

高质量重锡掺杂 ZnGa_2O_4 单晶

李政沅, 李慧慧, 张 坤, 尹 强, 王 佩, 张 晋, 贾志泰, 穆文祥

(山东大学晶体材料国家重点实验室, 新一代半导体材料研究院晶体材料研究所, 济南 250100)

摘 要: 超宽禁带(UWBG)半导体材料具有高临界电场、耐高温、光电特性优异, 因可在高功率器件、电力电子、光电子应用等领域发挥重要作用而备受关注。采用垂直梯度凝固(VGF)法成功生长出体积约 10 cm^3 的高质量 Sn^{4+} 掺杂 ZnGa_2O_4 单晶。通过 X 射线衍射(XRD)、X 射线光电子能谱、霍尔测试和紫外-可见光谱对晶体结构、电学性能和光学性能进行了系统研究。XRD 结果表明, Sn^{4+} 掺杂 ZnGa_2O_4 晶体为纯尖晶石相无杂质相, 摇摆曲线半高宽(FWHM)仅为 $82''$ 。所获得的不同 Sn^{4+} 掺杂浓度的 ZnGa_2O_4 单晶的光学带隙分别为 4.58 eV 和 4.56 eV , 均在约 275 nm 处有明显的吸收截止边。霍尔测试的结果显示, 随着 Sn^{4+} 掺杂浓度的升高, 晶体的电导率增加, 最高载流子浓度可达 $3.32 \times 10^{19}\text{ cm}^{-3}$, 电子迁移率为 $30\text{ cm}^2\cdot\text{V}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$, 电阻率为 $0.006\text{ }\Omega\cdot\text{cm}$ 。载流子浓度明显高于之前研究的未掺杂的 ZnGa_2O_4 单晶。本工作为 ZnGa_2O_4 材料的掺杂改性提供了重要的理论和实验依据。锡掺杂到 ZnGa_2O_4 晶体中后, 光电性能改善, 有望在高功率器件和光电器件领域获得应用。

关键词: 氧化镓; 垂直梯度凝固法; 锡掺杂; 电学性能; 超宽禁带半导体

中图分类号: TN304 文献标志码: A 文章编号: 0454-5648(2025)07-1993-08

网络出版时间: 2025-03-27



近年来, 随着能源、信息、国防以及电动汽车的快速发展, 对功率器件性能的要求越来越高^[1]。高电压、低损耗和大功率电子器件已成为电力电子未来的发展趋势。因此, 探索和开发新型功率半导体材料以更好地满足未来工业发展需求已迫在眉睫。超宽禁带(UWBG)半导体材料已引起广泛关注。由于其具有高临界电场、耐高温以及光电特性良好, 这些材料在光电、传感系统和高功率器件领域具有广阔的应用前景^[2-8]。目前, 诸如 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 等带隙超过 4 eV 的超宽禁带半导体材料已成为下一代功率器件和探测器研究的重点^[9]。然而, $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 的低热导率和复杂的单斜晶系结构导致散热性能差以及电学和光学性能的各向异性, 再加上其生长工艺困难导致成品率低的问题, 给器件设计和实现带来了严重障碍^[10-13]。为了寻找新材料, 现在的研究已从二元体系扩展到三元和四元体系, ZnGa_2O_4 被引入作

为一种新型的超宽带隙半导体氧化物。最近已经证明了基于 ZnGa_2O_4 的光电探测器^[14-15]、肖特基二极管^[16]、和晶体管^[17]的制造。这些器件的实现依赖于具有高导电性的 ZnGa_2O_4 衬底。

ZnGa_2O_4 是一种新型的三元导电氧化物, 其晶体结构为简单面心立方尖晶石结构, 空间群为 $Fd\bar{3}m$ 。晶格常数为 $8.334\text{ }\text{\AA}$, 该材料不存在任何解理面。立方晶体结构使其具有各向同性的电学和光学性能, 并且有利于晶圆的制造工艺。此外, 与二元体系中的 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 相比, ZnGa_2O_4 在热导率和 n 型导电性潜力方面表现更佳。 ZnGa_2O_4 的散热性比 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 好^[11, 18], 并且 ZnGa_2O_4 具有 2 个阳离子位点的优势, 提高了掺杂的自由度^[19]。有人认为阳离子反位缺陷 Ga_{Zn} 是导致其本征 n 型导电性的最低能量施主缺陷^[20]。与氧化镓类似, ZnGa_2O_4 具有宽禁带、大介电常数和对紫外线区域的高透过率, 同时,

收稿日期: 2025-01-21。 修订日期: 2025-02-07。

基金项目: 国家重点研发计划(2024YFA1208800); 国家自然科学基金(NSFC)(U23A20358); 山东省自然科学基金(ZR2023ZD05 和 2022TSGC2120); 深圳市基础研究计划(GJHZ20220913142605011); 小米基金会/小米青年人才计划。

第一作者: 李政沅(1998—), 男, 博士研究生。

通信作者: 贾志泰(1981—), 男, 博士, 教授;

穆文祥(1989—), 男, 博士, 副教授。

Received date: 2025-01-21. Revised date: 2025-02-07.

First author: LI Zhengyuan (1998—), male, Doctoral candidate.

E-mail: 202034073@mail.sdu.edu.cn

Correspondent author: JIA Zhitai(1981—), male, Ph.D., Professor.

MU Wenxiang (1989—), male, Ph.D., Associate Professor.

E-mail: z.jia@sdu.edu.cn; mwx@sdu.edu.cn

ZnGa_2O_4 晶体的研究与开发也因其较低的生产成本而得到进一步推动。可以使用垂直梯度凝固(VGF)法等熔体法进行生长,在高功率电子器件和紫外光电子器件领域具有广阔的应用前景。通过适当掺杂特定元素,如铬(Cr)、锰(Mg)、铁(Fe)、铝(Al)和钴(Co)等,可以改善其光电性能,从而使掺杂的 ZnGa_2O_4 成为光电器件的潜在候选材料。例如, Cr^{3+} : ZnGa_2O_4 晶体已被研究证明在生物成像方面具有应用潜力^[21]。 ZnGa_2O_4 晶体在掺杂 Co^{2+} 后表现出饱和吸收特性^[22]。Al 掺杂的 ZnGa_2O_4 晶体被研究可制备成高性能的深紫外光电探测器^[23]。Fe 掺杂的 ZnGa_2O_4 晶体也被报道可以作为一种无需载流子介导磁矩的稀磁半导体材料^[24]。Cu 掺杂的 ZnGa_2O_4 晶体表现出了良好的微波介电性能^[25]。目前,关于 ZnGa_2O_4 单晶的电学性能,已有大量文献报道^[26–29]。但通过掺杂来控制电学性能的报道却很少。 Sn^{4+} 的离子半径与 Ga^{3+} 相当,因此它能够轻易地替代晶格位置上的 Ga^{3+} , 对晶格的影响较小。同时为了将 ZnGa_2O_4 用作垂直电流结构发光二极管(LED)或激光二极管(LD)的衬底,需要高透明度和高质量,同时还需要更高的导电性能,在这种情况下,掺锡可能会提高 ZnGa_2O_4 的光电性能。但迄今为止,关于锡掺杂的 ZnGa_2O_4 单晶的相关研究的报告很少。因此,进一步探索锡掺杂的 ZnGa_2O_4 单晶是很有必要的。在此,研究了锡掺杂对 ZnGa_2O_4 单晶的影响。

在这项工作中,采用 VGF 法成功获得了体积约 10 cm^3 、高质量的锡(Sn^{4+})掺杂的 ZnGa_2O_4 晶体。通过单晶 X 射线衍射(XRD)对生长的 Sn^{4+} : ZnGa_2O_4 晶体的结构进行了检测,并通过高分辨率 X 射线衍射(HR-XRD)对其晶体质量进行了研究。此外,通过紫外-可见光谱、X 射线光电子能谱(XPS)和霍尔测量对生长的 Sn^{4+} : ZnGa_2O_4 晶体的光学和电学性能进行了研究。结果发现:其光学性能受 Sn^{4+} 浓度的影响, ZnGa_2O_4 单晶的电学性能可通过掺入的锡浓度来控制;生长出的 Sn^{4+} 掺杂 ZnGa_2O_4 单晶在室温下的载流子浓度高于之前研究的 ZnGa_2O_4 单晶($1.39 \times 10^{19}\text{ cm}^{-3}$)和 Sn^{4+} 掺杂 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ ($3.00 \times 10^{18} \sim 3.00 \times 10^{19}\text{ cm}^{-3}$)^[30]。该材料的宽带隙、高导电性使其在高功率器件及光电器件领域展现出了极佳的应用前景。

1 实验

1.1 晶体生长

采用配备射频感应加热的 VGF 单晶炉生长了

锡掺杂的 ZnGa_2O_4 体块单晶。采取了过量添加 ZnO 以及缩短熔融态时间的策略,以确保晶体生长过程中的均匀性,并减少因原料蒸发不均导致的晶体缺陷。以高纯度(99.999%)的 Ga_2O_3 、 ZnO 和 SnO_2 粉末作为起始原料。按照 $n(\text{ZnO}):n(\text{Ga}_2\text{O}_3):n(\text{SnO}_2)$ 的摩尔比为 1.000:0.990:0.005 的比例将 3 种粉末在 40 r/min 的转速下混合 80 h,以确保混合充分且均匀。然后将混合粉末在 2000 bar 的压力下冷压成块,并在空气中于 600 °C 的刚玉坩埚中煅烧 16 h。随后在内径 60 mm、高 60 mm、壁厚 2 mm、底厚 3 mm 的坩埚中生长锡掺杂的 ZnGa_2O_4 体块单晶。在晶体生长过程中,将氩气和 12%氧气的混合气体(系统压力保持在约 1.02 bar)引入系统。然后将坩埚以 250 °C/h 的速率加热至 1900 °C,并在此温度下保持约 2 h 以确保完全熔融。在完全熔融后,以 2~3 °C/min 的速率缓慢冷却坩埚。成功生长出了锡掺杂的 ZnGa_2O_4 体块单晶。

1.2 样品表征

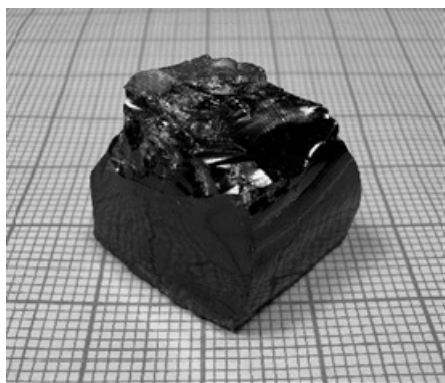
X 射线衍射(XRD)数据使用 Bruker-AXS D8 Advance X 射线衍射仪获得,采用铜靶 $\text{K}\alpha_1$ 辐射线($\lambda = 1.54186\text{ Å}$)作为辐射源。测量范围为 $20^\circ \sim 75^\circ$,步长为 0.0116° ,每步积分时间为 0.1 s。使用背反射劳厄装置(配备 North Star 软件的 Multiwire MWL 120)进行了劳厄背反射测量。测量所用的样品为尺寸为 $5\text{ mm} \times 5\text{ mm} \times 1\text{ mm}$ 的长方体,其厚度方向沿[111]方向。高分辨率 X 射线衍射(HR-XRD)实验采用 Bruker D8 Discover 系统进行,该系统配备了一个专门针对 $\text{Cu K}\alpha_1$ 辐射线($\lambda = 1.54056\text{ Å}$)的四晶体单色器。管电压 40 kV、工作电流 40 mA,步长和步长时间分别为 0.0005° 和 0.4 s。使用 ULVAC-PHI 公司生产的 PHI 5000 VersaProbe II X 射线光电子能谱仪对 Sn^{4+} 掺杂的 ZnGa_2O_4 晶体进行了测试。在物理性质测量系统(PPMS)中进行霍尔测量,经过多次测量后取平均值确定了样品的载流子浓度、载流子迁移率和电阻率。霍尔效应测量采用范德堡方法,在 -7 T 至 7 T 的磁场范围内进行,使用的是尺寸为 $5.0\text{ mm} \times 5.0\text{ mm} \times 0.5\text{ mm}$ 的(111)面晶片。为了建立欧姆接触,在晶片的 4 个角通过电子束蒸发沉积了 4 个尺寸为 $500\text{ }\mu\text{m} \times 500\text{ }\mu\text{m}$ 的 Ni/Au 方形金属电极。X 射线荧光光谱(XRF)使用日本理学 ZSX primus II 型 X 射线荧光光谱仪获得。在室温下,使用日立公司生产 UV-Vis-NIR 光谱仪在 200~2000 nm 范围内记录了 Sn^{4+} 掺杂的 ZnGa_2O_4 晶体的光学吸收光谱和透射光谱。

2 结果与讨论

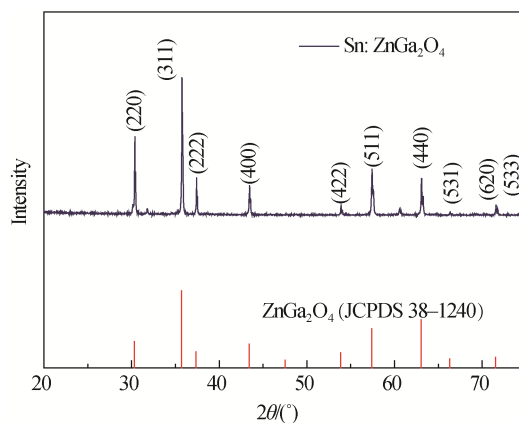
2.1 晶体结构与质量分析

图 1a 展示了通过 VGF 法生长的 Sn^{4+} 掺杂 ZnGa_2O_4 晶体的照片。所获得的 Sn^{4+} 掺杂 ZnGa_2O_4 体块单晶的体积约为 10 cm^3 。表明生长的 Sn^{4+} 掺杂 ZnGa_2O_4 晶体表面无裂纹, 结晶度良好。整个晶体呈现出深蓝色, 这是自由载流子红外吸收导致的。颜色分布均匀, 表明 Sn^{4+} 在晶体中分布均匀。图 1b 所示的 Sn^{4+} 掺杂 ZnGa_2O_4 粉末样品的 X 射线衍射 (XRD) 谱揭示了其晶体结构的详细信息。结果表明 ZnGa_2O_4 的所有衍射峰均与标准谱(JCPDS 38-1240)一致, 未观察到杂质相。 Sn^{4+} 掺杂 ZnGa_2O_4 晶体仍保持立方晶体结构, 空间群为 $Fd\bar{3}m$, 且从熔体生长的 Sn^{4+} 掺杂 ZnGa_2O_4 晶体具有化学计量或接近化学计量的组成。此外, 根据 XRD 数据, Sn^{4+} 掺杂 ZnGa_2O_4 的晶格常数被计算为 $8.391\text{ \AA}$ 。该值比

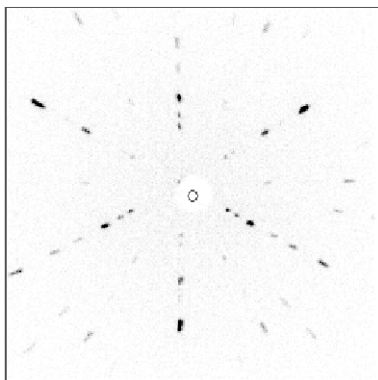
ZnGa_2O_4 的晶格常数 $8.334\text{ \AA}$ 略大, 这是由于 Sn^{4+} 的离子半径($0.69\text{ \AA}$)大于 Ga^{3+} ($0.62\text{ \AA}$), Sn^{4+} 的引入导致 ZnGa_2O_4 的晶格膨胀, 晶格常数略微增大^[31]。劳厄背散射测量是一种评估晶体质量的技术, 通过测量其衍射图样来分析晶体的质量, 如图 1c 所示。该图清晰地表明衍射点明亮清晰, 这表明单晶的质量良好。图 1d 为 Sn^{4+} 掺杂 ZnGa_2O_4 晶片(111)面的高分辨率 X 射线衍射摇摆曲线。该曲线表明 Sn^{4+} 掺杂 ZnGa_2O_4 样品在(111)晶面上呈对称分布。为了评估晶体质量, 在抛光的(111)面晶片上测量了多个点的摇摆曲线。摇摆曲线的最佳半峰全宽(FWHM)为 $82''$ ($1^\circ=3600''$), 这表明所获得的 Sn^{4+} 掺杂 ZnGa_2O_4 晶体具有较好的晶体质量。摇摆曲线的单峰特性进一步表明抛光的(111)面晶片没有小角度晶界, 意味着所得晶体没有明显的晶体缺陷或晶界, 这种高质量的晶体结构对于提升晶体在实际应用中的表现至关重要。



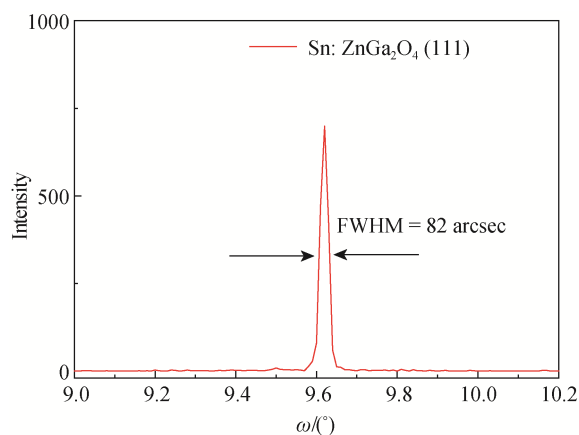
(a) Photograph of VGF-grown Sn^{4+} : ZnGa_2O_4 bulk crystal



(b) Powder XRD pattern of the Sn^{4+} -doped ZnGa_2O_4 crystal



(c) Laue diffraction pattern of the Sn^{4+} -doped ZnGa_2O_4 crystal wafer



(d) X-ray rocking curve of the Sn^{4+} -doped ZnGa_2O_4 crystal wafer

图 1 锡掺杂 ZnGa_2O_4 单晶的照片、粉末 XRD、劳厄衍射及摇摆曲线

Fig. 1 Sn^{4+} -doped ZnGa_2O_4 crystal photograph, powder XRD, Laue diffraction and rocking curve diagram

2.2 X 射线光电子能谱分析

通过 X 射线光电子能谱(XPS)对未掺杂和 Sn^{4+} 掺杂的 ZnGa_2O_4 晶体的化学组成和表面电子特性进行了研究。图 2 展示了这 2 种晶体中 Zn 2p、O 1s 和 Ga 2p 能级的精细光谱特征。XPS 光谱采用高斯函数进行了拟合。XPS 光谱扫描未检测到除原始成分和受污染的碳以外的其他元素,表明样品纯度很高。 ZnGa_2O_4 样品中碳的存在是由于生长过程中污染引入的。在图 2 中,采用 XPS 分析中常用的校准方法,将 C 1s 峰的结合能固定在 284.8 eV 作为电荷参考。

图 2a~图 2c 分别展示了未掺杂 ZnGa_2O_4 晶体和 Sn^{4+} 掺杂的 ZnGa_2O_4 晶体中 Zn 2p、O 1s 和 Ga 2p 的 XPS 谱。Zn 2p、O 1s 和 Ga 2p 的结合能均用 C 1s 进行校准。在图 2a 中,Zn 2p XPS 谱呈不对称的峰形,经过分峰拟合后,可以分为 2 个明显的峰。结合能较高结合能的峰与位于八面体位点的 Zn^{2+} 相关,较低的峰则与处于四面体位点的 Zn^{2+} 有关^[32]。可以观察到,未掺杂的 ZnGa_2O_4 晶体和 Sn^{4+} 掺杂的 ZnGa_2O_4 晶体均表现出部分倒置的尖晶石结构,其中大部分 Zn^{2+} 位于四面体位点。 ZnGa_2O_4 晶体的反位缺陷浓度在 Sn^{4+} 掺杂后变化较小,经计算得到位于八面体位点的 Zn^{2+} 峰面积均为约 10%。这表明 Sn^{4+} 的掺入对晶体的反位缺陷浓度影响很小。

图 2b 展示了未掺杂的 ZnGa_2O_4 晶体和 Sn^{4+} 掺杂的 ZnGa_2O_4 晶体的 O 1s XPS 谱。未掺杂和 Sn^{4+} 掺杂的 ZnGa_2O_4 晶体的 O 1s XPS 谱显示出由于多组分贡献而形成的典型的宽峰。通过分峰拟合处理

后,O 1s 谱被分为 2 个峰。主峰 O_I 对应晶格氧,其能级约为 530.5 eV。另一个肩峰 O_{II} 的结合能更高,约为 532.1 eV。通常认为肩峰与氧空位以及环境中的水或氧分子的化学吸附有关。在熔体法生长得到的 ZnGa_2O_4 晶体中,肩峰主要是由熔体高温生长过程中引入的氧空位所致。通过 $\text{O}_{II}/(\text{O}_I + \text{O}_{II})$ 比值计算得出的氧空位占比表明,未掺杂的 ZnGa_2O_4 晶体的氧空位占比为 29.25%,而 Sn^{4+} 掺杂的 ZnGa_2O_4 晶体的氧空位占比为 29.78%。在 ZnGa_2O_4 晶体中,氧空位可以作为施主,引入额外的载流子,增加 n 型载流子浓度。两者的氧空位占比相近表明 Sn^{4+} 掺杂的 ZnGa_2O_4 晶体的电学性能变化与熔体生长过程中引入的氧空位无关。

在图 2c 中, Ga 2p_{3/2} 谱呈现出相对宽且不对称的形状,表明 Ga^{3+} 分布于多种不同的配位环境中^[32]。经过分峰拟合后, Ga 2p_{3/2} 谱被分为 2 个明显的峰。结合能较高的峰对应位于尖晶石晶格八面体位点的 Ga^{3+} ,结合能较低的峰则与位于四面体位点的 Ga^{3+} 相关^[33]。可以观察到,随着 Sn^{4+} 的掺杂,八面体位点 Ga^{3+} 的峰强度降低,而四面体位点的 Ga^{3+} 的峰强度相对增加。在尖晶石结构中,八面体位点的 Ga^{3+} 占比的降低通常是由 Zn^{2+} 占据其八面体位点所致。然而,图 2a 所示的 Zn 2p 光谱中, Zn^{2+} 在四面体和八面体位置的分布仅略有变化。这表明可能是由于 Sn^{4+} 掺杂占据了 Ga^{3+} 的八面体位点, Sn^{4+} 作为一种浅能级施主,通过在 ZnGa_2O_4 晶体中占据 Ga^{3+} 的八面体位点提供 1 个价电子进而增强晶体的 n 型导电性能。

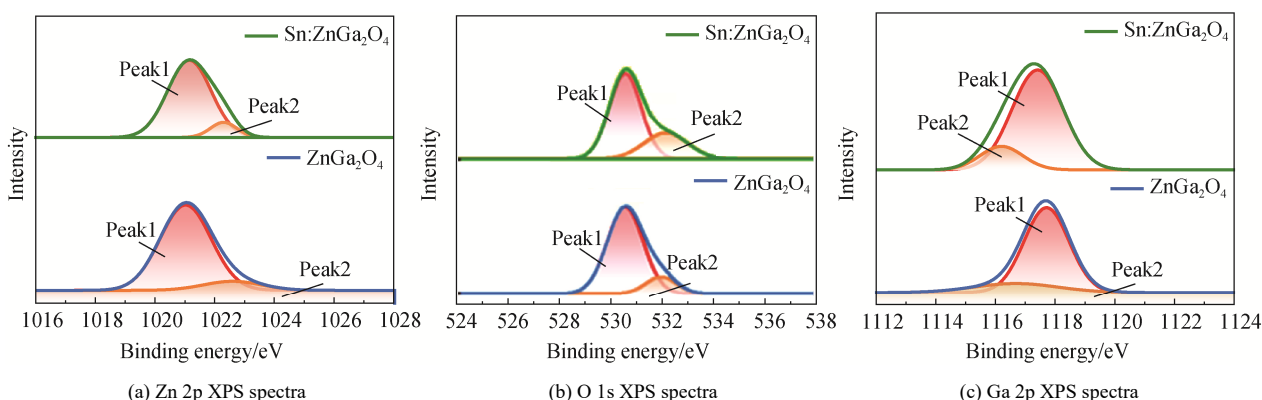


图 2 锡掺杂 ZnGa_2O_4 单晶的 XPS 谱
Fig. 2 XPS spectra of the Sn^{4+} -doped ZnGa_2O_4 crystal

2.3 X 射线荧光光谱分析

利用 X 射线荧光光谱(XRF)分析了不同 Sn^{4+} 掺杂浓度的 ZnGa_2O_4 样品的元素组成,如表 1 所示。X 射线荧光光谱分析结果表明,生长得到的 Sn^{4+} 掺

杂 ZnGa_2O_4 样品中存在 Zn、Ga、O 和 Sn 元素,证明 Sn^{4+} 被成功掺入 ZnGa_2O_4 晶体中。并且发现,由于高温下 SnO_2 的饱和蒸汽压较大, SnO_2 挥发性较强,生长出的晶体中残留的 Sn^{4+} 浓度远低于起始原

料中的 Sn^{4+} 浓度。测定了不同 Sn^{4+} 掺杂浓度的 ZnGa_2O_4 晶体中 Sn^{4+} 的浓度分别为 0.14% 和 0.25% (摩尔分数)。

表 1 Sn^{4+} : ZnGa_2O_4 样品的元素组成

Table 1 Elemental composition of Sn^{4+} : ZnGa_2O_4 samples

Sample	Zn	Ga	O	Sn
Sn: ZnGa_2O_4 -1	15.90	30.65	53.31	0.14
Sn: ZnGa_2O_4 -2	15.84	30.36	53.56	0.25

x is mole fraction.

2.4 电学性能

为了研究生长的 ZnGa_2O_4 单晶的实际电学性能, 对未掺杂和 Sn^{4+} 掺杂的 ZnGa_2O_4 晶体进行了霍尔测量, 采用了范德堡法 (Van Der Pauw), 在 ZnGa_2O_4 晶片的 4 个角上沉积了 Ni/Au 触点, 以形成良好的欧姆接触。表 2 总结了 Sn: ZnGa_2O_4 -1 样品、Sn: ZnGa_2O_4 -2 样品和未掺杂 ZnGa_2O_4 (UID ZnGa_2O_4) 样品的霍尔测量结果。霍尔测量的实验数据表明, 未掺杂的 ZnGa_2O_4 具有 n 型导电性, 室温下载流子浓度为 $1.39 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$, 迁移率为 $41 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$, 电阻率为 $0.011 \text{ } \Omega \cdot \text{cm}$ 。 Sn^{4+} 掺杂后, 样品 Sn: ZnGa_2O_4 -1 和 Sn: ZnGa_2O_4 -2 均表现出 n 型导电性。其中, Sn^{4+} 掺杂浓度较低的样品 Sn: ZnGa_2O_4 -1 的载流子浓度为 $2.65 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$, 电子迁移率为 $33 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$, 电阻率为 $0.008 \text{ } \Omega \cdot \text{cm}$ 。随着 Sn^{4+} 掺杂浓度的增加, Sn: ZnGa_2O_4 -2 样品的载流子浓度增加到 $3.32 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$, 电子迁移率为 $30 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$, 电阻率为 $0.006 \text{ } \Omega \cdot \text{cm}$ 。 Sn^{4+} 掺杂浓度 0.25% 的样品的迁移率低于 Sn^{4+} 掺杂浓度 0.14% 的样品, 这可能是由于 Sn^{4+} 起到了有效的散射中心作用, 大大降低了自由电子的迁移率。

表 2 Sn^{4+} : ZnGa_2O_4 样品的电学性能

Table 2 Electrical properties of Sn^{4+} : ZnGa_2O_4 samples

Sample	Carrier type	n/cm^{-3}	$\mu/(\text{cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1})$	$\rho/(\Omega \cdot \text{cm})$
UID ZnGa_2O_4	n	1.39×10^{19}	41	0.011
Sn: ZnGa_2O_4 -1	n	2.65×10^{19}	33	0.008
Sn: ZnGa_2O_4 -2	n	3.32×10^{19}	30	0.006

ZnGa_2O_4 单晶在未掺杂的情况下表现较高的载流子浓度, 其 n 型电导率的来源可能主要来自 Ga_{Zn} 缺陷。作为一种尖晶石材料, ZnGa_2O_4 中四面体和八面体位点的阳离子的无序分布会产生反位缺陷, 能够提高材料的导电性。将 Sn^{4+} 引入 ZnGa_2O_4 单晶

后, Sn^{4+} 作为一种典型的浅能级施主, 其电子构型为 $5s^2 5p^2$, 5s 轨道的自由电子将填充导带并提高材料的导电性。此外, Sn^{4+} 与 Ga^{3+} 的离子半径差较小, 因掺杂而产生的晶格失配和晶体缺陷也较少^[34]。霍尔测量的结果表明, 随着 Sn^{4+} 的掺入, ZnGa_2O_4 晶体的电阻率降低, 载流子浓度明显提高。这意味着 ZnGa_2O_4 晶体的电阻率和载流子浓度可以通过掺杂 Sn^{4+} 来控制。

总之, 本工作表明, 所生长的 Sn^{4+} 掺杂的 ZnGa_2O_4 单晶在室温下的载流子浓度高于之前研究的未掺杂的 ZnGa_2O_4 单晶和 Sn^{4+} 掺杂的 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 单晶 ($n = 5.95 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$)^[30]。该材料的宽带隙、高耐压和高热导率使其成为垂直结构高功率器件的理想材料。

2.5 光学性能

采用紫外-可见光谱研究了室温下未掺杂及锡掺杂 ZnGa_2O_4 晶体的光学性质。通过紫外 (UV) 吸收光谱测量了未掺杂及锡掺杂 ZnGa_2O_4 晶体的带隙。其中, 吸收系数 (α) 与光学带隙 (E_g) 之间的关系由以下方程表示:

$$\alpha h\nu = A(h\nu - E_g)^{n/2} \quad (1)$$

式中: h 、 ν 和 A 分别代表普朗克常数、光波频率和与材料相关的常数。对于直接带隙半导体, $n=1$; 对于间接带隙半导体, $n=4$ 。虽然目前对于 ZnGa_2O_4 晶体的带隙认识尚存在一定分歧, 但依据当前文献中普遍采用的方法, 本工作将其视作直接带隙半导体对数据进行处理, 旨在获取更为精确的带隙值。通过将直线部分外推至 $h\nu$ 轴来估算光学带隙^[35], 所得带隙估算值如图 3a 所示, 根据该曲线, Sn: ZnGa_2O_4 -1 样品和 Sn: ZnGa_2O_4 -2 样品的直接带隙分别估计为 4.58 eV 和 4.56 eV, 略低于未掺杂的 ZnGa_2O_4 晶体 (4.59 eV)。

图 3b 展示了未掺杂的 ZnGa_2O_4 样品、Sn: ZnGa_2O_4 -1 样品和 Sn: ZnGa_2O_4 -2 样品在 200~1000 nm 波长范围的光学透过率光谱。所有样品在 275 nm 附近表现出明显的截止吸收边。表明吸收边并未受 Sn^{4+} 掺杂的影响。并且所有样品在 323 nm 附近还表现出较弱的吸收特性。这种弱吸收的现象在铃木等的研究中也报道^[36], 可能是由材料内部自由载流子的存在导致的。未掺杂的 ZnGa_2O_4 样品在可见光波长区域的光学透过率相对较高。随着 Sn^{4+} 离子浓度的增加, Sn^{4+} 掺杂的 ZnGa_2O_4 样品的透过率降低, 并且在近红外波长范围内的吸收增加, 这与表 2 中样品的载流子密度结果相关, 因为红外吸

收与由自由载流子密度决定的等离子体频率有关^[37]。自由载流子密度越高，等离子体频率越高，材料对红外光的吸收能力越强。基于上述特性，所生长的锡掺杂的 ZnGa_2O_4 晶体在大功率器件和日盲探测领域展现出显著的应用潜力。

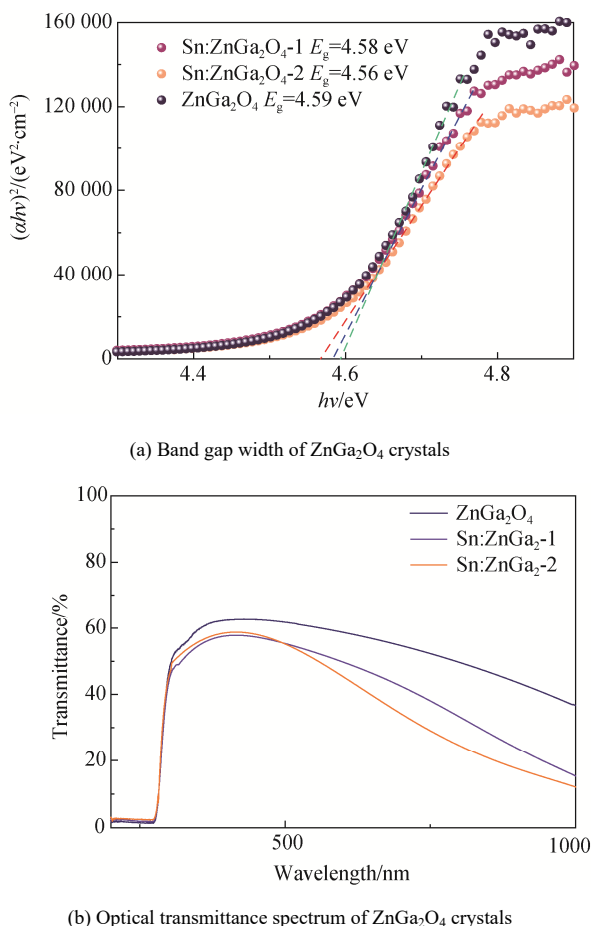


图 3 未掺杂和锡掺杂的 ZnGa_2O_4 晶体的禁带宽度和透过光谱

Fig. 3 Band gap width and transmission spectra of undoped and Sn^{4+} -doped ZnGa_2O_4 crystals

3 结论

采用 VGF 法成功生长出了体积为 10 cm^3 的高质量 Sn^{4+} 掺杂 ZnGa_2O_4 单晶。所获得的 Sn^{4+} 掺杂 ZnGa_2O_4 晶体衍射峰无明显偏移且摇摆曲线半高宽低至 $82''$ ，证实了所得单晶具有极高的质量。XRF 分析和 XPS 分析分别证实了 Zn、Ga、O 和 Sn 元素的含量以及 Sn^{4+} 主要通过取代 Ga^{3+} 占据尖晶石结构中八面体位点的方式掺入 ZnGa_2O_4 晶体。随着 Sn^{4+} 掺杂浓度的增加， ZnGa_2O_4 晶体的光学带隙减小，分别为 4.58 eV 和 4.56 eV 。近红外吸收增强与载流子浓度提升直接相关，而 275 nm 处截止吸收边保持稳定，表明本征紫外响应特性未受掺杂干扰。霍尔

测结果表明， Sn^{4+} 的引入显著提高了 ZnGa_2O_4 晶体的载流子浓度($2.65 \times 10^{19} \sim 3.32 \times 10^{19}\text{ cm}^{-3}$)，降低了电阻率($0.006 \sim 0.008\text{ }\Omega \cdot \text{cm}$)。这些性能优于未掺杂的 ZnGa_2O_4 单晶和 Sn^{4+} 掺杂的 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 单晶。综合来看，所生长的 Sn^{4+} 掺杂 ZnGa_2O_4 晶体在功率器件和日盲探测领域展现出显著的应用潜力，有望在未来高功率、高频电子器件和光电子器件的发展中发挥关键作用。

参考文献:

- [1] HUSAIN I, OZPINECI B, ISLAM M S, et al. Electric drive technology trends, challenges, and opportunities for future electric vehicles[J]. Proc IEEE, 2021, 109(6): 1039–1059.
- [2] TSAO J Y, CHOWDHURY S, HOLLIS M A, et al. Ultrawide-bandgap semiconductors: Research opportunities and challenges[J]. Adv Electron Mater, 2018, 4(1): 1600501.
- [3] CHIKOIDZE E, ROGERS D J, TEHERANI F H, et al. Puzzling robust 2D metallic conductivity in undoped $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ thin films[J]. Mater Today Phys, 2019, 8: 10–17.
- [4] YEBOAH L A, OPPONG P A, MALIK A A, et al. Exploring innovations, sustainability and future opportunities in semiconductor technologies[J]. Int J Adv Nano Comput Anal, 2024, 3(2): 1–42.
- [5] YANG J L, LIU K W, CHEN X, et al. Recent advances in optoelectronic and microelectronic devices based on ultrawide-bandgap semiconductors[J]. Prog Quantum Electron, 2022, 83: 100397.
- [6] RAFIN S M S H, AHMED R, HAQUE M A, et al. Power electronics revolutionized: A comprehensive analysis of emerging wide and ultrawide bandgap devices[J]. Micromachines, 2023, 14(11): 2045.
- [7] 郝跃. 宽禁带与超宽禁带半导体器件新进展[J]. 科技导报, 2019, 37(3): 58–61.
- [8] HAO Yue. Sci Technol Rev, 2019, 37(3): 58–61.
- [9] 王江, 罗林保. 基于氧化镓日盲紫外光电探测器的研究进展[J]. 中国激光, 2021, 48(11): 7–37.
- [10] WANG Jiang, LUO Linbao. Chin J Lasers, 2021, 48(11): 7–37.
- [11] PEARTON S J, YANG J C, CARY P H, et al. A review of Ga_2O_3 materials, processing, and devices[J]. 2018, 5(1): 011301.
- [12] LEWIS B G, PAINE D C. Applications and processing of transparent conducting oxides[J]. MRS Bull, 2000, 25(8): 22–27.
- [13] TIPPINS H H. Optical absorption and photoconductivity in the band edge of $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ [J]. Phys Rev, 1965, 140: 316–319.
- [14] TOMM Y, REICHE P, KLIMM D, et al. Czochralski grown Ga_2O_3 crystals[J]. J Cryst Growth, 2000, 220(4): 510–514.
- [15] HARWIG T, KELLENDONK F. Some observations on the photoluminescence of doped $\beta\text{-galliumsesquioxide}$ [J]. J Solid State Chem, 1978, 24(3/4): 255–263.
- [16] LOU Z, LI L D, SHEN G Z. High-performance rigid and flexible ultraviolet photodetectors with single-crystalline ZnGa_2O_4 nanowires[J]. Nano Res, 2015, 8(7): 2162–2169.
- [17] TSAI S H, BASU S, HUANG C Y, et al. Deep-ultraviolet photodetectors based on epitaxial ZnGa_2O_4 thin films[J]. Sci Rep, 2018, 8(1): 14056.
- [18] YUAN Y, LI Z Y, HOU X H, et al. Enhancing the performance of $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ solar-blind photodetectors based on ZnGa_2O_4 substrate by

- bottom-up Zn diffusion doping[J]. *J Alloys Compd*, 2023, 969: 171596.
- [17] SHEN Y C, TUNG C Y, HUANG C Y, et al. Study on optoelectronic characteristics of ZnGa_2O_4 thin-film phototransistors[J]. *ACS Appl Electron Mater*, 2019, 1(5): 783–788.
- [18] ORITA M, HIRAMATSU H, OHTA H, et al. Preparation of highly conductive, deep ultraviolet transparent $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ thin film at low deposition temperatures[J]. *Thin Solid Films*, 2002, 411(1): 134–139.
- [19] ZHANG Y J, YAN J L, ZHAO G, et al. First-principles study on electronic structure and optical properties of Sn-doped $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ [J]. *Phys B Condens Matter*, 2010, 405(18): 3899–3903.
- [20] KACHEL K, KORYTOV M, GOGOVA D, et al. A new approach to free-standing GaN using $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ as a substrate[J]. *CrystEngComm*, 2012, 14(24): 8536–8540.
- [21] HUSSEN M K, DEJENE F B. Effect of Cr^{3+} doping on structural and optical property of ZnGa_2O_4 synthesized by Sol gel method[J]. *Optik*, 2019, 181: 514–523.
- [22] DUAN X L, YUAN D R, WANG L H, et al. Synthesis and optical properties of Co^{2+} -doped ZnGa_2O_4 nanocrystals[J]. *J Cryst Growth*, 2006, 296(2): 234–238.
- [23] KUMAR SINGH A, CHEN P W, WU D S. Growth and characterization of co-sputtered Al-doped ZnGa_2O_4 films for enhancing deep-ultraviolet photoresponse[J]. *Appl Surf Sci*, 2021, 566: 150714.
- [24] RISBUD A S, SESHADRI R, ENSLING J, et al. Dilute ferrimagnetic semiconductors in Fe-substituted spinel ZnGa_2O_4 [J]. *J Phys: Condens Matter*, 2005, 17(6): 1003–1010.
- [25] LU X C, BIAN W J, LI Y Y, et al. Cation distributions and microwave dielectric properties of Cu-substituted ZnGa_2O_4 spinel ceramics[J]. *Ceram Int*, 2017, 43(16): 13839–13844.
- [26] ZERARGA F, BOUHEMADOU A, KHENATA R, et al. Structural, electronic and optical properties of spinel oxides ZnAl_2O_4 , ZnGa_2O_4 and ZnIn_2O_4 [J]. *Solid State Sci*, 2011, 13(8): 1638–1648.
- [27] GALAZKA Z, GANSCHOW S, SCHEWSKI R, et al. Ultra-wide bandgap, conductive, high mobility, and high quality melt-grown bulk ZnGa_2O_4 single crystals[J]. 2018, 7(2): 022512.
- [28] BOY J, HANDWERG M, MITDANK R, et al. Charge carrier density, mobility, and Seebeck coefficient of melt-grown bulk ZnGa_2O_4 single crystals[J]. 2020, 10(5): 055005.
- [29] CHI Z, TARNTAIR F G, FRÉGNAUX M, et al. Bipolar self-doping in ultra-wide bandgap spinel ZnGa_2O_4 [J]. *Mater Today Phys*, 2021, 20: 100466.
- [30] FU B, JIAN G Z, MU W X, et al. Crystal growth and design of Sn-doped $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$: Morphology, defect and property studies of cylindrical crystal by EFG[J]. *J Alloys Compd*, 2022, 896: 162830.
- [31] WANG B, WANG H, TU B T, et al. Optical transmission, dispersion, and transition behavior of ZnGa_2O_4 transparent ceramic[J]. *J Am Ceram Soc*, 2023, 106(2): 1230–1239.
- [32] LI N N, DUAN X L, YU F P, et al. Effects of preparation method and temperature on the cation distribution of ZnGa_2O_4 spinel studied by X-ray photoelectron spectroscopy[J]. *Vacuum*, 2017, 142: 1–4.
- [33] DUAN X L, YU F P, WU Y C. Microstructure and optical properties of $\text{Co}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Ga}_2\text{O}_4$ ($0 \leq x \leq 1$) nanoparticles[J]. *Eur J Inorg Chem*, 2013, 2013(8): 1287–1293.
- [34] GALAZKA Z, IRMSCHER K, SCHEWSKI R, et al. Czochralski-grown bulk $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ single crystals doped with mono-, di-, tri-, and tetravalent ions[J]. *J Cryst Growth*, 2020, 529: 125297.
- [35] O'DONOGHUE R, RECHMANN J, AGHAEI M, et al. Low temperature growth of gallium oxide thin films *via* plasma enhanced atomic layer deposition[J]. *Dalton Trans*, 2017, 46(47): 16551–16561.
- [36] SUZUKI N, OHIRA S, TANAKA M, et al. Fabrication and characterization of transparent conductive Sn-doped $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ single crystal[J]. *Phys Status Solidi C*, 2007, 4(7): 2310–2313.
- [37] YAMAGA M, VÍLLORA E G, SHIMAMURA K, et al. Donor structure and electric transport mechanism in $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ [J]. *Phys Rev B*, 2003, 68(15): 155207.

High-Quality Heavy Sn-Doped ZnGa_2O_4 Single Crystal

LI Zhengyuan, LI Huihui, ZHANG Kun, YIN Qiang, WANG Pei, ZHANG Jin, JIA Zhitai, MU Wenxiang
(State Key Laboratory of Crystal Materials, Institute of Novel Semiconductors,
Institute of Crystal Materials, Shandong University, Jinan 250100, China)

Extended Abstract

Introduction Ultra-wide bandgap (UWBG) semiconductor materials have attracted extensive attention in the fields of optoelectronics, sensing systems, and high-power devices due to their high critical electric field, high-temperature resistance, and excellent photoelectric properties. In this paper, high-quality Sn^{4+} -doped ZnGa_2O_4 crystals with a volume of approximately 10 cm^3 were successfully obtained by the VGF method. The crystal structure of the grown Sn^{4+} : ZnGa_2O_4 crystals was detected by single crystal X-ray diffraction (XRD), and their crystal quality was studied by high-resolution X-ray diffraction (HRXRD). In addition, the optical and electrical properties of the grown Sn^{4+} : ZnGa_2O_4 crystals were investigated by UV-Vis spectroscopy, XPS, and Hall measurements. The results show that the optical properties are affected by the Sn^{4+} concentration, and it is demonstrated for the first time that the electrical properties of ZnGa_2O_4 single crystals can be controlled by the concentration of doped Sn^{4+} . The carrier concentration of the grown Sn^{4+} -doped ZnGa_2O_4 single crystal at room temperature is higher than that of previously studied ZnGa_2O_4 single crystals ($1.39 \times 10^{19}\text{ cm}^{-3}$) and Sn^{4+} -doped $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ ($3 \times 10^{18} - 3 \times 10^{19}\text{ cm}^{-3}$). The improved photoelectric properties of ZnGa_2O_4 crystals after Sn^{4+} doping are expected to find applications in high-power devices and optoelectronic devices.

Methods ZnGa_2O_4 bulk single crystals doped with Sn^{4+} were grown by the VGF method. High-purity (99.999%) Ga_2O_3 , ZnO and SnO_2 powders were used as starting materials. The three powders were mixed for 80 h at a speed of 40 revolutions per minute, and

then the mixed powders were cold-pressed into blocks at a pressure of 2000 bar and calcined in air at 600 °C in an alumina crucible for 16 h. Subsequently, ZnGa₂O₄ bulk single crystals doped with Sn⁴⁺ were grown in a crucible with an inner diameter of 60 mm and a height of 60 mm. The furnace was heated to 1900 °C at a rate of 250 °C/h in an atmosphere of argon and 12% oxygen, and maintained at this temperature for about 2 h. Then the furnace was cooled slowly at a rate of 2–3 °C per minute. Sn⁴⁺ doped ZnGa₂O₄ bulk single crystals were obtained.

Results and discussion XRD analysis indicates that the Sn⁴⁺-doped ZnGa₂O₄ crystal maintains a pure spinel phase without any impurity phases, and the lattice constant slightly increases due to the introduction of Sn⁴⁺. The high-resolution X-ray diffraction (HRXRD) results show that the full width at half maximum (FWHM) of the rocking curve of the crystal is only 82 arcsec, indicating excellent crystal quality. X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) analysis confirms that Sn⁴⁺ mainly enters the octahedral sites of the lattice by replacing Ga³⁺. X-ray fluorescence spectroscopy (XRF) analysis indicates that Sn⁴⁺ is successfully doped into the crystal, but the actual doping concentration is lower than the theoretical value due to the volatility of SnO₂. Optical performance tests show that Sn⁴⁺ doping slightly reduces the optical band gap of ZnGa₂O₄ crystals and increases the absorption in the near-infrared band, which is related to the increase in carrier concentration. Hall measurement results show that Sn⁴⁺ doping significantly increases the carrier concentration of the crystal (up to $3.32 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$) and reduces the resistivity ($0.006 \text{ } \Omega \cdot \text{cm}$), outperforming undoped ZnGa₂O₄ and Sn⁴⁺-doped β -Ga₂O₃ crystals.

Conclusions In this study, high-quality Sn⁴⁺-doped ZnGa₂O₄ single crystals with a volume of 10 cm³ were successfully grown by the vertical gradient freezing (VGF) method. The obtained Sn⁴⁺-doped ZnGa₂O₄ crystals showed no significant shift in diffraction peaks and a full width at half maximum (FWHM) of the rocking curve as low as 82 arc seconds, confirming the extremely high quality of the single crystals. X-ray fluorescence spectroscopy (XRF) and X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) analyses respectively confirmed the contents of Zn, Ga, O, and Sn elements, as well as the fact that Sn⁴⁺ were mainly incorporated into the ZnGa₂O₄ crystal by replacing Ga³⁺ at octahedral sites in the spinel structure. With the increase of Sn⁴⁺ doping concentration, the optical band gap of ZnGa₂O₄ crystals decreased to 4.58 eV and 4.56 eV, respectively. The introduction of Sn⁴⁺ did not cause significant changes in the cutoff absorption edge at about 275 nm, but increased absorption in the near-infrared wavelength range, which was related to the increase in carrier concentration. Hall measurements verified the effect of Sn⁴⁺ doping on the electrical properties of ZnGa₂O₄ single crystals. The results indicated that the introduction of Sn⁴⁺ significantly increased the carrier concentration of ZnGa₂O₄ crystals (2.65×10^{19} – $3.32 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$) and decreased the resistivity (0.006 – $0.008 \text{ } \Omega \cdot \text{cm}$). These properties were superior to undoped ZnGa₂O₄ single crystals and Sn⁴⁺-doped β -Ga₂O₃ single crystals. Overall, the Sn⁴⁺-doped ZnGa₂O₄ crystals grown in this study demonstrated significant application potential in power devices and solar-blind detection, and are expected to play a key role in the development of future high-power and high-frequency electronic and optoelectronic devices.

Keywords zinc gallium oxide; vertical gradient freeze method; stannum-doped; electrical property; ultra-wide bandgap semiconductors