

文章编号:1007-2780(2009)03-0367-05

ZnO 薄膜离子注入改性的研究进展

薛书文,梅 芳,肖世发,黄子康,莫 东

(湛江师范学院 物理系,广东 湛江 524048,E-mail:xueshuwen@263.net)

摘 要: ZnO 是一种在短波长光电器件领域有巨大应用价值的 II-VI 族化合物半导体材料,离子注入是常用的半导体掺杂技术,文章综述了国内外近年来离子注入技术在 ZnO 的 n、p 型掺杂等方面的研究进展。

关 键 词: 氧化锌;离子注入;掺杂

中图分类号: TN305.3 **文献标识码:** A

1 引 言

ZnO 是一种透明的 II-VI 族化合物半导体,室温下的禁带宽度为 3.37 eV。ZnO 的激子束缚能(60 meV)比 GaN(25 meV)和 ZnSe(22 meV)等高出很多,同时比室温热离化能(26 meV)也高许多,具有纤锌矿结构。早期 ZnO 的紫外发射随温度的升高而快速湮灭,导致 ZnO 的研究一度被人冷落。1997 年 ZnO 薄膜紫外受激发射被发现后^[1,2],作为宽禁带半导体材料 ZnO 又重新成为研究的热点。随着 ZnO 薄膜制备技术的不断完善,利用分子束外延(MBE)、金属有机气相化学沉积(MOCVD)、RF 磁控溅射等方法,人们已可以制备出大面积、均匀度好的高质量 ZnO 薄膜。室温下,ZnO 具有很高的激子束缚能,以 ZnO 材料为基底的器件室温条件下工作稳定,被广泛认为是取代 GaN 的新的短波长半导体材料。

离子注入技术是 20 世纪 60 年代发展起来的一种半导体掺杂工艺,它将具有一定能量的离子束引入固体材料表层或一定深度,从而使材料的表面或本体的性质发生变化。经过几十年的发展,离子注入技术在材料改性领域已得到广泛的应用。

对于本征 ZnO 材料,其在材料生长过程中不可避免地会引入带施主性质的缺陷(V_O 、 Zn_i 等),从而为导带提供大量的自由电子,所以它是一种 n 型半导体。但是,这种本征 ZnO 的载流子浓度

一般不是很高。根据不同的应用目的,人们可以通过掺杂改变 ZnO 中的载流子的浓度和类型。离子注入技术就是其中一种颇为有效的掺杂手段。目前,对 ZnO 的离子注入改性研究主要集中在如下几个方面:(1)通过注入 Al 等提高 ZnO 的导电性能,制备高电导率的透明薄膜;(2)通过注入 O 等提高 ZnO 电阻率,制备绝缘材料;(3)通过注入 N 等制备 p 型 ZnO 薄膜。本文主要从这 3 个方面综述 ZnO 薄膜离子注入改性的研究进展和发展现状。

2 ZnO 薄膜的特性

通过不断的探索,目前已能够利用磁控溅射、金属有机物化学汽相沉积、激光分子束外延(Laser MBE)、脉冲激光沉积(PLD)和溶胶凝胶(Sol-gel)等方法并结合不同的后处理手段,制备出高质量的 ZnO 薄膜。不同的基底和生长条件下,ZnO 薄膜有不同的择优生长取向,常见的是沿 c 轴和 a 轴取向的薄膜。本征 ZnO 薄膜由于在生长过程中引入大量的具施主性质的缺陷,所以呈 n 型,载流子浓度一般在 $10^{17}/\text{cm}^3$,通过不同的掺杂可以控制载流子的浓度以满足实际的应用。ZnO 中的缺陷与其导电性能和受激发射有密切关系,Sun 等人通过全势能线性多重轨道(FP2LMTO)方法,计算了 ZnO 中几种本征缺陷(图 1):氧空位(V_O)、锌空位(V_{Zn})、氧填隙(O_i)、锌填隙(Zn_i)和氧错位(O_{Zn})等的能级^[3]。林碧霞

等人认为 ZnO 薄膜中的紫外峰与 ZnO 带边激子跃迁有关,而绿色发光主要来源于导带底到氧错位缺陷(O_{zn})能级的跃迁,而不是通常认为的氧空位(V_o)、锌填隙(Zn_i)或锌空位(V_{zn})、氧填隙(O_i)^[3]。

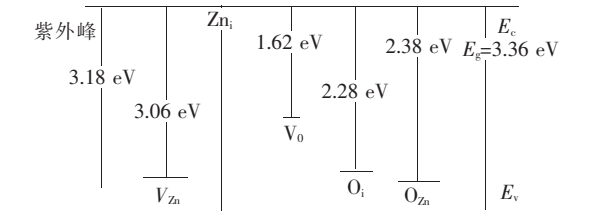


图 1 用 FP-LMTO 方法计算的 ZnO 本征缺陷的能级图^[3]
Fig. 1 Energy levels of intrinsic defects in ZnO calculated by FP-LMTO

3 ZnO 薄膜的离子注入改性

离子注入作为一种半导体掺杂技术有其独特之处。在离子注入过程中入射粒子与组成材料的原子(分子)会发生大量的级联碰撞事件,在这个过程中材料会发生一系列的物理和化学变化。同其它掺杂技术相比,离子注入在引入外界杂质的同时,也会引入大量的晶格缺陷,甚至有新的物相出现。这些引入的杂质和晶格缺陷对材料的性质都有很大的影响。因此,通过选择适当的离子注入可以起到材料改性的作用。ZnO 薄膜的离子注入研究起步比较晚,从开始的单一离子注入改性已发展到目前的两种离子共注入改性。以下对 ZnO 离子注入的几个方面做了概括性分析与总结。

3.1 低阻透明 ZnO 薄膜

ZnO 薄膜可用于制作太阳能电池的透明电极。本征 ZnO 薄膜的电阻率一般在 $10^7 \Omega \cdot \text{cm}$ ^[4],通过适当的掺杂可以制备出低阻透明 ZnO 薄膜。在这方面,离子注入作为一种有效掺杂手段得到了广泛应用。一般认为,Ⅲ族元素 In、Ga、Al、B 在 ZnO 中通过取代 Zn 而成为施主,因此可以提高薄膜的导电性。除Ⅲ族元素,H 注入也是提高 ZnO 薄膜导电性的研究热点。

1994 年 Shigemi 等人研究了 Ga、Al、B 注入对 ZnO 薄膜电学性质的影响^[4]。实验中他们将 2 000 keV 的 Ga^+ 、1 000 keV 的 Al^+ 和 500 keV

的 B^+ 分别注入 ZnO 薄膜,每种离子的注量分别为 $10^{15} \text{ ions/cm}^2$ 、 $10^{16} \text{ ions/cm}^2$ 和 $10^{17} \text{ ions/cm}^2$ 。发现离子注入后,当注量均为 $10^{17} \text{ ions/cm}^2$ 时,注入 Ga 的样品的电导率最大(见表 1),由注入前的 $1.0 \times 10^{-7} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ 增大到 $1.0 \times 10^3 \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ 。然后通过 101.325 kPa 的 N_2 气氛中退火处理,注入 Ga 的样品的电导率还可以增大到 $3.0 \times 10^3 \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$,这是当时已报道的 ZnO 薄膜的最大电导率。因此,他们认为 Ga 是增大 ZnO 薄膜电导率的最有效掺杂物,而 Al 和 B 的作用次于 Ga。2004 年,Chen 等报道了 Al 注入及退火对 ZnO 薄膜电学性质的影响^[5],通过对注量 $\sim 10^{15} \text{ ions/cm}^2$ 的样品在 900 ℃退火,制备出面电阻为 $8.6 \Omega/\square$,载流子浓度为 $8.6 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ 的 ZnO 薄膜,但电子迁移率从注入前的 $167 \text{ cm}^2 \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ 降到了 $70 \text{ cm}^2 \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ 。

表 1 离子注入后 ZnO 薄膜的电导率($\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$)
Table 1 Conductivity of ZnO films after ion implantation

注量(ions/cm ²)	Ga	Al	B
1×10^{17}	1.0×10^3	9.3×10^2	9.3×10^1
1×10^{16}	3.1×10^{-6}	1.8×10^{-3}	1.6×10^{-5}
1×10^{15}	2.2×10^{-6}	1.1×10^{-3}	5.2×10^{-7}

1994 年,Shigemi Kohiki 等人通过 H 注入也获得了优质低阻的 ZnO 薄膜^[6]。他们认为:由于 H 原子波尔半径小,所以有可能进入晶格成为施主性质的间隙原子,成为一种实现低阻 ZnO 薄膜的掺杂物。实验中他们将能量为 100 keV,注量分别为 $10^{17} \text{ ions/cm}^2$ 、 $10^{16} \text{ ions/cm}^2$ 和 $10^{15} \text{ ions/cm}^2$ 的 H 注入 ZnO 薄膜,然后对注入后的样品进行退火处理,在 101.325 kPa 的 N_2 气氛中 200 ℃的温度下退火 1~4 h,以增进 H 在 ZnO 薄膜中的扩散和离子注入过程中产生的缺陷的恢复。研究结果显示,ZnO 薄膜的电导率随着 H 注量的增大而增大。当注量为 $10^{17} \text{ ions/cm}^2$ 时,ZnO 薄膜的电导率达到最大值 $5.5 \times 10^2 \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$,并且电子迁移率和载流子浓度分别为 $9.5 \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$ 和 $3.3 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$,这个结果在掺 H 的 ZnO 薄膜中是最好的。2001 年 Cox 等人从实验上验证了间隙 H 原子在 ZnO 中的施主性质^[7],他们认为间隙 H 的施主作用在Ⅱ-VI 族化合物中具有普遍现象。

虽然 H 注入可以实现低阻透明 ZnO 薄膜,

但是 H 在 ZnO 中的热稳定性不好。K. Ip 等人发现^[8,9],退火处理可以使样品中的 H 从 ZnO 薄膜中扩散出去,600 ℃退火 5 min 后,样品中仅有 0.2% 的 H 保留下来。

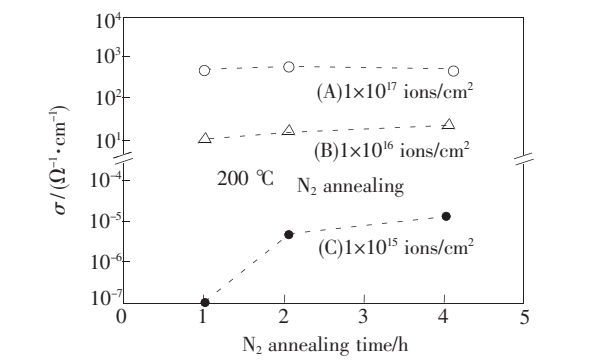


图 2 ZnO 薄膜的电导率随退火(200 ℃)时间的变化^[4]
Fig. 2 Dependence of the conductivity of ZnO films on the annealing (200 ℃) time

3.2 高阻 ZnO 薄膜

利用离子注入技术制备高阻 ZnO 薄膜是一种比较有效的方法。离子注入过程中会产生大量的缺陷,这些缺陷可能成为自由载流子的俘获中心,因而可有效提高 ZnO 薄膜的电阻。但是这种高阻薄膜的热稳定性一般较差,当温度超过 300 ℃时^[10],由离子注入产生的多数缺陷消失,使得 ZnO 薄膜的电阻大大降低,这对基于 ZnO 材料的高温或高功率器件的使用不利。关于 ZnO 薄膜热稳定性的研究主要有以下几个方面^[11,12]:

- (1)增大离子注入的剂量;
- (2)提高离子注入的温度以便形成更稳定的缺陷复合体;
- (3)选择注入离子的种类,使其在 ZnO 禁带中形成深能级,成为自由载流子的俘获中心。

2002 年 Kucheyev 等人详细研究了 H、Li、O、Si 等 4 种离子注入对 ZnO 薄膜电阻的影响^[10],离子注入的条件如表 2 所示。除 H 离子注入外,其它离子注入都使薄膜面电阻(R_s)由注入前的 $1 \times 10^3 \Omega/\square$ 达到了相同的最大值 $\sim 4 \times 10^{10} \Omega/\square$,增幅达 7 个数量级。不同离子注入形成高阻绝缘层所需阈值绝缘剂量 Φ_{th} (Threshold isolation dose) 不同,在这个实验中,形成高阻绝缘层所需剂量由大到小顺序为 $H > Li > O > Si$,基本按照原子量大小的顺序排列(图 3)。通过等时退火发现,经 650 ℃等时退火,所有注入样品的面电阻都基本恢复到未注入前的状态。

表 2 离子注入条件 ^[10]				
Table 2 Conditions of ion implantation				
离子	能量 (MeV)	注量 (10^{12} cm^{-2})	束流 ($10^{11} \text{ cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$)	注入温度 ($^{\circ}\text{C}$)
H	0.6	1.0~78 000	0.04~2	20
Li	0.7	0.5~1 200	1.9	20
O	2.0	0.5~1 000	1.9	20
Si	3.5	0.3~1 000	1.0	20

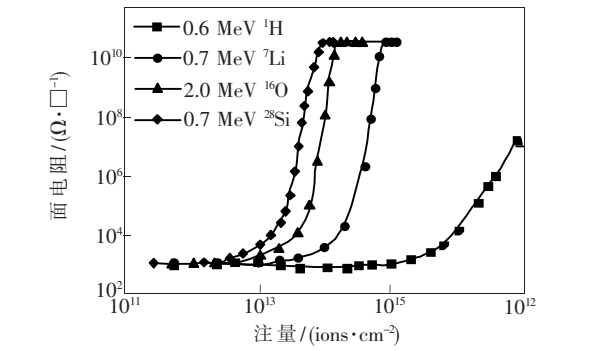


图 3 ZnO 薄膜面电阻与剂量的关系^[10]
Fig. 3 Dependence of the sheet resistivity of ZnO films on doses

一般来说,离子注入后 ZnO 薄膜的电阻率都会出现不同程度的升高,但选择离子种类、剂量以及注入温度是制备高阻 ZnO 薄膜的关键。

3.3 p 型 ZnO 薄膜

由于 ZnO 存在较多的本征施主缺陷,如间隙锌 Zn_i 和空位氧 V_o ,它们易对掺杂的受主产生高度的自补偿作用。ZnO 受主的能级一般都很深(N 除外),空穴不易于热激发进入价带,而且受主掺杂的固溶度也很低,因而一般难以实现 p 型转变^[13]。由于 ZnO 本征施主缺陷的能级较浅,因此要求掺杂的受主能级也要浅,这样才能有效补偿本征施主缺陷而获得 p 型转变。用于 p 型掺杂的有 I 族元素 $Ag^{[14]}$ 、 $Cu^{[15]}$ 、 $Au^{[16]}$ 、 $Li^{[17]}$ 等和 V 族元素 $N^{[18,19]}$ 、 $P^{[20]}$ 、 $As^{[21]}$ 等。在这些受主掺杂物中,N 是一种比较理想的受主掺杂物^[22]。但是,N 在 ZnO 中的固溶度比较低,实现 p 型转变也是很困难,即使实现 p 型转变,电学性能也不够理想和稳定。1999 年,Yamamoto 和 Yoshida 提出施主、受主共掺杂实现 p 型转变的方法。2002 年,Komatsu 等人在实验上观察到 Ga(施主)、N(受主)共掺杂可以使 N 在 ZnO 中的固溶度提高

400 倍^[23],这很有利于 ZnO 的 p 型转变。目前离子注入实现 ZnO 的 p 型转变已成为一种主要的实验技术手段^[24]。

2002 年, Miyakawa 等根据共掺杂的理论^[25],将注量 $\sim 1 \times 10^{17}$ ions/cm² 的 N 注入掺 Ga (0.01%) 的 ZnO 薄膜,薄膜的电导率从原来的 8.2×10^2 S/cm 降到 2.7×10^{-5} S/cm,但未出现 p 型转变。Miyakawa 等认为,要实现 p 型转变需加大 N 的注量,并且减少注入过程中产生的空位氧 V_o (V_o 为施主缺陷)。2004 年, Lin^[26] 和 Reuss^[27] 分别研究了 P 和 N 的注入,但是也未出现 p 型转变。本研究组在利用离子注入技术掺杂 ZnO 方面也开展了很多工作^[28-30],先利用溶胶-凝胶法制备了 ZnO:Al 薄膜,然后再将高剂量 N 离子注入到样品中,通过退火处理,成功实现了

ZnO 的 p 型转变^[30]。在 N-Al 共掺杂制备 p-ZnO 中,Al 的掺杂浓度非常重要,我们在实验中设计了多种掺杂浓度的 ZnO:Al 薄膜,但是只观察到掺 Al 浓度为 1% 的样品出现明显的 p 型转变。

4 结 论

ZnO 在短波长光电器件领域有巨大的应用价值,制备性能良好的 n 型和 p 型 ZnO 材料仍存在相当大的困难,尤其在高质量的 p-ZnO 薄膜的制备方面依然存在着巨大的障碍。离子注入是半导体领域应用广泛的掺杂技术,通过离子注入技术实现 p 型 ZnO 薄膜材料制备将是一很好的技术手段,深入研究利用离子注入技术实现 ZnO 薄膜的多种改性具有重要的现实意义。

参 考 文 献:

- [1] Bagnall D M, Chen Y F, Zhu Z, *et al.* Optically pumped lasing of ZnO at room temperature [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 1997, 70(17):2230-2232.
- [2] Zu P, Tang Z K, Wong G K L, *et al.* Ultraviolet spontaneous and stimulated emissions from ZnO microcrystallite thin films at room temperature [J]. *Sol. State Commun.*, 1997, 103(8):456-463.
- [3] 林碧霞, 傅竹西, 贾云波, 等. 非掺杂 ZnO 薄膜中紫外与绿色发光中心 [J]. *物理学报*, 2001, 50(11):2208-2211.
- [4] Kohiki S, Nishitani M, Wada T. Enhanced electrical conductivity of zinc oxide thin films by ion implantation of gallium, aluminum, and boron atoms [J]. *J. Appl. Phys.*, 1994, 75 (4):2069-2071.
- [5] Chen Z Q, Maekawa M, Yamamoto S, *et al.* Evolution of voids in Al⁺-implanted ZnO probed by a slow positron beam [J]. *Phys. Review B*, 2004, 69(3):035210(1-10).
- [6] Kohiki S, Nishitani M, Wada T, *et al.* Enhanced conductivity of zinc oxide thin films by ion implantation of hydrogen atoms [J]. *Appt. Phys. Lett.*, 1994, 64(21):2876-2878.
- [7] Cox S F J, Davis E A, Cottrell S P, *et al.* Experimental confirmation of the predicted shallow donor hydrogen state in Zinc oxide [J]. *Phys. Rev. Lett.*, 2001, 86(12):2601-2604.
- [8] Kucheyev S O, Deenapanray P N K, Jagadish C, *et al.* Electrical isolation of ZnO by ion bombardment [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2002, 81(18):3350-3352.
- [9] Ip K, Overberg M E, Heo Y W, *et al.* Thermal stability of ion-implanted hydrogen in ZnO [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2002, 81(21):3996-3998.
- [10] Zhou Z, Kato K, Komaki T, *et al.* Effects of hydrogen doping through ion implantation on the electrical conductivity of ZnO [J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2004, 29(3):323-327.
- [11] De Souza J P, Danilov I, Boudinov H. Electrical isolation in GaAs by light ion irradiation: The role of antisite defects [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 1996, 68(4):535-537.
- [12] Lippen T V, Boudinov H, Tan H H, *et al.* Electrical isolation of Al_xGa_{1-x}As by ion irradiation [J]. *J. Appl. Phys.*, 80(2):264-266.
- [13] 叶志镇, 张银珠, 徐伟中, 等. ZnO 薄膜 p 型掺杂的研究进展 [J]. *无机材料学报*, 2003, 18(1):11-18.
- [14] Kanai Y. Admittance spectroscopy of ZnO crystals containing Ag [J]. *Jpn. J. Appl. Phys.*, 1991, 30(9A):2021-2022.
- [15] Kanai Y. Admittance spectroscopy of Cu-doped ZnO crystals [J]. *Jpn. J. Appl. Phys.*, 1991, 30(4):703-707.

- [16] Kanai Y. Admittance spectroscopy of ZnO crystals [J]. *Jpn. J. Appl. Phys.*, 1990, 29(8):1426-1430.
- [17] Fujihara S, Sasaki C, Kimura T. Effects of Li and Mg doping on microstructure and properties of sol-gel ZnO thin films [J]. *J. Europ. Ceramic Society*, 2001, 21(10-11):2109-2112.
- [18] Lu J G, Ye Z Z, Zhu G F, *et al.* p-type conduction in N-Al co-doped ZnO thin films [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2004, 85(15):3134-3135.
- [19] Guo X L, Tabata H, Kawai T. Pulsed laser reactive deposition of p-type ZnO film enhanced by an electron cyclotron resonance source [J]. *J. Cryst. Growth*, 2001, 223(1-2):135-139.
- [20] Aoki T, Hatanaka Y, Look D C. ZnO diode fabricated by excimer-laser doping [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2000, 76(22):3257-3258.
- [21] Ryu Y R, Zhu S, Look D C, *et al.* Synthesis of p-type ZnO films [J]. *J. Cryst. Growth*, 2000, 216(1-4):330-334.
- [22] Kobayashi A, Sankey O G, Dow J D. Deep energy levels of defects in the wurtzite semiconductors AlN, CdS, CdSe, ZnS, and ZnO [J]. *Phys. Rev. B*, 1983, 28(2):946-956.
- [23] Komatsu M, Ohashi N, Sakaguchi I, *et al.* Ga, N solubility limit in co-implanted ZnO measured by secondary ion mass spectrometry [J]. *Appl. Surf. Sci.*, 2002, 189(3-4):349-352.
- [24] Joseph M, Tabata H, Saeki H, *et al.* Fabrication of the low-resistive p-type ZnO by codoping method [J]. *Phys. B*, 2001, 302-303:140-148.
- [25] Miyakawa M, Ueda K, Hosono H. Carrier control in transparent semiconducting oxide thin films by ion implantation: MgIn₂O₄ and ZnO [J]. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, 2002, 191(1-4):173-177.
- [26] Lin C C, Chen S Y, Cheng S Y. Physical characteristics and photoluminescence properties of phosphorous-implanted ZnO thin films [J]. *Appl. Surface Science*, 2004, 238(1-4):405-409.
- [27] Reuss F, Kirchner C, Gruber T, *et al.* Optical investigations on the annealing behavior of gallium- and nitrogen-implanted ZnO [J]. *J. Appl. Phys.*, 2004, 95(7):3385-3390.
- [28] Xue S W, Zu X T, Su H Q, *et al.* Effects of high-dose Ge ion implantation and post-implantation annealing on ZnO thin films [J]. *Chin. Phys.*, 2007, 16(4):1119-1124.
- [29] Xue S W, Zu X T, Shao L X, *et al.* Effects of thermal annealing on Zn-implanted ZnO thin films [J]. *J. Alloys and Compounds*, 2008, 458(1-2):569-573.
- [30] Xue S W, Zu X T, Shao L X, *et al.* Preparation of p-type ZnO:(Al, N) by a combination of sol-gel and ion-implantation techniques [J]. *Chin. Phys. B*, 2008, 17(6):2240-2244.

Progress in Ion Beam Modification of ZnO Thin Films

XUE Shu-wen, MEI Fang, XIAO Shi-fa, HUANG Zi-kang, MO Dong

(Department of Physics, Zhanjiang Normal College, Zhanjiang 524048, China, E-mail: xueshuwen@263.net)

Abstract

Zinc oxide (ZnO), an important II-VI semiconductor, has potential applications in short wavelength optoelectronics. Ion implantation is a conventional technique widely used in semiconductor industry. This paper summarized the developments and applications of ion implantation in fabrication of n- or p-type ZnO, etc.

Key words: ZnO; ion implantation; doping

作者简介:薛书文(1970—),男,山西灵丘人,博士,副教授,主要从事 ZnO、ZnS 等宽禁带半导体材料制备及掺杂特性研究。