

# 离子注入 Zn 的 Si(001) 基片热氧化制备纳米 ZnO 团簇及其生长行为研究<sup>\*</sup>

付伟佳<sup>1)</sup> 刘志文<sup>1)</sup> 刘 明<sup>1)</sup> 牟宗信<sup>1)</sup> 张庆瑜<sup>1)†</sup> 关庆丰<sup>2)</sup> 陈康敏<sup>2)</sup>

1) 大连理工大学三束材料改性国家重点实验室, 大连 116024)

2) 江苏大学材料科学与工程学院, 镇江 212013)

(2008 年 10 月 24 日收到, 2008 年 12 月 24 日收到修改稿)

采用离子注入技术将 Zn 离子注入 Si(001) 基片, 并在大气环境下加热氧化制备了 ZnO 纳米团簇. 利用电子探针、薄膜 X 射线衍射仪、原子力显微镜和透射电子显微镜, 对注入和热氧化后的薄膜成分、表面形貌和微观结构进行表征, 探讨了热氧化温度以及注入剂量对纳米 ZnO 团簇的成核过程及生长行为的影响. 结果表明, Zn 离子注入到 Si 基片表面后形成了 Zn 纳米团簇, 热氧化过程中 Zn 离子向表面扩散, 在表面 SiO<sub>2</sub> 非晶层和 Si 基片多晶区的界面处形成纳米团簇. 热氧化温度是影响 ZnO 纳米团簇结晶质量的一个重要参数. 随着热氧化温度的升高, 金属 Zn 的衍射峰强度逐渐变弱并消失, 而 ZnO 的(101) 衍射峰强度逐渐增强. 当热氧化温度高于 800 °C 以后, ZnO 与 SiO<sub>2</sub> 之间开始发生化学反应形成 Zn<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>.

关键词: ZnO 纳米团簇, 离子注入, 微观结构, 形貌分析

PACC: 7280E, 6170T, 6220, 6116P

## 1. 引 言

ZnO 作为宽禁带半导体材料, 具有良好的光电、压电和气敏特性, 在发光二极管、光探测器、表面声波器件及气敏传感器等诸多领域有着广泛的应用<sup>[1-5]</sup>. 自从 Tang 等<sup>[6]</sup>报道了 ZnO 薄膜的近紫外受激发射现象以后, ZnO 已成为当今半导体材料领域的一个研究热点<sup>[7, 8]</sup>. 最近研究发现, 纳米结构的 ZnO 材料具有较高浓度的振子强度和激子迁移率. 此外, 纳米结构的 ZnO 还具有自由激光<sup>[9]</sup>和自形成空穴激光的特性<sup>[10]</sup>. 因此纳米 ZnO 受到各国学者的普遍关注, 并取得了一些有价值的研究成果. 例如, She 等<sup>[11]</sup>用电化学沉积方法在旋涂锡氧化物透明导电衬底上成功合成了高度择优取向的 ZnO 纳米棒阵列. Wang 等<sup>[12]</sup>在 Si 基片上首先采用原子层沉积方法生长纳米尺寸的 ZnO 种子, 然后通过水热法制备了具有高度择优取向的一维纳米 ZnO.

纳米 ZnO 团簇是目前纳米结构 ZnO 研究<sup>[13, 14]</sup>中的一个关注热点. 离子注入技术是制备纳米 ZnO

团簇的一种有效手段. 通过将高能金属 Zn 离子注入基片, 并经过热氧化处理可以制备出尺寸均匀的纳米 ZnO 团簇. Marques 等<sup>[15]</sup>研究了 Zn 离子注入 *m* 切割和 *c* 切割蓝宝石的真空热氧化行为, 发现注入的 Zn 原子在 *m* 切割蓝宝石的 *c* 轴方向具有较高迁移率. 热氧化处理可以使 Zn 原子扩散到蓝宝石表面与 O 结合形成纳米 ZnO 团簇, 而注入到 *c* 切割蓝宝石中的大部分 Zn 原子则保留在基体内部. Amekura 等<sup>[16]</sup>在研究 Zn 离子注入到石英基片后的热氧化迁移过程中发现, 温度是影响 Zn 离子迁移率及氧化产物的主要因素. 温度在 600—900 °C 之间时, 大量的 Zn 原子可以迁移到石英表面形成纳米 ZnO 团簇.

目前, 制备纳米 ZnO 团簇主要是采用离子注入的方法在绝缘基片上进行的. 考虑到 Si 所具有的半导体特性, 在大部分光电器件制备过程中具有很大的优势, 因此本文采用离子注入的方法在 Si(001) 基片上生长了纳米 ZnO 团簇, 利用薄膜 X 射线衍射 (XRD) 仪、透射电子显微镜 (TEM)、原子力显微镜 (AFM) 对不同注入剂量和不同热氧化温度条件下的微观结构和表面形貌进行表征, 探讨了注入剂量

<sup>\*</sup> 国家自然科学基金 (批准号: 10605009, 10774018) 和国家重点研究发展计划 (批准号: 2007CB616902) 资助的课题.

<sup>†</sup> 通讯联系人. E-mail: qy Zhang@dlut.edu.cn

和热氧化温度对纳米 ZnO 团簇的成核过程及生长行为的影响.

## 2. 实验与表征

### 2.1. ZnO 薄膜的制备方法

本实验采用离子注入方法在 Si(001) 晶片生长纳米 ZnO 团簇. Si 晶片清洗的方法如下: 将 Si 片放入丙酮、乙醇、去离子水中分别用超声波清洗 5 min; 然后将其浸泡在体积比为 3:1 的  $H_2SO_4 + H_3PO_4$  溶液中 20 h, 去除 Si 晶片表面的油污及其他污染物; 最后, 经去离子水冲洗, 用干燥  $N_2$  气吹干后快速放入真空室. 离子注入是在金属蒸气真空弧(MEVVA)离子注入机上进行的, 离子注入能量为 40 keV, 注入的离子剂量分别为  $1 \times 10^{14}$ ,  $1 \times 10^{16}$ ,  $2 \times 10^{16}$  和  $6 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$  的 Zn 元素. 靶室真空度维持在  $2 \times 10^{-3} \text{ Pa}$ , 束流密度为  $14 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ . 离子注入后的样品放入马弗炉中, 在 400 °C 和大气环境下进行热氧化处理, 保温时间为 0.5 h, 炉冷至室温. 此外, 在 400—800 °C 范围内对样品进行不同温度的热氧化处理, 以研究热氧化温度的影响.

### 2.2. ZnO 纳米簇的结晶特性表征

采用 JEM-2100F 型 TEM 分析了热氧化前后注入层的微观形貌和相组成, 加速电压为 180 kV. TEM 样品的制备过程是首先通过机械研磨、抛光使样品厚度至 30  $\mu\text{m}$  以下, 然后采用 Gatan 公司生产的离子减薄仪减薄至合适的厚度. 注入层的成分分析是

在 EPMA-1600 型电子探针上完成的. 注入层的结构分析在 Bruker AXS Difraktometer D8 型高分辨薄膜 XRD 仪上进行, 采用掠入射方式, 入射角为  $0.5^\circ$ , 射线源为 CuK, 波长为 0.15418 nm. 纳米 ZnO 团簇的生长形貌分析是在 Digital II a 型 AFM 上完成的. AFM 分析采用接触式扫描模式, 所选取的扫描范围分别  $8 \mu\text{m} \times 8 \mu\text{m}$ ,  $4 \mu\text{m} \times 4 \mu\text{m}$ ,  $2 \mu\text{m} \times 2 \mu\text{m}$ ,  $1 \mu\text{m} \times 1 \mu\text{m}$  和  $0.5 \mu\text{m} \times 0.5 \mu\text{m}$ , 以研究不同扫描范围内的表面形貌特征.

## 3. 结果与分析

图 1 是 Zn 离子注入剂量为  $2 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$  的 Si 晶片 TEM 截面像. 从图 1 可以看到, 在距 Si 表面 30—50 nm 范围内分布着大量的较暗衬度的纳米颗粒, 由于这些纳米颗粒的尺寸很小, 难以通过 TEM 进行准确的相鉴别. 为此, 我们利用 TRIM2003 程序, 计算了 Zn 离子的深度分布, 如图 1 中右侧白色线所示. 计算结果表明 Zn 在 Si 中呈准高斯分布, 浓度最大值在 33.6 nm 处, 与观察到的纳米颗粒出现的范围相符. 考虑到 Zn 与 Si 很难结合形成化合物, 注入的 Zn 不能以化合物形式存在. 因此, 我们认为 TEM 照片中衬度较暗的纳米颗粒应该是由金属 Zn 构成. 同时还发现, 在距表面约 100 nm 以下, Si 晶格发生明显的畸变, 产生大量缺陷, 但 Si 晶片表面基本保持平整, 没有纳米簇存在. 利用电子探针对不同注入剂量的样品进行成分分析表明, Zn 离子的质量分数随注入剂量的增加不断增加, 其增加的比例与我们根据注入剂量的估计基本相符.

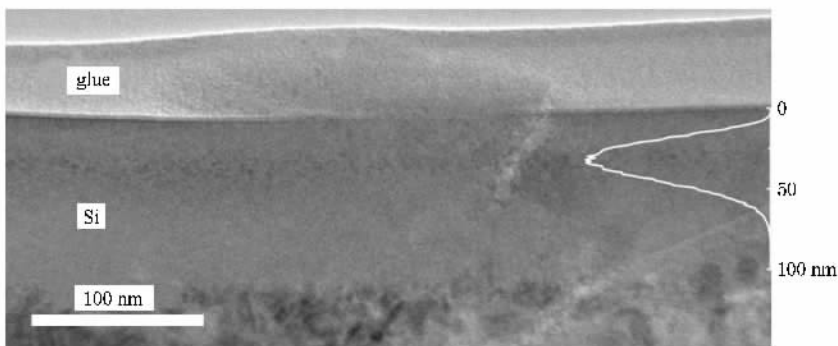


图 1 Zn 注入的离子剂量为  $2 \times 10^{16}/\text{cm}^2$  的 Si 表面 TEM 截面像

图 2 是离子注入剂量为  $6 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$  的样品在不同温度下热氧化后的 XRD 谱, 图中的虚线是 ZnO (101) 衍射峰的位置. 从图 2 可以看出: 热氧化温度

为 400 °C 时, Zn 和 ZnO 的衍射峰同时存在, 说明 Zn 团簇没有被完全氧化. 随着热氧化温度的增加, Zn 的衍射峰强度逐渐变弱并逐渐消失, ZnO 的 (101) 衍

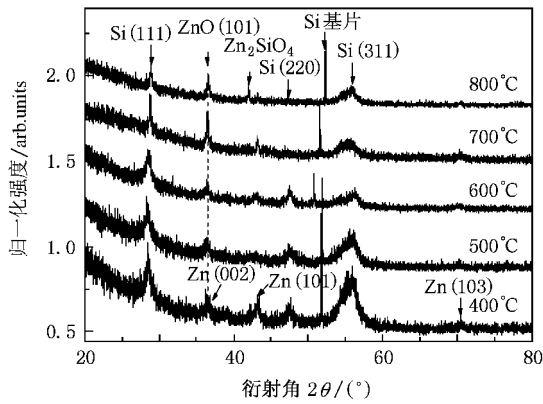


图2 离子注入剂量为  $6 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$  时,样品经不同热氧化温度处理后的掠入射 XRD 谱

射峰强度逐渐增强;当热氧化温度达到  $800^\circ\text{C}$  时, ZnO 的 (101) 衍射峰强度有所降低,并在  $42^\circ$  附近出现了一个新的衍射峰,经分析为  $\text{Zn}_2\text{SiO}_4$ <sup>[17]</sup>,应该是 ZnO 与  $\text{SiO}_2$  层之间发生了化学反应而形成的,这与我们在 Si 基片上生长 ZnO 薄膜的热氧化实验结果<sup>[18]</sup>一致,也与文献<sup>[16]</sup>中 Zn 注入石英基片的热氧化研究相符.此外我们还注意到 XRD 谱中除了来

自 Si 基片的锐峰外,还有 Si 的 (111) (220) 和 (311) 衍射峰.随着热氧化温度的升高,这些衍射峰的强度逐渐降低,说明离子注入导致 Si 基片的多晶化,而且这些多晶 Si 随着热氧化温度的增加而逐渐减少. Si 基片 (311) 衍射峰的出现与 (001) 取向基片和掠入射条件有关.对于 (001) 取向的 Si 基片,其 {311} 晶面族与表面的夹角为  $25.24^\circ$ .在掠入射的条件下,入射束与 {311} 晶面族之间的夹角与 {311} 晶面的布拉格衍射的入射角  $28.06^\circ$  非常接近,从而导致 Si 基片 (311) 衍射峰的出现.同时,由于 Si 基片错切的存在,使得该衍射峰的峰位存在一定的位移.

本文系统研究了不同 Zn 离子注入剂量对 ZnO 团簇形成过程的影响.图 3 为离子注入剂量分别为  $1 \times 10^{14}$ ,  $1 \times 10^{16}$ ,  $2 \times 10^{16}$  和  $6 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$  的 Si(001) 基片经  $400^\circ\text{C}$  热氧化处理后的 AFM 表面形貌,观察面积为  $2000 \text{ nm} \times 2000 \text{ nm}$ ,z 轴的高度单位是  $50 \text{ nm}$ .从图 3 可以看出,热氧化后的基片表面出现了一些表面岛,表面岛的密度和尺寸与 Zn 的注入剂量有关.当注入剂量较小时,表面岛具有较小的密度和尺寸,表面岛呈光滑的竹笋状.随着注入剂量的增加,

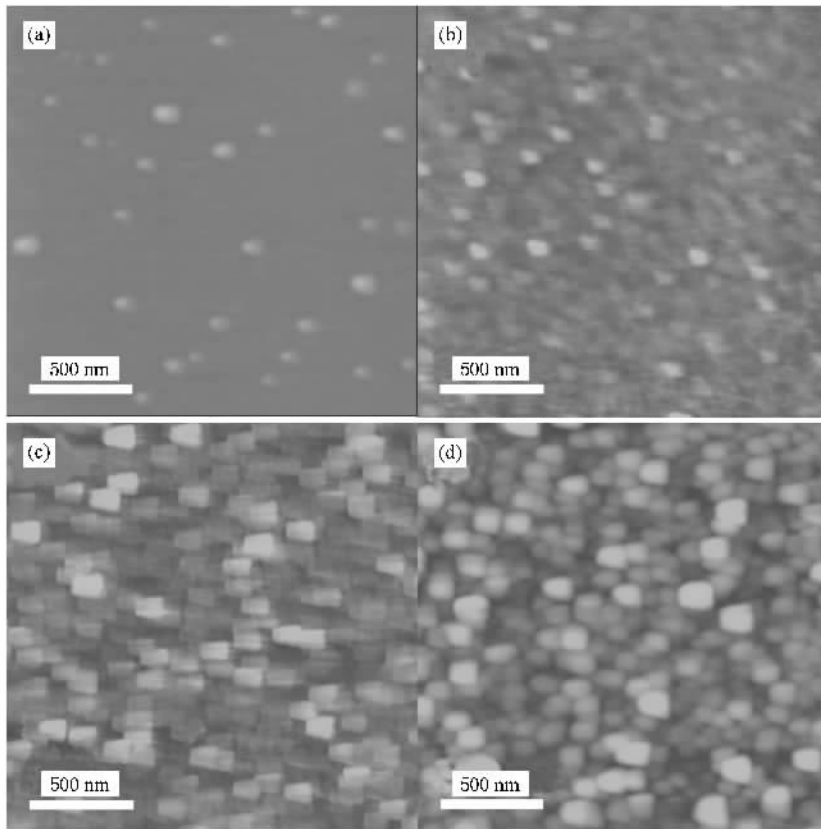


图3 热氧化温度为  $400^\circ\text{C}$  的 Si(001) 基片表面形貌.扫描范围为  $2000 \text{ nm} \times 2000 \text{ nm}$ .(a) Zn 离子注入剂量为  $1 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$  (b) Zn 离子注入剂量为  $1 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$  (c) Zn 离子注入剂量为  $2 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$  (d) Zn 离子注入剂量为  $6 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$

表面岛的密度逐渐增加,表面岛的尺寸也不断增大,表面岛的形状逐渐转变为规则的四边形.当离子注入剂量大于  $2 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$  以后,表面岛的密度和尺寸不再发生明显的变化,但平均高度增长显著,导致粗糙度迅速增加,如图 4 所示.从形貌上看,较高注入剂量下形成的团簇(图 3(c)和(d))与我们用磁控溅射生长的 ZnO 薄膜的晶粒表面形貌<sup>[19]</sup>基本相似;通过热氧化后样品的结构和表面形貌分析,可以证明 Zn 离子注入 Si 基片后在热氧化过程中形成了纳米 ZnO 团簇.

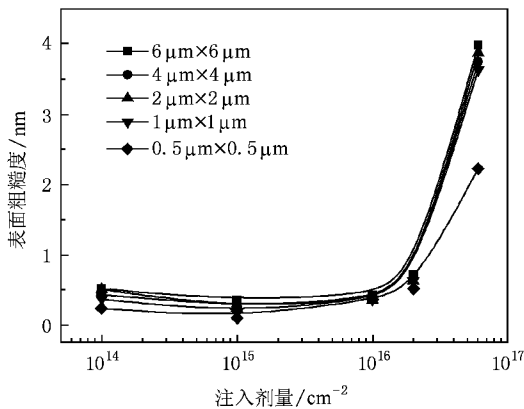


图 4 基片表面粗糙度随离子注入剂量的变化

为了进一步了解纳米 ZnO 团簇在 Si 基片表面的生长行为,我们研究了不同热氧化温度下样品的

微观结构.图 5(a)是离子注入剂量为  $6 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ 、热氧化温度为  $400 \text{ }^\circ\text{C}$  样品的平面 TEM 照片以及相应的选区电子衍射.从图 5(a)可以看出:TEM 照片所显示的晶粒形状和晶粒尺寸与 AFM 图像中观察到的表面岛的形貌基本一致,但在密度上有所差异,这可能与 AFM 像和 TEM 像衬度的形成机理有关. AFM 像的衬度对高度敏感,可以显示出所有已经长大的团簇;TEM 像的衬度对布拉格衍射敏感,由于团簇的取向是随机分布的,只有部分晶粒尺寸能够满足布拉格衍射,所以 TEM 像反差较大的团簇数量相对较少.选区电子衍射结果显示,不连续斑点组成的衍射环为 Si 的(111)、(220)和(311)衍射,与 XRD 分析结果一致. Si 的(111)和(220)衍射环之间的衍射斑点为 Zn 的(100)和(101). Si 的多晶化应该是 Zn 离子注入的结果,没有出现明显的 ZnO 衍射说明此时可能处于 Zn 的初级氧化阶段.图 5(b)的高分辨 TEM 照片支持了我们的这一推断.从图 5(b)可以看出,纳米团簇存在衬度不同的两个区域,Ⅰ区和Ⅱ区.在Ⅰ区和Ⅱ区之间没有明显的分界,而且二者的晶面间距十分接近,但是衬度有明显的差异.从高分辨 TEM 照片上测量的Ⅰ区和Ⅱ区的晶面间距都约为  $2.47 \text{ nm}$ ,接近单质 Zn(002)和 ZnO(101)的晶面间距.根据电子显微学的质量衬度理论,我们认为Ⅰ区和Ⅱ区应该分别是金属 Zn 和 ZnO.

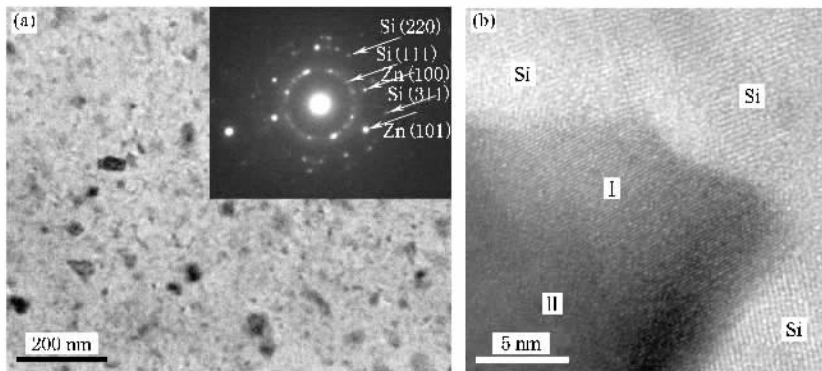


图 5 Zn 离子注入剂量为  $6 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ 、热氧化温度为  $400 \text{ }^\circ\text{C}$  样品的 TEM 照片 (a)平面 TEM 像及选区电子衍射图 (b)高分辨 TEM 像

图 6 是 Zn 离子注入剂量为  $6 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ 、热氧化温度为  $400 \text{ }^\circ\text{C}$  样品的截面 TEM 像.从图 6 可以看出,与热氧化前 Zn 纳米团簇集中分布在  $30\text{--}50 \text{ nm}$  处不同,热氧化后纳米团簇集中分布在表面  $\text{SiO}_2$  非晶层和 Si 基片多晶区的界面处,且团簇明显长大,尺寸约为  $30\text{--}40 \text{ nm}$ .这一结果说明,在热氧化处理

过程中被注入的 Zn 原子主要向基体表面扩散,在受到表面  $\text{SiO}_2$  非晶层阻挡后逐渐聚集成核并长大.而 ZnO 的形成则与氧化层厚度的不断增加有关.从图 6 还可以看到,热氧化后的表面  $\text{SiO}_2$  非晶层的厚度约为  $10 \text{ nm}$ ,大于热氧化前 Si 表面存在的  $4\text{--}5 \text{ nm}$  厚的本征  $\text{SiO}_2$  非晶层.同时,由于纳米团簇的析出,

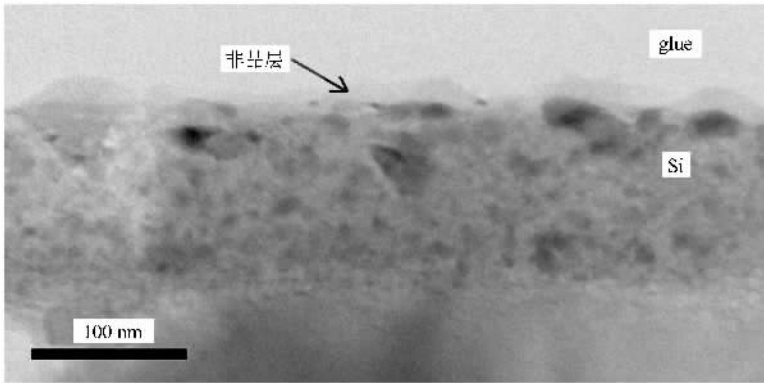


图6 Zn 离子注入剂量为  $6 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$  ,热氧化温度为  $400 \text{ }^\circ\text{C}$  样品的 TEM 截面像

使得表面  $\text{SiO}_2$  非晶层不再平直,变得凸凹起伏.凸起部分的特征尺寸大约为  $80\text{--}100 \text{ nm}$  ,与从 AFM 观察到的表面形貌像中的纳米簇尺寸相符.

图7为氧化初期纳米团簇的高分辨 TEM 截面像.从图7可以看出,纳米团簇主要由 Si 晶粒包围,介于纳米团簇和表面  $\text{SiO}_2$  非晶层之间是无序的初级氧化产物.靠近表面  $\text{SiO}_2$  非晶层一侧,可能主要是 Si 的初级氧化物,因为  $\text{SiO}_2$  的形成焓为  $-910.7 \text{ kJ/mol}$  ,比  $\text{ZnO}$  的形成焓( $-350.52 \text{ kJ/mol}$ )低得多,所以 Si 的氧化优先于金属 Zn.这一结果说明  $\text{ZnO}$  纳米团簇的形成应该发生在其周围的 Si 被基本完全氧化之后,高温热氧化更有利于 Si 基片上  $\text{ZnO}$  的形成.图8给出了热氧化温度为  $900 \text{ }^\circ\text{C}$  时的 TEM 截面像.从图8可以看到,与纳米颗粒对应的表面有明显的凸起.凸起部位下面的  $\text{SiO}_2$  层明显比其周围的衬度深,证明  $\text{ZnO}$  纳米团簇存在于  $\text{SiO}_2$  层中.尽管高温热氧化更有利于 Si 基片上  $\text{ZnO}$  的形成,但是,在过高的热氧化温度下(如  $800 \text{ }^\circ\text{C}$  以上), $\text{ZnO}$  与非晶  $\text{SiO}_2$  之间将发生进一步的化合反应,形

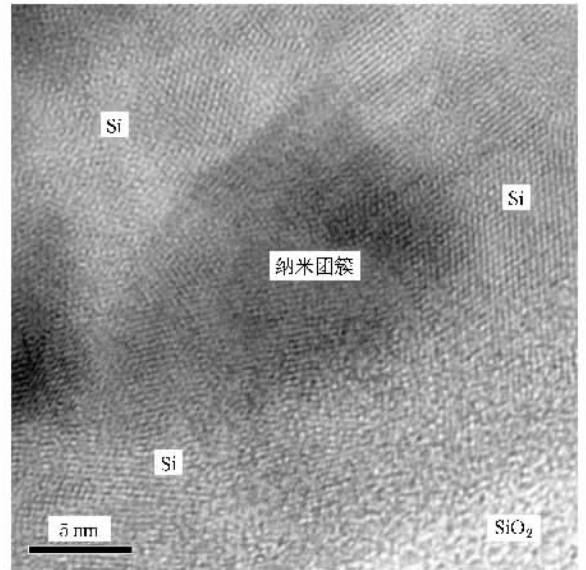


图7 离子注入剂量为  $1 \times 10^{17} \text{ cm}^{-2}$  ,热氧化温度为  $500 \text{ }^\circ\text{C}$  样品中纳米团簇的高分辨 TEM 截面像

成  $\text{Zn}_2\text{SiO}_4$  ,从而导致  $\text{ZnO}$  纳米团簇数量的减少.因此,利用离子注入方法在 Si 基片表面生长  $\text{ZnO}$  纳米团簇,热氧化温度的控制是一个十分重要的控制参

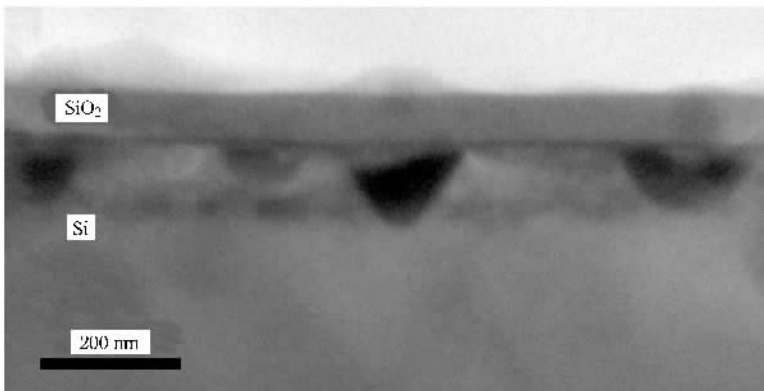


图8 Zn 离子注入剂量为  $6 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$  ,热氧化温度为  $900 \text{ }^\circ\text{C}$  样品的 TEM 截面像

数. 研究表明, 在该实验条件下, 热氧化温度控制在 700 °C 附近可以生长出高质量的 ZnO 纳米团簇.

## 4. 结 论

热氧化温度是影响离子注入方法在 Si(001) 基片上制备 ZnO 纳米簇的重要因素. 温度较低时, Zn 和 ZnO 纳米簇同时存在; 升温可以使 ZnO 纳米簇比例增加. 800 °C 时  $Zn_2SiO_4$  开始形成.

纳米团簇的密度与注入 Zn 离子剂量有关. 离子

注入剂量的增加将导致热氧化后表面岛密度和尺寸的增加; 但离子注入剂量大于  $2 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$  以后, 表面岛密度和尺寸不再发生明显变化, 而表面岛的高度增加显著.

离子注入方法制备 ZnO 纳米团簇的形成机制与热氧化过程中 Zn 的扩散行为有关. 在热氧化处理过程中, 注入 Zn 原子向基体表面扩散, 受到表面  $SiO_2$  非晶层阻挡后逐渐聚集成核、长大, 当 Zn 团簇周围的多晶 Si 被基本完全氧化后, ZnO 纳米团簇开始逐渐形成.

- [ 1 ] Özgür Ü, Alivov Y I, Liu U, Teke A, Reshchikov M A, Doğan S, Avrutin V, Cho S J, Morkoc H 2005 *J. Appl. Phys.* **98** 041301
- [ 2 ] Bian J M, Li X M, Gao X D, Yu W D 2004 *J. Inorgan. Mater.* **19** 641 (in Chinese)[ 边继明、李效民、高相东、于伟东 2004 无机材料学报 **19** 641 ]
- [ 3 ] Bagnall D M, Chen Y F, Zhu Z, Tao T, Koyama S, Shen M Y, Goto T 1997 *Appl. Phys. Lett.* **70** 2230
- [ 4 ] Aoki T, Hatanaka Y, Look D C 2000 *Appl. Phys. Lett.* **76** 3257
- [ 5 ] Ryu Y R, Kim W J, White H W 2000 *J. Cryst. Growth* **219** 419
- [ 6 ] Tang Z K, Wong G K L, Yu P, Kawasaki M, Ohtomo A, Koinuma H, Segawa Y 1998 *Appl. Phys. Lett.* **72** 3270
- [ 7 ] Wen X M, Ohno N, Zhang Z M 2001 *Chin. Phys.* **10** 874
- [ 8 ] Wang Z J, Wang Z J, Li S C, Wang Z H, Lü Y M, Yuan J S 2004 *Chin. Phys.* **13** 750
- [ 9 ] Cao H, Zhao Y G, Ho S T, Seelig E W, Wang Q H, Chang R P H 1999 *Phys. Rev. Lett.* **82** 2278
- [ 10 ] Kawasaki M, Ohtomo A, Ohkubo I, Koinuma H, Tang Z K, Yu P, Wong G K L, Zhang B P, Segawa Y 1998 *Mater. Sci. Eng. B* **56** 2399
- [ 11 ] She G W, Zhang X H, Shi W S, Xia F, Chang J C, Lee C S, Lee S T, Liu C H 2008 *Appl. Phys. Lett.* **92** 053111
- [ 12 ] Wang Y X, Li X Y, Lu G 2008 *J. Phys. Chem C* **112** 7332
- [ 13 ] Yuan N Y, He Z J, Zhao C N, Li F, Zhou Y, Li J H 2008 *Acta Phys. Sin.* **57** 2537 (in Chinese)[ 袁宁一、何泽军、赵常宁、李峰、周懿、李金华 2008 物理学报 **57** 2537 ]
- [ 14 ] Wang Y X, Zhang Q F, Sun H, Chang Y L, Wu J L 2008 *Acta Phys. Sin.* **57** 1141 (in Chinese)[ 王艳新、张琦锋、孙晖、常艳玲、吴锦雷 2008 物理学报 **57** 1141 ]
- [ 15 ] Marques C, Franco N, Alves L C, da Silva R C, Alves E, Safran G, McHargue C J 2007 *Phys. Res. B* **257** 515
- [ 16 ] Amekura H, Plaksin O A, Yoshitake M, Takeda Y, Kishimoto N, Buchal C 2006 *Appl. Phys. Lett.* **89** 023115
- [ 17 ] Amekura H, Amekura N, Plaksin O A, Takeda Y, Kishimoto N, Buchal C 2006 *Appl. Phys. Lett.* **88** 153119
- [ 18 ] Sun C W, Liu Z W, Zhang Q Y 2006 *Acta Phys. Sin.* **55** 430 (in Chinese)[ 孙成伟、刘志文、张庆瑜 2006 物理学报 **55** 430 ]
- [ 19 ] Liu Z W, Gu J F, Fu W J, Sun C W, Li Y, Zhang Q Y 2006 *Acta Phys. Sin.* **55** 5479 (in Chinese)[ 刘志文、谷建峰、付伟佳、孙成伟、李勇、张庆瑜 2006 物理学报 **55** 5479 ]

# Growth behavior of ZnO nanoparticles formed on Zn implanted Si(001) combined with thermal oxidation<sup>\*</sup>

Fu Wei-Jia<sup>1)</sup> Liu Zhi-Wen<sup>1)</sup> Liu Ming<sup>1)</sup> Mu Zong-Xin<sup>1)</sup> Zhang Qing-Yu<sup>1)†</sup> Guan Qing-Feng<sup>2)</sup> Chen Kang-Min<sup>2)</sup>

(*State Key Laboratory of Materials Modification by Laser, Ion and Electron Beams, Dalian University of Technology, Dalian 116024, China*)

(*School of Materials Science and Engineering, Jiangsu University, Zhenjiang 212013 China*)

(Received 24 October 2008; revised manuscript received 24 December 2008)

## Abstract

Si(001) chips were implanted by Zn ions of 40 keV with different ion dosages and are annealed in air at different temperatures. Atomic force microscopy, transmission electron microscopy, X-ray diffraction and electron probe are applied to study the microstructure, morphology and chemical composition of the chips, either as-implanted or annealed at different temperatures. It was found that the as-implanted Zn atoms aggregate into clusters scattering about 35 nm beneath the surface of the chips. During the annealing process, Zn atoms are found to migrate towards the surface of the chips and aggregate into nanoparticles at the interface between the amorphous SiO<sub>2</sub> layer and polycrystalline Si layer. Annealing temperature was found to be the crucial factor controlling the formation of ZnO nanoparticles. ZnO nanoparticles begin to appear at about 400 °C and the diffraction intensity of ZnO becomes strong while the diffraction intensity of metallic Zn weakens with increasing annealing temperature. At the annealing temperature of 800 °C, Zn<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> phase was observed due to the reaction between ZnO and SiO<sub>2</sub> or Si.

**Keywords:** ZnO Nanoparticles, implantation, microstructure, morphology

**PACC:** 7280E, 6170T, 6220, 6116P

<sup>\*</sup> Project supported the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 10605009, 10774018) and the Ministry of Science and Technology of China (Grant No. 2007CB616902).

<sup>†</sup> Corresponding author. E-mail: qzhang@dlut.edu.cn