

# 低速高电荷态重离子辐照的 GaN 晶体 表面 X 射线光电子能谱研究 \*

韩录会<sup>1)2)†</sup> 张崇宏<sup>1)</sup> 张丽卿<sup>1)</sup> 杨义涛<sup>1)2)</sup> 宋 银<sup>1)</sup> 孙友梅<sup>1)</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 8 月 22 日收到; 2009 年 10 月 30 日收到修改稿)

利用低速高电荷态  $\text{Xe}^{q+}$  和  $\text{Pb}^{q+}$  离子对在蓝宝石衬底上生长的 GaN 晶体膜样品进行辐照, 并利用 X 射线光电子能谱(XPS)对样品表面化学组成和元素化合态进行了分析。结果表明, 高电荷态离子对样品表面有显著的刻蚀作用; 经高电荷态离子辐照的 GaN 样品表面氮元素贫乏而镓元素富集; 随着入射离子剂量和所携带电荷数的增大, Ga—Ga 键相对含量增大; 辐照后, GaN 样品中 Ga—Ga 键对应的  $\text{Ga } 3\text{d}_{5/2}$  电子的束缚能偏小, 晶格损伤使内层轨道电子束缚能向低端方向偏移。

**关键词:** GaN 晶体, 高电荷态重离子, X 射线光电子能谱

**PACC:** 3365F, 7280E, 6170T

## 1. 引 言

GaN 作为第三代化合物半导体材料的典型代表, 具有许多优异特性, 如宽禁带、高的载流子饱和漂移速度、高击穿电压、高熔点等, 因此可以用来制造高温、高频、大功率半导体器件, 以及短波激光器、紫外光电二极管、光探测器等<sup>[1,2]</sup>。在这些器件的制备工艺中, 采用载能离子束来实现对半导体材料的掺杂是关键的一步, 因为它可以实现对掺杂区域(选区)掺杂元素浓度和深度分布的精确控制<sup>[3]</sup>。目前, 有关单电荷离子的注入已经有许多报道<sup>[4-6]</sup>: 如  $\text{H}^+$ ,  $\text{C}^+$ ,  $\text{O}^+$ ,  $\text{Si}^+$ ,  $\text{Mg}^+$  等轰击下, 借助卢瑟福背散射(RBS)、透射电子显微镜(TEM)、二次离子质谱(SIMS)、原子力显微镜(AFM)等仪器研究离子质量、能量、剂量、辐照温度、退火温度对 GaN 晶体中晶格损伤、非晶化的影响。有关高电荷态(多个核外电子被剥离的重离子)离子的研究相对较少。高电荷态离子辐照金属(金、钨)、绝缘体(云母、氟化钙、氟化锂、二氧化硅、蓝宝石)、半导体(硅)已有相关报道<sup>[7,8]</sup>, 且已有经典过垒模型<sup>[7,9]</sup> (classical-over-barrier model)、热峰模型<sup>[8]</sup> (thermal spike model)、

库仑爆炸模型<sup>[10]</sup> (coulomb explosion)、缺陷诱导溅射<sup>[11]</sup> (defect mediated sputtering) 等模型被提出。缺陷诱导溅射模型已被用来很好地解释高电荷态  $\text{Ar}^{q+}$ ,  $\text{Xe}^{q+}$  离子与一些碱卤化物和与  $\text{SiO}_2$  相互作用<sup>[11]</sup>。除此之外, 低速高电荷态重离子(SHCI)与固体表面相互作用过程大都可以用库仑爆炸模型来解释。这个模型可以概述如下: 当一个高电荷态离子距离样品表面几个到几十个纳米时, 它的强库仑场就足以把固体样品的电子迅速俘获。对于绝缘体和半导体, 在样品表面某一区域如果电子被俘获的速度大于被补偿的速度, 该区域就会因失去电子而带有正电, 从而在局部形成了瞬间静电场。如果静电排斥大于原子间结合力, 在极短的时间内(几十飞秒), 这个区域就会因带电离子相互排斥引发势能溅射(potential sputtering), 在表面形成弹坑一样的结构。其机理显著不同于低电荷重离子在材料中经过一系列弹性碰撞(核能损)引起的动能溅射(即我们一般称谓的离子束溅射)。而且高电荷态的重离子作用于固体表面, 它携带的较大势能会在很短时间(fs 量级)和很小空间(nm 量级)内释放, 会导致固体表面大量电子、X 射线、原子、离子的发射, 从而对表面形成纳米量级的刻蚀<sup>[12]</sup>。这为

\* 国家自然科学基金(批准号: 10575124)资助的课题。

† E-mail: hanluhui@impcas.ac.cn

固体材料表面处理(净化、粗化、蚀刻等)、材料分析、薄膜沉积、纳米材料制作和超小尺寸半导体芯片制作提供了一种新的方法<sup>[13]</sup>。但目前有关高电荷态重离子在化合物半导体材料中的辐照效应的研究相对较少。

我们近年来的研究表明,低速高电荷态的重离子在GaN晶体膜的表面会引起显著的势能溅射效应,溅射后形成的表面具有较好的平整度。图1为我们以往AFM观测到的Xe<sup>26+</sup>和Pb<sup>25+</sup>离子辐照GaN样品表面形貌图,从图上可以看出,样品表面辐照区域发生了明显的刻蚀<sup>[14,15]</sup>。在此研究基础上,进而探讨经过势能溅射形成的表面,其化学组成、晶

格完整性等参量显然有助于低速高电荷态重离子在这类材料中的应用。而X射线光电子能谱(XPS)作为一种精密的表面分析手段(分析深度2—5 nm),能通过测量内层轨道电子的束缚能来判断元素的化合态和材料表面的化学组成。本项研究中,我们基于AFM测试结果,利用XPS来对辐照样品表面元素化合态和化学组成进行分析。目前大都采用对Ga 3d峰来进行解谱分析<sup>[16—20]</sup>,鲜见有对其他峰进行解谱分析的,这是因为Ga 3d峰是与Ga—N键密切相关的<sup>[21,22]</sup>,且Ga—N, Ga—O和Ga—Ga键对应的Ga 3d峰位置相对比较容易区分,因此我们也采用Ga 3d峰来进行研究。

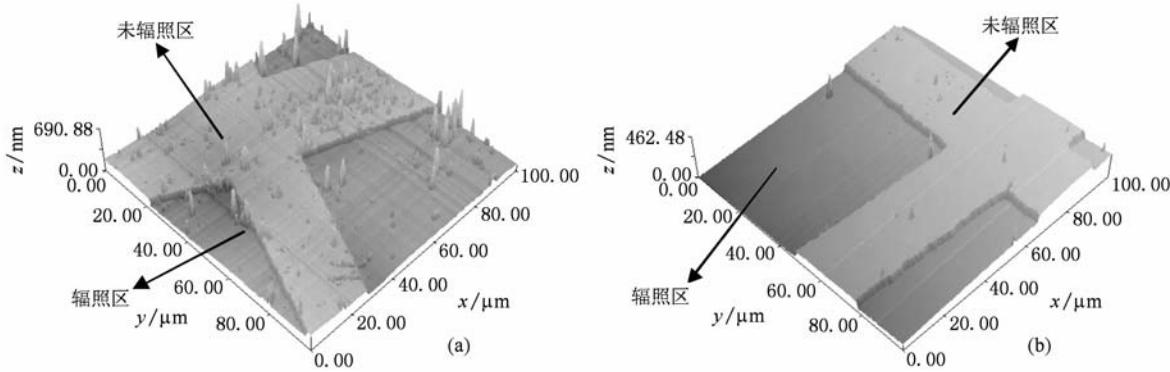


图1 Xe<sup>26+</sup> 和 Pb<sup>25+</sup> 离子辐照 GaN 的 AFM 表面形貌图 (a) Xe<sup>26+</sup> 辐照, 动能为 180 keV, 剂量为  $5 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ , 60° 倾斜入射; (b) Pb<sup>25+</sup> 辐照, 动能为 360 keV, 剂量为  $1 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ , 垂直入射

## 2. 实验

样品选用由金属有机物化学气相沉积法(MOCVD)在蓝宝石衬底(0001)面外延生长的厚度约为2 μm的n型GaN单晶薄膜(由中国科学院物理研究所GaN生长组提供)。低速高电荷态离子由兰州重离子国家实验室电子回旋共振离子源(ECR)提供;辐照实验是在中国科学院近代物理研究所最大引出端压20 kV高压原子物理实验平台上完成的,电流强度高达200 nA,系统真空度为 $2.0 \times 10^{-5} \text{ Pa}$ ;入射离子有Xe<sup>26+</sup>, Xe<sup>30+</sup>, Pb<sup>25+</sup>, Pb<sup>35+</sup>, 具体实验参数如表1所示。经辐照后,样品表面辐照区域颜色变黑,而未辐照区域是透明的,两者有明显的区别。

XPS测试是在中国科学院化学物理所XPS-AES实验室进行的。XPS测试设备为PERKIN-ELMER公司生产的PHI-5702型ESCA X射线光电子能谱仪,拥有Mg/Al双阳极X射线源(Mg, Al的Kα线能量

表1 GaN 样品的高电荷态重离子辐照实验主要参数

编号	离子种类	势能 $E_p/\text{keV}$	动能 $E_k/\text{keV}$	剂量 $\Phi/\text{cm}^{-2}$	入射角度*
606	Pb <sup>35+</sup>	18.124	700	$1 \times 10^{15}$	N
627	Pb <sup>25+</sup>	7.377	360	$1 \times 10^{16}$	T
625	Xe <sup>30+</sup>	15.379	600	$3 \times 10^{15}$	T
420	Xe <sup>26+</sup>	8.922	180	$5 \times 10^{15}$	T
413	Xe <sup>26+</sup>	8.922	180	$1 \times 10^{16}$	N
410	Xe <sup>26+</sup>	8.922	180	$1 \times 10^{14}$	N

\* N 代表垂直入射, T 代表相对样品表面法线 60° 倾斜入射。

分别为1253.6和1486.6 eV),实验时采用Al的Kα线。X射线源工作功率为250 W,工作电压为14 kV。本底真空为 $10^{-9} \text{ torr}$ (1 torr = 133.322 Pa),能量分析器电子穿越能量为29.3 eV。所有样品测试都是在一个腔室中进行的,且测试时仪器各项参数都相同。同时利用CCD摄像头以保证测试区域的准确性,即测试辐照样品时探测的为辐照区域。由于GaN样品及其衬底蓝宝石( $\text{Al}_2\text{O}_3$ )的导电性能都很差,

为了避免荷电效应对测试结果造成影响,我们采用有机污染碳 C 1s 峰(284.8 eV)对 XPS 谱图进行了荷电校准。全谱扫描范围为 0—1200 eV,扫描步长为 0.4 eV;精细谱扫描步长为 0.125 eV。

### 3. 结果与讨论

图 2 为高电荷态离子辐照 GaN 及空白样品的 XPS 全谱扫描图,图中 Pristine 代表空白样品,编号 625,606,627 为经过辐照的样品,参数如表 1 所示。从图 2 可以看出,样品表面由 Ga, N, O, C 元素组成<sup>[23,24]</sup>。与空白样品相比,辐照过的样品 Ga 3d, Ga 2p 光电子谱峰的位置向束缚能偏小方向移动。这表明经高电荷态离子辐照过的 GaN 样品,在表面有 Ga—N 键发生断裂,且有 Ga—Ga 键生成,即有 Ga 的原子态形成。这是因为元素的内层轨道电子束缚能与其化合态有关(即元素化学价态发生变化时其内层轨道电子束缚能发生变化,即发生化学位移),且 Ga—Ga 键中 Ga 的内层轨道电子束缚能比 Ga—N 键中 Ga 的内层轨道电子束缚能要小<sup>[25]</sup>。

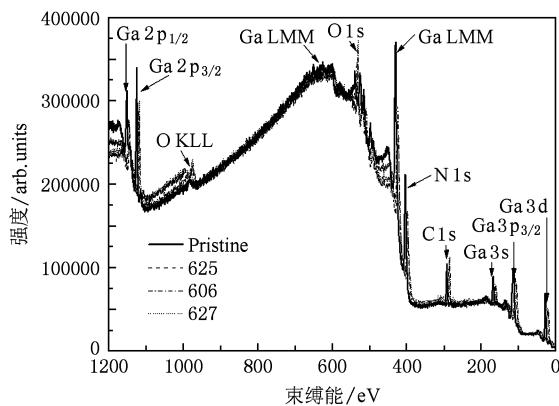


图 2 高电荷态离子辐照 GaN 及空白样品的 XPS 全谱扫描图  
O KLL 和 Ga LMM 分别代表 O, Ga 元素与内壳层相关的俄歇峰

图 3 为不同剂量的  $Xe^{26+}$  辐照的 GaN 样品和一未辐照的空白样品的 Ga 3d<sub>5/2</sub> 精细谱扫描图。410 和 413 号分别对应剂量为  $1 \times 10^{14}$  和  $1 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$   $Xe^{26+}$  辐照后的 GaN 样品。从图 3 可以看出,未辐照样品 Ga—N 键对应的 Ga 3d<sub>5/2</sub> 峰位置在 19.7 eV,峰的强度较高且形状左右比较对称。这表明未辐照样品晶格结构比较完整,Ga,N 化学配比好,且 Ga—N 成键情况较好。从 410,413 号样品的谱峰可以看出,Ga—N 键对应的 Ga 3d<sub>5/2</sub> 峰的强度减弱,Ga—Ga 键对应的 Ga 3d<sub>5/2</sub> 峰的强度增强,且 413 号比 410 号

Ga—Ga 键对应的 Ga 3d<sub>5/2</sub> 峰的强度大。这表明辐照引起 Ga—N 键的断裂和 Ga—Ga 键的形成,且剂量越大,生成的 Ga—Ga 键越多。

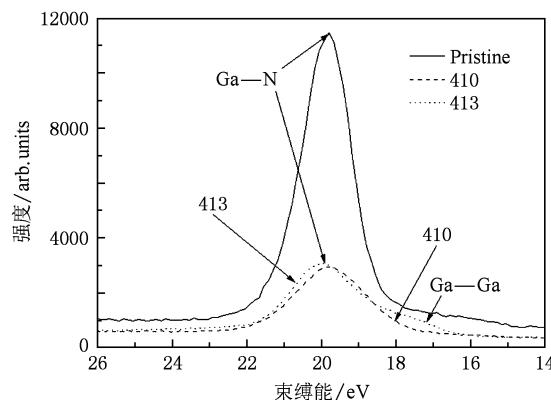
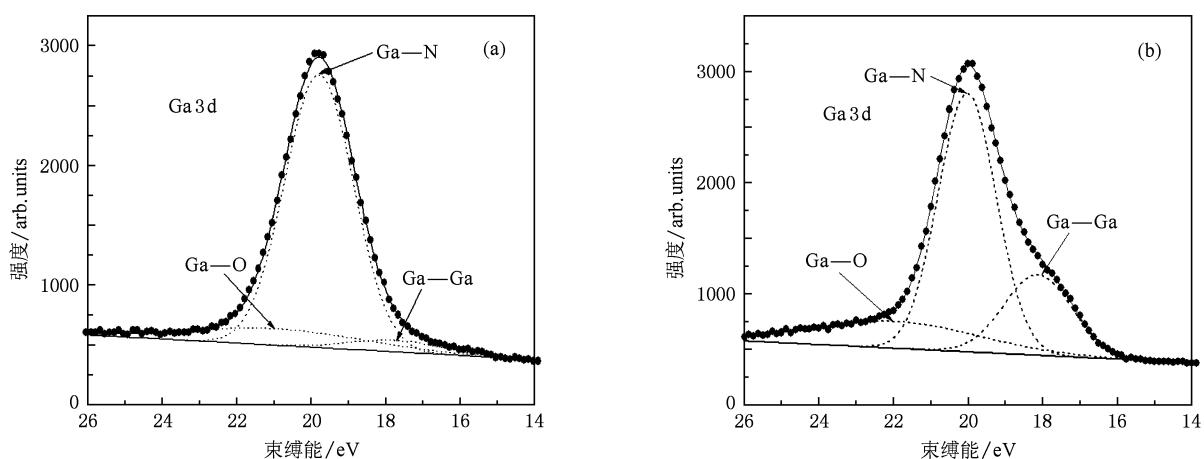


图 3 未辐照样品 (Pristine) 及 410,413 号 ( $Xe^{26+}$  辐照) 样品的 Ga 3d<sub>5/2</sub> 精细谱扫描图

对于 Ga—N 键的断裂和 Ga—Ga 键的形成,可归因于离子束入射引起的辐照损伤。由于每个高电荷重离子在接近样品表面的瞬间因强烈俘获电子要引起势能溅射,使得晶体表面原子离子发生溅射,Ga—N 键遭到破坏。晶格中的 N 析出,而在晶体表面形成  $N_2$  气泡、Ga 的填隙、N 的空位<sup>[26]</sup>。在离子溅射或者刻蚀过程中,由于表面物理吸附的  $N_2$  束缚能较小(约 70 个 meV)<sup>[27]</sup>,N 比 Ga 更容易形成可挥发的物质  $N_2$  而流失<sup>[28,29]</sup>。而且根据动力学和热平衡原理,由于势垒高度 Ga 比 N 小,Ga 原子的迁移率或者扩散率比 N 大<sup>[30]</sup>,当体系吉布斯自由能最小时,结构最稳定;因此当达到稳定结构时,GaN 表面最外层为 Ga 原子层<sup>[27]</sup>。所以入射离子剂量越大,会引发近表面更多的  $N_2$  发生势能溅射,离开表面,更多的 Ga 原子迁移到表面。这造成样品表面 Ga,N 元素化学配比严重失衡,Ga—Ga 键相对含量更高。

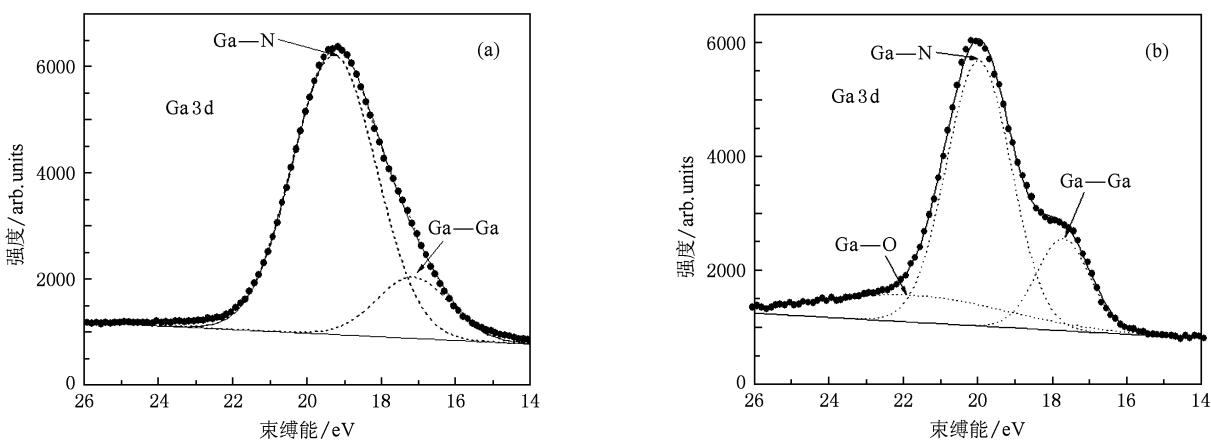
图 4 为 410 和 413 号样品的拟合曲线图。由于表面发生自然氧化,依据 XPS 手册中 Ga—N, Ga—O 和 Ga—Ga 键对应的 Ga 3d<sub>5/2</sub> 峰的位置对测试曲线进行拟合得出 413 号样品 Ga—Ga 键相对含量为 22%,Ga—N 键含量为 60%,Ga—O 键含量为 18%;而 410 号样品 Ga—Ga 键相对含量为 4%,Ga—N 键含量为 85%,Ga—O 键含量为 11% (如表 2 及图 4 所示)。这进一步表明,入射离子剂量越大,原有 Ga—N 键含量越低,生成的 Ga—Ga 键相对含量越高。

图 4 410 和 413 号 ( $Xe^{q+}$  辐照) 样品的拟合曲线图 (a)410 号样品,(b)413 号样品表 2 辐照样品  $Ga\ 3d_{5/2}$  峰拟合结果(束缚能及面积比例)

编号	离子种类	剂量 $\Phi/10^{15}\ cm^{-2}$	入射角度	Ga—Ga		Ga—N		Ga—O	
				束缚能/eV	面积比/%	束缚能/eV	面积比/%	束缚能/eV	面积比/%
410	$Xe^{26+}$	0.1	N	17.7	4	19.8	85	21	11
413	$Xe^{26+}$	10	N	18.1	22	20	60	22	18
420	$Xe^{26+}$	5.0	T	17.7	17	19.9	62	21	21
625	$Xe^{30+}$	3.0	T	18.11	19.35	19.96	61.32	21.84	19.33
606	$Pb^{35+}$	1.0	N	17.1	16	19.3	84	—	—
627	$Pb^{25+}$	10	T	17.7	18.1	19.97	63.4	21.74	18.5

图 5 为剂量为  $1 \times 10^{15}\ cm^{-2}$  的  $Pb^{35+}$  辐照样品(606号)和剂量为  $1 \times 10^{16}\ cm^{-2}$  的  $Pb^{25+}$  辐照样品(627号)的拟合曲线图。从图5及表2可以看出,606号样品Ga—Ga键相对含量为16%,Ga—N键含量为84%,Ga—O键含量为0;而627号样品Ga—Ga键相对含量为18.1%,Ga—N键含量为

63.4%,Ga—O键含量为18.5%。比较以上数据可以得出,627( $Pb^{25+}$ )号样品比606( $Pb^{35+}$ )号样品中Ga—O键含量高很多;627号样品Ga—Ga键相对含量比606号高一些;606号样品Ga—N键相对含量比627号高;这表明电荷态对Ga—O键含量影响较大,而剂量对Ga—Ga和Ga—N键的影响都较大。

图 5 606 和 627 号 ( $Pb^{q+}$  辐照) 样品的拟合曲线 (a)606 号样品,(b)627 号样品

上述现象可以利用库仑爆炸模型来解释:随着所带电荷数增加,高电荷态离子在接近表面的过程中为了中性化,要把更多的势能释放,因而要俘获更多的电子,这导致晶体表面很小的区域内有更多正电荷积累,晶体表面带电离子因静电相互排斥引发更多的势能溅射<sup>[31]</sup>,对表面造成更大的损伤;另一方面,从 Ga—O 键相对含量可以看出,由于 Pb<sup>35+</sup>携带的势能比较大(约为 18 keV,而 Pb<sup>25+</sup>势能则为 7.4 keV 左右),把 GaN 样品原有的含氧表面层几乎全部蚀刻了. 这表明其他条件相同的情况下,入射离子电荷态越高,对表面层瞬间蚀刻的越多.

图 6 为以表 2 数据为基础的 Ga—Ga 键相对含量(面积比例)与势能和剂量的关系图,图中 N 为垂直照射,T 为 60°倾斜角照射. 从图 6 可以看出,对于 Xe<sup>q+</sup>辐照,随着电荷态、剂量增加,Ga—Ga 键相对含量增大;剂量为  $3 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$  的 Xe<sup>30+</sup>辐照的 625 号样品的 Ga—Ga 键相对含量要比剂量为  $5 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$  的 Xe<sup>26+</sup>辐照的 420 号样品高;对于 Pb 离子辐照,剂量为  $1 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$  的 Pb<sup>25+</sup>辐照的 627 号样品的 Ga—Ga 键相对含量要比剂量为  $1 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$  的 Pb<sup>35+</sup>辐照的 606 号样品高.

这是因为,在剂量差别不大的情况下,电荷态(势能)起主要作用,离子电荷态越高,对材料表面造成的损伤越大;在剂量差一个量级的情况下,与电荷态(势能)相比,剂量起主要作用,更多的入射离子对材料表面造成更大的损伤;而本实验参数范围内,入射角的影响相对较小.

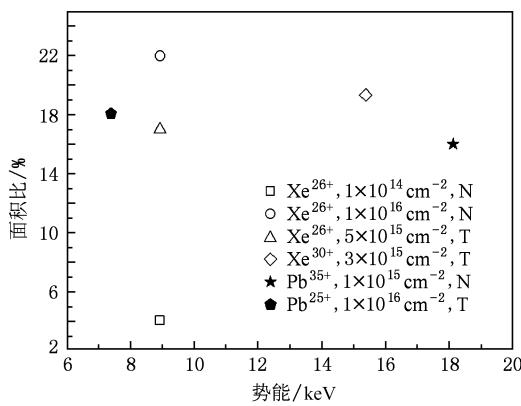


图 6 Ga—Ga 键含量(面积比例)与势能和剂量的关系图

图 7 为 420 和 627 号样品的 Ga 3d<sub>5/2</sub>精细谱扫描图. 从图 7 及表 2 可以看出,高电荷态离子辐照 GaN 样品中 Ga—Ga 键对应的 Ga 3d<sub>5/2</sub>电子束缚能为 17.6 eV 左右. 而文献[25]表明, Ga 金属中 Ga

3d<sub>5/2</sub>电子束缚能为 18.5 eV 左右, GaN 空白样品中 Ga—N 键对应的 Ga 3d<sub>5/2</sub>电子束缚能为 19.5 eV/19.7 eV 左右. 我们所得的高电荷态离子辐照 GaN 样品中 Ga—Ga 键对应的 Ga 3d<sub>5/2</sub>电子束缚能比金属 Ga 中 Ga 3d<sub>5/2</sub>电子束缚能约低 1 个 eV.

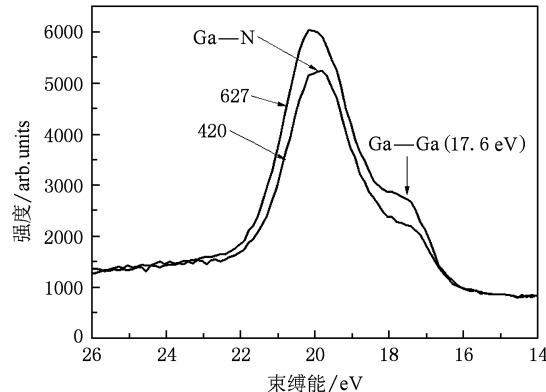


图 7 420 和 627 号样品的 Ga 3d<sub>5/2</sub>精细谱扫描图

文献[32]认为,晶格损伤使内层轨道电子束缚能向低端方向偏移. 入射离子俘获大量电子后使得样品表面部分原子和离子发生溅射,在局部形成空位或微空洞,使得有些原子周围近邻原子不足,有可能在近表面区域形成悬键. 在中性悬键上有未成键的电子,这些电子造成电子云密度增加,从而对原子核的屏蔽作用变大,使得原子核对周围电子的束缚减弱,因此导致内层轨道电子束缚能向低端方向偏移. 而且文献[27]表明, Ga 金属体材料中 Ga 原子之间距离为 0.27—0.28 nm,而对于 GaN 至少在(0 0 0 -1) 表面 Ga 原子之间距离为 0.319 nm,原子之间距离越大,相互的束缚就越弱. 我们认为这些原因导致辐照样品中 Ga 3d<sub>5/2</sub>电子的束缚能偏小.

#### 4. 结 论

我们利用 X 射线光电子能谱仪对 Xe<sup>q+</sup> 和 Pb<sup>q+</sup> 辐照的 GaN 晶体膜样品表面化学组成、元素化合态进行了分析. 研究表明,高电荷态离子辐照 GaN 样品造成样品表面 Ga—N 键发生断裂;N 的负电性和 Ga 的低势垒高迁移率导致表面 N 缺乏而 Ga 富集;随着入射离子剂量和电荷态的增大,晶格损伤严重,Ga—N 键含量减小,形成的 Ga—Ga 键相对含量增大;就 Ga—Ga 键相对含量而言,在入射离子剂量、电荷态(势能)、入射角这几个因素中,剂量因素起主要作用,在剂量差别不大的情况下,电荷态(势

能)起决定作用,而入射角的影响相对较小;辐照GaN样品中Ga—Ga键对应的Ga 3d<sub>5/2</sub>电子束缚能比金属Ga中Ga 3d<sub>5/2</sub>电子束缚能低,这是由于被离子辐照的GaN样品在表面形成悬键,悬键上的电子

对原子核的屏蔽造成的。

在此向中国科学院近代物理研究所ECR离子源运行组和材料辐照研究组为该实验提供帮助的同事表示感谢。

- [1] Zhou Y, Ahyi C, Isaacs-Smith T, Bozack M, Tin C C, Williams J, Park M, Cheng A, Park J H, Kim D J, Wang D, Preble E A, Hanser A, Evans K 2008 *Sol. St. Elec.* **52** 756
- [2] Kong M Y, Zhang J P, Wang X L, Sun D Z 2001 *J. Cryst. Growth* **227**—**228** 371
- [3] Yang Y T, Zhang C H, Sun Y M, Yao C F, Zhao Z M 2007 *Nucl. Technol.* **30** 318 (in Chinese) [杨义涛、张崇宏、孙友梅、姚存峰、赵志明 2007 核技术 **30** 318]
- [4] Pearson S J, Abernathy C R, Wilson R G, Zavada J M, Song C Y, Weinstein M G, Stavola M, Han J, Shul R J 1999 *Nucl. Instrum. Meth. B* **147** 171
- [5] Kucheyev S O, Williams J S, Jagadish C, Zou J, Li G 2000 *Phys. Rev. B* **62** 7510
- [6] Meng K, Jiang S L, Hou L N, Li C, Wang K, Ding Z B, Yao S D 2006 *Acta Phys. Sin.* **55** 2476 (in Chinese) [蒙康、姜森林、侯利娜、李婵、王坤、丁志博、姚淑德 2006 物理学报 **55** 2476]
- [7] Arnau A, Aumayr F, Echenique P M, Grether M, Heiland W, Limburg J, Morgenstern R, Ronein P, Schippers S, Schuch R, Stolterfoht N, Varga P, Zouros T J M, Winter H P 1997 *Surf. Sci. Rep.* **27** 113
- [8] Aumayr F, El-Said A S, Meissl W 2008 *Nucl. Instrum. Meth. B* **266** 2729
- [9] Burgdörfer J, Lerner P, Meyer F W 1991 *Phys. Rev. A* **44** 5674
- [10] Parks D C, Stöckli M P, Bell E W, Ratliff L P, Schmieder R W, Serpa F G, Gillaspy J D 1998 *Nucl. Instrum. Meth. B* **134** 46
- [11] Schenkel T, Barnes A V, Hamza A V, Schneider D H, Banks J C, Doyle B L 1998 *Phys. Rev. Lett.* **80** 4325
- [12] Wang Y Y, Zhao Y T, Xiao G Q, Fang Y, Zhang X A, Wang T S, Wang S W, Peng H B 2006 *Acta Phys. Sin.* **55** 673 (in Chinese) [王瑜玉、赵永涛、肖国青、房燕、张小安、王铁山、王释伟、彭海波 2006 物理学报 **55** 673]
- [13] Zhang X A, Xiao G Q, Wang W S, Mao R S 2002 *Nucl. Phys. Rev.* **19** 342 (in Chinese) [张小安、肖国青、王武生、毛瑞士 2002 原子核物理评论 **19** 342]
- [14] Zhang L Q, Zhang C H, Yang Y T, Yao C F, Li B S, Jin Y F, Sun Y M, Song S J 2008 *Chin. Phys. Lett.* **25** 2670
- [15] Zhang L Q, Zhang C H, Yang Y T, Yao C F, Sun Y M, Li B S, Zhao Z M, Song S J 2009 *Acta Phys. Sin.* **58** 5578 (in Chinese) [张丽卿、张崇宏、杨义涛、姚存峰、孙友梅、李炳生、赵志明、宋书健 2009 物理学报 **58** 5578]
- [16] Ould-Metidji Y, Bideux L, Baca D, Gruzza B, Matolin V 2003 *Appl. Surf. Sci.* **212** 614
- [17] Sidorenko A, Peisert H, Neumann H, Chassé T 2007 *Surf. Sci.* **601** 4521
- [18] Wolter S D, DeLuca J M, Mohney S E, Kern R S, Kuo C P 2000 *Thin Solid Films* **371** 153
- [19] Anantathanasarn S, Ootomo S, Hashizume T, Hasegawa H 2000 *Appl. Surf. Sci.* **159** 456
- [20] Sidorenko A, Peisert H, Neumann H, Chassé T 2006 *Surf. Sci.* **525** 7671
- [21] Liu K T, Su Y K, Chuang R W, Chang S J, Horikoshi Y 2006 *Microelectr. J.* **37** 417
- [22] Bermudez V M, Koleske D D, Wickenden A E 1998 *Appl. Surf. Sci.* **126** 69
- [23] Ding W Y, Xu J, Lu W Q, Deng X L, Dong C 2009 *Acta Phys. Sin.* **58** 4109 (in Chinese) [丁万昱、徐军、陆文琪、邓新绿、董闻 2009 物理学报 **58** 4109]
- [24] Ma G L, Zhang Y M, Zhang Y M, Ma Z F 2008 *Acta Phys. Sin.* **57** 4119 (in Chinese) [马格林、张玉明、张义门、马仲发 2008 物理学报 **57** 4119]
- [25] Matolín V, Fabík S, Gloský J, Bideux L, Ould-Metidji Y, Gruzza B 2004 *Vacuum* **76** 471
- [26] Zhang C H, Song Y, Sun Y M, Chen H, Yang Y T, Zhou L H, Jin Y F 2007 *Nucl. Instrum. Meth. B* **256** 199
- [27] Neugebauer J, Zywietsz T, Scheffler M, Northrup J 2000 *Appl. Surf. Sci.* **159**—**160** 355
- [28] Wang C, Hao Y, Feng Q, Guo L L 2006 *Semiconductor Technology* **31** 409 (in Chinese) [王冲、郝跃、冯倩、郭亮良 2006 半导体技术 **31** 409]
- [29] Lee J M, Chang K M, Kim S W, Huh C, Lee I H, Park S J 2000 *J. Appl. Phys.* **87** 7667
- [30] Feenstra R M, Chen H J, Ramachandran V, Smith A R, Greve D W 2000 *Appl. Surf. Sci.* **166** 165
- [31] Zhang L Q, Zhang C H, Yang Y T, Yao C F, Li B S, Sun Y M, Song S J 2009 *Chin. Phys. Lett.* **26** 036101
- [32] Oya Y, Miyauchi H, Suda T, Nishikawa Y, Yoshikawa A, Tanaka S, Okuno K 2007 *Fusion Eng. Des.* **82** 2582

# X-ray photoelectron spectroscopy study on GaN crystal irradiated by slow highly charged ions<sup>\*</sup>

Han Lu-Hui<sup>1)2)†</sup> Zhang Chong-Hong<sup>1)</sup> Zhang Li-Qing<sup>1)</sup> Yang Yi-Tao<sup>1)2)</sup> Song Yin<sup>1)</sup> Sun You-Mei<sup>1)</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 22 August 2009; revised manuscript received 30 October 2009)

## Abstract

We utilize slow highly charged ions of  $\text{Xe}^{q+}$  and  $\text{Pb}^{q+}$  to irradiate GaN crystal films grown on sapphire substrate, and use X-ray photoelectron spectroscopy to analyze its surface chemical composition and chemical state of the elements. The results show that highly charged ions can etch the sample surface obviously, and the GaN sample irradiated by highly charged ions has N depletion or is Ga rich on its surface. Besides, the relative content of Ga—Ga bond increases as the dose and charge state of the incident ions increase. In addition, the binding energy of Ga 3d<sub>5/2</sub> electrons corresponding to Ga—Ga bond of the irradiated GaN sample is smaller compared with that of the Ga bulk material. This can be attributed to the lattice damage, which shifts the binding energy of inner orbital electrons to the lower end.

**Keywords:** gallium nitride (GaN) crystal, highly-charged heavy ions, X-ray photoelectron spectroscopy (XPS)

**PACC:** 3365F, 7280E, 6170T

\* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 10575124).

† E-mail: hanluhui@impcas.ac.cn