

文章编号: 1007-4627(2010)01-0087-05

80 keV N 离子注入对 ZnO 薄膜结构的影响*

臧航^{1,2}, 王志光^{1, #}, 魏孔芳^{1,2}, 孙建荣¹, 姚存峰^{1,2}, 申铁龙^{1,2},
马艺准^{1,2}, 杨成绍^{1,2}, 庞立龙^{1,2}, 朱亚斌^{1,2}

(1 中国科学院近代物理研究所, 甘肃 兰州 730000;

2 中国科学院研究生院, 北京 100049)

摘要: 室温下用 80 keV N 离子注入 ZnO 薄膜样品, 注量分别为 5.0×10^{14} , 5.0×10^{15} 和 5.0×10^{16} ions/cm², 然后用 X 射线衍射和透射电镜技术对样品的结构特性进行了表征。实验结果表明, 由高度(002)择优取向的致密柱状晶构成的薄膜中, 注入 5.0×10^{15} ions/cm² 时, 观测到缺陷生成和局域无序化现象, 但薄膜总体结构仍保持柱状晶和(002)择优取向; 随着注量的增大, 晶格常数 c 和压应力呈增大趋势。对注入 N 离子对 ZnO 薄膜结构特性的影响机理进行了简单的讨论。

关键词: ZnO 薄膜; N 离子注入; X 射线衍射; 透射电镜

中图分类号: O484.5 **文献标识码:** A

1 引言

氧化锌(ZnO)作为 II-VI 族直接带隙化合物半导体材料, 具有禁带宽度大(室温下 3.37 eV), 激子结合能高(60 meV)的特性, 是制备室温下短波长光电子器件的优选材料, 受到国内外科研工作者广泛关注^[1, 2]。由于 ZnO 材料中的施主具有较低的形成焓, 所以掺入杂质后很容易生成起浅施主作用的本征缺陷(如 Zn 空位, O 间隙等)^[3]。另外掺入杂质在 ZnO 中的溶解度较低等因素, 导致 p 型 ZnO 的制备是研制的难点^[4-7], 目前尚未真正解决, 仍然停留在实验室探索阶段。由于 N 离子半径(0.146 nm)与 O 离子半径(0.138 nm)比较接近, 引入的受主能级相对较浅(距价带顶约 0.40 eV), 因此 N 被认为是最适合用来实现 ZnO 的 p 型转变的受主杂质^[8]。

离子注入方法具有可精确控制掺杂浓度和不受固溶度影响等优点, 已经广泛应用于半导体工业生产。因此, 注入 N 离子来制备 p 型 ZnO 薄膜是一种可行的方法, 目前已经有了一些研究进展^[9-12]。Georgobiani 等^[9]利用 300 keV N 离子注入 ZnO/

SiO₂ 薄膜, 在注量为 1×10^{15} 和 3×10^{15} ions/cm² 时, 氧气气氛下 600 °C 退火后获得 p 型传导特性; Wang Kun 等^[10]利用 120 keV N 离子注入 ZnO/Si 薄膜, 在注量为 1×10^{15} 和 1×10^{16} ions/cm² 时, 氧气气氛下 850 °C 退火后获得 p 型传导特性; 但 Wang Hung-Ta 等^[11]采用 5—150 keV N 离子注入单晶 ZnO, 在 600—950 °C 退火, 仍为 n 型 ZnO; Chen 等^[12]采用 N⁺, O⁺, Al⁺ 分别注入以及 N⁺/O⁺, Al⁺/O⁺ 共注入单晶 ZnO, 并对其进行不同温度退火, 与 Wang H Ta 等的结果一样, 也未观测到 n 型向 p 型的转变。

到目前为止, 利用离子注入尚未真正实现 ZnO 材料从 n 型到 p 型的转变, 掺杂导致的结构缺陷及其演化也还需要进行深入的研究。本工作采用 N 离子注入高度择优取向的 ZnO 薄膜, 通过研究 ZnO 薄膜结构随注入剂量的变化, 探索注入 N 离子对 ZnO 薄膜结构的影响及其机理。

2 实验

实验样品在辽宁聚智公司的 JS-450 型射频溅

* 收稿日期: 2009-03-30; 修改日期: 2009-04-03

* 基金项目: 中国科学院知识创新方向性项目(KJCX2-YW-M11); 国家自然科学基金资助项目(10835010)

作者简介: 臧航(1982—), 男(汉族), 河南确山人, 在读博士研究生, 从事固体材料辐照效应研究;

E-mail: zanghang@impcas.ac.cn

通讯联系人: 王志光, E-mail: zhwang@impcas.ac.cn

射台上制备。以直径 50 mm 纯度为 99.999% 的高纯锌靶为靶材, 溅射前真空预抽至 8×10^{-4} Pa, 溅射气体为氩气和氧气的混合气 ($\text{Ar} : \text{O}_2 = 8 : 3$), 溅射功率为 100 W, 衬底为硅单晶(100), 衬底与靶间距 86 mm, 衬底温度为 400 °C, 溅射气压为 3.4 Pa, 溅射时间为 7 h, 石英振荡仪显示膜厚为 400 nm。

在室温下, 用 80 keV 的 N 离子注入制备的 ZnO 薄膜样品。实验在中国科学院近代物理研究所 320 kV 高压平台上进行。N 离子注量分别为 0, 5.0×10^{14} , 5.0×10^{15} 和 5.0×10^{16} ions/cm²。为了研究掺杂前后 ZnO 薄膜结构变化情况, 采用透射电子显微镜(TEM)分析和 X 射线衍射(XRD)测量对 N 离子注入前后样品的结构等进行了表征。其中 TEM 分析在日本精工 JEM-3010 型透射电子显微镜上完成; XRD 测量在飞利浦 X'pert Pro 型 X 射线衍射仪上进行, 采用 $\theta-2\theta$ 模式, 激发 X 射线为 Cu 的 K_α 射线。为了精密计算晶格常数, 获得的 XRD 谱用 jade 程序进行 K_{α_2} 射线峰的去掉, 只分析 K_{α_1} 射线(波长 $\lambda = 0.154056$ nm)激发产生的 XRD 谱。

利用 SRIM 程序^[13]模拟计算了 80 keV N 离子注入在 ZnO 薄膜内的浓度分布和位移损伤截面分布(如图 1 所示)。注入的 N 离子及其引起的位移损伤主要影响样品近表面约 250 nm 厚的范围, 注入 N 的峰值浓度和位移损伤峰分别出现在约 150 和 100 nm 处。另外还可推知, 注量为 5.0×10^{16} ions/cm² 的样品中注入 N 的峰值浓度可达 4%。根据下文给出的透射电镜结果可知, 薄膜厚度约为 400 nm, 大于 N 离子的入射深度。

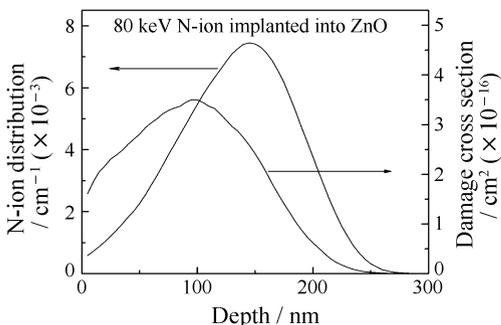


图 1 ZnO 薄膜中 N 浓度分布及位移损伤截面随深度的变化

由于 80 keV N 离子在 ZnO 薄膜中的核能损和

电子能损分别为 0.213, 0.556 MeV/(mg/cm²), 损伤主要由核-核之间的弹性碰撞所产生原子位移引起, 电子能损的贡献较小。注入 N 的峰值浓度和位移损伤峰存在明显的交叠, 因此实验观测到的 ZnO 薄膜结构的变化是 N 掺杂和位移损伤两者共同起作用的结果。

3 结果与讨论

通过测量 ZnO 薄膜的 XRD 谱, 研究了 N⁺ 注入产生的辐照损伤对晶体结构影响。图 2 给出了 N⁺ 的注入前后 ZnO 薄膜样品的 XRD 谱。可以看出, N⁺ 注入后的样品仍为高度(002)择优取向, 即 N⁺ 注入没有改变原有 ZnO 薄膜的晶体结构, 这与我们以前用高能 Xe 辐照 ZnO 薄膜得到的结果类似^[14]。由于在 XRD 测量中, 晶粒尺寸变化和应变导致衍射峰宽化均为对称宽化^[15], 因此在对 ZnO (002) 峰进行高斯拟合时, N⁺ 注量为 5.0×10^{16} ions/cm² 的样品的 XRD 谱按照双峰拟合处理, 得到衍射峰的峰位、半高宽见表 1。由此, 不仅可以发现 ZnO(002) 峰位随 N⁺ 注量的增加向低散射角方向略有移动, 而且还发现 N⁺ 注量为 5.0×10^{16} ions/cm² 时, ZnO 薄膜 XRD 谱中的(002)峰附近出现一个与掺杂有关的新峰。

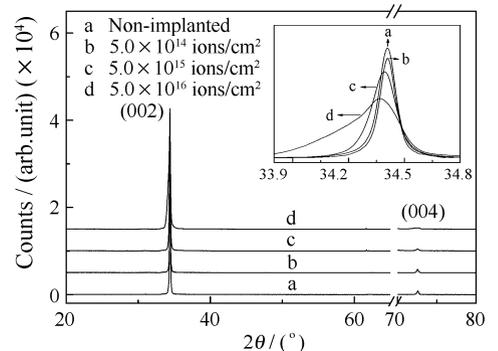


图 2 ZnO 薄膜样品的 XRD 谱随 N 离子注量的变化

利用 Bragg 公式计算了 ZnO 薄膜样品的晶格常数 c 。对于 ZnO 六方纤锌矿结构, 其应力 $\sigma = -453.6 \times (c - c_0) / c_0$ (GPa)^[16] ($c_0 = 5.206$ Å 为无应力粉末样品的晶格常数^[17]), 计算结果若为负号表示薄膜所受应力为压应力, 反之为张应力。根据实验测得的 XRD 谱分析得到的部分结果如表 1 所示。

从表 1 可以看出, 随着 N⁺ 注量由 0 (未注入) 增大至 5.0×10^{16} ions/cm², 晶格常数 c 从 5.207 Å

表 1 N 离子注入的 ZnO 薄膜样品的 XRD 峰位、半高宽、晶格常数及应力结果

注量 /(ions/cm ²)	(002)峰		新峰		晶格常数 <i>c</i> /Å	应力 σ /GPa
	峰位 $2\theta/(\circ)$	半高宽/ (\circ)	峰位 $2\theta/(\circ)$	半高宽/ (\circ)		
0	34.413	0.103	-	-	5.2078	-0.16
5.0×10^{14}	34.413	0.096	-	-	5.2078	-0.16
5.0×10^{15}	34.394	0.148	-	-	5.2106	-0.40
5.0×10^{16}	34.383	0.187	34.239	0.493	5.2122	-0.54

增大到 5.211 Å, 半高宽由 0.103° 增大到 0.187°, 对应的压应力由 0.16 Gpa 增大到 0.54 Gpa。在 N 离子注入 ZnO 薄膜过程中, N 离子通过弹性碰撞在薄膜内产生空位或间隙原子等缺陷, 同时被阻止在薄膜内形成掺杂。由于间隙原子与晶格中临近原子之间存在相应的斥力, 使相邻晶面内的原子间距增加, 导致其所在的晶胞的体积略有增加, 晶胞内的原子将受到来自周围正常晶胞的原子的压应力; 而空位可使相邻晶面内的原子间距变小, 导致其所在晶胞的体积略有减小, 此时晶胞内的原子将受到来自周围正常晶胞的原子的张应力。从实验得到的结果看, N 离子注入在 ZnO 薄膜中产生的间隙原子大于产生空位数, 故 XRD 分析显示薄膜内原子整体上受到压应力。随着注入剂量的增加, 与空位数相比富余的间隙子的数目增加, 不仅使薄膜的压应力和晶格常数 *c* 随之增加, 而且还引起了晶体结构的完整性变差。

当注量为 5.0×10^{16} ions/cm² 时, 在 $2\theta = 34.239^\circ$ 处测得一个与掺杂有关的新峰。根据模拟计算, 注量 5.0×10^{16} ions/cm² 时, 薄膜中沉积的 N 的峰值浓度可达到 4%。通过查寻 XRD 中 pdf 卡片, 发现这与 Zn₃N₂ 的 (321) 面的衍射峰 ($2\theta = 34.318^\circ$) 与该新峰比较接近。因此推测该新峰可能与注入的 N 离子替代 ZnO 晶格内 O 的位置而形成 Zn—N 键有关。

为了直观观测 N⁺ 注入前后 ZnO 薄膜结构变化情况, 利用高分辨透射电镜对 ZnO 薄膜样品进行了内部结构分析。图 3 和图 4 分别给出了注入前 ZnO 样品和注量为 5.0×10^{15} ions/cm² 的样品的电镜照片, 其中图 3(b) 和图 4(b) 为高分辨透射电镜 (HREM) 像, 图 3(c) 和图 4(c) 为电子衍射图。

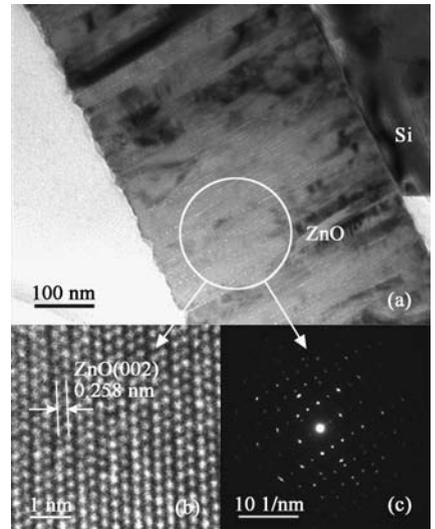
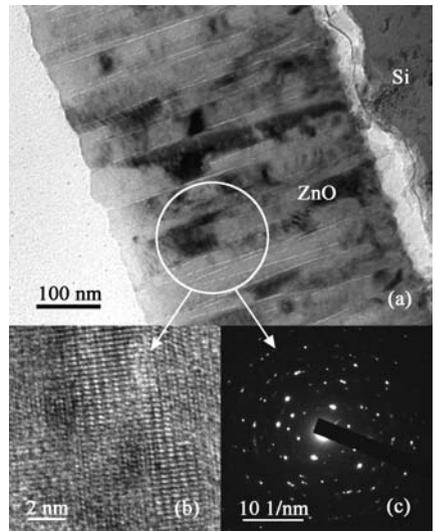


图 3 注入前 ZnO 薄膜样品的 TEM 照片 (a) 全貌图, (b) HREM, (c) 电子衍射图。

图 4 N 注量为 5.0×10^{15} ions/cm² 的 ZnO 薄膜样品的 TEM 照片

(a) 全貌图, (b) HREM, (c) 电子衍射图。

比较注入前后电镜图片可以看出, 注入前 ZnO 薄膜由致密柱状晶体组成(图 3(a) 衬度像中的条状

结构所示), HREM 图显示晶格排列有序, (002) 方向晶面间距约为 0.258 nm, 电子衍射图显示衍射斑点规律排列, 类似单晶; 注入 5.0×10^{15} ions/cm² 后, 薄膜仍然保持致密柱状晶结构(图 4(a)衬度像中的条状结构所示), HREM 图显示点阵结构大部分还比较清楚, 但部分区域出现晶格扭曲和模糊, 电子衍射图中也出现多套反映多晶面的衍射斑点, 而且有向衍射环变化的趋势。这说明 N 离子注入在 ZnO 薄膜中产生了缺陷和损伤, 破坏了局部晶格结构的完美性, 使得薄膜的质量有所下降。据计算结果, N⁺ 注量为 5.0×10^{15} ions/cm² 时, 在靠近薄膜表面的 200 nm 内的损伤水平可达到或者超过 1.0 dpa, 也就是说, 每个原子可以至少发生了 1 次的位置变化。然而, 电镜分析结果显示薄膜整体结构依然良好, 这表明 ZnO 薄膜有很强的抗辐照损伤的能力。

4 结论

实验研究了 80 keV N 离子注入引起的 ZnO 薄膜结构特性的变化。XRD 实验结果发现, ZnO 薄膜的晶格常数和薄膜内所受压应力随注入剂量增加呈增大趋势; 当注量达到 5.0×10^{16} ions/cm² 时, 在 $2\theta = 34.239^\circ$ 处得到新峰, 这可能与注入 N 离子在 ZnO 晶格内替代 O 的位置而形成 Zn—N 键有关。透射电镜分析结果表明, N 离子注入可在 ZnO 薄膜样品中产生缺陷。较大注量 (5.0×10^{15} ions/cm², 损伤水平峰值可超过 1.0 dpa) N 离子注入可导致薄膜中出现局部无序化, 使得薄膜的质量有所下降, 但薄膜总体结构仍保持柱状晶和 (002) 择优取向。这些实验结果表明, 在总体结构不变的前提下, 有可能实现 ZnO 薄膜样品中的 N 掺杂。

参考文献 (References):

[1] Özgür Ü, Alivov Ya I, Liu C, *et al.* Journal of Applied Phys-

ics, 2005, **98**: 041301.

- [2] Pearton S J, Norton D P, Ip K, *et al.* Progress in Materials Science, 2005, **50**: 293.
- [3] Kohan A F, Ceder G, Morgan D, *et al.* Phys Rev, 2000, **B61** (22): 15019.
- [4] Ryu Y, Lubguban J A, Lee T S, *et al.* Appl Phys Lett, 2007, **90**: 131115.
- [5] Xu W Z, Ye Z Z, Zeng Y J, *et al.* Appl Phys Lett, 2006, **88**: 173506.
- [6] Liu W, Gu S L, Ye J D, *et al.* Appl Phys Lett, 2006, **88**: 092101.
- [7] Yungryel Ryu, Tae-Seok Lee, Jorge A L, *et al.* Appl Phys Lett, 2006, **88**: 241108.
- [8] Park C H, Zhang S B, Wei S H, Phys Rev, 2002, **B66**: 073202.
- [9] Georgobian A N, Gruzintsev A N, Volkov V T, *et al.* Nucl Instr and Meth, 2003, **A514**: 117.
- [10] Wang Kun, Ding Zhibo, Chen Tianxiang, *et al.* Nucl Instr and Meth, 2008, **B266**: 2962.
- [11] Wang H T, Kang B S, Chen J J, *et al.* Appl Phys Lett, 2006, **88**: 102107.
- [12] Chen Z Q, Maekawa M, Kawasuso A, *et al.* Appl Phys Lett, 2005, **87**: 091910.
- [13] Ziegler J F, SRIM2006. Available from: <http://www.srim.org/>.
- [14] Zang H, Wang Z G, Peng X P, *et al.* Nucl Instr and Meth, 2008, **B266**: 2863.
- [15] Lifshin E. Materials Science and Technology, Characterization of Materials Part II, (Chinese Translation Book). 1998, **2B**: 256.
- [E·利弗森. 材料的特征检测(2)(材料科学与技术丛书). 译者: 叶恒强. 北京: 科学出版社, 1998, 06].
- [16] Puchert M K, Timbrell P Y, Lamb R N. J Vac Sci Technol, 1996, **A14**(4): 2220.
- [17] Reeber R R. J Appl Phys, 1970, **41**: 063.

Effects of 80 keV N-ion Implantation on Structures of ZnO Films^{*}

ZANG Hang^{1, 2}, WANG Zhi-guang^{1, #}, WEI Kong-fang^{1, 2}, SUN Jian-rong¹, YAO Cun-feng^{1, 2}, SHEN Tie-long^{1, 2}, MA Yi-zhun^{1, 2}, YANG Cheng-shao^{1, 2}, PANG Li-long^{1, 2}, ZHU Ya-bin^{1, 2}

(1 *Institute of Modern Physics, Chinese Academy of Sciences, Lanzhou 730000, China*;

2 *Graduate University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China*)

Abstract: ZnO thin films were implanted at the room temperature by 80 keV N-ions to 5.0×10^{14} , 5.0×10^{15} or 5.0×10^{16} ions/cm², the structural characteristics of the samples were investigated using X-ray diffraction(XRD) spectrometer and transmission electron microscopy(TEM). It was found that the un-implanted ZnO films are constituted of columnar crystals which are very compact and of preferred c-axis orientation. After N-ion implantation, the crystal lattice constant and the biaxial compressive stress increased with the increasing of the N-implantation dose. In the 5.0×10^{16} N-ions/cm² implanted ZnO sample, a new XRD peak due to defects or N-dopants appeared. Moreover, defects and localized disordering in the 5.0×10^{15} N-ions/cm² implanted ZnO films have been observed under high resolution TEM measurement. However, N-ion implantation could not change significantly the crystal structure of the ZnO films. Possible mechanism of the structural modification of ZnO films by N-ion implantation was briefly discussed.

Key words: ZnO films; N-implantation; XRD; TEM

* **Received date:** 30 Mar. 2009; **Revised date:** 3 Apr. 2009

* **Foundation item:** Knowledge Innovation Program of Chinese Academy of Sciences(KJ CX2-YW-M11); National Natural Science Foundation of China(10835010)

Corresponding author: Wang Zhi-guang, E-mail: zhgwang@impcas.ac.cn