

He 离子注入 ZnO 中缺陷形成的慢正电子束研究*

陈志权¹⁾ 河福厚男²⁾

1) 武汉大学物理系, 武汉 430072)

2) 日本原子力研究所, 日本群马 370-1292)

(2006 年 1 月 24 日收到, 2006 年 4 月 13 日收到修改稿)

在 ZnO 单晶样品中注入了能量为 20—100 keV、总剂量为 $4.4 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ 的 He 离子. 利用基于慢正电子束的多普勒展宽测量研究了离子注入产生的缺陷. 结果表明, He 离子注入 ZnO 产生了双空位或更大的空位团. 在 400 °C 以下退火后, He 开始填充到这些空位团里面, 造成空位团的有效体积减少. 经过 400 °C 以上升温退火后, 这些空位团的尺寸开始增大, 但由于有少量的 He 仍然占据在空位团内, 因此直到 800 °C 这些空位团仍保持稳定. 高于 800 °C 退火后, 由于 He 的脱附, 留下的空位团很快回复, 在 1000 °C 下得到完全消除.

关键词: 慢正电子束, ZnO, 离子注入, 缺陷

PACC: 7870B, 6170B, 6170T

1. 引 言

随着在 1998 年 Look 等^[1]成功制备高质量的大块 ZnO 单晶, 近几年来这一材料已引起了人们的广泛关注^[2-4]. 作为第三代半导体, ZnO 具有很多优点, 如具有很宽的直接带隙 (3.4 eV), 有高达 60 meV 的激子束缚能, 可作为新一代的蓝光及紫外发光材料^[5,6]. 另外, 制备 ZnO 基器件的费用相对低廉, 因此 ZnO 有着很重要的应用前景.

对于 ZnO 的研究, 目前比较集中在它的掺杂导电方面. ZnO 的 n 型导电非常容易得到. 通常在非人为掺杂的 ZnO 中即表现为 n 型. 然而, 对于 ZnO 的 p 型导电, 目前的结果还不是令人满意, 得到可重复和稳定性好的 p 型 ZnO 还比较困难. 另外, 在报道的已制备出 p 型 ZnO 的工作中, 其载流子浓度和迁移率都较低. 可能的原因是由于缺陷的自补偿效应以及 N 受主杂质固溶度低等因素, 制约了 ZnO 的 p 型导电.

离子注入技术是半导体材料中比较成熟的掺杂方法. 它的优点在于能够在指定位置和深度引入浓度可以精确控制的杂质、可重复性好, 并且不受杂质

固溶度的影响, 因此有望借助这一方法实现 ZnO 中的 p 型掺杂. 但是离子注入不可避免地会产生大量的缺陷, 这些缺陷除了影响材料的导电性能 (如补偿载流子), 还会严重影响 ZnO 的发光性能, 如作为非辐射复合中心和深能级发光中心, 抑制 ZnO 的紫外发光. 缺陷还有可能与注入的杂质发生作用, 影响其作为施主或受主的效果. 因此, 对离子注入产生的缺陷及其退火回复行为进行研究是非常必要的.

正电子湮没谱学是一种研究半导体缺陷的有力手段^[7]. 正电子对原子尺度的空位型缺陷有独特的敏感性. 在缺陷处由于电子密度的降低, 正电子的湮没参数都会发生明显变化. 相对于完整晶格, 在缺陷处的正电子寿命变长, 并且其湮没辐射的多普勒展宽线形变窄. 通过探测这些信息, 可以得知缺陷的大小、浓度等相关信息^[8]. 利用最近发展的慢正电子束技术, 可以得到能量可变的单能慢正电子束, 有利于控制正电子在薄膜材料中的注入深度 (表面以下若干微米以内), 适合研究离子注入产生的缺陷的深度分布^[9]. 利用慢正电子束研究 ZnO 薄膜近表面缺陷的工作已有少量报道^[10,11]. 我们在利用这一技术研究离子注入 ZnO 的缺陷方面也做了一些探索性研究^[12-15]. 本文中我们将报道利用慢正电子束技术研究 He 离子注入的 ZnO 中缺陷特性及热退火行为.

* 国家自然科学基金 (批准号: 10375043, 10075037) 资助的课题.

2. 实 验

我们采用的样品是俄罗斯 SPC Goodwill 利用水热法生长的未掺杂 ZnO 单晶片材料(10 mm × 10 mm × 0.5 mm), 导电类型为 n 型. 离子注入利用 400 kV 的注入机完成. 用 20—100 keV 范围内 7 种不同能量的 He 离子进行多重注入. 注入在室温下进行. 样品注入面为 Zn 面. 通过选择每种能量下不同的剂量, 最终得到一种近似箱体结构的离子深度分布. 利用 TRIM 程序模拟的离子注入产生的缺陷分布如图 1 所示. 箱体结构的宽度约为 600 nm. 注入的 He 离子总剂量为 $4.4 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$. 注入后的样品经过室温至 1000 °C 下氮气气氛中退火 30 min.

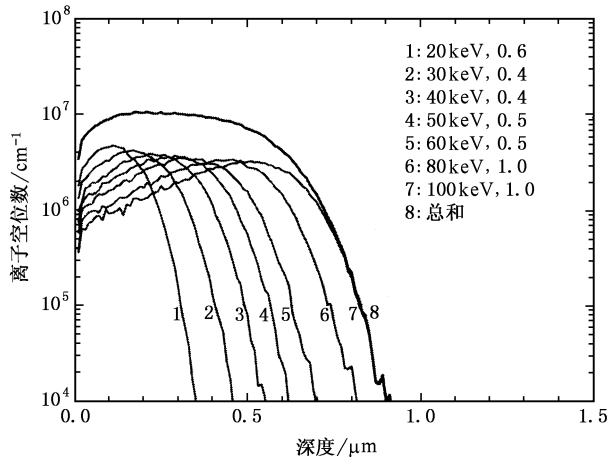


图 1 TRIM 模拟的 He 离子注入 ZnO 中缺陷的深度分布. 图中标注的数值是离子能量及每种能量下的相对剂量.

多普勒展宽谱采用高纯锗探测器进行测量, 所得到的谱用 S 参数表征, 定义为 511 keV 湮没峰的中心部分($511 \pm 0.77 \text{ keV}$)计数与整个峰($511 \pm 8.5 \text{ keV}$)总计数之比. 慢正电子束的入射能量从 0.2 到 30 keV 范围内连续可变.

3. 结果及讨论

图 2 是利用慢正电子束测量的 ZnO 中多普勒展宽 S 参数随正电子入射能量 E 的变化. 我们通称为 S - E 曲线. 图 2 上面的横轴显示的是正电子入射能量对应的平均注入深度 \bar{z} , 由下式计算所得^[16]:

$$\bar{z} = 4.0 \times 10^{-6} E^{1.6} / \rho,$$

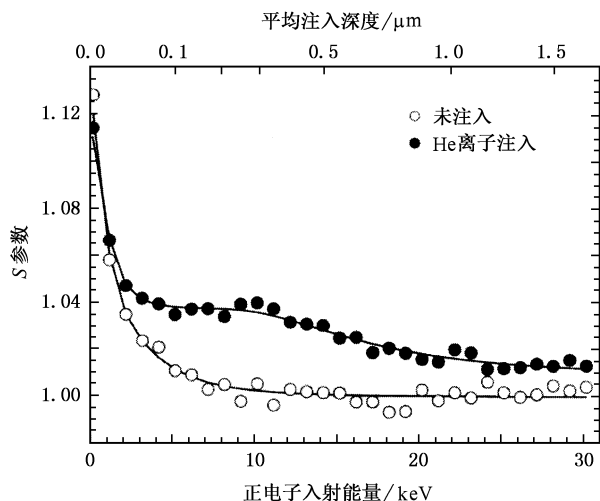
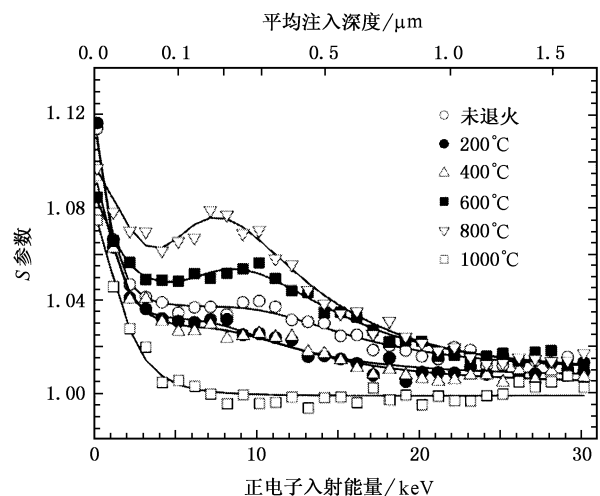
式中 ρ 为样品的密度, 单位为 g/cm^3 , 平均注入深度 \bar{z} 的单位为 cm.

在 He 离子注入前, S 参数随入射能量逐步降低. 然后在 $E > 7 \text{ keV}$ 时达到稳定值. 这是由于正电子在低能入射时, 注入深度很浅, 热化后的部分正电子会扩散至样品表面, 正电子在表面处的湮没导致 S 参数升高. 当入射能量足够高时, 正电子入射深度变长, 扩散到表面的概率大大降低, 因此几乎所有的正电子会在 ZnO 体内湮没. 我们通过常规正电子寿命测量, 肯定了在未注入的样品中正电子没有被缺陷所俘获, 因此本文中所有测量的 S 参数都以这个参考样品中的数值做了归一化. $S > 1$ 则表明有空位型缺陷存在.

经过 $4.4 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ 的 He 离子注入后, 我们可以看到 S 参数有明显上升, 这表明有空位型缺陷产生. 由于缺陷的引入, 正电子的扩散长度大大减少, 因此在很低能量(如 4 keV 左右)时正电子就不再受表面态的影响. 在正电子能量为 4—11 keV 的范围内, S 参数出现一个平台结构, 对应于 He 离子注入层内的均匀缺陷分布, 与图 1 中的模拟结果是符合的. 但是由于正电子在较高能量时有很宽的入射深度分布, 即使正电子平均入射深度小于 He 离子注入的损伤层厚度, 一部分正电子可能会入射到损伤层之外. 另外, 停留在注入损伤层边界处的正电子也会扩散更深, 进入未受损伤的区域, 因此表现出的 S 参数在 11 keV 以上就开始下降, 使平台结构的宽度比模拟的损伤宽度要窄. 在注入层内, S 参数增大到 1.04 左右, 这表明在缺陷处的 S 参数至少为 1.04. 我们在电子辐照的 ZnO 中, 得到单空位(锌空位 V_{Zn})的 S 参数仅为 1.025 左右^[17], 而氧空位不是有效的正电子俘获中心^[12]. 因此可初步判断缺陷为双空位或尺寸更大的空位团.

图 3 示出了 He 离子注入的 ZnO 样品经不同温度退火后测量的 S - E 曲线. 可以看到, S - E 曲线随退火温度有明显的变化, S 参数的平台结构也稍微发生了变化, 尤其是在 800 °C 退火后, 较高的 S 参数集中在正电子能量为 6—10 keV 范围内, 表明缺陷更加集中在这一中心区域. 在经过 1000 °C 退火后, S - E 曲线恢复到未注入状态, 表明缺陷已被完全消除.

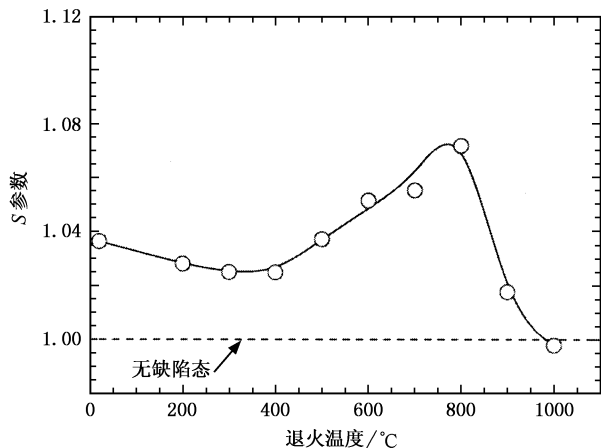
为了详细分析 He 离子注入层的缺陷信息, 我们对在正电子注入能量为 6—10 keV 范围内测得的多普勒展宽谱进行累加, 然后计算得到平均 S 参数随退火温度的变化, 结果如图 4 所示. 在退火温度小于 400 °C 时, S 参数首先表现出减小, 这是比较反常的结果. 通常在离子注入的 ZnO 中, S 参数在退火后

图2 利用慢正电子束测量的 ZnO 中 He 离子注入前后 S - E 曲线图3 He 离子注入的 ZnO 经不同温度退火后的 S - E 曲线

会进一步增大^[12,14],这是由于在退火过程中尺寸比较小的缺陷如单空位等会开始迁移,在迁移的过程中与其他空位团聚集从而使体积增大.在 He 离子注入的 ZnO 中 400 °C 以下退火后 S 参数的降低表明空位尺寸可能已变小.在以往我们研究的 H 离子注入的 ZnO 中,观察到由于 H 离子填充空位导致 S 参数变小的情形^[13].因此我们可以推断,在 He 离子注入的 ZnO 中 S 参数的降低也有可能是 He 离子填充空位团的结果.随着退火温度进一步升高到 400 °C 以上, S 参数开始上升.这个上升过程一直持续到 800 °C,此时 S 参数增加到 1.07 左右.在这一退火过程中,空位团的尺寸有可能进一步增大,导致 S 参数上升.但是我们也应该注意到,空位团在 800 °C 温度下退火仍能保持稳定,表明其热稳定性

是相当高的.通常空位尺寸越大,其热稳定性越高.但是在 He 离子注入的 ZnO 中,800 °C 退火后 S 参数仅增大至 1.07,表明此时空位团的尺寸仍然不大.在以往的 Al 离子和 P 离子注入的 ZnO 样品中^[12,14], S 参数在退火后可增大至 1.15—1.25,表明空位团的尺寸要大得多.即使如此,这些空位团在 600 °C 以上退火后就开始回复.这说明在 He 离子注入的 ZnO 中,空位团有反常的热稳定性,可能的原因是由于在 400 °C 以下退火时 He 填充了空位团,随着进一步高温退火,至少在 800 °C 以下少量 He 原子还停留在空位团内.这使得他们具有较高的热稳定性.

经过 800 °C 以上退火后,He 原子可能已全部从空位团中释放出来,因此空位团变得不稳定而开始回复, S 参数减小.1000 °C 退火后, S 参数已降至 1,即恢复到离子注入前的水平,表明离子注入产生的缺陷已完全被消除.通常在 H 离子或 He 离子注入的 Si 材料中会产生气泡^[18].我们在 H 离子注入的 ZnO 中也发现了 H 气泡的产生^[13].然而,在 He 注入的 ZnO 中,由于退火后 S 参数的最高值仅为 1.07 左右,表明并没有发现很大的孔洞,因此不能推断是否有气泡产生.

图4 He 离子注入 ZnO 的损伤层内平均 S 参数随退火温度的变化

通过与 H 离子注入 ZnO 的缺陷热回复行为进行比较,我们发现 H 离子注入产生的空位尺寸虽然不及 He 离子注入产生的空位大,但是它们在退火过程中演变成为很大的空位团或微孔洞^[13].这可能是与 H 在 ZnO 中很强的化学活性有关,H 极易与 O 的悬挂键结合成 O—H 键.已有的大量研究表明,H 在 ZnO 中能大大改善其发光特性,可能就是由于 H 钝化了 O 的悬挂键,抑制了深能级缺陷发光.在 V_{Zn} 中有 4 个 O 悬挂键,因此 H 容易进入此空位中,进

而在退火过程中演变成为较大的 H 气泡. 而 He 在 ZnO 中与 O 或 Zn 的键合都比较弱, 因此我们没有观察到 He 气泡的快速增大.

4. 结 论

利用慢正电子束技术研究了 He 离子注入 ZnO

中产生的空位型缺陷及其深度分度. 根据多普勒展宽 S 参数的大小, 可以判断产生的缺陷为双空位或更大的空位团. 经过 400 °C 以下的温度退火, He 原子开始填充这些空位团, 导致 S 参数反常变小. 在 400 °C 以上退火后空位团的尺寸开始增大, 直到 800 °C 以上的高温退火后空位团才开始恢复, 并在 1000 °C 得到完全消除.

-
- [1] Look D C , Reynolds D C , Sizelove J R *et al* 1998 *Solid State Commun.* **105** 399
- [2] Look D C 2001 *Mater. Sci. Eng. B* **80** 383
- [3] Pearton S J , Norton D P , Ip K *et al* 2005 *Prog. Mater. Sci.* **90** 293
- [4] Ozgur U , Alivov Ya I , Liu C *et al* 2005 *J. Appl. Phys.* **98** 041301
- [5] Zu P , Tang Z K , Wong G K L *et al* 1997 *Solid State Commun.* **103** 459
- [6] Bagnall D M , Chen Y F , Zhu Z *et al* 1997 *Appl. Phys. Lett.* **70** 2230
- [7] Krause-Rehberg R , Leipner H S 1999 *Positron Annihilation in Semiconductors-Defect Studies* (Berlin : Springer)
- [8] Chen Z P , Xue Y C , Su Y L *et al* 2005 *Acta Phys. Sin.* **54** 5382 (in Chinese)[陈镇平、薛运才、苏玉玲等 2005 物理学报 **54** 5382]
- [9] Lu T , Yu W Z , Zhou H Y *et al* 2001 *Chin. Phys.* **10** 145
- [10] Uedono A , Koida T , Tsukazaki A *et al* 2003 *J. Appl. Phys.* **93** 2481
- [11] Zubiaga A , Tuomisto F , Plazaola F *et al* 2005 *Appl. Phys. Lett.* **86** 042103
- [12] Chen Z Q , Maekawa M , Yamamoto S *et al* 2004 *Phys. Rev. B* **69** 035210
- [13] Chen Z Q , Kawasuso A , Xu Y *et al* 2005 *Phys. Rev. B* **71** 115213
- [14] Chen Z Q , Kawasuso A , Xu Y *et al* 2005 *J. Appl. Phys.* **97** 013528
- [15] Chen Z Q , Maekawa M , Kawasuso A *et al* 2005 *Appl. Phys. Lett.* **87** 091910
- [16] van Veen A , Schut H , de Vries J *et al* 1990 *AIP Conf. Proc.* **218** 171
- [17] Chen Z Q , Maekawa M , Kawasuso A *et al* 2006 *Physica B* **376—377** 722
- [18] Cerofolini G F , Corni F , Frabboni S *et al* 2000 *Mater. Sci. Eng. R* **27** 1

Vacancy-type defects induced by He-implantation in ZnO studied by a slow positron beam *

Chen Zhi-Quan¹⁾ Kawasuo Atsuo²⁾

1 *Department of Physics, Wuhan University, Wuhan 430072, China*

2 *Japan Atomic Energy Agency, Gunma 370-1292, Japan*

(Received 24 January 2006 ; revised manuscript received 13 April 2006)

Abstract

ZnO single crystals were implanted with He ions of energy of 20—100 keV. The total implantation dose was $4.4 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$. Doppler broadening of positron annihilation spectra were measured using a slow positron beam to study the implantation-induced defects. The results suggest that after implantation, divacancies or larger vacancy clusters are produced. After annealing below 400 °C, He impurity begins to occupy the vacancy clusters. Upon further annealing above 400 °C, the vacancy clusters grow in size. At annealing temperature of above 800 °C, He atom is released from the vacancy clusters, and the vacancies begin to recover and are annealed out at 1000 °C.

Keywords : slow positron beam, ZnO, ion-implantation, defects

PACC : 7870B, 6170B, 6170T

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 10375043, 10075037).