

# 离子注入 ZnO 薄膜的拉曼光谱研究\*

臧 航<sup>1)2)</sup> 王志光<sup>1)†</sup> 庞立龙<sup>1)2)</sup> 魏孔芳<sup>1)</sup> 姚存峰<sup>1)2)</sup> 申铁龙<sup>1)2)</sup>  
孙建荣<sup>1)</sup> 马艺准<sup>1)2)</sup> 缙 洁<sup>1)</sup> 盛彦斌<sup>1)</sup> 朱亚滨<sup>1)2)</sup>

1) (中国科学院近代物理研究所, 兰州 730000)

2) (中国科学院研究生院, 北京 100049)

(2009 年 10 月 31 日收到; 2009 年 11 月 19 日收到修改稿)

室温下, 用 80 keV  $N^+$  和 400 keV  $Xe^+$  离子注入 ZnO 薄膜, 注入剂量分别为  $5.0 \times 10^{14} - 1.0 \times 10^{17}/\text{cm}^2$  和  $2.0 \times 10^{14} - 5.0 \times 10^{15}/\text{cm}^2$ . 利用拉曼散射技术对注入前后的 ZnO 薄膜进行光谱测量和分析, 研究了样品的拉曼光谱随离子注入剂量的变化规律. 实验结果发现, 未进行离子注入的样品在  $99,435 \text{ cm}^{-1}$  处出现两个 ZnO 六方纤锌相的特征峰  $E_{2\text{low}}$  和  $E_{2\text{high}}$ ;  $N^+$  和  $Xe^+$  注入样品在 130 和  $578 \text{ cm}^{-1}$  附近均出现新峰(包),  $N^+$  注入样品还在  $274 \text{ cm}^{-1}$  出现新峰, 而  $Xe^+$  注入样品在  $470 \text{ cm}^{-1}$  附近出现另一新峰包, 且这些新峰(包)的相对面积随注入剂量的增大而增大. 通过  $N^+$  和  $Xe^+$  注入样品拉曼光谱的对比分析, 并考虑到注入离子在样品中产生的原子位移损伤, 对新峰(包)对应的振动模来源进行了分析, 探索了离子注入在 ZnO 薄膜中引起的结构变化.

**关键词:** ZnO 薄膜, 离子注入, 拉曼光谱

**PACC:** 6180J, 3220F

## 1. 引 言

氧化锌(ZnO)是一种六方纤锌矿结构的 II-VI 族直接带隙半导体, 具有禁带宽度大(室温下为 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<sup>[1-4]</sup>. 但到目前为止, p 型 ZnO 薄膜制备技术仍然没有真正解决, 掺杂过程中缺陷的产生与演化规律尚不明确, 杂质与缺陷之间的相互作用机理还不清楚.

离子注入方法具有注入杂质可选, 掺杂量可精确控制等优点, 通过对不同种类离子注入 ZnO 薄膜的物理特性随注入剂量变化的规律进行分析, 有望得到缺陷演化及杂质与缺陷相互作用的规律<sup>[5-8]</sup>. 拉曼光谱分析具有检测灵敏度高、对样品无破坏等优点, 能够给出有关晶态状况、缺陷和相变等信息, 是材料研究的重要方法之一. 因此, 结合离子注入和拉曼光谱分析研究离子注入在 ZnO 中缺陷产生与结构损伤, 受到了国内外科研工作者的极大关注. 一系列研究发现, 离子注入 ZnO 样品的拉曼光谱中出现了一些与注入离子和注入剂量有关

的新增振动模, 如  $H^+$ ,  $N^+$ ,  $O^+$ ,  $P^+$ ,  $Si^+$ ,  $Cr^+$  和  $Ga^+$  注入的 ZnO 样品的拉曼光谱在  $576 \text{ cm}^{-1}$  附近出现新峰,  $N^+$  注入的样品在  $275 \text{ cm}^{-1}$  出现新峰等<sup>[8-13]</sup>. 但是, 人们对新增振动模的来源尚存在一些争议<sup>[12-16]</sup>.

本文利用 80 keV  $N^+$  和 400 keV  $Xe^+$  离子注入处于室温的 ZnO 薄膜, 然后对注入前后的 ZnO 薄膜样品进行拉曼光谱测量和分析. 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 离子容易进入 ZnO 晶格位置, 成为活性杂质; 而 Xe 为惰性元素, 不具备化学活性, 注入 Xe 离子主要通过核-核之间的弹性碰撞在 ZnO 产生缺陷、损伤. 通过对比研究样品的拉曼光谱随 N 和 Xe 离子注入剂量的变化规律, 对缺陷的形成规律、杂质与缺陷相互作用的机理进行了探索.

## 2. 实 验

实验使用的 ZnO 薄膜样品在 JS-450 型射频溅射台上制备. 以直径为 50 mm、纯度 99.999% 的高

\* 国家重点基础研究发展计划(批准号:2010CB832902)和国家自然科学基金(批准号:10835010)资助的课题.

† 通讯联系人. E-mail: zhgwang@impcas.ac.cn

纯锌靶为靶材,单晶(100)硅为衬底,衬底与靶间距为 86 mm. 溅射气体为氩气和氧气的混合气(Ar:O<sub>2</sub>=8:3),溅射功率为 100 W;溅射前真空预抽至  $8 \times 10^{-4}$  Pa,溅射过程中气压保持在 3.4 Pa,衬底温度为 400 °C,溅射时间为 7 h. 制备的 ZnO 薄膜经 X 射线衍射分析及透射电镜表征,膜厚度约为 400 nm,由高度 *c* 轴择优取向的致密柱状晶 ZnO 构成,详见我们过去的报道<sup>[17]</sup>.

离子注入实验在中国科学院近代物理研究所 320 kV 高压平台上进行. 实验时样品温度为室温,80 keV 的 N<sup>+</sup> 注入剂量分别为  $5.0 \times 10^{14}$ ,  $5.0 \times 10^{15}$ ,  $5.0 \times 10^{16}$  和  $1.0 \times 10^{17}$  /cm<sup>2</sup>,400 keV 的 Xe<sup>+</sup> 注入剂量分别为  $2.0 \times 10^{14}$ ,  $1.0 \times 10^{15}$  和  $5.0 \times 10^{15}$  /cm<sup>2</sup>. 离子注入后的 ZnO 薄膜样品用 JY-T64000 拉曼光谱仪(中国科学院物理所)进行分析,测量用激光波长为 532 nm,测量模式为  $z(\dots)\bar{z}$ ,即入射光和散射光为非偏振光,方向与样品表面垂直. 测量时避开硅单声子散射峰(520 cm<sup>-1</sup>)以减少对 ZnO 信号的抑制.

图 1 给出了利用 SRIM 程序<sup>[18]</sup>模拟计算的 80 keV N<sup>+</sup> 和 400 keV Xe<sup>+</sup> 离子注入在 ZnO 薄膜内沿深度的浓度分布和位移损伤截面分布. 可以看出,注入的 N<sup>+</sup> 和 Xe<sup>+</sup> 及其引起的位移损伤和杂质分布主要集中在距样品表面约 250 nm 厚的范围,小于薄膜的厚度 400 nm,由于 532 nm 的激光在 ZnO 薄膜的穿透深度约为 1 μm,因此拉曼光谱观测区域包括了全部的位移损伤区和注入原子沉积区,观测到的拉曼效应不仅与离子注入产生的位移损伤有关,而且和注入的原子浓度有关.

### 3. 结果与讨论

在常温常压下,处于热力学稳定态的 ZnO 晶体一般为纤锌矿结构,空间群为  $C_{6v}^4(P6_3mc)$ . 根据群论,具有  $C_{6v}^4$  空间群结构的材料在布里渊区中心 *Γ* 点的声学声子模为  $A_1(\text{TO,LO}) + 2B_1 + E_1(\text{TO,LO}) + 2E_2$ ,其中  $E_2$  和  $B_1$  由各自的低频模(low)和高频模(high)组成, $E_2$  为具有拉曼活性的非极性模, $B_1$  不具有拉曼活性, $A_1$  和  $E_1$  是极性模,分为横向(TO)和纵向(LO)光学模,同时具有红外和拉曼活性. 据 Damen 等<sup>[19]</sup>报道,由于选择定则,获得的振动模与测试过程中入射、散射光与样品的角度和偏振方向有关,在  $z(\dots)\bar{z}$  模式下,只有  $E_{2\text{low}}$ ,  $E_{2\text{high}}$  和

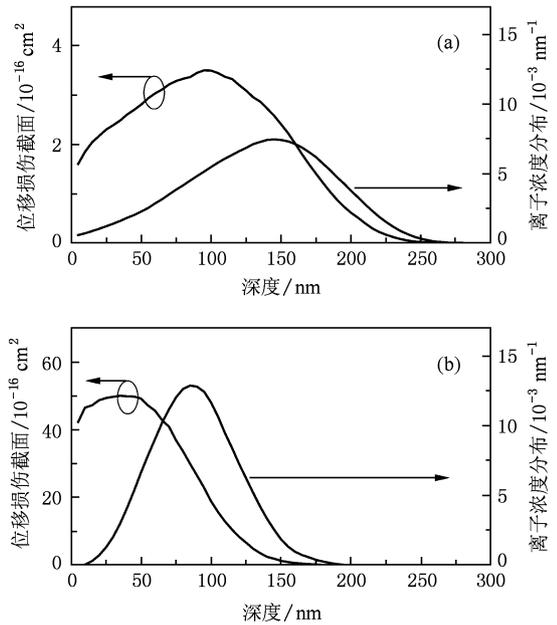


图 1 ZnO 薄膜中注入 N<sup>+</sup>,Xe<sup>+</sup> 浓度分布及位移损伤截面随深度的变化 (a)80 keV N<sup>+</sup> 注入,(b)400 keV Xe<sup>+</sup> 注入

$A_{1\text{LO}}$  可以被观测到,分别位于 99,439 和 574 cm<sup>-1</sup>.

图 2 给出了 N<sup>+</sup> 注入前后 ZnO 薄膜样品的拉曼光谱. 其中谱线 *a* 为硅衬底的拉曼光谱,位于 300, 620 和 670 cm<sup>-1</sup> 处的峰来源于硅的多声子散射. 对于空白(N<sup>+</sup>注入前)的 ZnO 薄膜样品(图 2 中谱线 *b*),拉曼光谱中位于 99,435 cm<sup>-1</sup> 的峰应分别为 ZnO 六方纤锌相的特征峰  $E_{2\text{low}}$  和  $E_{2\text{high}}$ . 对于 N<sup>+</sup> 注入的 ZnO 薄膜样品(图 2 中谱线 *c*—*f*),拉曼光谱中在 578 cm<sup>-1</sup> 附近出现新峰  $P_{n1}$ ,其相对强度随 N<sup>+</sup> 注入剂量的增大而增大;当注入剂量达到  $5.0 \times 10^{15}$  /cm<sup>2</sup> 时,在 274 cm<sup>-1</sup> 附近出现另一新峰  $P_{n2}$ ,其相对强度也随 N<sup>+</sup> 注入剂量的进一步增大而显著增大. 另外,与空白 ZnO 薄膜样品相比,N<sup>+</sup> 注入样品的拉曼光谱在 130 cm<sup>-1</sup> 附近有凸起的峰包  $P_{n3}$ ,且随 N<sup>+</sup> 离子注入剂量的增大而逐步变得明显.

图 3 给出了 Xe<sup>+</sup> 注入前后 ZnO 薄膜样品的拉曼光谱. 与 N<sup>+</sup> 注入样品类似,拉曼光谱中在 580 cm<sup>-1</sup> 附近出现新峰  $P_{n1}$ ,在 130 cm<sup>-1</sup> 附近出现明显凸起的峰包  $P_{n3}$ ,其相对强度均随 Xe<sup>+</sup> 注入剂量的增大而增大. 不同的是,在 Xe<sup>+</sup> 注入的样品中未观察到位于 274 cm<sup>-1</sup> 附近的峰;大剂量 Xe<sup>+</sup> 注入的样品中(图 3 中谱线 *c*,*d*),在 470 cm<sup>-1</sup> 附近观测到新的峰包  $P_{n4}$  出现,新峰包的相对强度随 Xe<sup>+</sup> 注入剂量的进一步增大而增大.

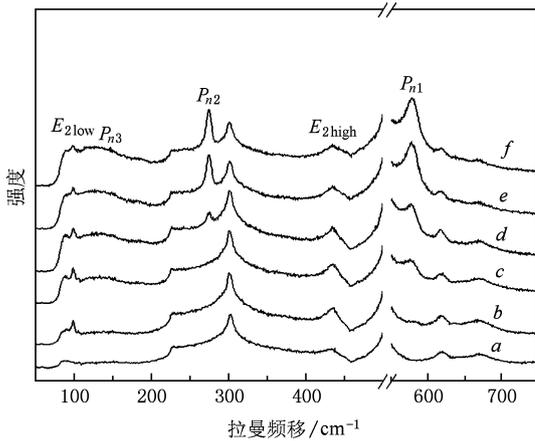


图2 ZnO 薄膜样品的拉曼谱随 80 keV  $N^+$  注入剂量的变化谱线  $a$  为 Si 衬底, 谱线  $b$  为  $N^+$  注入前 ZnO 薄膜样品, 谱线  $c-f$  分别对应  $N^+$  注入剂量为  $5.0 \times 10^{14}$ ,  $5.0 \times 10^{15}$ ,  $5.0 \times 10^{16}$ ,  $5.0 \times 10^{17}/\text{cm}^2$

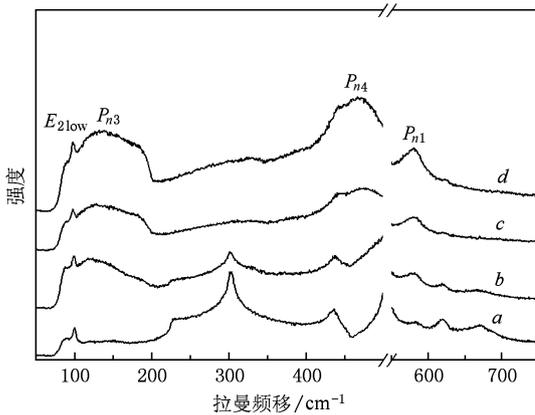


图3 ZnO 薄膜样品的拉曼谱随 400 keV  $Xe^+$  注入剂量的变化谱线  $a$  为  $N^+$  注入前样品, 谱线  $b-d$  分别对应  $Xe^+$  注入剂量为  $2.0 \times 10^{14}$ ,  $1.0 \times 10^{15}$ ,  $5.0 \times 10^{15}/\text{cm}^2$

在本研究中,注入沉积到 ZnO 薄膜中的 N 原子为活性杂质,而注入的 Xe 原子无化学活性.实验中拉曼光谱观测深度包括了全部的位移损伤区和注入原子沉积区,即实验观测到的拉曼光谱中包括了离子注入产生的位移损伤和注入的原子浓度有关的信息.由于位移损伤引起的效应在观测到的拉曼光谱中的表现应该是一致的,因此拉曼光谱中出现的差异应该主要来自于 N 和 Xe 原子化学活性的差异.这也就是说,拉曼光谱中在 130, 470, 578  $\text{cm}^{-1}$  附近出现的新峰主要与位移损伤有关,而在 274  $\text{cm}^{-1}$  附近出现的新峰与  $N^+$  掺杂有关.

对于 274  $\text{cm}^{-1}$  附近出现的新峰, Kaschner 等<sup>[14]</sup> 曾在研究 N 掺杂的 ZnO 薄膜的拉曼光谱中也发现

该峰,且其强度与 N 的含量呈线性关系,认为该峰来源于与 N 相关的局域振动模. Wang 等<sup>[16]</sup> 采用基于递归模型的实空间法对 ZnO 和 ZnO:N 中的局域声子态密度的计算结果表明, 275  $\text{cm}^{-1}$  处对应的振动模并不是直接由 N 原子的振动而产生,而是由于 N 原子替代了 O 原子的晶格位置从而导致 Zn 原子的振动特性发生变化而产生.由于 N 和 O 的原子半径和电子亲和力比较接近,因此  $N^+$  注入比注入其他元素更容易替代 O 位置,所以在离子注入 ZnO 拉曼光谱的研究,  $H^+$ ,  $N^+$ ,  $O^+$ ,  $P^+$ ,  $Si^+$ ,  $Cr^+$  和  $Ga^+$  注入 ZnO 薄膜的拉曼光谱中<sup>[8-13]</sup>, 275  $\text{cm}^{-1}$  处的峰仅在  $N^+$  注入的实验中观察到.在我们的实验中发现,当注入剂量达到  $5.0 \times 10^{15}/\text{cm}^2$  时(沉积区内平均 N 原子浓度约  $2 \times 10^{20}/\text{cm}^3$ , 约为 ZnO 原子浓度的 0.24%), 274  $\text{cm}^{-1}$  处的新峰才被观测到,且其相对强度随  $N^+$  注入剂量的增加而显著增大.这表明该峰对应的振动模是由注入 N 原子的掺杂产生的,在较大注入剂量时拉曼谱才对该振动模有明显反应,这可能是本底的影响和拉曼分析的灵敏度引起的.

对于 130  $\text{cm}^{-1}$  附近出现的新峰包,可能来源于 ZnO 的无序相<sup>[20]</sup>;而 470  $\text{cm}^{-1}$  附近出现峰包,则可能与晶粒大小、晶界面积有关的界面声子模变化有关<sup>[21,22]</sup>.对于 578  $\text{cm}^{-1}$  附近出现新增拉曼峰, Damen 等<sup>[19]</sup> 认为该峰可能来自于极性纵向光学模  $A_{1LO}$ , Reuss 等<sup>[13]</sup> 认为是与损伤相关的声子模而非  $A_{1LO}$  模, Chen 等<sup>[12]</sup> 则认为是由于注入造成的氧空位引起的结构损伤导致.

为了更好地理解所观测到的实验现象,进一步确认新峰的来源,我们对所观测到的新峰  $P_{n1}$ ,  $P_{n2}$  以及 ZnO 纤锌矿特征峰  $E_{2low}$  进行了拟合解谱处理(如图 4 所示).对每一条拉曼谱线,以  $E_{2low}$  峰面积

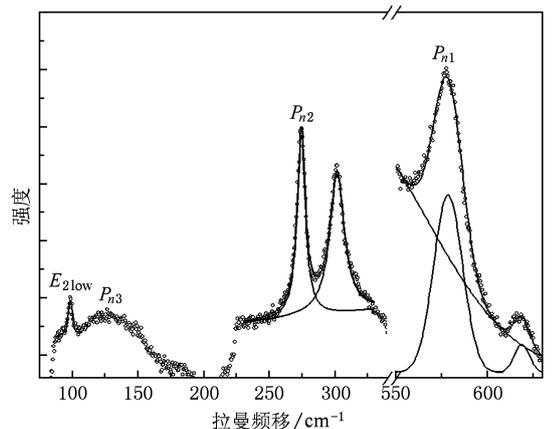


图4 80 keV  $N^+$  注入剂量为  $5.0 \times 10^{16}/\text{cm}^2$  的 ZnO 薄膜样品的拉曼谱中新峰  $P_{n1}$ ,  $P_{n2}$  以及 ZnO 纤锌矿特征峰  $E_{2low}$  的拟合解谱

$A(E_{2low})$  作为参考, 对新峰  $P_{n1}, P_{n2}$  面积  $A_1(P_{n1}), A_2(P_{n2})$  做对比处理, 分别得到比值

$$\eta_1 = A_1(P_{n1})/A(E_{2low}), \quad (1)$$

$$\eta_2 = A_2(P_{n2})/A(E_{2low}). \quad (2)$$

对于  $P_{n1}$  和  $P_{n2}$  峰, 比值  $\eta$  的实验误差为

$$\delta\eta = \eta [(\delta A(P_n)/A(P_n))^2 + (\delta A(E_{2low})/A(E_{2low}))^2]^{0.5}. \quad (3)$$

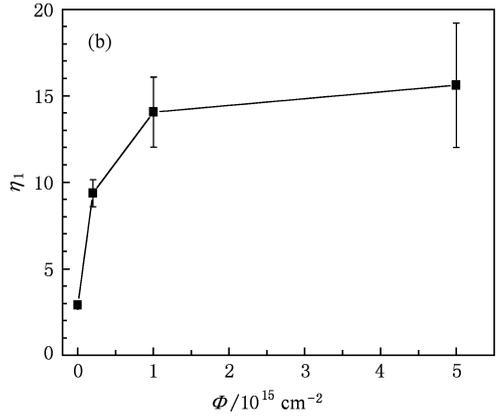
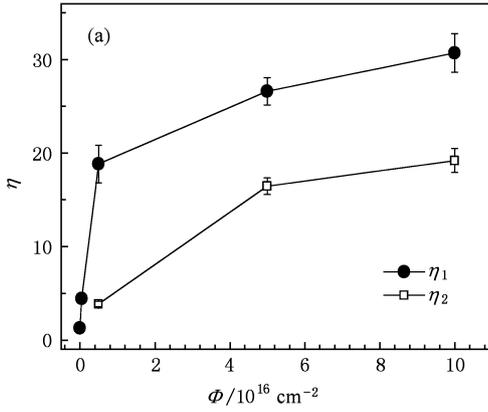


图 5 拉曼新峰  $P_{n1}, P_{n2}$  峰面积与  $E_{2low}$  峰面积比  $\eta_1, \eta_2$  随注入剂量  $\Phi$  的变化 (a) 80 keV  $N^+$  注入, (b) 400 keV  $Xe^+$  注入

图 5 给出了拉曼新峰  $P_{n1}, P_{n2}$  峰面与  $E_{2low}$  峰面积比  $\eta_1, \eta_2$  随注入剂量  $\Phi$  的变化. 通过对实验点进行数据拟合, 并考虑到离子注入产生的损伤会导致 ZnO 纤锌矿特征峰  $E_{2low}$  的面积略有变化, 我们发现  $\eta_1, \eta_2$  随注入剂量  $\Phi$  的变化近似符合  $(1 - e^{-\sigma\Phi})$  规律, 其中  $\sigma$  为损伤截面. 由于载能离子轰击在固体材料产生的损伤数或形成新结构的比例正比于  $(1 - e^{-\sigma\Phi})$ , 因此, 我们认为在实验中观测到的  $274\text{ cm}^{-1}$  附近出现的新峰可归因于注入的  $N^+$  与缺陷 (如 O 空位等) 结合形成了新结构, 而  $578\text{ cm}^{-1}$  附近出现的新峰则主要与离子轰击产生的损伤相关.

为了更好地理解离子轰击产生的损伤对所观测到的拉曼光谱的贡献, 图 6 给出了  $578\text{ cm}^{-1}$  附近出现的拉曼新峰  $P_{n1}$  与  $E_{2low}$  峰面积比  $\eta_1$  随损伤水平的变化. 由 SRIM 程序<sup>[18]</sup> 模拟计算得到, 单个 400 keV  $Xe^+$  轰击在 ZnO 中平均产生 3730 个空位, 而单个 80 keV 的  $N^+$  平均产生 420 个空位. 将单个离子平均产生空位数与注入剂量相乘, 得到  $N^+$  和  $Xe^+$  不同注入剂量下的损伤水平 (单位面积内空位数). 考虑到图 1 中所示的离子轰击产生损伤的空间分布, 图 6 给出的  $\eta_1$  随损伤水平变化的规律表明, 在相同的损伤水平下,  $N^+$  注入远比  $Xe^+$  注入引起的效应强. 也就是说,  $578\text{ cm}^{-1}$  附近拉曼新峰对应于某种缺陷振动模, 随着损伤程度的增大, 有饱和趋势, 而且  $N^+$  的掺杂对该缺陷的生成有显著的促

进作用.

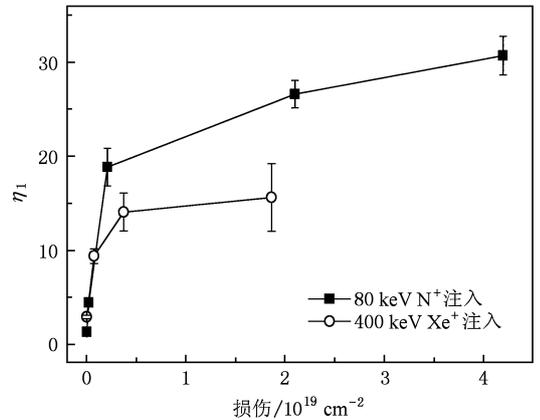


图 6 拉曼新峰  $P_{n1}$  与  $E_{2low}$  峰面积比  $\eta_1$  随损伤水平的变化

### 4. 结 论

对 80 keV  $N^+$  和 400 keV  $Xe^+$  离子注入 ZnO 薄膜的拉曼光谱进行了比较系统的研究, 实验结果表明:

1)  $N^+$  注入 ZnO 薄膜样品的拉曼光谱中, 在  $578\text{ cm}^{-1}$  附近出现的新峰; 当注入剂量达到  $5.0 \times 10^{15}/\text{cm}^2$  时, 在  $274\text{ cm}^{-1}$  附近出现另一新峰. 两峰的相对强度随  $N^+$  注入剂量的增加而增大.

2)  $Xe^+$  注入 ZnO 薄膜样品的拉曼光谱中, 在

580  $\text{cm}^{-1}$ 附近出现新峰,在 130,470  $\text{cm}^{-1}$ 附近出现明显凸起的新峰包.新峰(包)的相对强度随  $\text{Xe}^+$  注入剂量的增大而增大.

3) 130  $\text{cm}^{-1}$ 附近出现的新峰包,可能来源于 ZnO 的无序相;470  $\text{cm}^{-1}$ 附近出现的峰包,则可能与晶粒大小、晶界面积有关的界面声子模变化有关;而 274  $\text{cm}^{-1}$ 附近出现的新峰可归因于注入的  $\text{N}^+$  与

缺陷(如 O 空位等)结合形成了新结构.

4) 578  $\text{cm}^{-1}$ 附近出现新增拉曼峰来自于与损伤(如注入造成的氧空位)相关的声子模或者某种缺陷振动模,而且  $\text{N}^+$  的掺杂对该缺陷的生成有明显的促进作用.

$\text{N}^+$  和  $\text{Xe}^+$  注入在 ZnO 薄膜中产生的效应差异,主要来自于 N 和 Xe 原子化学活性的差异.

- [1] Özgür Ü, Alivov Y I, Liu C, Teke A, Reshchikov M A, Doğan S, Avrutin V, Cho S J, Morkoç H 2005 *J. Appl. Phys.* **98** 041301
- [2] Pearton S J, Norton D P, Ip K, Heo Y W, Steiner T 2005 *Prog. Mater. Sci.* **50** 293
- [3] Zhang D H, Wang Q P, Xue Z Y 2003 *Acta Phys. Sin.* **52** 1484 (in Chinese) [张德恒、王卿璞、薛忠营 2003 物理学报 **52** 1484]
- [4] Pan F, Song C, Liu X J, Yang Y C, Zeng F 2008 *Mater. Sci. Eng. R* **62** 1
- [5] Kucheyev S O, Williams J S, Jagadish C, Zou J, Evans C, Nelson A J, Hamza A V 2003 *Phys. Rev. B* **67** 094115
- [6] Chen Z Q, Maekawa M, Yamamoto S, Kawasuso A, Yuan X L, Sekiguchi T, Suzuki R, Ohdaira T 2004 *Phys. Rev. B* **69** 035210
- [7] Wang K, Ding Z B, Chen T X, Chen D, Yao S D, Fu Z X 2008 *Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. B* **266** 2962
- [8] Chen Z Q, Kawasuso A 2006 *Acta Phys. Sin.* **55** 4353 (in Chinese) [陈志权、河褊厚男 2006 物理学报 **55** 4353]
- [9] Yu J G, Xing H Z, Zhao Q, Mao H B, Shen Y, Wang J Q, Lai Z S, Zhu Z Q 2006 *Solid State Commun.* **138** 502
- [10] Friedrich F, Nickel N H 2007 *Appl. Phys. Lett.* **91** 111903
- [11] Li H, Sang J P, Mei F, Ren F, Zhang L, Liu C 2005 *Appl. Surf. Sci.* **253** 8524
- [12] Chen Z Q, Kawasuso A, Xu Y, Naramoto H, Yuan X L, Sekiguchi T, Suzuki R, Ohdaira T 2005 *J. Appl. Phys.* **97** 013528
- [13] Reuss F, Kirchner C, Gruber Th, Kling R, Maschek S, Limmer W, Waag A, Ziemann P 2004 *J. Appl. Phys.* **95** 3385
- [14] Kaschner A, Haboeck U, Strassburg M, Strassburg M, Kaczmarczyk G, Hoffmann A, Thomsen C, Zeuner A, Alves H R, Hofmann D M, Meyer B K 2002 *Appl. Phys. Lett.* **80** 1909
- [15] Bundesmann C, Ashkenov N, Schubert M, Spemann D, Butz T, Kaidashev E M, Lorenz M, Grundmann M 2003 *Appl. Phys. Lett.* **83** 1974
- [16] Wang J B, Zhong H M, Li Z F, Lu W 2006 *Appl. Phys. Lett.* **88** 101913
- [17] Zang H, Wang Z G, Wei K F, Sun J R, Yao C F, Shen T L, Ma Y Z, Yang C S, Pang L L, Zhu Y B 2010 *Nuclear Physics Review* **27** 87 (in Chinese) [臧 航、王志光、魏孔芳、孙建荣、姚存峰、申铁龙、马艺准、杨成绍、庞立龙、朱亚斌 2010 原子核物理评论 **27** 87]
- [18] Ziegler J F, SRIM2008. Available from: <<http://www.srim.org/>>
- [19] Damen T C, Porto S P S, Tell B 1966 *Phys. Rev.* **142** 570
- [20] Kennedy J, Sundrakannan B, Katiyar R S, Markwitz A, Li Z, Gao W 2008 *Current Appl. Phys.* **8** 291
- [21] Liu X J, Song C, Zeng F, Pan F 2008 *Thin Solid Films* **516** 8757
- [22] Du C L, Gu Z B, Lu M H, Wang J, Zhang S T, Zhao J, Cheng G X, Heng H, Chen Y F 2006 *J. Appl. Phys.* **99** 123515

# Raman investigation of ion-implanted ZnO films<sup>\*</sup>

Zang Hang<sup>1)2)</sup> Wang Zhi-Guang<sup>1)†</sup> Pang Li-Long<sup>1)2)</sup> Wei Kong-Fang<sup>1)</sup> Yao Cun-Feng<sup>1)2)</sup> Shen Tie-Long<sup>1)2)</sup>  
Sun Jian-Rong<sup>1)</sup> Ma Yi-Zhun<sup>1)2)</sup> Gou Jie<sup>1)</sup> Sheng Yan-Bin<sup>1)</sup> Zhu Ya-Bin<sup>1)2)</sup>

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

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

(Received 31 October 2009; revised manuscript received 19 November 2009)

## Abstract

ZnO thin films were implanted at room temperature with 80 keV N<sup>+</sup> or 400 keV Xe<sup>+</sup> ions. The implantation fluences of N<sup>+</sup> and Xe<sup>+</sup> ranged from  $5.0 \times 10^{14}$  to  $1.0 \times 10^{17}/\text{cm}^2$ , and from  $2.0 \times 10^{14}$  to  $5.0 \times 10^{15}/\text{cm}^2$ , respectively. The samples were analyzed using Raman spectroscopy and the Raman scattering modes of the N- and Xe-ion implanted samples varying with implantation fluences were investigated. It was found that Raman peaks (bands) at 130 and 578 cm<sup>-1</sup> appeared in the spectra of ion-implanted ZnO samples, which are independent of the ion species, whereas a new peak at 274 cm<sup>-1</sup> was found only in N-ion implanted samples, and Raman band at 470 cm<sup>-1</sup> was found clearly in Xe-ion implanted samples. The relative intensity (peak area) increased with the increasing of the implantation fluences. From the comparison of the Raman spectra of N- and Xe-ion implanted ZnO samples and considering the damage induced by the ions, we analyzed the origin of the observed new Raman peaks (bands) and discussed the structure changes of ZnO films induced by N- and Xe-ion implantations.

**Keywords:** ZnO films, ion implantation, Raman spectroscopy

**PACC:** 6180J, 3220F

<sup>\*</sup> Project supported by the National Basic Research Program of China (Grant No. 2010CB832902) and the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 10835010).

<sup>†</sup> Corresponding author. E-mail: zhgwang@impcas.ac.cn