

文章编号: 1007-4627(2011)03-0332-05

MeV 能量的重离子辐照 GaN 的 HRXRD 研究*

贾秀军^{1,2}, 张崇宏¹, 张丽卿¹, 杨义涛^{1,2}, 张勇^{1,2}, 韩录会^{1,2}, 徐超亮^{1,2}, 张利民¹

(1 中国科学院近代物理研究所, 甘肃 兰州 730000;

2 中国科学院研究生院, 北京 100049)

摘要: 分别进行了 2.3 MeV $^{20}\text{Ne}^{8+}$ 离子和 5.0 MeV $^{84}\text{Kr}^{19+}$ 离子辐照 GaN 样品的实验, 并对实验样品进行了 HRXRD 的分析。结果发现, 随着这两种离子辐照剂量的增大, GaN 的 HRXRD (0002) 衍射峰的峰位出现了向小角侧有规律的移动, 并在较高剂量时衍射峰发生分裂。同时, 对衍射峰的峰位的移动和峰形的变化等现象反映的辐照损伤机制进行了研究, 并探讨了电子能损与核能损各自在晶格损伤中的作用。

关键词: GaN; HRXRD; 辐照损伤

中图分类号: O657.37 **文献标识码:** A

1 引言

近年来, 随着制备工艺的进步与成熟, 宽带隙(常温下 $E_g = 3.4 \text{ eV}$) 的 GaN 晶体因为其良好的电学和光学特性越来越受到人们的关注, 并在半导体器件领域得到了迅速的发展。GaN 晶体是直接带隙化合物, 具有较高的发光效率, 且其带隙位于紫外发光范围, 使其在发光二极管和短波激光器领域有着非常重要的应用^[1-2]。另外, GaN 因具有高热导率、高电子饱和漂移速度和大临界击穿电压等特点, 成为制造高频、大功率、耐高温、抗辐照半导体微电子器件的理想材料, 在通信、航空、航天、石油开采及核辐射环境的监测等方面有着重要的应用前景^[3-4]。载能离子束引起的溅射、掺杂效应在 GaN 器件制备工艺中有独特的应用, 这使得 GaN 中辐照损伤的研究变得十分必要。对用于空间和核辐射环境中的 GaN 器件, 由宇宙射线(高能质子和重离子)或反应堆高能中子引起的损伤^[4]问题也需要澄清。目前, GaN 辐照所致的晶格损伤研究多集中于 keV 能量的离子辐照, 而 MeV 能量的离子辐照实验数据相对缺乏^[5-8]; 由于 MeV 能量的离子在材料中的能量沉积以材料的电子激发和电离过程为主, 与 keV 能区以核碰撞为主有显著不同, 我们

开展了 MeV 能量的 Ne 和 Kr 离子辐照实验, 并利用 HRXRD(高分辨 X 射线衍射)分析了辐照引起材料结构的变化。

2 实验

实验采用的样品为在约 200 μm 厚的蓝宝石衬底上生长的厚度约为 2.6 μm 的纤锌矿结构的 n 型 GaN 外延膜(GaN 薄膜的厚度信息由原始生长参数以及 UV-Vis-NIR 反射谱综合推得), 样品表面位于 GaN 的(0001)面。在中国科学院近代物理研究所 ECR 离子源 320 kV 高压实验平台的材料辐照终端上分别开展了 2.3 MeV $^{20}\text{Ne}^{8+}$ 离子和 5.0 MeV $^{84}\text{Kr}^{19+}$ 离子辐照 GaN 样品的实验, 对于 Ne 离子辐照实验, 辐照剂量分别为 1×10^{11} , 1×10^{12} , 1×10^{13} , 1×10^{14} 和 $1 \times 10^{15} \text{ ions/cm}^2$, 对于 Kr 离子辐照实验, 辐照剂量分别为 1×10^{11} , 1×10^{12} 和 $1 \times 10^{13} \text{ ions/cm}^2$ 。实验前对每个辐照实验进行了 TRIM2008 的模拟和基于模拟结果的 dpa(平均每原子离位次数)计算(图 1), 各辐照剂量辐照后的样品编号和峰值 dpa 参看表 1。辐照过程中靶室内部压强保持在 $1 \times 10^{-4} \text{ Pa}$ 以下。为避免辐照过程中辐照损伤的高剂量率效应^[9]以及可能的因辐照剂量率

* 收稿日期: 2010-11-02; 修改日期: 2011-06-22

* 基金项目: 国家自然科学基金委员会大科学装置联合基金资助项目(10979063)

作者简介: 贾秀军(1983—), 男(汉族), 山东日照人, 硕士研究生, 从事材料辐照损伤研究方向;

E-mail: jiaxiujun@impcas.ac.cn

过大造成的晶体发热, 本实验将两种离子的辐照剂量率都控制在 10^{11} ions/(cm^2/s) 以下; 另外, 为避免入射离子的沟道效应, 入射离子方向与晶面法线保持为 7° 夹角。HRXRD 衍射分析使用德国

BRUKER 公司 D8 Discover 高分辨 X 射线衍射仪, 扫描方式为加 Ge(220) 三轴分析晶体的 $\omega/2\theta$ 扫描, 所用 X 射线为 Cu 的 $K_{\alpha 1}$ 线 ($\lambda=0.154056$ nm), 扫描面为 GaN 的 (0002) 面, 扫描步长为 0.002° 。

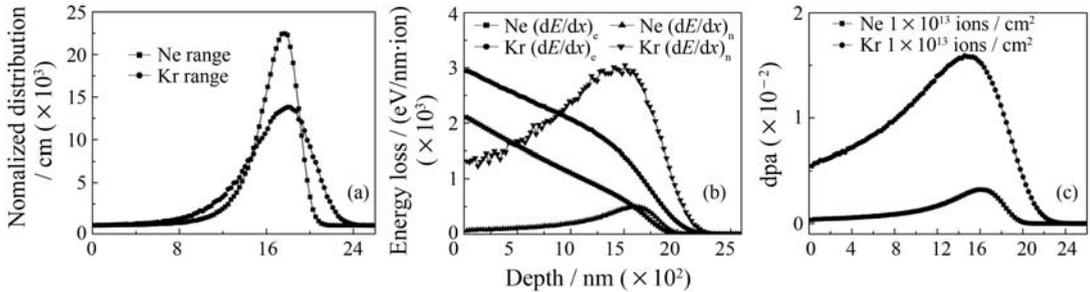


图 1 2.3 MeV $^{20}\text{Ne}^{8+}$ 和 5.0 MeV $^{84}\text{Kr}^{19+}$ 辐照 GaN 的 TRIM2008 模拟结果

模拟所用参数分别为 $\rho_{\text{GaN}}=6.1$ g/ cm^3 , 晶格结合能 $E_{\text{bin}}=3$ eV, Ga 原子离位阈能 $E_{\text{d}}^{\text{Ga}}=28$ eV, N 原子离位阈能 $E_{\text{d}}^{\text{N}}=25$ eV; $(dE/dx)_e$ 和 $(dE/dx)_n$ 分别表示相应原子的电子能损和核能损; (a) 归一化后的离子分布, (b) 能损, (c) 计算的 dpa。

表 1 两种离子辐照样品的编号及峰值 dpa 的计算结果

辐照离子	样品编号	辐照剂量/ cm^2	峰值 dpa
2.3 MeV $^{20}\text{Ne}^{8+}$	N1	1×10^{11}	3.2×10^{-5}
	N2	1×10^{12}	3.2×10^{-4}
	N3	1×10^{13}	3.2×10^{-3}
	N4	1×10^{14}	3.2×10^{-2}
	N5	1×10^{15}	3.2×10^{-1}
5.0 MeV $^{84}\text{Kr}^{19+}$	K1	1×10^{11}	1.6×10^{-4}
	K2	1×10^{12}	1.6×10^{-3}
	K3	1×10^{13}	1.6×10^{-2}

3 结果与讨论

图 2 和图 3 分别给出了 Ne 和 Kr 离子不同辐照剂量下的样品的 HRXRD 谱。衍射面为 GaN 的 (0002) 面, 布拉格公式表示为 $2d_{(0002)} \sin\theta=\lambda$, 通过该公式计算得到两块未辐照的 n 型 GaN 晶格常数 c 均为 0.5188 nm, 比标准数据 $c=0.5185$ nm 略大, 这种差别和与 GaN 外延膜与衬底之间的晶格失配所导致的双轴应力有关^[10-11]。

从这两种离子辐照后的 HRXRD 谱中可以看到一个共同的趋势, 随着离子注入剂量的增加, 峰位向小角方向移动, 并在较大辐照剂量时出现衍射峰的分离。此种现象 Liu 等^[12] 曾有研究。这意味着晶面间距 $d_{(0002)}$ 随着辐照剂量的增加而增大。由于离子在注入过程中, 离子能量的沉积会导致晶格

位置的原子发生离位, 产生以空位、间隙型缺陷为基础的各种缺陷, 缺陷的存在破坏了原有的晶格密排结构, 产生应力, 随着辐照剂量的增加, 产生的缺陷会相应地增加, 使内部应力增加, 发生膨胀^[12-14]。已有的研究^[7] 发现, GaN 在被辐照过程中产生的间隙原子容易在动态退火作用下发生迁移, 形成缺陷集团, 缺陷集团的存在会阻碍缺陷的进一步迁移。在这种短程迁移机制下, GaN 中的间隙型缺陷迁移并最终形成平行于 (0001) 面的面缺陷。这种面缺陷的尺寸会随着辐照剂量的增加而增大, 显然 z 轴的晶格常数更容易因为这种面缺陷的存在而变大。 z 轴晶格常数的增加是 GaN 内部缺陷多少的直接体现。Qadri 等^[15] 对 100 keV Si 离子辐照的 GaN 的分析数据也表明, 晶格常数 c 随辐照剂量增加的变化要比晶格常数 a 随辐照剂量增加的变化明显得多。所以, 观察到的衍射峰向小衍射角方向的移动(图 2 和图 3) 说明晶格常数 c 在变大, 这种变化是 GaN 晶格损伤程度随辐照剂量的增加而增大的体现。对于衍射峰在高剂量时分裂成几个峰的现象, 应是缺陷密度在不同射程深度有所不同的表现, 说明内部存在损伤程度不同的区域。

首先选取衍射峰有明显分离的样品(K3 与 N5) 的 HRXRD 谱进行比较。从两种离子辐照的 TRIM2008 模拟结果(图 1) 中可以看到, 两种离子最终都完全停留在了 GaN 中, 并仍有薄层 GaN 是注入离子的射程未及之区域(对于 Ne 离子辐照样

品, 该薄层区域厚度约为 400 nm; 对于 Kr 离子辐照样品, 该薄层区域厚度约为 200 nm)。这个接近衬底的薄层区域由于晶格失配的原因, 受衬底应力作用明显, 因而 z 轴方向的晶格常数变大^[10-11], 体现在 HRXRD 谱中就是该区域的衍射峰位相对于样品未辐照时整个样品的衍射峰位会偏向小角侧。所以在 K3 和 N5 样品的 HRXRD 谱中, 这个偏离原始峰位最小的峰所代表的衍射区应是射程未及之薄层区域。也正是由于未损伤区域只占整个 GaN 层的很小一部分, 所以在整个衍射谱中, 观察到的峰形不是像文献[12,16-18]中叙述的那样, 以一个固定的主峰加小角侧损伤峰的形式出现, 而是伴随辐照剂量的增加整个主峰向小角侧移动, 并在辐照剂量较高时出现峰的分离现象。Liu 等^[12]的 180 keV Ca^{+} 离子和 Ar^{+} 离子辐照的 GaN 外延膜的 HRXRD 分析结果也出现了跟前面所述的 HRXRD 结果相似的峰形、峰位变化的趋势。峰的分离是由于各射程区域的能量沉积不同、损伤程度不同和各损伤区域的晶格常数 c 的变化不同所致。N1, N2, K1 和 K2 4 个样品的衍射峰没有出现峰位的分离, 衍射峰没有出现明显的宽化, 说明射程上的各区域损伤都较小, 但从衍射峰的相对强度随辐照剂量的增加而减小的趋势上可以推断出晶格损伤的存在。

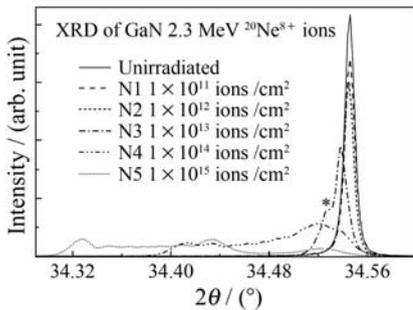


图 2 2.3 MeV $^{20}Ne^{8+}$ 辐照 GaN 的 HRXRD 谱

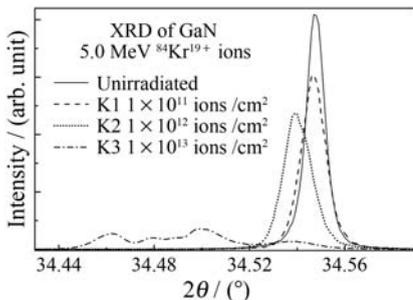


图 3 5.0 MeV $^{84}Kr^{19+}$ 辐照 GaN 的 HRXRD 谱

晶格膨胀直接与能量的沉积相关, 为了确定电子能损与核能损对晶格损伤的贡献大小, 我们选取 N3 与 K2 和 N3 与 K3 两组样品的各种能损情况进行了比较(表 2)。对于 N3 与 K2 样品的 HRXRD 谱(图 2 和图 3), 两者衍射谱的峰位移动并没有显著的差别, 峰形上也只是在 N3 小角侧出现了一个小的鼓包(见图 2 中的 * 处); 而对于 N3 与 K3 样品的 HRXRD 谱(图 2 和图 3), K3 样品的 HRXRD 谱发生了明显的衍射峰的分离并且相比 N3 的衍射谱整体向小角侧的移动更加明显, 而 N3 仅在主峰的小角侧出现了一个较小的鼓包。这说明 K3 样品内存在更大的晶格膨胀且出现了更加明显的应力不同的区域, 这是 K3 样品损伤比 N3 样品大得多的表现。惰性气体原子停留在间隙位对 GaN 晶格造成的膨胀只在更高沉积浓度时才开始变得显著^[17]。通过表 2 可以看到, 这两个的结果比较能给出的唯一共同解释就是电子能损的大小对于损伤的贡献较小, 辐照造成的损伤主要由核能损的沉积造成, 所以才会有 N3 与 K2 样品的 HRXRD 谱在电子能损差别很大核能损差别较小的情况下, 峰位移动、峰形差别不明显; N3 与 K3 样品的 HRXRD 谱在电子能损和总能损差别不大而核能损差别较大的情况下, 出现峰位移动和峰形的显著差异。两种能损对损伤的贡献应与两种能损不同的作用机理有关系。核能损是直接的碰撞能损, 载能离子损失的能量是直接以动能的形式传递给了被碰撞原子, 产生以原子离位为基础的各种损伤形式; 而电子能损则是载能离子在晶体内穿行过程中激发周围电子产生能量损失, 被激发的电子通过复杂的中间过程, 间接地转化为晶格的热振动, 局域的高温造成晶格的损伤。这种高达 3000 eV/(nm · ion)的间接电子能损的沉积造成的晶格损伤相比同一辐照条件下的核能损的沉积造成的晶格损伤处于次要的地位。

表 2 N3 与 K2 和 N3 与 K3 样品的能损的比较*

能损比值	峰值核	整体电子	总能
	能损沉积	能损沉积	损沉积
$(dE/dx)_{N3}/(dE/dx)_{K2}$	2	7	5
$(dE/dx)_{N3}/(dE/dx)_{K3}$	5	1.5	2

* 近似比较; $(dE/dx)_{N3}/(dE/dx)_{K2}$ 表示 N3 样品与 K2 样品相应能损的比值, $(dE/dx)_{N3}/(dE/dx)_{K3}$ 表示 N3 样品与 K3 样品相应能损的比值。

通过对各辐照样品的晶格常数 c 的计算(其中对于发生分裂的衍射峰,取最小角衍射峰进行计算),并参考 Qadri 等^[15]的 100 keV Si 离子辐照 GaN 的实验数据,将晶格常数 c 随峰值 dpa 的变化绘于图 4,对于 N1, N2 和 K1 样品,由于晶格常数变化不明显,图中没有描出相应的数据点。

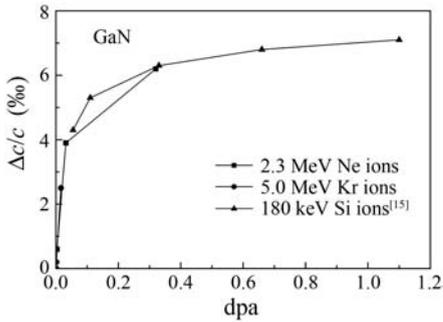


图 4 不同离子辐照条件下 z 轴晶格膨胀随峰值 dpa 的变化关系

图 4 说明,在 dpa 小于 0.032 时,晶格常数 c 随 dpa 的增加几乎是线性增加,但是当辐照 dpa 进一步升高到 0.32 时,晶格常数 c 的增加开始放缓。对于 dpa 较小时的这种正比关系,认为小剂量辐照时,晶格内部损伤较小,辐照造成的各种损伤可以认为是各个入射原子造成的损伤的线性累加。而这种损伤是在晶格内部引入应力的直接原因,应力随着损伤的累加而累加;而原子之间的相互作用力在原子间距偏离平衡位置较小时,可以忽略高次项的影响,认为应变与应力是成正比的,有 $F = -\kappa\Delta x$ (F 为应力, Δx 为原子偏离平衡位置的大小, κ 为比例系数)。所以,损伤与辐照剂量、应力与损伤、应变与应力这 3 个线性关系决定了小剂量辐照时的 $\Delta c/c$ 与 dpa 的线性关系。

从另一个角度看,由于在 TRIM2008 模拟中,原子离位的多少只取决于原子之间弹性碰撞能损——核能损,通过模拟计算得到的 dpa 即是对核能损大小的一个量度。实验数据表明,Ne 离子和 Kr 离子在小剂量辐照下, $\Delta c/c$ 随 dpa 的变化率基本一致;Ne 离子和 Si 离子辐照下,在相同 dpa 范围内的 $\Delta c/c$ 随 dpa 的变化也表现出十分完美的一致性,而且可以确定的是,在 100 keV 能量的 Si 离子辐照下,电子能损的影响是不予考虑的。所以结合前面的分析我们认为,核能损沉积的多少是决定 GaN 损伤的主要因素,小于 3000 eV/(nm·ion) 的电子

能损沉积对 GaN 晶格损伤的贡献相对于相同辐照条件下的核能损来说,是处于次要的地位的,这和前面的判断是一致的。

4 结论

在 2.3 MeV N 离子和 5.0 MeV Kr 离子辐照 GaN 实验中, GaN 晶格膨胀随辐照剂量的增加而增大,在整个辐照过程当中,存在 $\Delta c/c$ 不同的晶格膨胀区域,晶格膨胀的大小是晶格损伤大小的直接体现,核能损是造成晶格损伤及引入应力的主要因素,在 dpa 小于 0.032 时,晶格常数 c 随 dpa 的增加而线性增加,在 dpa 大于 0.032 以后,晶格常数 c 随 dpa 的增加呈现放缓趋势。小于 3000 eV/(nm·ion) 的电子能损沉积对于晶格损伤的影响相对于相同辐照条件下的核能损沉积造成的晶格损伤处于次要的地位。

致谢:感谢中国科学院近代物理研究所 320 kV 高压实验平台运行组的李锦钰、王平治老师在 GaN 辐照实验中给予的大力帮助;感谢中国科学院苏州纳米技术与纳米仿生研究所测试分析平台在 HRXRD 分析方面提供的服务及永鑫老师在测试工作中的大力支持。

参考文献 (References):

- [1] Ponce F A, Bour D P. *Nature*, 1997, **386**(6623): 351.
- [2] Pearton S J, Zolper J C, Shul R J, *et al.* *Appl Phys*, 1999, **86**(1): 1.
- [3] Nakamura S, Mukai J, Senoh M. *Appl Phys Lett*, 1994, **64**(13): 1687.
- [4] Li Shiqing, Yan Heping. *Nuclear Physics Review*, 1995, **12**(3): 40.
(李世清, 鄢和平. *原子核物理评论*, 1995, **12**(3): 40.)
- [5] Blumenau A T, Frauenheim T, Oberg S, *et al.* *Defect and Diffusion Forum*, 2004, **226-228**: 91.
- [6] Pearton S J, Vartuli C B, Zolper J C, *et al.* *Appl Phys Lett*, 1995, **67**(10): 1435.
- [7] Kucheyev S O, Williams J S, Jagadish C. *Vacuum*, 2004, **73**(1): 93.
- [8] Kavouras P, Konminou P, Karakostas T. *Thin Solid Films*, 2007, **515**(5): 3011.
- [9] Holland O W, Fathy D, Narayan J, *et al.* *Nucl Instr and Meth*, 1985, **B10-1**(MAY): 565.
- [10] Kim Chinkyoo, Robinson I K, Myoung Jaemin, *et al.* *Appl*

- Phys Lett, 1996, **69**(16): 2358.
- [11] Kisielowski C, Kruger J, Ruvimov S, *et al.* Phys Rev, 1996, **B54**(24): 17745.
- [12] Liu C, Mensching B, Volz K, *et al.* Appl Phys Lett, 1997, **71**(16): 2313.
- [13] Oliviero E, David M L, Beaufort M, *et al.* J Appl Phys, 2002, **91**(3): 1179.
- [14] Dashiell M W, Xuan G, Ansorge E, *et al.* Appl Phys Lett, 2004, **85**(12): 2253.
- [15] Qadri S B, Molnar B, Yousuf M, *et al.* Nucl Instr and Meth, 2002, **B190**: 878.
- [16] Leclerc S, Beaufort M F, Declémy A, *et al.* Appl Phys Lett, 2008, **93**(12): 122101.
- [17] Majid Abdul, Ali Akbar, Zhu J J, *et al.* J Mater Sci: Mater Electron, 2009, **20**(3): 230.
- [18] Majid Abdul, Ali Akbar, Zhu J J, *et al.* Physica, 2008, **B403**(13–16): 2495.

A HRXRD Study of GaN Irradiated with MeV Heavy Ions*

JIA Xiu-jun^{1, 2, 1)}, ZHANG Chong-hong¹, ZHANG Li-qing¹, YANG Yi-tao^{1, 2}, ZHANG Yong^{1, 2},
HAN Lu-hui^{1, 2}, XU Chao-liang^{1, 2}, ZHANG Li-min¹

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

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

Abstract: Irradiation experiments of gallium nitride (GaN) with 2.3 MeV ²⁰Ne⁸⁺ and 5.0 MeV ⁸⁴Kr¹⁹⁺ respectively were performed. The irradiated samples were analyzed using the high-resolution X-ray diffraction (HRXRD) spectrometry. It was found that the diffraction peak of GaN (0001) exhibited regular shift to smaller diffraction angles with the increase of ion fluence for the both ions, and the diffraction peak split into a few sub-peaks at higher irradiation dose. Underlying mechanisms of the observed peak shift and split were investigated, the contributions of different energy losses to the damage accumulation in the irradiated GaN were discussed.

Key words: GaN; HRXRD; irradiation damage

* Received date: 2 Nov. 2010; Revised date: 22 Jun. 2011

* Foundation item: National Natural Science Foundation of China(10979063)

1) E-mail: jiaxujun@impcas.ac.cn