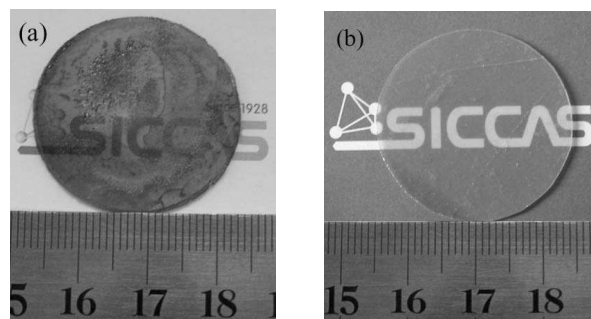


图 2 (a)  $\phi 32\text{mm}$  ZnO 晶体毛坯 (b)  $\phi 30\text{mm}$  ZnO 晶体抛光片 (退火后)

Fig. 2 (a) ZnO bulk single crystal with a diameter of 32mm, (b) the polished ZnO wafer with a diameter of 30mm (after annealed)

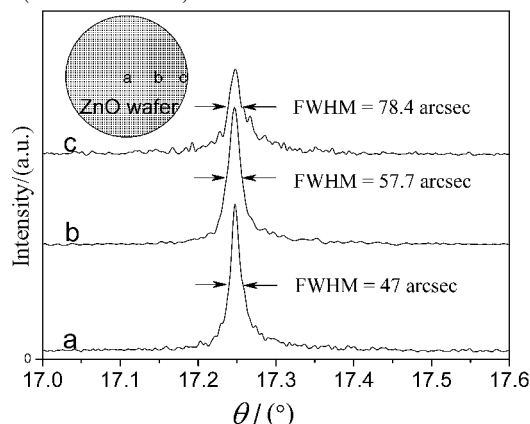


图 3 ZnO 单晶晶片 (001) 面不同位置的 X 射线摇摆曲线

Fig. 3 X-ray rocking curves for (001) reflection of the ZnO single crystal wafer at different position

点, 其中  $A_1+E_1+2E_2$  模是拉曼活性的,  $2B_1$  模是拉曼非活性的, 而且  $A_1$  和  $E_1$  模又可分裂成 LO 和 TO 模. 图 4 是退火前后 ZnO 单晶的室温 Raman 谱. 位于  $331$ 、 $377$ 、 $408$ 、 $437$  和  $537$   $\text{cm}^{-1}$  的 Raman 峰分别对应于 ZnO 的  $2\text{-LA(M)}$ 、 $A_1(\text{TO})$ 、 $E_1(\text{TO})$ 、 $E_2(\text{high})$  和  $A_1(\text{LO})$  振动模式. 在  $437\text{cm}^{-1}$  处尖锐的强峰是 ZnO 特征峰, 表明 ZnO 单晶的应力小、结晶质量高<sup>[14]</sup>. 此外,  $575\text{cm}^{-1}$  的振动模式可能是由于 O 空位、Zn 填隙、反位 O 所引起的<sup>[15]</sup>. 由图中可以看到, 退火后样品的该模强度比未退火的降低, 表明退火减少了 O 空位、Zn 填隙、反位 O 等缺陷.

用室温 PL 谱进一步研究退火对 ZnO 晶体的影响. 图 5 是退火前后 ZnO 晶体的 PL 谱. 对于未退火样品, 可以观察到 ZnO 有三个发光峰:  $375\text{nm}$  的紫外发射峰,  $530\text{nm}$  左右的绿光发射峰和  $650\text{nm}$  左右的红光发射峰. 紫外峰来源于带边激子的复合, 其发光强度取决于薄膜的结晶质量, 结晶质量

好的材料发射紫外光的强度高. 绿光和红光的发射目前仍存在争议<sup>[16]</sup>. 有人认为绿光发射是来自氧空位 ( $\text{Vo}$ )<sup>[17-19]</sup>, 氧空位俘获光生电子后与价带空穴复合. Vanheusden 等<sup>[20]</sup> 进一步提出 ZnO 的绿光发射是由于一价氧空位中电子 ( $\text{Vo}^*$ ) 和价带中光生空穴的复合. Van Dijken 等人<sup>[21]</sup> 提出绿光发射是源于浅陷阱的电子和深陷阱的空穴复合. 在体单晶中, 带一个电子的氧空位缺陷被认为是处于导带边的下方大约  $2\text{eV}$ <sup>[22]</sup>. 现在, 一般认为它们是可见光发射的复合中心, 即绿光发射是源于导带电子和氧空位  $\text{Vo}^*$  的复合. ZnO 的红光发射与富锌的 ZnO 结构<sup>[23]</sup>、或与沉积过程中形成的自然缺陷有关<sup>[24]</sup>. 由图 5 可见, 经氧气氛退火后, 样品的绿光和发射明显减弱, 表明造成该发射带的缺陷在氧气氛退火条件下大幅减少.

## 4 结论

以外延有 ZnO 单晶膜的蓝宝石晶片为衬底, 碳为催化剂, 利用化学气相传输方法生长得到了  $\phi 32\text{mm} \times 4\text{mm}$  的 ZnO 单晶. 双晶衍射和 Raman、PL 谱测量均表明晶体具有很好的结晶质量. 而且氧气氛下退火处理可以明显减少样品的氧空位、锌填隙等缺陷, 从而提高晶体质量.

## 参考文献

- [1] Robert F. *Science*, 1997, **276**: 895–896.
- [2] Tsukazaki A, Ohtomo A, Onuma T, *et al. Nature Material*, 2005, **4**: 42–46.
- [3] Nause J, Nemeth B. *Semicond. Sci. Technol.*, 2005, **20**: S45–S48.
- [4] Ohshima E, Ogino H, Niikura I, *et al. J. Cryst. Growth*, 2004, **260**: 166–170.
- [5] Maeda K, Sato M, Niikura I. *Semicond. Sci. Technol.*, 2005, **20**: S49–S54.
- [6] Hassani S, Tromson-Carij A, Lusson A, *et al. Phys. Stat. Sol. (b)*, 2002, **229**: 835–839.
- [7] Graszka K, Mcelelski A. *Phys. Stat. Sol. (c)*, 2005, **2**: 1115–1118.
- [8] Look D C, Reynolds D C, Sizelove J R, *et al. Solid State Communication*, 1998, **105**: 399–401.
- [9] Li Xin-Hua, Xu Jia-Yue, Li Xiao-Min. *Applied Physics A*, 2005, **82**: 373–376.
- [10] Zhao Y, Dong Z, Wei X, *et al. Chinese Journal of Semiconductors*, 2006, **27**: 336–339.
- [11] Song C, Hang Y, Zhang C, XU J, *et al. Journal of Synthetic Crystals*, 2005, **34**: 1083–1087.
- [12] Tena-Zaera R, Martínez-Tomás M C, Hassani S, *et al. J. Cryst. Growth*, 2004, **270**: 711–721.

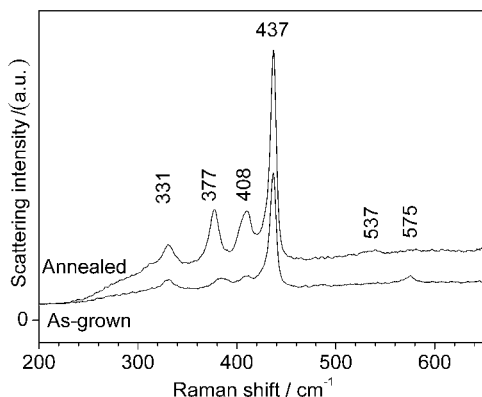


图 4 ZnO 单晶的室温 Raman 谱

Fig. 4 Room temperature micro-Raman spectra of the ZnO single crystal

The  $514.5\text{nm}$   $\text{Ar}^+$  laser was used as the excitation source

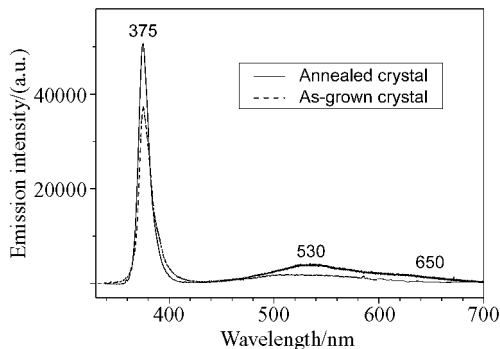


图 5 籽晶化学气相传输方法生长的 ZnO 单晶晶片的室温 PL 谱

Fig. 5 Room-temperature photoluminescence spectra of ZnO single crystal wafer grown by the seeded chemical vapor transport method

- [13] Fujimura N, Nishihara T, Goto S, *et al.* *J. Cryst. Growth*, 1993, **130**: 269–272.
- [14] Fan H J, Scholz R, Kolb M F, *et al.* *Appl. Phys. A*, 2004, **79**: 1895–1900.
- [15] Yang L W, Wu X L, Huang G S, *et al.* *J. Appl. Phys.*, 2005, **97**: 014308.
- [16] Özgür Ü, Alivov Y I, Liu C, *et al.* *J. Appl. Phys.*, 2005, **98**: 041301.
- [17] Mo C M, Li Y H, Lin Y S, *et al.* *J. Appl. Phys.*, 1998, **83**: 4389–4391.
- [18] Lin G, Yang S H, Yang C L, *et al.* *Appl. Phys. Lett.*, 2000, **76**: 2901–2903.
- [19] 高相东, 李效民, 于伟东 (Gao Xiang-Dong, *et al.*). 无机材料学报 (Journal of Inorganic Materials), 2005, **20** (4): 965–970.
- [20] Vanheusden K, Seager C H, Warren W L, *et al.* *J. Appl. Phys.*, 1996, **79**: 7983–7990.
- [21] Van Dijken A, Meulenkaamp E A, Vanmaekelbergh D, *et al.* *J. Phys. Chem. B*, 2000, **104**: 1715–1723.
- [22] Kröger F A. *The Chemistry of Imperfect Crystals*. Amsterdam: North-Holland Publishing Company, 1964. 691.
- [23] Studenikin S A, Golego N, Cocivra M. *J. Appl. Phys.*, 1998, **84**: 2287–2294.
- [24] Minamit, Nanto H, Takata S. *Thin Solid Films*, 1983, **109**: 379–384.