



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 108987284 B

(45)授权公告日 2019.06.21

(21)申请号 201810588414.9

(22)申请日 2018.06.08

(65)同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 108987284 A

(43)申请公布日 2018.12.11

(73)专利权人 武汉大学
地址 430072 湖北省武汉市武昌珞珈山武
汉大学雅各楼

(72)发明人 刘胜 曹强 王鹏洁

(74)专利代理机构 北京汇泽知识产权代理有限
公司 11228

代理人 张涛

(51)Int.Cl.

H01L 21/425(2006.01)

H01L 21/428(2006.01)

(56)对比文件

CN 102017054 A,2011.04.13,全文.

CN 103367088 A,2013.10.23,全文.

EP 0665615 A1,1995.08.02,全文.

KunZhong JieXu JingSu

YulinChen.Upconversion luminescence from Er-N codoped of ZnO nanowires prepared by ion implantation method.《Applied Surface Science》.2011,第257卷(第8期),第3495-3498页.

审查员 倪敬涵

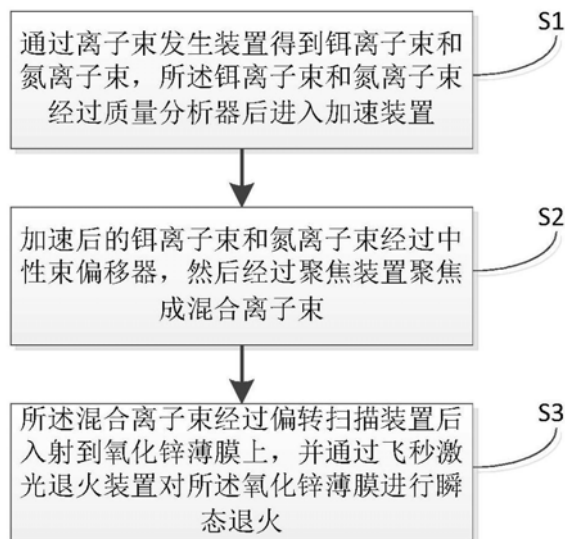
权利要求书1页 说明书5页 附图2页

(54)发明名称

共掺杂铟和氮的p型氧化锌材料制作方法

(57)摘要

本发明属于氧化锌薄膜制作技术领域,具体提供了共掺杂铟和氮的p型氧化锌材料制作方法,通过离子束发生装置得到铟离子束和氮离子束,铟离子束和氮离子束经过质量分析器后进入加速装置,然后经过中性束偏移器,然后经过聚焦装置聚焦成混合离子束,最后经过偏转扫描装置后入射到氧化锌薄膜上,并通过飞秒激光退火装置对氧化锌薄膜进行瞬态退火。通过精确的工艺工序得到了掺杂铟和氮的p型氧化锌材料,并经过后处理得到p型氧化锌薄膜半导体材料,该材料性能可靠稳定,且具有高空穴密度的特点;该制作方法具有可重复性操作的特点,当制作平台建立后便可以不断生产共掺杂铟和氮的p型氧化锌薄膜半导体材料,利于大规模生产。



1. 共掺杂铟和氮的p型氧化锌材料制作方法,其特征在于,包括以下步骤:

S1:通过离子束发生装置得到铟离子束和氮离子束,所述铟离子束和氮离子束经过质量分析器后进入加速装置;

S2:加速后的铟离子束和氮离子束经过中性束偏移器,然后经过聚焦装置聚焦成混合离子束;

S3:所述混合离子束经过偏转扫描装置后入射到氧化锌薄膜上,并通过飞秒激光退火装置对所述氧化锌薄膜进行瞬态退火,所述飞秒激光退火装置发出的飞秒脉冲激光聚焦在氧化锌薄膜上进行瞬态退火的温度为450摄氏度~550摄氏度。

2. 根据权利要求1所述的共掺杂铟和氮的p型氧化锌材料制作方法,其特征在于:所述铟离子束和氮离子束的通道上设有抽真空装置。

3. 根据权利要求1所述的共掺杂铟和氮的p型氧化锌材料制作方法,其特征在于:所述质量分析器包括铟离子质量分析器和氮离子质量分析器,所述铟离子束经过所述铟离子质量分析器后进入加速装置,所述氮离子束经过所述氮离子质量分析器后进入加速装置。

4. 根据权利要求3所述的共掺杂铟和氮的p型氧化锌材料制作方法,其特征在于:所述铟离子质量分析器和氮离子质量分析器内均设有场强相互垂直的电场与磁场组成的组合场。

5. 根据权利要求1所述的共掺杂铟和氮的p型氧化锌材料制作方法,其特征在于:所述加速装置内设有第一高压静电场和第二高压静电场,所述第一高压静电场将铟离子束加速到预设值,所述第二高压静电场将氮离子束加速到预设值。

6. 根据权利要求1所述的共掺杂铟和氮的p型氧化锌材料制作方法,其特征在于:所述铟离子束与氮离子束的浓度比为1:3。

7. 根据权利要求1或6所述的共掺杂铟和氮的p型氧化锌材料制作方法,其特征在于:所述飞秒激光退火装置包括飞秒光纤激光器、与所述飞秒光纤激光器连接的长工作距离透镜,所述长工作距离透镜的聚焦点位于所述氧化锌薄膜表面。

8. 根据权利要求1所述的共掺杂铟和氮的p型氧化锌材料制作方法,其特征在于:所述偏转扫描装置采用计算机控制扫描的方式,对扫描波形的线性区间进行自动修正。

9. 根据权利要求1所述的共掺杂铟和氮的p型氧化锌材料制作方法,其特征在于:所述氧化锌薄膜位于工作室,所述工作室与抽真空装置连接。

共掺杂铟和氮的p型氧化锌材料制作方法

技术领域

[0001] 本发明属于氧化锌薄膜制作领域,具体为共掺杂铟和氮的p型氧化锌材料制作方法。

背景技术

[0002] 氧化锌(ZnO)是性质优良的半导体材料,广泛应用于各种半导体电子器件的制造行业。然而,应用中存在一些尚未解决的关键问题,例如,具有较高空穴浓度的p型掺杂氧化锌仍然不太好获取,某种程度上是因为氧化锌本身捐助型的本征点自我补偿能力远强于接受型。这些问题阻碍了基于氧化锌的电子器件的进一步发展。因此,制备可靠稳定的p型氧化锌的关键是抑制接受体的自我补偿能力和提高接受体的溶解性。目前为止,人们已经提出了多种稳定制造p型掺杂氧化锌的方法。一些研究团队报道了利用在氧化锌基体中掺杂I型或V型元素(如锂,钠,银,氮,磷,砷等)来获取p型掺杂氧化锌的方法。一些研究团队报道了利用在氧化锌基体中掺杂I型或V型元素(如锂,钠,银,氮,磷,砷等)来获取p型掺杂氧化锌的方法。这些方法比较简单,由于氧化锌接受基体较强的自我补偿能力和较低的溶解度致使生产的p型氧化锌不够稳定。因此,有人提出了一个通过在氧化锌基体中掺杂氮和铝(或钙)元素以降低马德隆能和电离能,并且因此增强了含氮元素受体的稳定性。

[0003] 此外,还有一些理论和掺杂试验方法通过采用掺杂氮元素与其他许多不同的掺杂剂进行生产p型氧化锌,例如,氮元素与磷元素共掺杂,掺镁元素,掺银元素,掺锂元素,掺硼元素,掺铍元素,掺砷元素等等。其他的一些共掺杂方法,如锂-氟组合,铝-砷组合,银-硫组合,镁-氟组合,钙-氮组合,锂-硼组合,铝-氮组合,铝-钙组合等也被提了出来。

[0004] 掺杂(包括共掺杂)其他元素是提高氧化锌电学和光学性能的简单有效的手段。除了上述的第I、III、V族元素外,由稀土掺杂的氧化锌材料由于其独特的电子结构,在光电子器件的生产上也显示出了极大的发展潜力。人们对稀土掺杂氧化锌进行了广泛的研究,其中包括铈,铟,铪,镱,镧和钆。其中,铟是很有前景的掺杂剂,由于其独特的4f跃迁能力会产生强烈的1.54 μm 波长(4I13/2 \rightarrow 4I15/2)的辐射(参考Llusca,M.et al.Up-conversion effect of Er-and Yb-doped ZnO thin films.Thin Solid Films 562,456-461 (2014).),铟在石英光纤材料中位于最小损耗区因此可以用于未来的光纤通信技术。铟天生具有抑制氧化锌基体内施主型基体的本征点缺陷和促进受体型基体的本征点缺陷形成的能力。然而,由于掺杂浓度低,受体基体溶解度差,仅掺入铟的氧化锌晶格不可能形成高空穴密度的p型氧化锌。因此,亟待解决在氧化锌基体内共掺杂铟与氮元素的可靠稳定高空穴密度的p型掺杂氧化锌的制作方法。

发明内容

[0005] 本发明的目的是克服现有技术中高空穴浓度的p型掺杂氧化锌难以获取的问题。

[0006] 为此,本发明提供了共掺杂铟和氮的p型氧化锌材料制作方法,包括以下步骤:

[0007] S1:通过离子束发生装置得到铟离子束和氮离子束,所述铟离子束和氮离子束经

过质量分析器后进入加速装置；

[0008] S2:加速后的铟离子束和氮离子束经过中性束偏移器,然后经过聚焦装置聚焦成混合离子束；

[0009] S3:所述混合离子束经过偏转扫描装置后入射到氧化锌薄膜上,并通过飞秒激光退火装置对所述氧化锌薄膜进行瞬态退火。

[0010] 优选地,铟离子束和氮离子束的通道上设有抽真空装置。

[0011] 优选地,质量分析器包括铟离子质量分析器和氮离子质量分析器,所述铟离子束经过所述铟离子质量分析器后进入加速装置,所述氮离子束经过所述氮离子质量分析器后进入加速装置。

[0012] 优选地,铟离子质量分析器和氮离子质量分析器内均设有场强相互垂直的电场与磁场组成的组合场。

[0013] 优选地,加速装置内设有第一高压静电场和第二高压静电场,所述第一高压静电场将铟离子束加速到预设值,所述第二高压静电场将氮离子束加速到预设值。

[0014] 优选地,铟离子束与氮离子束的浓度比为1:3。

[0015] 优选地,飞秒激光退火装置发出的飞秒脉冲激光聚焦在氧化锌薄膜上进行瞬态退火的温度为450摄氏度~550摄氏度。

[0016] 优选地,飞秒激光退火装置包括飞秒光纤激光器、与所述飞秒激光器连接的长工作距离透镜,所述长工作距离透镜的聚焦点位于所述氧化锌薄膜表面。

[0017] 优选地,偏转扫描装置采用计算机控制扫描的方式,对扫描波形的线性区间进行自动修正。

[0018] 优选地,氧化锌薄膜位于工作室,所述工作室与所述抽真空装置连接。

[0019] 本发明的有益效果:

[0020] 本发明提出了共掺杂铟和氮的p型氧化锌材料制作方法,通过精确的工艺工序得到了掺杂铟和氮的p型氧化锌材料,并经过后处理得到p型氧化锌薄膜半导体材料,该材料性能可靠稳定,且具有高空穴密度的特点;该制作方法具有可重复性操作的特点,当制作平台建立后便可以不断生产共掺杂铟和氮的p型氧化锌薄膜半导体材料,利于大规模生产。

[0021] 以下将结合附图对本发明做进一步详细说明。

附图说明

[0022] 图1是本发明共掺杂铟和氮的p型氧化锌材料制作方法的流程图；

[0023] 图2是本发明共掺杂铟和氮的p型氧化锌材料制作方法的结构示意图；

[0024] 图3是本发明共掺杂铟和氮的p型氧化锌材料制作方法的的质量分析器结构示意图；

[0025] 图4是本发明共掺杂铟和氮的p型氧化锌材料制作方法的的质量分析器原理图；

[0026] 图5是本发明共掺杂铟和氮的p型氧化锌材料制作方法的飞秒激光退火原理图。

[0027] 附图标记说明:离子束发生装置100,质量分析器200,加速装置300,聚焦装置400,偏转扫描装置500,氧化锌薄膜600,抽真空装置700,中性束偏移器800,飞秒激光退火装置900,工作室1000,铟离子质量分析器201,氮离子质量分析器202,飞秒光纤激光器901,长工作距离透镜902。

具体实施方式

[0028] 下面将结合本发明实施例中的附图,对本发明实施例中的技术方案进行清楚、完整地描述,显然,所描述的实施例仅仅是本发明一部分实施例,而不是全部的实施例。基于本发明中的实施例,本领域普通技术人员在没有做出创造性劳动前提下所获得的所有其它实施例,都属于本发明保护的范围。

[0029] 在本发明的描述中,需要理解的是,术语“中心”、“上”、“下”、“前”、“后”、“左”、“右”、“竖直”、“水平”、“顶”、“底”、“内”、“外”等指示的方位或位置关系为基于附图所示的方位或位置关系,仅是为了便于描述本发明和简化描述,而不是指示或暗示所指的装置或元件必须具有特定的方位、以特定的方位构造和操作,因此不能理解为对本发明的限制。

[0030] 术语“第一”、“第二”仅用于描述目的,而不能理解为指示或暗示相对重要性或者隐含指明所指示的技术特征的数量。由此,限定有“第一”、“第二”的特征可以明示或者隐含地包括一个或者更多个该特征;在本发明的描述中,除非另有说明,“多个”的含义是两个或两个以上。

[0031] 实施例一:

[0032] 如图1和图2所示,本发明提供共掺杂铟和氮的p型氧化锌材料制作方法,包括以下步骤:

[0033] S1:通过离子束发生装置100得到铟离子束和氮离子束,所述铟离子束和氮离子束经过质量分析器200后进入加速装置300。如图1和图2所示,离子束发生装置100能产生两种离子束:铟离子束和氮离子束。通过控制离子束发生装置100的参数来实现铟离子束与氮离子束的浓度比,从离子束发生装置100出来的铟离子束与氮离子束进入质量分析器200提纯,质量分析器200由一套静电偏转器与一套磁偏转器组成,电场方向与磁场方向相互垂直,不同离子具有不同的电荷质量比,因而在质量分析器中偏转的角度不同,由此可以分离出所需的离子,且离子束很纯。通过质量分析器200便可分别得到纯度较高的铟离子束和氮离子束,高纯度的铟离子束和氮离子束随即进入加速装置300,加速装置300为高压静电场,用来对离子束加速,加速能量是决定铟离子束和氮离子束注入氧化锌薄膜上的深度,通过调整高压静电场的强度便可调节铟离子束和氮离子束注入氧化锌薄膜上的深度,离子束的通道都是在真空下进行。

[0034] S2:加速后的铟离子束和氮离子束经过中性束偏移器800,然后经过聚焦装置400聚焦成混合离子束。中性束偏移器800利用偏移电极和偏移角度分离中性原子,进一步纯化离子束,聚焦装置400用来将加速后的铟离子束和氮离子束聚集成直径为数毫米的离子束。

[0035] S3:所述混合离子束经过偏转扫描装置500后入射到氧化锌薄膜上,并通过飞秒激光退火装置900对所述氧化锌薄膜进行瞬态退火。偏转扫描系统是保证掺杂浓度均匀性的关键工艺,采用计算机控制扫描的方式,对扫描波形进行自动的线性区间修正,从而使氧化锌薄膜上铟、氮离子的扫描注入速度与浓度均匀一致,保证了离子注入的均匀性,提高了离子注入的可控性。然后通过快速退火方式来进行退火处理,进一步消除注入损伤,并使注入的杂质原子进入替位位置而实现电激活。

[0036] 优选地方案,铟离子束和氮离子束的通道上设有抽真空装置。由此结构可知,如图2所示,从离子束发生装置100出来的铟离子束与氮离子束,其行驶通道上依次设有加速装置300、聚焦装置400及偏转扫描装置500,都通过抽真空装置700对通道进行抽真空,保证离

子束全程处于真空作业环境中。

[0037] 优选地方案,质量分析器包括铟离子质量分析器和氮离子质量分析器,所述铟离子束经过所述铟离子质量分析器后进入加速装置,所述氮离子束经过所述氮离子质量分析器后进入加速装置。如图3所示,质量分析器200包括铟离子质量分析器201和氮离子质量分析器202,经过铟离子质量分析器201便可得到铟离子束,经过氮离子质量分析器202便可得到氮离子束,这样有效过滤掉其他杂质。

[0038] 优选地方案,铟离子质量分析器和氮离子质量分析器内均设有场强相互垂直的电场与磁场组成的组合场。由此结构可知,如图4所示,E*B质量分析器由一套静电偏转器和一套磁偏转器组成,E与B的方向相互垂直,设定E与B的大小即可筛选得到特定的离子束。如图2和图4所示,在E*B质量分析器中,所需离子不改变方向,但在输出的离子束中容易含有中性粒子,因此,经过质量分析器200后的离子束再通过中性束偏移器800以此来筛选去除中性粒子,进一步纯化离子束。

[0039] 优选地方案,加速装置300内设有第一高压静电场和第二高压静电场,所述第一高压静电场将铟离子束加速到预设值,所述第二高压静电场将氮离子束加速到预设值。加速装置是针对铟、氮两种离子设计的加速器,内部为两个高压静电场,利用电场对带点离子的力作用实现加速,两个电场分别针对铟、氮两种离子所设计,调整高压静电场的强度使两种离子的速度均达到特定值,特定值的大小由设计注入深度决定。

[0040] 优选地方案,铟离子束与氮离子束的浓度比为1:3。铟离子与氮离子浓度比为1:3,当氮原子被结合进 $Er_{Zn}-N_0$ 结构时,缺陷的电离能可以被大大减小,然后使p型掺杂的氧化锌更加稳定。 $Er_{Zn}-3N_0$ 化合物在贫锌和富铟环境下具有最低的结合能,因此,在贫锌和富铟环境下如何提高 $Er_{Zn}-3N_0$ 化合物在氧化锌($Er_{Zn}-mN_0$)体系中的浓度是制造稳定P型氧化锌薄膜的关键。另一方面,在贫铟条件下,铟空位缺陷的出现会加强P型氧化锌的电导率,因为它在价电子带中会引入更多的空穴。

[0041] 优选地方案,飞秒激光退火装置发出的飞秒脉冲激光聚焦在氧化锌薄膜上进行瞬态退火的温度为450摄氏度~550摄氏度。退火处理可以减少离子束的注入损伤,试验证明500摄氏度的退火温度效果最佳。

[0042] 优选地方案,飞秒激光退火装置900包括飞秒光纤激光器901、与所述飞秒激光器连接的长工作距离透镜902,所述长工作距离透镜902的聚焦点位于所述氧化锌薄膜600表面。如图5所示,飞秒光纤激光器901发出的激光经长工作距离透镜,穿过隔绝真空的强化玻璃,最终通过长工作距离透镜902聚焦在氧化锌薄膜600上进行瞬态退火,改变激光系统与水平线间的夹角可以实现对氧化锌薄膜全部部位的扫描退火,退火温度也在500℃左右,避免了高温过程带来的不利影响,如结的推移、热缺陷、氧化锌薄膜的变形等。

[0043] 优选地方案,偏转扫描装置采用计算机控制扫描的方式,对扫描波形的线性区间进行自动修正。由此可知,偏转扫描装置500使得氧化锌薄膜上铟、氮离子的扫描注入速度与浓度均匀一致,保证了离子注入的均匀性,提高了离子注入的可控性。

[0044] 优选地方案,氧化锌薄膜位于工作室1000内,所述工作室1000与所述抽真空装置700连接。由此可知,工作室1000内部为真空状态,避免杂质干扰退火过程。

[0045] 原理说明:

[0046] 采用离子注入技术,通过第一性原理,研究氮和铟浓度对氧化锌稳定性的影响,试

验得知由氮原子取代部分氧原子、铟原子取代部分锌原子所组成的复杂结构 ($\text{Er}_{\text{Zn}-\text{m}}\text{No}$) 是重要的稳定结构。随着氮浓度的增加,带隙中的杂质带变宽使得吸收边红移到较低的能量位置,掺杂铟-氮到氧化锌晶体结构可以使p型氧化锌材料更加稳定,有利于其大规模生产。试验证明,铟离子与氮离子浓度比为1:3所得到的 $\text{Er}_{\text{Zn}-3\text{No}}$ 化合物在贫锌和富铟环境下具有最低的结合能。因此,在贫锌和富铟环境下如何提高 $\text{Er}_{\text{Zn}-3\text{No}}$ 化合物在氧化锌 ($\text{Er}_{\text{Zn}-\text{m}}\text{No}$) 体系中的浓度是制造稳定P型氧化锌薄膜的关键;另一方面,在贫铟条件下,铟空位缺陷的出现会加强P型氧化锌的电导率,因为它在价电子带中会引入更多的空穴。本发明通过此方法能制作在氧化锌基体内共掺杂铟与氮元素的可靠稳定高空穴密度的p型掺杂氧化锌薄膜。

[0047] 利用第一性原理方法在晶体结构、形成能、电离能、能带结构和吸收光谱等方面对氧化锌 ($\text{nEr}_{\text{Zn}-\text{m}}\text{No}$) 体系的结构与光电学特性进行了系统的研究。所得结果表明,氮对晶体结构的影响比铟小。氧化锌的 ($\text{Er}_{\text{Zn}-\text{m}}\text{No}$) 比 ($\text{nEr}_{\text{Zn}-\text{No}}$) 结构电离能低,这使得铟-氮共掺杂的氧化锌体系中主要结构为 ($\text{Er}_{\text{Zn}-\text{m}}\text{No}$)。当掺杂入更多的氮原子与 Er_{Zn} 结合形成更大的 ($\text{Er}_{\text{Zn}-\text{m}}\text{No}$) 结合物时,缺陷电离能减小,有利于形成稳定的p型氧化锌 ($\text{Er}_{\text{Zn}-\text{m}}\text{No}$) 薄膜。研究结果表明,将铟-氮共掺入氧化锌基体是实现稳定的p型氧化锌材料的可行方法。

[0048] 研究氮和铟浓度对氧化锌稳定性的影响,由氮原子取代部分氧原子与铟原子取代部分锌原子所组成的复杂 ($\text{Er}_{\text{Zn}-\text{m}}\text{No}$) 结构是重要的稳定结构。随着氮浓度的增加,带隙中的杂质带变宽使得吸收边红移到较低的能量位置,掺杂铟-氮到氧化锌晶体结构可以使p型氧化锌材料更加稳定,有利于其大规模生产。

[0049] 本发明的有益效果:

[0050] 本发明提出了共掺杂铟和氮的p型氧化锌材料制作方法,通过精确的工艺工序得到了掺杂铟和氮的p型氧化锌材料,并经过后处理得到p型氧化锌薄膜半导体材料,该材料性能可靠稳定,且具有高空穴密度的特点;该制作方法具有可重复性操作的特点,当制作平台建立后便可以不断生产共掺杂铟和氮的p型氧化锌薄膜半导体材料,利于大规模生产。

[0051] 以上例举仅仅是对本发明的举例说明,并不构成对本发明的保护范围的限制,凡是与本发明相同或相似的设计均属于本发明的保护范围之内。

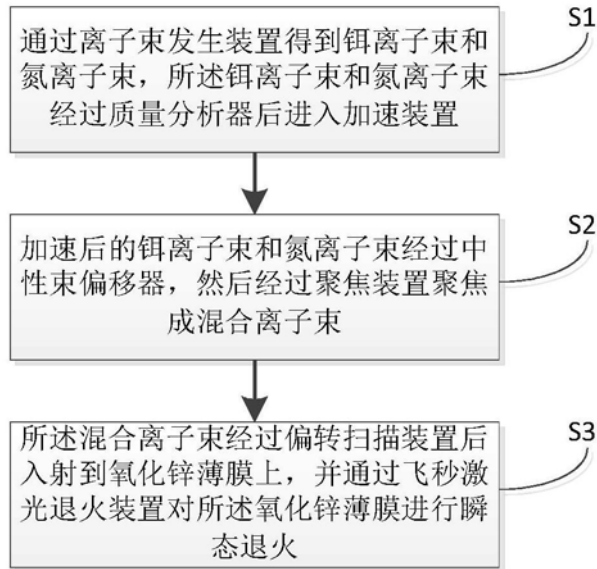


图1

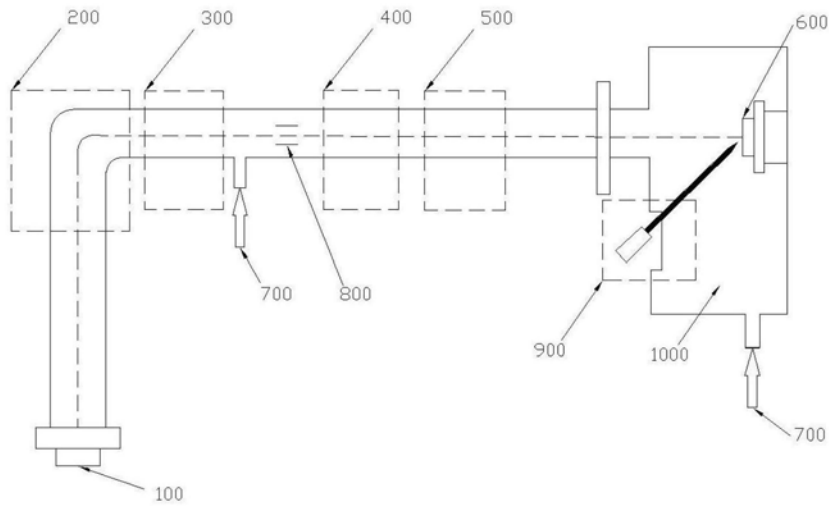


图2

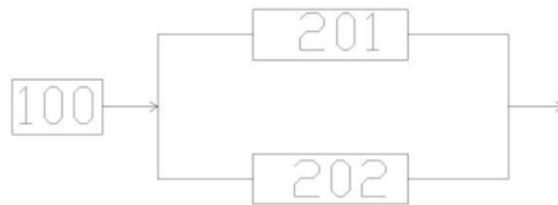


图3

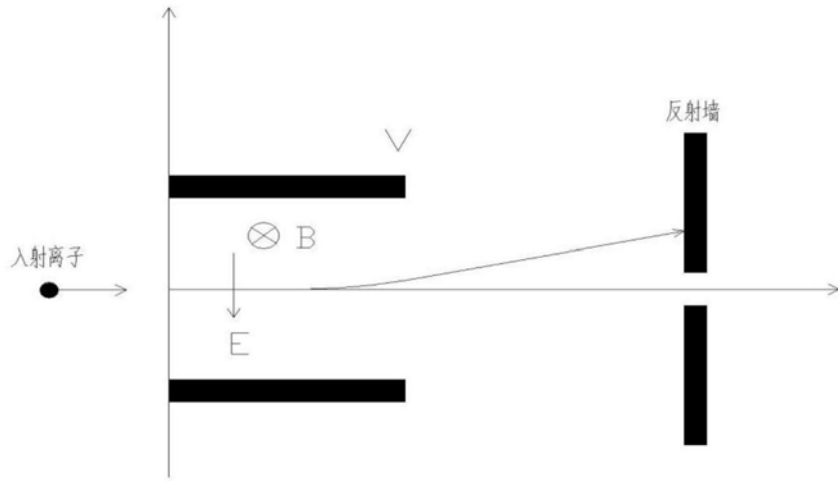


图4

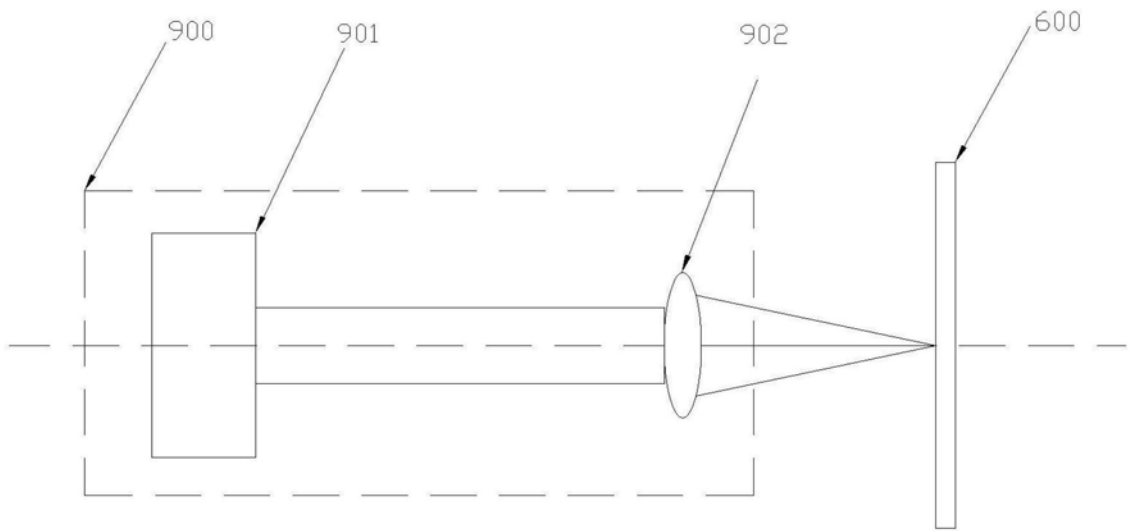


图5