

Research Paper

Effect of Nitrogen's ion Implantation on Properties of ZnO Thin Films

Fatemeh Azimi¹, Ebrahim Gholami Hatam^{*2}

Received: 2019.05.23

Accepted: 2020.01.25

Abstract

The effect of nitrogen ion implantation on the zinc oxide semiconductor have been investigated. To this end, a thin layer of ZnO with thickness of 120 nm was bombarded with N⁺ ion with energy of 50 keV at a dose rate of 10¹⁴ (ion/cm²) with duration of 3 seconds. The effect of the N⁺ implantation on the crystalline structure was investigated by XRD and the surface morphology was investigated by the AFM and SEM. Also, the electrical conductivity and electrical resistance were measured by the point probe devices. Comparison of XRD diffraction patterns before and after ion implantation reveals that the crystalline structures show no specific changes, but only a very small shift to smaller angles. By comparison of AFM results before and after ion implantation, it is shown that the decrease in the roughness parameters doubled, which confirms the effectiveness of nitrogen ion implantation. The SEM images show that the uniformity of distribution of the particle sizes increases in nano scale after nitrogen implantation. In addition, it was found that the hardness of the zinc oxide structure was increased and the conductivity was decreased after nitrogen implanting.

Keywords: *ZnO, Ion Implantation, Thin Film*

¹ M.Sc. in Physics, Physics department, Science faculty, University of Malayer, Malayer, Iran. fatemeh.azimi2000@gmail.com

² Assistant Professor, Physics department, Science faculty, University of Malayer, Malayer, Iran. (Corresponding Author). e.gholami@malayeru.ac.ir

فصلنامه علمی فیزیک کاربردی ایران، دانشگاه الزهرا

سال نهم، پیاپی ۱۷، تابستان ۱۳۹۸

مقاله پژوهشی

بررسی تأثیر کاشت یون نیتروژن در خواص لایه نازک اکسید روی (ZnO)^۱

فاطمه عظیمی^۲، ابراهیم غلامی حاتم^{۳*}

تاریخ دریافت: ۱۳۹۸/۰۳/۰۲

تاریخ پذیرش: ۱۳۹۸/۱۱/۰۵

چکیده

در این پژوهش، اثر کاشت یون N^+ در نیم‌رسانای ZnO (اکسید روی) جهت بررسی تغییرات خواص لایه نازک ZnO بررسی شده است. بدین منظور لایه نازکی از ZnO به ضخامت ۱۲۰ nm با استفاده از روش کندوپاش تهیه شد و سپس به وسیله یون‌های N^+ با انرژی ۵۰ keV و شار 10^{14} یون/cm² به مدت زمان ۳ ثانیه بمباران شد. تأثیر کاشت یون N^+ در خواص بلوری ZnO توسط آنالیز XRD (پراش پرتو X) و تغییرات ریخت‌شناسی سطح به وسیله آنالیزهای AFM و SEM بررسی شد. در ادامه، رسانندگی الکتریکی و مقاومت الکتریکی نیز توسط دستگاه کاونده نقطه‌ای بررسی شد. از مقایسه الگوی پراش XRD از نمونه، قبل و بعد از کاشت یون، دریافتیم که خواص بلوری دستخوش تغییرات خاصی نشده است و تنها انتقال بسیار کوچکی به سمت زوایای کوچک‌تر وجود دارد. در تحلیل نتایج به دست آمده از AFM قبل و بعد از کاشت یون کاهش دوبرابری در مقدار ناهمواری‌های سطح اکسید روی به چشم می‌خورد که اثر

¹ DOI: 10.22051/jap.2020.26296.1127

^۲ دانش‌آموخته کارشناسی ارشد، گروه فیزیک، دانشکده علوم پایه، دانشگاه ملایر، ایران.

fatemeh.azimi2000@gmail.com

^۳ استادیار، گروه فیزیک، دانشکده علوم پایه، دانشگاه ملایر، ایران. (نویسنده مسئول). e.gholami@malayeru.ac.ir

مثبت کاشت یون نیتروژن را در این لایه‌ها نشان می‌دهد. همچنین در بررسی تصاویر SEM مشاهده شد که پس از کاشت یون نیتروژن، یکنواختی ذرات بیشتر شده است. مقایسه داده‌های حاصل از رسانندگی هم نشان داد که کاشت یون نیتروژن سبب افزایش مقاومت در ساختار اکسید روی جهت استفاده در عایق‌سازی نواحی مشخص می‌شود.

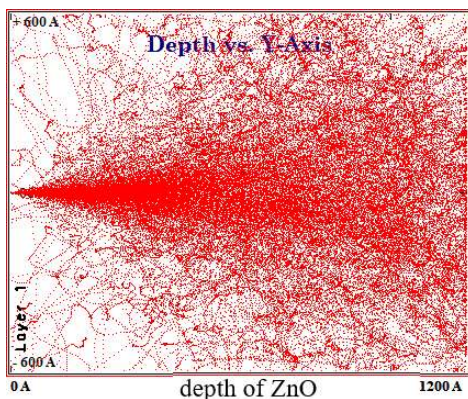
واژگان کلیدی: اکسید روی، کاشت یون، لایه نازک

۱. مقدمه

اکسید روی با پهنای انرژی 3.33 eV و انرژی براگیختگی زیاد 60 meV گزینه مناسبی برای قطعات نوری است [۱, ۲]. ساختار بلوری آن ورتزیت (Wurtzite) است و ماده‌ای تقریباً نرم با سختی 5 GPa و خواص الکتریکی آن بسیار متغیر ولی چگالی حامل‌های آن معمولاً 10^{16} cm^{-3} است. نانو ساختار اکسید روی به دلیل داشتن خواص بی‌نظیر شامل اندازه کوچک و ایمن بودن و داشتن سطح قطبی در زمینه حسگرهای شیمیایی و زیست‌حسگرها پرکاربرد است [۳]. همچنین، تک‌بلور ZnO گزینه بسیار مناسبی برای طیف وسیعی از وسایل الکترونیکی در دما و فشار بالاست [۴]. بمباران یونی یک روش بسیار مناسب برای آرایش ناحیه خاص و نارسانا کردن الکتریکی و کنترل خواص کوانتومی از قبیل پهنای نوار انرژی در ساخت وسایل با پایه ZnO است [۵]. با استفاده از کاشت یون می‌توان آرایش‌هایی را با انرژی و شار کاملاً مشخص وارد لایه کرد. مطالعات کاربردی بسیاری بر روی تغییر خصوصیات نوری اکسید روی صورت گرفته است [۶-۸]. اگرچه به دست آوردن ZnO نوع n (ZnO-n) چندان دشوار نیست، تهیه لایه ZnO نوع p (ZnO-p) به دلیل خواص الکتریکی و اپتیکی بیشتر مدنظر است [۹] که یکی از روش‌های موجود برای تولید آن کاشت یون N^+ است [۱۰]. آرایش‌ها تأثیر زیادی در خصوصیات لایه ZnO از قبیل ساختار بلوری [۱۱]، ریخت‌شناسی، ناهمواری سطح [۱۲] یا خواص الکتریکی [۱۳] دارد. لذا در این پژوهش، تغییرات ناشی از کاشت یون نیتروژن را بعد از کاشت آن با استفاده از آنالیزهای XRD، SEM، AFM و کاوند نقطه‌ای به ترتیب جهت شناسایی تغییرات ساختاری، ریخت‌شناسی، زبری و هدایت الکتریکی بررسی می‌کنیم.

۲. روش آزمایش

لایه اکسید روی با ضخامت تقریبی 120 nm در ابعاد $2 \times 2\text{ cm}^2$ بر روی زیرلایه‌های سیلیکون با روش کندوپاش مغناطیسی RF در آزمایشگاه نانوالکترونیک و لایه نازک دانشگاه تهران تهیه شد (شکل ۱).



شکل ۱ توزیع یون نیتروژن در عمق لایه ZnO.

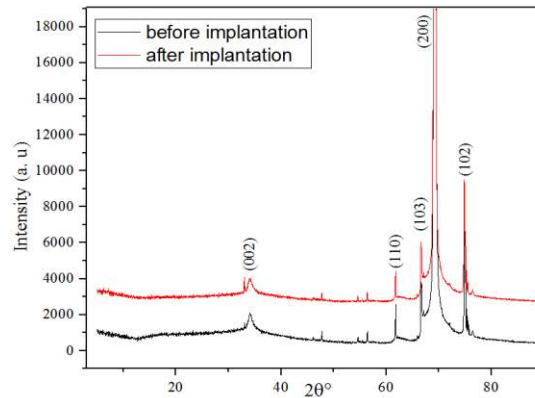
قبل از کاشت یون ابتدا عمق و توزیع یون در لایه خالص ZnO با استفاده از نرم افزار SRIM [۱۴] به ازای انرژی‌های مختلف شبیه‌سازی شد که این توزیع به ازای انرژی ۵۰ keV و عمق نفوذ تقریباً ۷۲ nm در شکل (۱) نشان داده شده است. لذا یون‌های N⁺ با انرژی ۵۰ keV و شار (cm²/یون) ۱۰^{۱۴} در مدت زمان ۳ ثانیه در شتابدهنده ۱۰۰ keV دانشکده فیزیک دانشگاه تهران انتخاب شد. جهت بررسی فاز و ساختمان بلوری نمونه قبل و بعد از ورود آلاینش از آنالیز XRD و برای بررسی ناهموازی‌ها از تکنیک AFM استفاده شده است. همچنین یکنواختی سطح توسط آنالیز SEM و رسانندگی الکتریکی و خواص الکتریکی توسط دستگاه کاوند چهار نقطه‌ای بررسی شده است. قبل از کاشت یون و انجام آنالیزها لایه‌ها با استفاده از اسید فلوریدیک (HF) ۱۰٪ زدایش شدند. برای این کار، لایه اکسید روی به مدت پنج دقیقه در داخل محلول رقیق اسید فلوریدیک قرار گرفت. همچنین، جهت انجام آنالیز AFM نیز سطح نمونه با استون و الکل برای حذف آلودگی‌ها شستشو داده شد.

۳. نتایج و بررسی‌ها

الف. بررسی خواص بلوری با روش XRD

آنالیز پراش پرتوی ایکس با استفاده از پرتوی مشخصه عنصر مس ($\lambda=1.54 \text{ \AA}$) دستگاه PanAlytical در زاویه‌های ۰-۹۰ درجه واقع در مرکز خدمات آزمایشگاهی دانشگاه صنعتی شریف انجام شد. شکل (۲) قله‌های ZnO را قبل و بعد از کاشت یون نشان می‌دهد، که شدت قله ZnO-Si بعد از کاشت یون کاهش یافته است. وجود شدت قله در جهت (۰۰۲) در زاویه ۳۴/۴^o نشان‌دهنده وجود لایه ZnO در نمونه است. از مقایسه الگوی پراش XRD نمونه قبل و بعد از کاشت یون نتیجه می‌شود خواص بلوری اکسید مس تغییر خاصی پیدا نکرده است و تنها یک انتقال بسیار

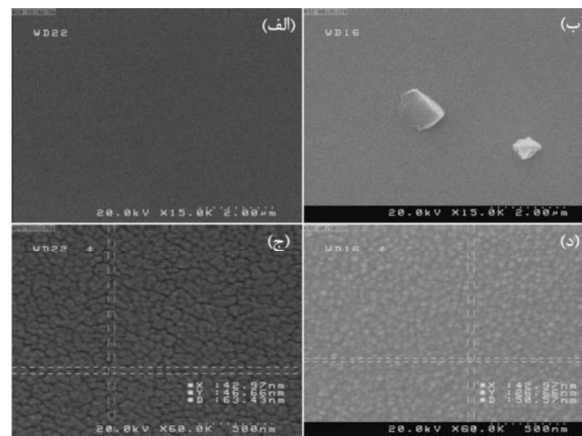
کم به سمت زاویای کوچکتر وجود دارد. در موارد مشابه تغییر چندانی در خواص بلوری لایه اکسید روی پس از کاشت یون مشاهده نشده است [۱۲].



شکل ۲ الگوی پراش قبل و بعد از کاشت یون نیتروژن بر لایه اکسید روی.

ب. بررسی خواص ریخت‌شناسی با SEM

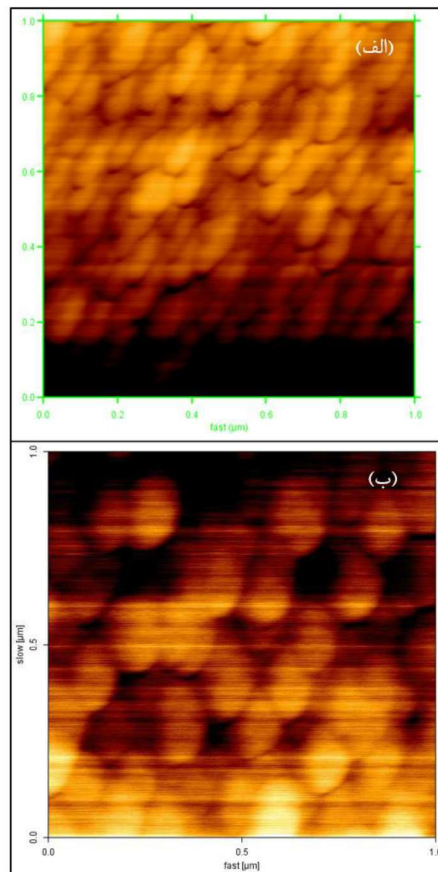
در شکل ۳ (الف) و (ب) تصاویر SEM با مقیاس ۲ میکرومتر و همچنین در شکل ۳ (ج) و (د) تصاویر SEM با مقیاس ۵۰۰ نانومتر به ترتیب قبل و بعد از کاشت یون نیتروژن بر روی ZnO نشان داده شده است. همانطور که در تصویر نشان داده شده اندازه متوسط ذرات قبل از کاشت یون ۶۳/۴۳nm بوده که نسبت به بعد از کاشت یون به ۵۰/۵۷nm تغییر پیدا کرده و همچنین پیوستگی و یکنواختی ذرات نیز بیشتر شده است.



شکل ۳ تصاویر SEM قبل و بعد از کاشت یون نیتروژن بر اکسید روی.

ج. مطالعه ناهمواری‌ها با روش AFM

با تحلیل داده‌های به دست آمده از تصاویر میکروسکوپ نیروی اتمی می‌توان به نوع دانه‌بندی و زبری و سطح مؤثر پی برد. بر این اساس قطر متوسط ذرات موجود بر سطح نمونه محاسبه شده، همچنین زبری سطح بر مبنای میانگین انحراف پستی‌بلندی‌ها از ارتفاع میانگین لایه نیز به دست آمده است. در شکل ۴ (الف) و (ب) این تصاویر قبل و بعد از کاشت یون نشان داده شده است. معمولاً برای بیان عبارت زبری از پارامترهای ناهمواری شامل میانگین ناهمواری و جذر میانگین مربعی و فاصله دره تا قله به ترتیب با R_a و R_q و R_t استفاده می‌شود که این مقادیر برای یک برش عرضی در مرکز تصاویر ناهمواری قبل و بعد از کاشت یون در جدول (۱) آمده است. میانگین پستی‌بلندی‌ها در این برش از $7/46 \text{ nm}$ به $2/86 \text{ nm}$ کاهش پیدا کرده است، اگر چه به طور متوسط اندازه دانه‌ها پس از کاشت یون درشت‌تر شده است (شکل ۴).



شکل ۴ (الف) و (ب) تصاویر AFM حاصل از اکسید روی قبل و بعد از کاشت یون.

جدول ۱ پارامترهای ناهمواری قبل و بعد از کاشت یون نیتروژن.

R _t (nm)	R _q (nm)	R _a (nm)	
۶۱/۴۲	۱۱/۱۵	۸/۹۲	قبل از کاشت یون
۲۷/۲۷	۳/۸۴	۲/۸۶	بعد از کاشت یون

۴. مطالعه خواص الکتریکی

در بررسی رسانندگی، تغییر رسانندگی و مقاومت اکسید روی قبل و بعد از کاشت یون نیتروژن به دست آمد. بدین منظور ابتدا در سه نقطه مختلف نمونه، قبل و بعد از کاشت یون مقاومت را اندازه گیری کردیم. علت انتخاب نقاط مختلف ناهمواری‌هایی است که در سطح نمونه وجود دارد. نمونه گیری از نقاط مختلف با استفاده از دستگاه تک‌نقطه‌ای گرفته شده و مقادیر مقاومت، مقاومت سطحی، مقاومت ویژه و رسانندگی به ترتیب شامل R، R_s، ρ و σ در جدول شماره (۲) برای سه نقطه نشان داده شده است.

جدول ۲ مختصات به دست آمده قبل و بعد از کاشت یون نیتروژن.

نقطه اول	R (kΩ)	R _s (Ω/Sq)	ρ (Ω.m)	σ (S/m)
قبل از کاشت	۲۰/۵۲۰۶	۹۲/۳۴۲۷	۰/۰۱۳۸	۷۲/۴۶۳۸
بعد از کاشت	۳۲/۶۸۵۰	۱۴/۰۸۲۵	۰/۰۲۲۱	۴۵/۲۴۸۷
نقطه دوم	R (kΩ)	R _s (Ω/Sq)	ρ (Ω.m)	σ (S/m)
قبل از کاشت	۲۰/۵۶۴۲	۹۲/۵۳۸۹	۰/۰۱۳۹	۷۱/۹۴۲۴
بعد از کاشت	۳۴/۰۰۰۰	۱۵۳/۰۰۰۰	۰/۰۱۸۱	۵۵/۲۴۸
نقطه سوم	R (kΩ)	R _s (Ω/Sq)	ρ (Ω.m)	σ (S/m)
قبل از کاشت	۲۰/۴۸۹۷	۹۲/۲۰۳۶	۰/۰۱۳۸	۷۲/۴۶۳۷
بعد از کاشت	۳۵/۷۱۰۰	۱۷۳/۰۰۰۰	۰/۰۱۲۴	۸۰/۶۴۵۰

از نتایج به دست آمده از مقاومت و رسانندگی الکتریکی این سه نقطه قبل و بعد از کاشت یون نیتروژن، نتیجه می‌گیریم که مقاومت الکتریکی بعد از افزودن کاشت یون نیتروژن افزایش پیدا کرده است و لذا رسانندگی ZnO کاهش یافته است. این رفتار به این دلیل است که یون نیتروژن به عنوان الکترون‌دهنده عمل می‌کند و باعث کاهش خاصیت رسانندگی لایه اکسید روی می‌شود. در حالی که با افزودن یون‌های فلزی به لایه اکسید روی افزایش خاصیت رسانندگی الکتریکی گزارش شده است [۱۵].

۵. نتیجه گیری

در تحلیل نتایج به دست آمده از AFM قبل و بعد از کاشت یون کاهش دوبرابری در میزان ناهمواری های سطح اکسید روی به چشم می خورد که تأثیر مثبت کاشت یون نیتروژن را در میزان یکنواختی لایه اکسید روی نشان می دهد. این مطلب همچنین در بررسی تصاویر SEM نیز تأیید شد که پس از کاشت یون نیتروژن بر روی لایه اکسید روی یکنواختی ذرات بیشتر شده است. از مقایسه الگوی پراش XRD نمونه قبل و بعد از کاشت یون مشاهده می شود که بلور خالص اکسید روی بعد از کاشت یون نیتروژن دستخوش تغییرات خاصی نشده است. در بررسی های الکتریکی انجام گرفته مقایسه داده های حاصل از رسانندگی نشان داد که کاشت یون نیتروژن سبب افزایش مقاومت لایه اکسید روی شده است و لذا می تواند در عایق سازی نواحی انتخابی از آن استفاده کرد.

قدردانی

از همکاری صمیمانه و نزدیک دکتر مسعود مهجور شفیعی مسئول آزمایشگاه باریکه یونی دانشکده فیزیک دانشگاه تهران قدردانی و تشکر به عمل می آید.

منابع

- [1] Ogata K., Maejima K., Fujita S., Fujita S., ZnO growth toward optical devices by MOVPE using N₂O, J. Electron. Mater., 30, 659-661, 2001.
- [2] Zhang Z., Kang Z., Liao Q., Zhang X., Zhang Y., One-dimensional ZnO nanostructure-based optoelectronics, Chinese Physics B, 26, 118102, 2017.
- [3] Yakimova R., Selegard L., Khranovskyy V., Pearce R., Spetz A.L., Uvdal K., ZnO materials and surface tailoring for biosensing, Front Biosci (Elite Ed), 4, 254-278, 2012.
- [4] Mughal A.J., Carberry B., Oh S.H., Myzaferi A., Speck J.S., Nakamura S., DenBaars S.P., Optoelectronic properties of doped hydrothermal ZnO thin films, physica status solidi (a), 214, 1600941, 2017.
- [5] Tagliente M.A., Massaro M., Mattei G., Mazzoldi P., Pellegrini G., Bello V., Carbone D., On the Structural and Optical Properties of ZnO Nanoparticles Formed in Silica by Ion Implantation, MRS Proceedings, 942, 2011.
- [6] Ham Y.J., Park J.K., Lee W., Lee C.E., Park W., Modification of the optical properties of ZnO thin films by proton implantation, Mater. Res. Bull., 47, 2403-2406, 2012.
- [7] Munder I., Helbig R., Lagois J., The influence of ion implantation on the excitonic reflectance of ZnO, Solid State Commun., 41, 553-556, 1982.
- [8] Jeong T.S., Han M.S., Youn C.J., Park Y.S., Raman scattering and photoluminescence of As ion-implanted ZnO single crystal, J. Appl. Phys., 96, 175-179, 2004.

- [9] Look D.C., Claflin B., Electrical and Optical Properties of n-type and p-type ZnO, MRS Proceedings, 829.(۲۰۱۱)
- [10] Chen Z.Q., Sekiguchi T., Yuan X.L., Maekawa M., Kawasuso A., N+ion-implantation-induced defects in ZnO studied with a slow positron beam, J. Phys.: Condens. Matter, 16, S293-S299, 2004.
- [11] Yaqoob F., Huang M., Effects of Hydrogen Ion Implantation on Structural Properties of Silver Implantation in ZnO Crystals, MRS Proceedings, 1394, 2012.
- [12] Wang H., Gao X., Duan Q., Lu J., Variation of surface properties of ZnO films by the implantation of N+ ions, Thin Solid Films, 492, 236-239, 2005.
- [13] Zhou Z., Kato K., Komaki T., Yoshino M., Yukawa H., Morinaga M., Morita K., Electrical Conductivity of Cu-Doped ZnO and its Change with Hydrogen Implantation, J. Electroceram., 11, 73-79, 2003.
- [14] Ziegler J.F., Ziegler M.D., Biersack J.P., SRIM – The stopping and range of ions in matter (2010), Nucl. Instrum. Meth. Phys. B, 268, 1818-1823, 2010.
- [15] Zhou Z. , Effects of hydrogen doping through ion implantation on the electrical conductivity of ZnO, Int. J. Hydrogen Energy, 29, 323-327, 2004.