

高电荷态离子 $^{126}\text{Xe}^{q+}$ 引起 GaN 表面形貌变化研究^{*}

张丽卿[†] 张崇宏 杨义涛 姚存峰 孙友梅 李炳生 赵志明 宋书建

(中国科学院近代物理研究所, 兰州 730000)

(2008 年 1 月 23 日收到 2009 年 1 月 6 日收到修改稿)

用不同电荷态的 $^{126}\text{Xe}^{q+}$ 离子($9 \leq q \leq 30$)在室温下轰击 GaN 晶体表面,经原子力显微镜分析表明,当 $q > 18$ 辐照区域由隆起转为显著的刻蚀.被轰击后的 GaN 晶体表面形貌主要取决于入射离子的电荷态.同时,样品表面形貌还与入射离子的剂量和入射角有关;在实验参数范围,与入射离子的初动能没有明显关系($180 \text{ keV} \leq E_k \leq 600 \text{ keV}$).当入射离子的电荷态 $q = 18$,与样品表面法线成 60° 角倾斜入射和垂直表面入射时,样品的表面几乎没有变化,只是倾斜入射后有很微小的隆起;当 $q < 18$ 时,样品表面膨胀隆起,粗糙度增强,倾斜入射时表面隆起比垂直入射时更明显,而且都有清晰的峰状分界区;当 $q > 18$ 时,样品表面被蚀刻呈凹陷状,有明显的齿状刻痕,且侵蚀深度与离子剂量近似呈线性关系,倾斜入射时的刻蚀深度大于垂直入射时的刻蚀深度.

关键词:高电荷态离子, GaN 晶体, 原子力显微镜, 表面形貌

PACC: 6180J, 6116P

1. 引 言

GaN 是制造微电子器件、光电子器件的新型半导体材料,具有宽的直接带隙、强化学键合、高的化学稳定性(几乎不被任何酸腐蚀)等性质,显示出强的抗电击穿和抗辐照能力,在光电子、高温大功率器件和高频微波器件应用方面有着广阔的前景,如用于制造短波长发光二极管、激光二极管、紫外探测器、大功率转换器等.在这些电子器件的制作工艺中,离子束注入和加工是重要的手段,能够控制局部区域的注入剂量等,这方面的应用有掺杂改性、电隔离、高温蚀刻、离子束切割、量子井混合等.当载能离子入射半导体材料表面时,会使半导体材料的晶格结构受到损伤,形成新的空位和填隙原子,还会产生结构复杂的空位集团、自间隙原子集团和位错、气泡等.当入射离子携带电荷足够高时,入射离子产生的强库仑电场和瞬间势能沉积作用就不能忽略,这些作用会使正负电荷分离、分子解离碎裂,在半导体材料的表面形成一个无序的、非定形的、不稳定的损伤区域.因此,有必要系统地研究 GaN 半导体中离子束注入效应及辐照损伤作用.目前,有关在激光、电

子和各种离子(H^+ , C^+ , N^+ , O^+ , Mg^+ , Si^+ , Ar^+ , Ca^+ , Fe^+ , Er^+ , Au^+ , Pb^+ 等)轰击下,借助卢瑟福背散射、透射电子显微镜(TEM)、二次离子质谱仪、原子力显微镜(AFM)等方法研究离子质量、能量、剂量、辐照温度、退火温度对 GaN 晶体中晶格损伤、非晶化的影响已有报道^[1-13].同时,也有文献^[14-19]在理论上模拟计算了离子辐照引起粒子间级联碰撞对 GaN 晶体的损伤.但是,目前有关离子电荷态对辐照效应的影响很少有详细的报道.本文借助 AFM,主要研究了 GaN 在不同电荷态的 Xe^{q+} ($9 \leq q \leq 30$)离子,在不同剂量、入射角、能量轰击下,辐照损伤引起表面形貌的变化.

2. 实验装置与实验过程

高电荷态离子 $^{126}\text{Xe}^{q+}$ ($9 \leq q \leq 30$)由兰州重离子国家实验室电子回旋共振离子源(ECR)提供; Xe 离子的注入在中国科学院兰州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,系统的真空度为 $2.0 \times 10^{-5} \text{ Pa}$;实验所用的 n 型 GaN 薄膜的厚度为 2 μm ,是在蓝宝石衬底的(0001)面上通过金属有机化学气相沉积外延生长法制备而成.本实

^{*} 国家自然科学基金(批准号:10575124)中国科学院“西部之光”人才培养计划、中国科学院近代物理研究所所长基金资助的课题.

[†] E-mail: liqingzhang07@impcas.ac.cn

验是在室温下用高电荷态离子 $^{126}\text{Xe}^{q+}$ ($9 \leq q \leq 30$) 轰击 GaN 晶体表面. 实验参数如表 1 所列, 表中的入射方向是指入射离子束与 GaN 表面法线方向的夹角. 实验使用 3 mm 直径的 TEM 铜网作为掩膜遮盖, 用以区分辐照与未辐照区域. 使用一台 AFM 观测了掩膜边界处的样品表面形貌和离子轰击后的样品表面形貌的变化. AFM 的型号是 SPM-9500, 最高分辨率为 0.01 nm, 最大操作电压是 10 V, 扫描速率是 0.1—100 Hz, 能测量的样品最大尺寸是 $\phi 25 \text{ mm} \times 80 \text{ mm}$, 扫描范围是 $125 \mu\text{m} \times 125 \mu\text{m}$, z 轴扫描范围是 $5 \mu\text{m}$. 实验中, 为了得到最优化的 AFM 形貌图, 在不影响实验结果的前提下, z 轴的取值范围由 AFM 测试系统自动给出.

表 1 离子辐照参数

离子	离子能量/keV	辐照剂量/ cm^{-2}	入射方向($^\circ$)
Xe^{9+}	180	1.0×10^{16}	60
Xe^{9+}	180	1.0×10^{16}	0
Xe^{18+}	180	1.0×10^{15}	60
Xe^{18+}	180	1.0×10^{15}	0
Xe^{20+}	400	1.0×10^{16}	0
Xe^{26+}	182	1.0×10^{14}	60
Xe^{26+}	182	1.0×10^{14}	0
Xe^{26+}	182	1.0×10^{15}	60
Xe^{26+}	182	1.0×10^{15}	0
Xe^{26+}	182	5.0×10^{15}	60
Xe^{26+}	182	1.0×10^{16}	0
Xe^{30+}	600	3.0×10^{15}	60
Xe^{30+}	600	1.5×10^{15}	0

3. 实验结果及讨论

3.1. Xe^{q+} 轰击 GaN 晶体的表面形貌

图 1—图 5 所示为 AFM 得到不同电荷态的 Xe^{q+} ($9 \leq q \leq 30$) 离子轰击后的 GaN 样品表面和掩膜边界处的形貌. 图 6 给出了高电荷态的 Xe^{26+} 离子正入射和倾斜入射条件下 GaN 刻蚀台阶高度与辐照剂量的关系. 从图 6 可见, 两线近似平行且斜率近似等于 1, 刻蚀台阶高度与剂量近似呈线性关系.

3.2. AFM 测量的结果分析和讨论

从图 1—图 5 可以看出, GaN 被不同电荷态的 Xe^{q+} 离子以及不同的入射角、能量和剂量的轰击

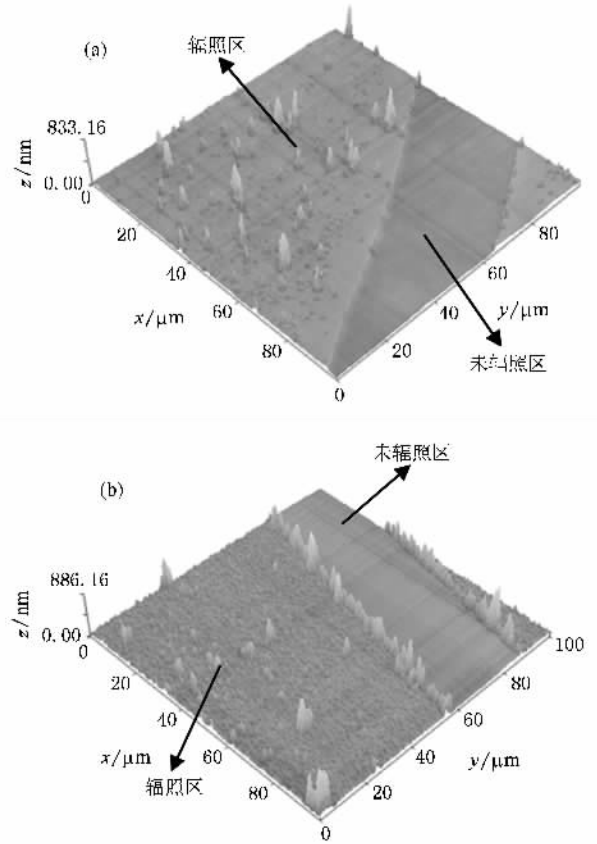


图 1 剂量为 $1 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$, 能量为 180 keV 的 Xe^{9+} 轰击 GaN 后的表面形貌 (a) 倾斜入射, (b) 垂直入射

下, 其表面形貌的变化主要取决于 Xe 离子的电荷态 q 、辐照剂量和入射角. 当 $q = 18$, 垂直入射时, 轰击后表面形貌没有变化; 与样品表面法线成 60° 角倾斜入射时, 有很小的膨胀隆起, 均方根粗糙度 RMS 几乎没有什么变化. RMS 定义为

$$RMS = \sqrt{\frac{1}{N-1} \sum_{i=1}^N (Z_i - Z)^2},$$

其中 Z 是相对于 GaN 表面的平均高度, Z_i 是某一位置相对于样品表面的高度, N 是扫描次数. 当 $q < 18$ 时, 轰击后的表面形貌膨胀隆起, 粗糙度增加, 而且倾斜入射形成的台阶高于垂直入射形成的台阶高度, 垂直入射的粗糙度大于倾斜入射的粗糙度. 同时在辐照区与未辐照区分界处有明显的尖锐的凸起 (图 1). 当 $q > 18$ 时, 辐照剂量大于某一阈值后, 离子轰击后的 GaN 表面被显著蚀刻, 也呈明显的台阶状, 台阶上有齿状刻痕. 剂量越大, 刻痕越宽. 被离子轰击区域的粗糙度几乎没有明显变化, 如图 3—5 所示. 这是因为高电荷态离子与 GaN 晶体作用过程中, 受瞬间强库仑场和离子间弹性级联碰撞的联合

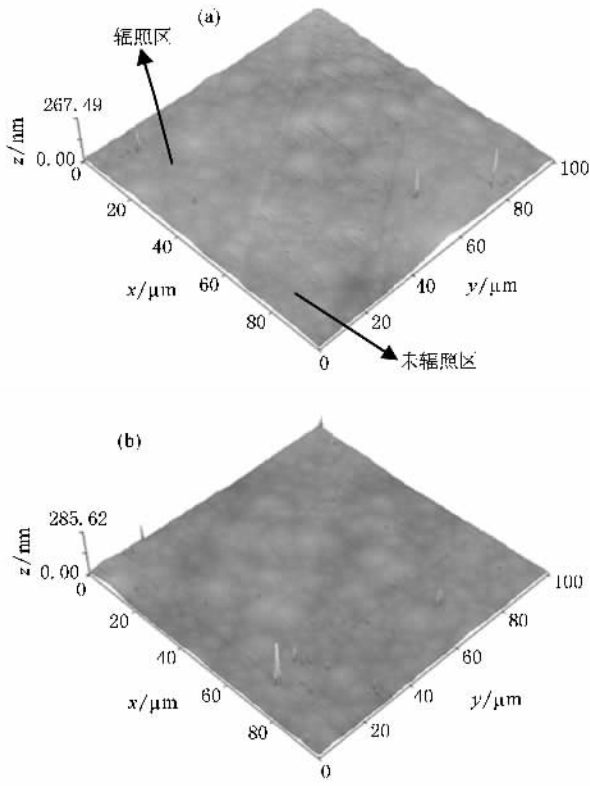


图 2 剂量为 $1 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$, 能量为 180 keV 的 Xe^{18+} 轰击 GaN 后的表面形貌 (a) 倾斜入射 (b) 垂直入射

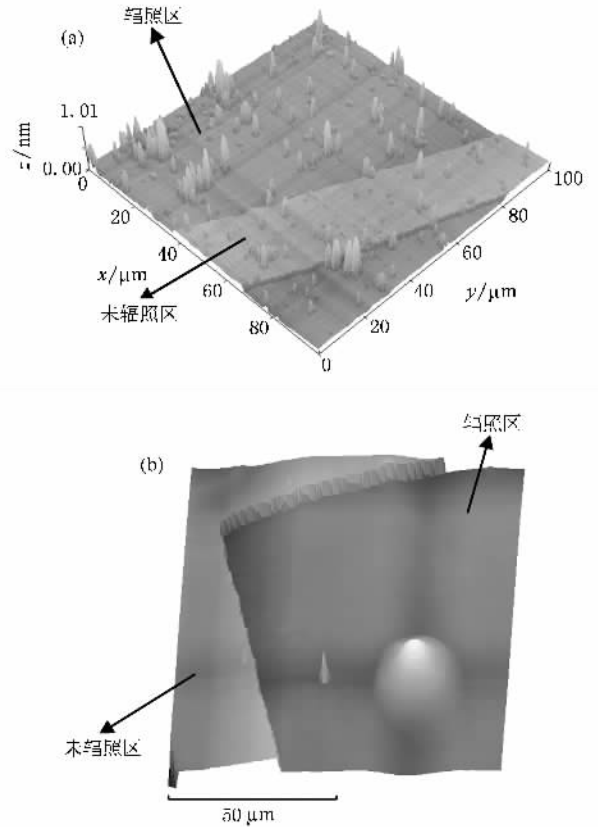


图 4 剂量为 $1 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$, 能量为 182 keV 的 Xe^{26+} 轰击 GaN 后的表面形貌 (a) 垂直入射 (b) 局部放大

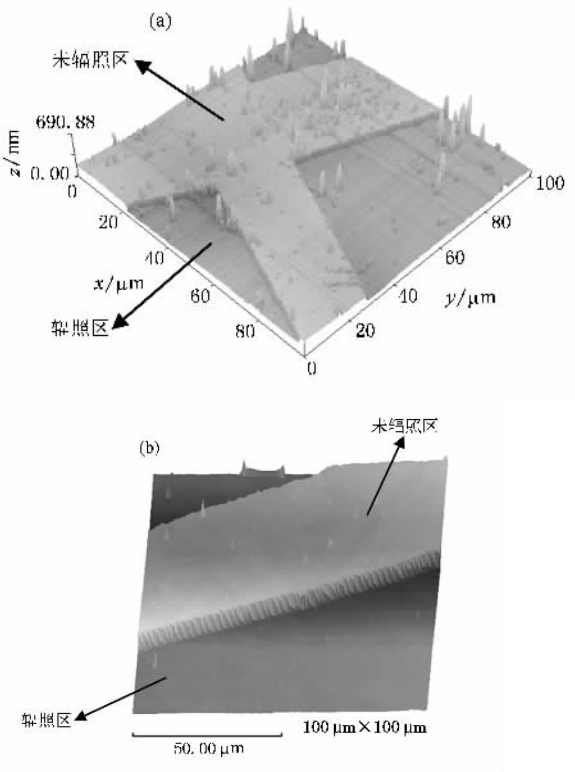


图 3 剂量为 $5 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$, 能量为 182 keV 的 Xe^{26+} 轰击 GaN 后的表面形貌 (a) 倾斜入射 (b) 局部放大

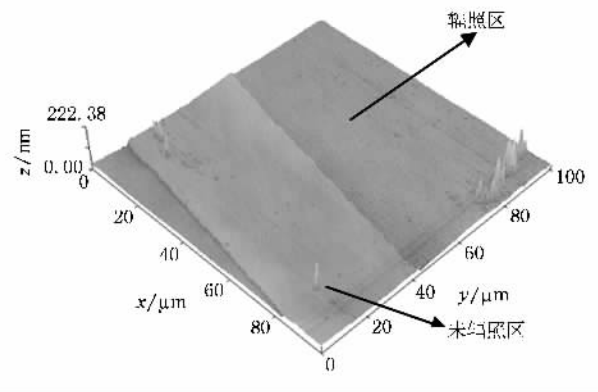


图 5 剂量为 $1 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$, 能量为 400 keV 的 Xe^{20+} 垂直入射轰击 GaN 后的表面形貌图

作用,使 GaN 晶体的晶格结构发生了变化,引起化学键断裂、分子解离、碎裂、势能溅射、库仑爆炸。同时出现新的空位、填隙原子、位错以及气体原子等。首先,当高电荷态离子接近 GaN 晶体表面,与样品有一定的距离时,受强库仑场的作用,高电荷态离子开始俘获负电荷,使晶体表面的 Ga—N 键遭到破坏,晶格中的 N 析出,在晶体表面形成 N_2 气泡、Ga

的填隙、N 的空位和点缺陷^[20]. 电荷态较低时库仑场较弱,只有晶体近表面的 N 形成 N_2 气泡析出, Xe 离子形成 Xe 气泡,它们和点缺陷共同作用使晶体表面膨胀隆起,粗糙度增加.形成的气泡和缺陷在运动的过程中,由于未辐照区的晶格结构没有发生变化,受未辐照晶格的挤压,因此在分界处有明显的峰状隆起(图 1).随着电荷态的增加,高电荷态离子在接近晶体表面的过程中为了中性化,在极短的时间内受瞬间强库仑场的作用会俘获更多的电子,导致晶体表面很小的体积内净的正电荷的积累并相互排斥,从而引发库仑爆炸和离子溅射.高电荷态 Xe 离子引发近表面的 N_2 分子发生库仑爆炸、解离和碎裂^[21],使分子在瞬间解离成离子,互相排斥离开表面.同时在级联碰撞和点缺陷运动的影响下,晶体的表面可能出现富集的 Ga 和由爆炸产生的 N 重组,因此晶体表面的粗糙度降低,台阶高度下降(图 2).随着电荷态的进一步增加,库仑场对晶体的作用增强,高电荷态的 Xe 离子不但引发近表面的 N_2 发生库仑爆炸,离开表面,而且瞬间强库仑场影响到表面深处,在极短的时间内使富集的 Ga 和深层的 GaN 也发生了库仑爆炸和离子溅射,更多的离子离开表面.离化和溅射的过程中,在级联碰撞和点缺陷运动的影响下使晶体表面出现空位填隙的重组、气体和空位团的组合等,因而导致辐照区下沉, GaN 表面被刻蚀,粗糙度没有造成明显变化,如图 3—图 5 所示.

电荷态和入射初动能一定时,当辐照剂量超过某一临界值后,即克服了表面结合能、晶格结合能、原子移位能、分子离化能等,引发库仑爆炸和离子溅射, GaN 晶体表面被刻蚀.从图 6 可以看出,两线近似平行且斜率近似等于 1,说明轰击刻蚀形成的台阶高度与辐照剂量近似呈线性关系.这是辐照损伤的积累效应.倾斜入射在纵轴上的截距大于垂直入射的截距,由 $H = \Phi \times 10^b$ (b 为纵轴上的截距)说明,相同剂量下倾斜入射形成的台阶高度大于垂直入射形成的台阶高度(从图 1 也可以看出),即倾斜入射的损伤程度大于垂直入射的损伤程度.这是因为在相同的时间内,倾斜入射时势能的沉积密度大于垂直入射时势能的沉积密度^[22].从图 3 和图 4 可以看出,当电荷态和能量一定时,辐照剂量越高,台阶上的刻痕越宽.这可能是由晶格结合能、原子结合能、分子离化能等因素引起的.辐照剂量越高,沉积的能量越多,破坏性越强.结合能较大的区域也被破坏,发生了库

仑爆炸和离子溅射.因此,当辐照区被蚀刻表面下降时,在分界处暴露出与剂量有关的刻痕.

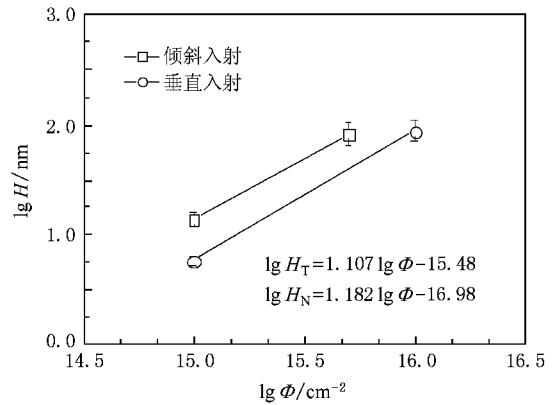


图 6 Xe^{26+} 刻蚀 GaN 表面后形成的台阶高度与剂量的关系 H 为台阶高度, Φ 为剂量, H_T 为倾斜入射的台阶高度, H_N 为垂直入射的台阶高度

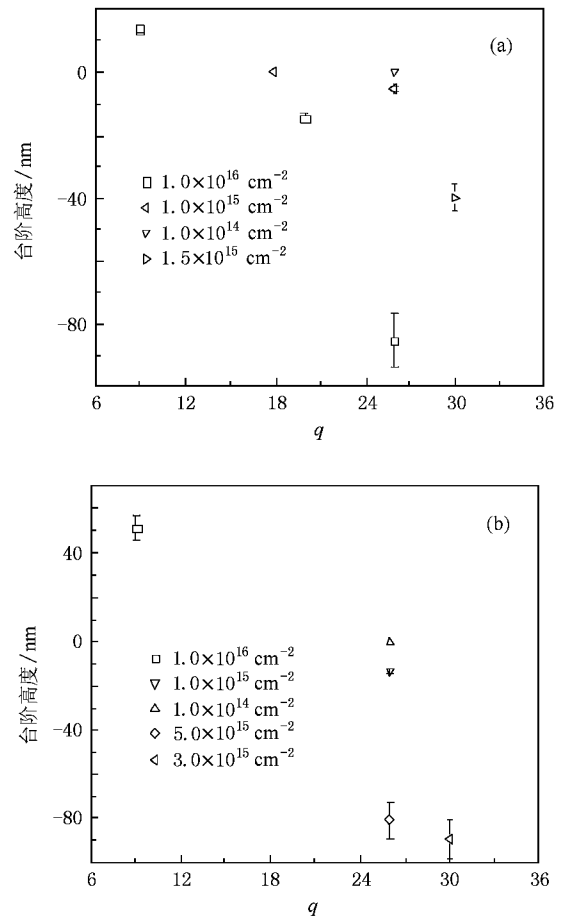


图 7 GaN 被轰击后的台阶高度与 Xe 离子电荷态和剂量的关系 (a) 粒子束垂直于样品表面入射 (b) 粒子束与样品表面的法线成 60° 入射

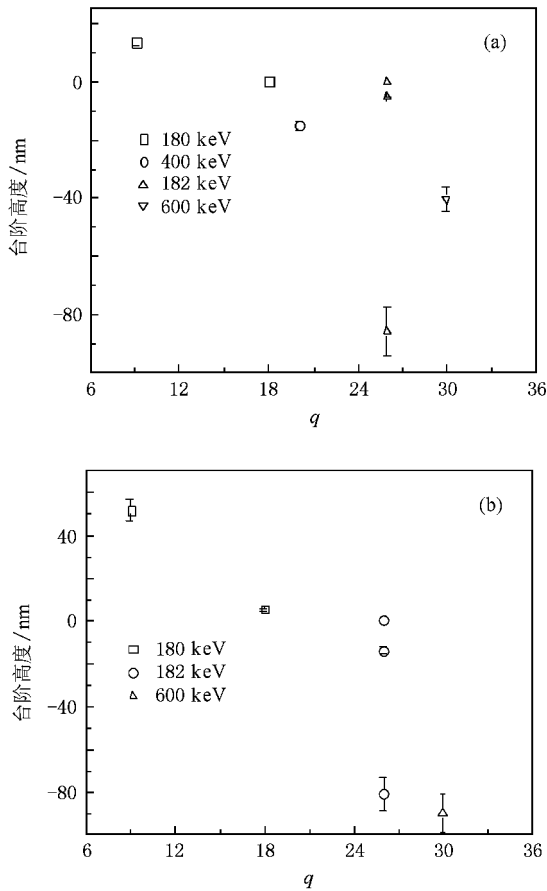


图 8 GaN 被轰击后的台阶高度与 Xe 离子电荷态和能量的关系 (a) 粒子束垂直于样品表面入射 (b) 粒子束与样品表面的法线成 60° 入射

对 AFM 测量结果进行整理, 得到轰击后 GaN 的表面损伤(隆起和凹陷)形成的台阶高度 h 与电荷态、辐照剂量、辐照能量及入射角的关系如图 7、图 8 所示. 台阶高度 h 以未辐照面高度为零, 即与 $q = 18$, $h \approx 0$ 重合; 隆起为正, 凹陷为负; 从图 7 可以看出, 室温下入射初动能 E_k 为 180—600 keV 的 Xe 离子束轰击 GaN 晶体表面, 不论垂直入射还是倾斜入射, 当离子剂量大于 10^{14} cm^{-2} 时才能在晶体表面形成可观测的无序性和不规则性. 剂量在 10^{15} — 10^{16} cm^{-2} , 60° 角倾斜入射时, 随着电荷态增加 ($q = 18$, $h \approx 0$ 除外), 形成台阶高度是在 51.24 nm—

89.48 nm 之间, 垂直入射时, 台阶高度 h 在 13.48—85.65 nm 之间. 相同条件下, 倾斜入射的台阶高度远大于垂直入射的台阶高度. 实验值的相对误差大约为 10% 左右. 通过对比图 7 和图 8 可以发现, 无论垂直入射还是倾斜入射, 形成台阶的高度由电荷态和剂量决定, 辐照能量对比没有明显的影响. 而且通过 Monte Carlo 模拟程序 TRIM 的估算, 离子动能 E_k 在 180—600 keV 时, 总能损的变化很小, 在 4.571—4.681 keV/nm 之间. 因此, 辐照能量对本实验的结果几乎没有影响.

4. 结 论

室温下, 高电荷态离子 $^{126}\text{Xe}^{q+}$ ($9 \leq q \leq 30$) 与 GaN 晶体相互作用, 其表面形貌的变化主要由电荷态 q 决定, 同时也与入射角、离子束剂量有关, 与入射初动能 ($180 \text{ keV} \leq E_k \leq 600 \text{ keV}$) 没有明显关系. 当 $q = 18$ 时, 轰击后的 GaN 晶体表面几乎没有变化, 但其组成和结构却有变化, 主要是由库仑爆炸引发 N_2 的解离碎裂、缺陷的运动、空位填隙的重组引起. 当 $q < 18$ 时, 晶体表面膨胀隆起, 粗糙度增强, 有明显的隆起的峰状分界区, 主要是由库仑场作用下 N_2 的析出、Xe 的生成和点缺陷到达晶体表面造成. 当 $q > 18$ 时, 晶体表面被蚀刻凹陷, 粗糙度没有明显变化, 主要是由库仑爆炸、离子溅射和空位填隙的重组、气体和空位团的组合等引起. 在相同的电荷态和剂量下, 倾斜入射形成的台阶高度大于垂直入射形成的台阶高度 (临界点 $q = 18$ 除外), 即倾斜入射的损伤程度大于垂直入射的损伤程度, 这是因为倾斜入射时势能的沉积密度大于垂直入射时势能的沉积密度. 电荷态和入射角相同时, 离子束剂量与损伤程度近似成线性关系, 这是辐照损伤的积累效应. 没有发现与入射初动能有明显的关系.

衷心感谢兰州重离子加速器国家实验室 ECR 源全体人员在实验期间的大力支持和帮助, 同时感谢中国科学院物理研究所陈弘研究员提供了实验所用 GaN 样品材料.

[1] Zaldivar M H, Fernández P, Piqueras J, Solís J 1999 *J. Appl. Phys.* **85** 1120

[2] Bozdog C, Przybylinska H, Watkins G D, Härle V, Scholz F,

Mayer M, Kamp M, Molnar R J, Wickenden A E, Koleske D D, Henry R L 1999 *Phys. Rev. B* **59** 12479

[3] Pearton 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
- [4] Kucheyev S O , Williams J S , Jagadish C , Zou J , Li G 2000 *Phys. Rev. B* **62** 7510
- [5] Alves E , da Silva M F , Soares J C , Vianden R , Bartels J , Kozanecki A 1999 *Nucl. Instrum. Meth. B* **147** 383
- [6] Jiang W , Weber W J , Thevuthasan S , Exarhos G J , Bozlee B J 1999 *Materials Research Society Symposium Proceedings* Boston , November 30—December 4 , 1999 **4S1** G6.15
- [7] Wang C M , Jiang W , Weber W J , Thomas L E 2002 *J. Mater. Res.* **17** 2945
- [8] Chan J S , Cheung N W , Schloss L , Jones E , Wong W S , Newman N , Liu X , Weber E R , Gassman A , Rubin M D 1996 *Appl. Phys. Lett.* **68** 2702
- [9] Liu C , Mensching B , Zeitler M , Volz K , Rauschenbach B 1999 *Phys. Rev. B* **57** 2530
- [10] Liu C , Alves E , Sequeira A D , Franco N , da Silva M F , Soares J C 2001 *J. Appl. Phys.* **90** 81
- [11] Jiang W , Weber W J , Thevuthasan S 2000 *J. Appl. Phys.* **87** 7671
- [12] Jiang W , Weber W J 2003 *Appl. Phys. Lett.* **83** 458
- [13] 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
- [14] Min B J , Chan C T , Ho K M 1992 *Phys. Rev. B* **45** 1159
- [15] Bogustawski P , Briggs E L , Bernholc J 1995 *Phys. Rev. B* **51** 17255
- [16] Gorczyca I , Svane A , Christensen N E 1999 *Phys. Rev. B* **60** 8147
- [17] Nord J , Albe K , Erhart P , Nordlund K 2003 *J. Phys. : Condens. Matter* **15** 5649
- [18] Gao F , Bylaska E J , El-Azab A , Weber W J 2004 *Appl. Phys. Lett.* **85** 5565
- [19] Men 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 蝉、王 坤、丁志博、姚淑德 2006 物理学报 **55** 2476]
- [20] Kucheyev S O , Williams J S , Jagadish C 2000 *Appl. Phys. Lett.* **76** 3899
- [21] Zhu X L , Ma X W , Wei B R , Liu H P , Wang Z L , Sha S , Feng W T , Cao S P , Qian D B , Li B , Chen L F 2006 *J. At. Mol. Phys.* **23** 591 (in Chinese) [朱小龙、马新文、魏宝仁、刘惠萍、汪正林、沙 杉、冯文天、曹士娉、钱东斌、李 斌、陈兰芳 2006 原子与分子物理学报 **23** 591]
- [22] 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]

Surface morphology of GaN bombarded by highly charged $^{126}\text{Xe}^{q+}$ ions^{*}

Zhang Li-Qing[†] Zhang Chong-Hong Yang Yi-Tao Yao Cun-Feng Sun You-Mei
Li Bing-Sheng Zhao Zhi-Ming Song Shu-Jian

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

(Received 23 January 2008; revised manuscript received 6 January 2009)

Abstract

N-type GaN films bombarded with different highly charged $^{126}\text{Xe}^{q+}$ -ions ($9 \leq q \leq 30$) at room temperature was studied by atomic force microscopy. The experimental results show that when q exceeds the threshold value 18, remarkable swelling turns into obvious erosion in the irradiated area. On the other hand, surface disorder of GaN films strongly depends on the charge state q of ions, incident angle and ion influence, and the damage behavior of films is unrelated to the kinetic energy within the scope of experimental parameters ($180 \text{ keV} \leq E_k \leq 600 \text{ keV}$). For $q = 18$, the surface morphology of the films almost does not change at normal incidence, and at incidence angle of 30° relative to the film surface, there appears small-scale swelling in irradiated region and a low step forms between the irradiated and un-irradiated regions. For $q < 18$, the film surface is capped with an amorphous layer, with increased roughness, distinct swelling. Moreover, especially at and near the boundaries, a series of remarkable sharp bumps like ridges are observed. And an evident step-up is formed between the irradiated and un-irradiated regions. The step is more remarkable for tilted incidence than normal incidence. For $q > 18$, film surface is etched, forming a deep dump with a high step with the increase of ions influence. Unambiguous indentations relevant to the ion influence on the step appear. Furthermore, the step height is proportional to the ion influence approximately and is much higher for tilted incidence than normal incidence.

Keywords: highly charged ion, GaN, atomic force microscopy, surface morphology

PACC: 6180J, 6116P

^{*} Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 10575124), the "West Light" Talents Cultivation Program of Chinese Academy of Sciences, Chinese Academy of Sciences, and the Director's Foundation of Institute of Modern Physics.

[†] E-mail: liqingzhang07@impcas.ac.cn