

Mg⁺ 注入对 GaN 晶体辐射损伤的研究^{*}

蒙 康 姜森林 侯利娜 李 蝉 王 坤 丁志博 姚淑德[†]

(北京大学物理学院, 北京 100871)

(2005 年 9 月 25 日收到, 2005 年 12 月 4 日收到修改稿)

在蓝宝石衬底上通过金属有机物化学气相沉积(metal-organic chemical vapor deposition, MOCVD)方法外延生长的 GaN 薄膜具有良好的结晶品质, χ_{\min} 达到 2.00%. 结合卢瑟福背散射/沟道(Rutherford backscattering/channeling, RBS/C)和高分辨 X 射线衍射(high-resolution X-ray diffraction, HXRD)的实验测量, 研究了不同剂量和不同角度 Mg⁺ 注入 GaN 所造成的辐射损伤.

实验结果表明, 随注入剂量的增大, 晶体的辐射损伤也增大, 注入剂量在 1×10^{15} atom/cm² 以下, χ_{\min} 小于 4.78%, 1×10^{16} atom/cm² 是 Mg⁺ 注入 GaN 的剂量阈值, 超过这个阈值, 结晶品质急剧变差, χ_{\min} 达到 29.5%. 随机注入比沟道注入的辐射损伤大, 且在一定范围内随注入角度的增大, 损伤也增大, 在 4×10^{15} atom/cm² 剂量下偏离 0001 沟道 0°, 4°, 6°, 9° 时的 χ_{\min} (%) 分别为 6.28, 8.46, 10.06, 10.85; 经过 700°C/10min + 1050°C/20s 两步退火和 1000°C/30s 高温快速退火后, 晶体的辐射损伤都有一定程度的恢复, 而且 1000°C/30s 高温快速退火的效果更好, 晶体的辐射损伤可以得到更好的恢复.

关键词: GaN, 卢瑟福背散射/沟道, 高分辨 X 射线衍射, 辐射损伤

PACC: 7280E, 6170T, 6110D, 6180J

1. 引 言

近年来, GaN 以其优良的光电特性, 受到半导体材料领域的广泛关注和重视, 并被誉“第三代半导体”. GaN 是一种直接跃迁型的宽禁带半导体($E_g = 3.4\text{eV}$), 由于其带隙宽度位于紫外范围, 所以在短波发光二极管(LED)和短波激光视盘(LD)方面有很大的发展潜力^[1,2]. GaN 还具有较高的激子束缚能($E_b = 28\text{meV}$), 容易形成电子空穴对, 而且在室温下可以形成有效激子发射^[3]. 此外, GaN 材料还具有高的热导率、稳定的化学性质、硬度大、熔点高等优良性质, 在紫外探测器、高功率电子器件和高频器件方面也有广泛应用前景^[4,5]. 现在, 高质量的 GaN 单晶薄膜已经可以通过分子束外延(MBE)、激光脉冲沉积(PLD)、金属有机物化学气相沉积(MOCVD)等方法在蓝宝石、SiC 等衬底上外延生长得到^[6,7].

为了使 GaN 在更多的领域发挥更大的作用, 对 GaN 掺杂注入改性的研究也越来越深入. 例如注入

H⁺, He⁺, N⁺ 等提高 GaN 薄膜的电阻率; 注入 Mg⁺, Ca⁺, Be⁺ 等使 GaN 实现 n 型到 p 型的转变; 注入稀土离子 Er³⁺, Pr³⁺, Eu³⁺ 等改变 GaN 的发光特性; 注入 Mn⁺, Fe⁺, Ni⁺ 等离子使 GaN 产生铁磁性^[8-11]. GaN 改性一般是通过在晶体生长过程中掺杂改性离子或者在 GaN 成膜后通过注入机注入所需的改性离子, 后者具有更明显的优势, 因为它不受晶体对注入离子固溶性的影响, 原则上可以注入任意的离子, 注入剂量、浓度和分布可控, 并可以在不同温度进行, 而且由于注入机有磁分析系统, 它不受注入离子初始源纯度影响.

但是, 一般情况下注入离子后会产生较大的辐射损伤, 通过退火处理等手段可以实现原子替位, 恢复一定损伤. 因而, 了解和研究注入后的损伤以及如何减小和消除这些损伤对 GaN 材料及其他材料的改性都具有明确的指导意义, 以期优化得到最好的注入剂量和注入方式. 本文通过 RBS 和 HXRD 实验方法对不同条件下注入 Mg⁺ 后 GaN 晶体的辐射损伤作了比较和研究.

^{*} 国家自然科学基金(批准号: 10375004)和北京大学 2004 年度校长基金资助的课题.

[†] E-mail: sdlyao@pku.edu.cn

2. 实 验

实验中的 GaN 样品是用 MOCVD 方法在蓝宝石衬底上沿 *c* 轴取向生长的, 厚度大约为 1.28 μm.

Mg⁺注入是在比利时鲁汶大学 IKS 的离子注入机上进行的, 注入能量为 50keV. 200keV 和 400keV 的注入能量已经有报道^[12], 退火后损伤仍然很大. 我们选择了不同剂量和不同方向进行注入, 注入条件及退火方式如表 1 所示.

表 1 样品注入剂量和注入方式基本信息

样品编号	注入剂量(atom/cm ²)	注入方式	退火方式
A	0	无	无
B	1 × 10 ¹⁴	沟道注入	700°C/10min + 1050°C/20s
C	4 × 10 ¹⁴	沟道注入	700°C/10min + 1050°C/20s
D	4 × 10 ¹⁴	沟道注入	1000°C/30s
E	1 × 10 ¹⁵	沟道注入	700°C/10min + 1050°C/20s
F	1 × 10 ¹⁵	沟道注入	1000°C/30s
G	4 × 10 ¹⁵	沟道注入	700°C/10min + 1050°C/20s
H	1 × 10 ¹⁶	沟道注入	700°C/10min + 1050°C/20s
I	4 × 10 ¹⁵	4°随机注入	700°C/10min + 1050°C/20s
J	4 × 10 ¹⁵	6°随机注入	700°C/10min + 1050°C/20s
K	4 × 10 ¹⁵	9°随机注入	700°C/10min + 1050°C/20s

卢瑟福背散射/沟道实验是在北京大学物理学院 2 × 1.7MeV 静电加速器背散射/沟道束流线上进行的, 入射离子为 He⁺, 能量为 2.023MeV, 探测器为 Au—Si 面垒半导体探测器, 分辨率为 15keV, 探测散射角为 165°. 样品被固定在真空靶室(真空度为 3 × 10⁻⁴ Pa)中的三轴定角器上, 可以进行三维任意旋转和平移, 精确度为 0.01°, 可以精确控制离子束与待测样品的角度和位置关系. 我们利用背散射技术测量了样品的厚度、成分和结晶品质.

高分辨 X 射线衍射实验是在比利时鲁汶大学 Bruker D8-discover 系统上进行的, 所用 X 射线为 Cu 的 K_α 线(λ = 1.54056Å). 样品固定在一个四圆(ω, 2θ, χ, φ)测角器上, ω 和 2θ 角为同一转轴, 平行于样品表面, θ 为 Bragg 衍射角, φ 轴垂直于样品表面, χ 角为样品表面和水平面之间的夹角. 我们对样品(0002)面进行了 θ—2θ 扫描.

3. 结果讨论

3.1. 卢瑟福背散射/沟道(RBS/C)

RBS/C 是一种精度高、无损伤的测量样品组分和厚度的实验方法^[13]. 我们测量了所有待测样品的随机谱和 0001 沟道谱, 典型的测量结果如图 1 所

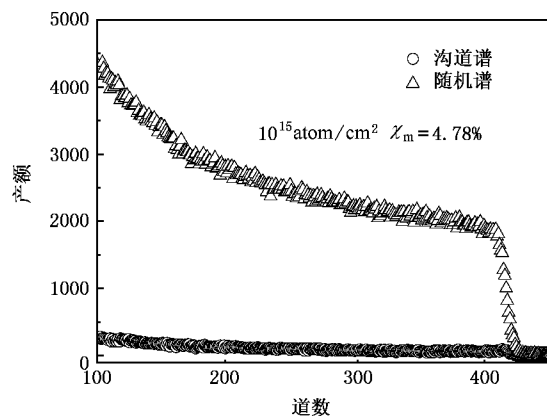


图 1 GaN 样品 RBS/C 实验 0001 沟道谱和随机谱

示, 并通过 RUMP 程序^[14]模拟计算样品的厚度和组成. 由于 Mg 元素原子质量比 Ga 小, 在 RBS/C 的实验谱中并看不到明显 Mg 元素的特征信号, 但是 Mg⁺注入造成的损伤却表现在晶体的结晶品质 χ_{\min} 上. 结晶品质 χ_{\min} 定义为样品近表面小区间内(避开损伤峰) 0001 沟道谱和随机谱产额之比. 表 2 为所测样品的结晶品质 χ_{\min} , 图 2 和图 3 分别为各个注入剂量和各个注入角度样品的 0001 沟道谱, 图 4 和图 5 分别为 χ_{\min} 随注入剂量和注入角度的变化曲线.

表 2 所测样品退火前后结晶品质 χ_{\min} 的比较

样品编号	注入剂量/ (atom/cm ²)	退火前 $\chi_{\min}/\%$	退火后 $\chi_{\min}/\%$
A	0	2.00	2.00
B	1×10^{14}	2.96	2.35
C	4×10^{14}	3.73	3.55
D (高温快速退火)	4×10^{14}	—	2.08
E	1×10^{15}	4.78	4.34
F (高温快速退火)	1×10^{15}	—	2.28
G	4×10^{15}	6.28	5.66
H	1×10^{16}	29.5	19.08
I	4×10^{15}	8.46	—
J	4×10^{15}	10.06	—
K	4×10^{15}	10.85	—

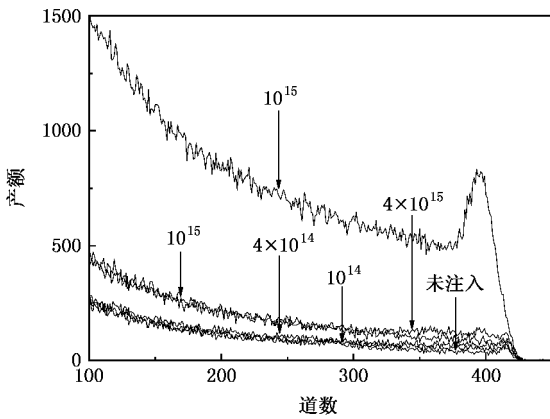


图 2 各个注入剂量 GaN 样品的 0001 沟道谱

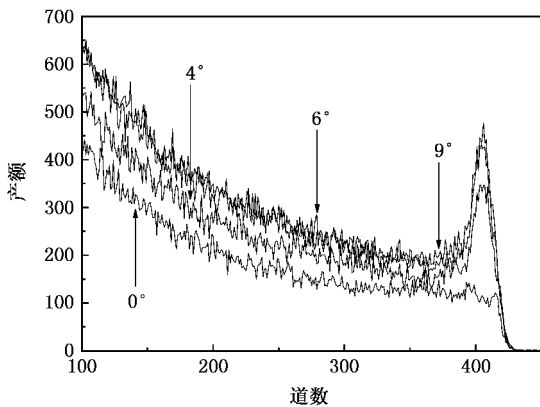


图 3 各个注入角度 GaN 样品 0001 沟道谱

可以看出,样品的 0001 沟道谱产额随注入 Mg^+ 剂量和偏离 0001 沟道角度的增大而增大. 所以,一方面结晶品质 χ_{\min} 随注入剂量的增大而变差,

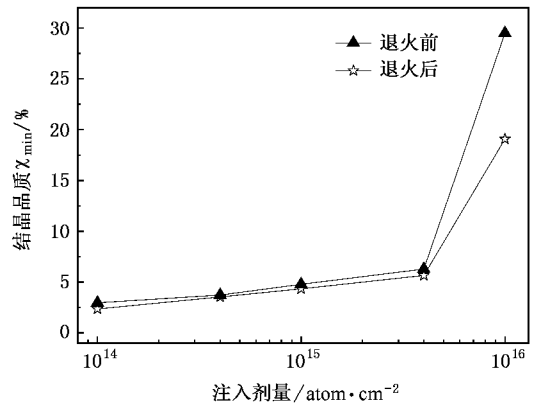


图 4 退火前后结晶品质 χ_{\min} 随注入剂量的变化

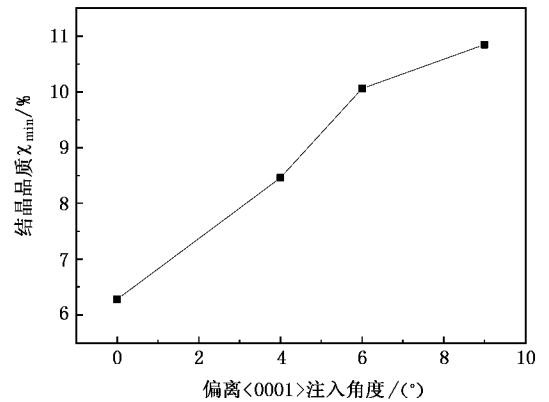


图 5 结晶品质 χ_{\min} 随注入角度的变化

在 $1 \times 10^{16} \text{ atom/cm}^2$ 的剂量下,结晶品质 χ_{\min} 急剧变差,高达 29.5%,所以在 GaN 样品注入 Mg^+ 改性时,注入剂量不能过大, $1 \times 10^{16} \text{ atom/cm}^2$ 为一个阈值,超过这个阈值样品将受到严重损伤. 如表 2 和图 4 所示,通过 $700^\circ\text{C}/10\text{min} + 1050^\circ\text{C}/20\text{s}$ 退火处理,样品的辐射损伤有一定程度恢复, $1 \times 10^{16} \text{ atom/cm}^2$ 的剂量下,结晶品质 χ_{\min} 已经恢复至 19.08%. 另一方面,随机注入比沟道注入对晶体造成的损伤要大,不同的注入角度对晶体造成不同程度的辐射损伤,在一定角度范围内(未偏离至另外的沟道), χ_{\min} 随注入角度的增大而变差, $4 \times 10^{15} \text{ atom/cm}^2$ 剂量下偏离 0001 沟道 $0^\circ, 4^\circ, 6^\circ, 9^\circ$ 时的 $\chi_{\min}(\%)$ 分别为 6.28, 8.46, 10.06, 10.85.

另外, $1000^\circ\text{C}/30\text{s}$ 高温快速退火的效果比 $700^\circ\text{C}/10\text{min} + 1050^\circ\text{C}/20\text{s}$ 两步退火效果要好,晶体的辐射损伤可以得到更好的恢复. 如表 2 所示的 D, F 样品,经过 $1000^\circ\text{C}/30\text{s}$ 高温快速退火后的结晶品质 χ_{\min} 恢复为 2.08%, 2.28%, 而相同剂量相同注

入角度的 *C*, *E* 样品经过 700°C/10min + 1050°C/20s 两步退火之后结晶品质 χ_{\min} 则为 3.55% 4.34%.

3.2. 高分辨 X 射线衍射 (HXRD)

利用 HXRD 实验方法,我们对 GaN 样品(0002)面进行的 $\theta-2\theta$ 扫描,可以分析得到由于 Mg⁺ 的注入所造成的辐射损伤,并与 RBS 的分析结果相互验证.图 6 为 GaN(0002)衍射峰及其高斯拟和结果,可以分别得到主衍射峰和损伤峰的峰位、半高宽、峰面积和峰高度.根据峰位角 2θ 可以通过 Bragg 公式

$$2d\sin\theta = \lambda \quad (1)$$

计算出 GaN 样品的 *c* 轴晶格常数 $C^{[4]}$.经过拟和与计算,可以得到各衍射峰的峰位 2θ 、对应 *c* 轴晶格常数 *C*、衍射峰面积、衍射峰宽度、衍射峰高度以及损伤峰和主衍射峰面积之比.并将这些参数随注入剂量和注入角度的变化做成曲线,如图 7 和图 8 所示.

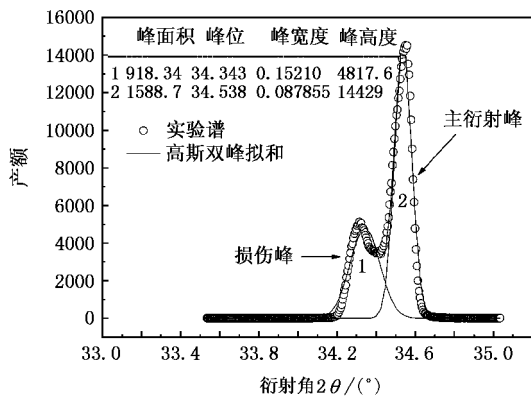


图 6 GaN(0002)衍射峰 Gaussian 双峰拟合

由以上分析可以得到,随着 Mg⁺ 注入剂量由未注入增大至 1×10^{16} atom/cm² 晶格常数 *C* 不断增大,从初始的 5.188Å 增大至 5.202Å,沿 *c* 轴不断被拉伸,但注入剂量达到 1×10^{16} atom/cm² 时,*C* 又有所减小,这与 RBS 的实验结果不一致,然而我们并不认为剂量增大到一定阈值后晶体损伤又减小,只不过剂量很大时造成的损伤主要不再是面缺陷,而是其他缺陷,如点缺陷.同时,随着注入剂量的增大,衍射峰的高度和峰面积逐渐减小,半高宽、损伤峰与主衍射峰的峰面积之比逐渐增大,这些都表明晶体受到的辐射损伤越来越大,结晶品质变差,与 RBS 的结果一致.

另一方面,在 4×10^{15} atom/cm² 的剂量下,随着 Mg⁺ 注入角度从偏离 0001 沟道 0°增大至 9°, *c* 轴晶

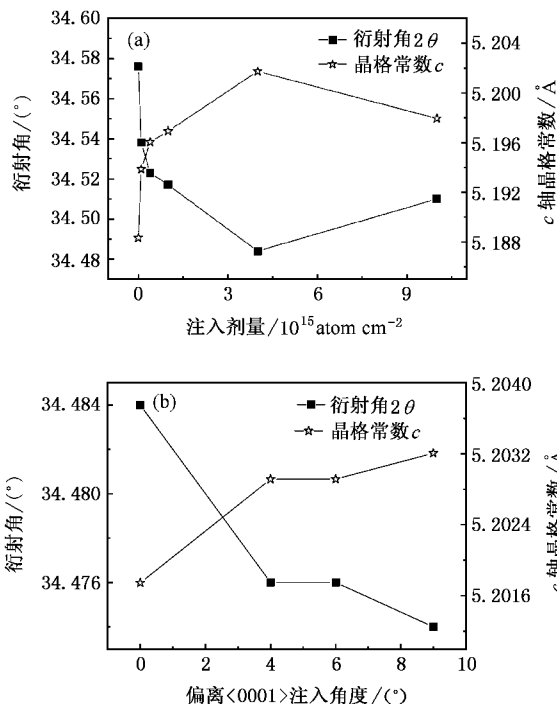


图 7 X 射线衍射峰的峰位 2θ , *c* 轴晶格常数 *C* 随注入剂量 (a) 和注入角度 (b) 的变化

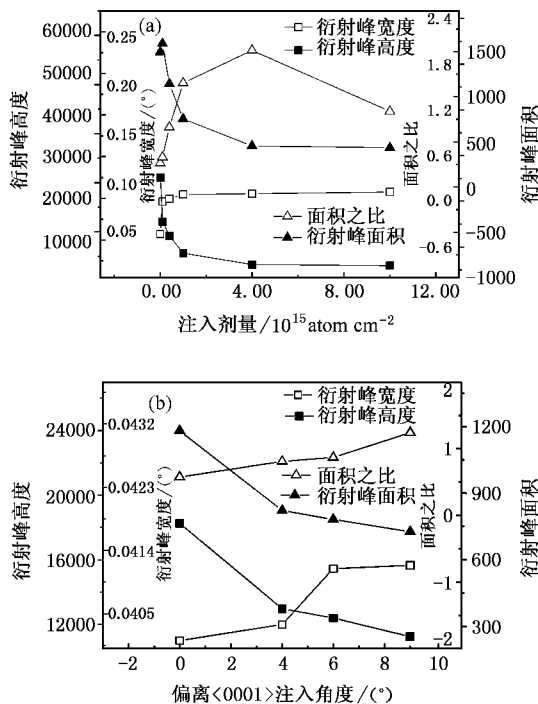


图 8 X 射线衍射峰的半高全宽、峰高度、峰面积以及损伤峰和主衍射峰的面积之比随注入剂量 (a) 和注入角度 (b) 的变化

格常数也由 5.202Å 增大至 5.204Å, X 射线衍射峰的峰位、峰面积、宽度、高度、损伤峰和主衍射峰的面积

之比等参数也有同样的变化趋势. 这同样说明在一定范围内随注入角度的增大, 离子注入对晶体造成的辐射损伤也增大.

4. 结 论

1. 随着 Mg^+ 注入剂量的增大, 晶体薄膜受到的辐射损伤增大, c 轴的晶格常数也增大, 晶体沿 c 轴不断被拉伸, 剂量超过一定的阈值(1×10^{16} atom/

cm^2) 晶体损伤主要由面缺陷转变为其他缺陷.

2. 随机注入比沟道注入造成的辐射损伤大, 而且在一定范围内(未偏离至其他沟道)随注入角度的增大, 对晶体的辐射损伤增大, c 轴的晶格常数也增大.

3. 退火处理可以实现原子替位, 恢复一定的辐射损伤.

4. $1000^\circ C/30s$ 高温快速退火的效果比 $700^\circ C/10min + 1050^\circ C/20s$ 两步退火效果更好, 晶体的辐射损伤可以得到更好的恢复.

-
- [1] Feng Q , Hao Y , Zhang X J , Liu Y L 2004 *Acta Phys. Sin.* **53** 626 (in Chinese) [冯 倩、郝 跃、张晓菊、刘玉龙 2004 物理学报 **53** 626]
- [2] Feng D H , Jia T Q , Xu Z Z 2003 *Chinese Physics* **12** 1016
- [3] Segawa Y , Ohtomo A , Kawasaki M , Koinuma H , Tang Z K , Yu P , Wong G K L 1997 *Phys. Stat. Sol. B* **202** 669
- [4] Zhou S Q , Wu M F , Yao S D 2005 *Chin. Phys. Lett.* **22** 1984
- [5] Nakamura S , Mukai J , Senoh M 1994 *Appl. Phys. Lett.* **64** 1687
- [6] Zhang J F , Zhang J C , H Y 2004 *Chinese Physics* **13** 1334
- [7] Zhou S Q , A. Vantomme , Zhang B S , Yang H , Wu M F 2005 *Appl. Phys. Lett.* **86** 1
- [8] Yao S D , Zhou S Q , Yang Z J , Lu Y H , Sun C , Zhang G Y , A. Vantomme , B. Pipeleers , Zhao Q 2003 *Phys. Lett.* **20** 102
- [9] Li Z H *et al* 2005 *Chinese Physics* **14** 830
- [10] Song S F , Zhou S Q , Chen W D , Zhu J J , Chen C Y , Xu Z J 2003 *Acta Phys. Sin.* **52** 558 (in Chinese) [宋淑芳、周胜强、陈维德、朱建军、陈长勇、许振嘉 2003 物理学报 **52** 558]
- [11] Kudrawiec R , Syperek M , Misiewicz J , Paszkiewicz R , Paszkiewicz B , Tlaczala M 2004 *Superlattices and Microstructures* **36** 643
- [12] Song S F , Chen W D , Zhang C G , Bian L F *et al* 2005 *Appl. Phys. Lett.* **86** 152
- [13] Chu W K , Mayer J W , Nicolet M A 1978 *Backscattering Spectrometry* (New York : Academic Press) p168
- [14] Doolittle L R 1985 *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B* **9** 344

Study of radiation damage in Mg⁺-implanted GaN^{*}

Meng Kang Jiang Sen-Lin Hou Li-Na Li Chan Wang Kun Ding Zhi-Bo Yao Shu-De[†]

(School of Physics , Peking University , Beijing 100871 , China)

(Received 25 September 2005 ; revised manuscript received 4 December 2005)

Abstract

The GaN films grown on sapphire by metal-organic chemical vapor deposition (MOCVD) have excellent crystalline quality ($\chi_{\min} = 2.00\%$). Combining Rutherford backscattering/channeling (RBS/C) and high-resolution X-ray diffraction (HXRD) measurements , we investigate the radiation damage in GaN films with various doses and angles of Mg⁺-implantation.

The results of experiments reveal that the radiation damage rises with the increasing implantation dose . Under the dose of 1×10^{15} atom/cm² , χ_{\min} is less than 4.78% , and when implantation dose exceeds the threshold of 1×10^{16} atom/cm² , χ_{\min} will be up to 29.5% . Random implantation causes more serious damage than channeled implantation , and in a definite range the damage level rises with a larger implantation angle . At the implantation angles of 0° , 4° , 6° and 9° deviating from 0001 , χ_{\min} (%) is 6.28 , 8.46 , 10.06 and 10.85 , respectively , at a dose of 4×10^{15} atom/cm² . After annealing at 700°C for 10min and then 1050°C for 20s , the damage recovers to some extent . The crystalline quality of the sample with 1×10^{16} atom/cm² implanted was reduced to 19.08% . In addition , the annealing condition of 1000°C for 30s is more efficient and the damage recovers better .

Keywords : GaN , Rutherford backscattering/channeling , high-resolution X-ray diffraction , radiation damage

PACC : 7280E , 6170T , 6110D , 6180J

^{*} Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 10375004) and by the President Foundation of Peking University in 2004.

[†] E-mail : sdyao@pku.edu.cn