

文章编号: 1007-4627(2017)04-0811-04

## $^{56}\text{Fe}^{13+}$ 离子引起 GaP 晶体的微结构损伤

陈晓旭<sup>1,2</sup>, 孙爱民<sup>1,†</sup>, 宋银<sup>2</sup>, 张崇宏<sup>2</sup>, 杨义涛<sup>2</sup>

(1. 西北师范大学物理与电子工程学院, 甘肃省原子分子物理与功能材料重点实验室, 兰州 730070;  
2. 中国科学院近代物理研究所, 兰州 730000)

**摘要:** 利用 X 射线衍射 (XRD) 技术、傅里叶变换红外光谱 (FTIR) 和 Raman 光谱对经不同剂量的  $^{56}\text{Fe}^{13+}$  离子辐照的 GaP 晶体的微结构进行了表征。结果表明: 随着辐照离子剂量的增加, GaP 晶体中产生了局部的无序与缺陷。随着  $^{56}\text{Fe}^{13+}$  离子剂量的增加, Raman 光谱展示出振动峰强度逐渐减弱而且一些逐渐消失, 但其峰位几乎没有发生变化; XRD 显示出 GaP 晶体的衍射峰的强度逐渐减小; FTIR 主要表现为宽化及其强度增加。这表明重离子  $^{56}\text{Fe}^{13+}$  的辐照使得 GaP 晶体中的缺陷与无序性增加, 导致晶体产生了局部的非晶化。

**关键词:** 磷化镓;  $^{56}\text{Fe}^{13+}$  辐照; 晶格损伤; 非晶化

**中图分类号:** O572.21      **文献标志码:** A      **DOI:** 10.11804/NuclPhysRev.34.04.811

### 1 引言

半导体材料的应用使得人类进入了信息时代, 信息量的急剧膨胀和信息的快速处理与传递正在经济、科技、军事等领域引起深刻变革。但在面临高频、大功率等应用方向和高温、强辐射工作环境时, 传统的半导体材料(第一、二代半导体)器件难以达到应用要求。第三代半导体材料的典型代表——GaN 基材料以其出众的材料性能, 在各种特殊电子器件制造方面体现出巨大的应用潜力, 在材料生长、性质表征、器件制造、辐照效应等方面得到了空前的研究。高能离子注入到半导体材料是引入缺陷的最好方法, 因它能够修饰其结构、光学及磁学性质<sup>[1]</sup>。高能离子在材料中运动将与原子核和电子发生弹性和非弹性碰撞, 这就会使一些能量沉积在材料内部并对其进行一定的修饰。高能离子辐照会使晶体结构表面无序化, 形成潜径迹并使其物理与化学性质发生一系列变化<sup>[2, 3]</sup>, 这些已经在许多文章中被大量研究。III-V 族的半导体化合物由于其特殊的光学、电学、力学性质等在光电器件等方面已经得到广泛的应用, 如发光二极管、激光二极管、探测器等。除此之外, 由于其具有较强的抗辐射性能, 使其在核反应堆、航空航天、宇宙探索等方面的应用而引起了人们越来越多的关注。GaP 作为一种重要的半导体材料, 具有 2.26 eV 的宽带隙、高熔点及闪锌矿结构等特

性, 可以应用在可见光 Led 灯, 因此人们对 GaP 纳米颗粒及纳米线的合成方法和光学性质进行了大量的研究。许多文章证明了其光学性质受到局限效应、表面氧化、缺陷和不同的合成方法如气相沉积法、胶体法、水相法及激光烧蚀法等的影响<sup>[4, 5]</sup>。目前高能重离子辐照 III-V 族半导体材料的研究并不太多, 因此高能重离子辐照 GaP 的研究是一个很好的课题, 所以本文采用离子剂量  $1 \times 10^7 \sim 1 \times 10^{10}$  ions/cm<sup>2</sup> 的  $^{56}\text{Fe}^{13+}$  离子对半导体材料 GaP 进行辐照并用 X 射线衍射 (XRD)、拉曼光谱 (Raman) 及傅里叶变换红外光谱 (FTIR) 对其产生的辐照损伤进行了表征研究。

### 2 实验部分

实验样品为高纯抛光的 GaP 单晶片 (10 mm×10 mm×1 mm)。340 MeV 的  $^{56}\text{Fe}^{13+}$  离子辐照是在兰州重离子加速器国家实验室 HIRFL (兰州重离子研究装置) 的中能材料辐照终端上完成。靶室的真空为  $5 \times 10^{-5}$  Pa, 流强为 100 nA。样品在室温下进行了 XRD, Raman 和 FTIR 的测试, 红外光谱使用 PE 公司 Spectrum GX 型光谱仪测得, 显微共焦拉曼光谱仪 (LabRAM HR800, Jobin Yvon Co.) 采用 532 nm 的激发波长, X 射线衍射使用 Rigaku D/max - 2400 衍射仪 (Cu K $\alpha$  1.54056 nm 辐射在 40 kV 与 150 mA 之间)。

收稿日期: 2016-10-21;      修改日期: 2017-03-20

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(1103Y623010); 中国科学院“西部之光”人才培养引进计划资助项目(29Y523020)

作者简介: 陈晓旭 (1991-), 女, 甘肃秦安人, 硕士, 从事重离子辐照改性材料与材料学研究; E-mail: 2389143942@qq.com

† 通信作者: 孙爱民, E-mail: sunam@nwnu.edu.cn.

### 3 实验结果及分析

#### 3.1 $^{56}\text{Fe}^{13+}$ 离子辐照 GaP 样品的 XRD 图谱分析

通过在相同的 X 射线衍射条件下, 对不同剂量的  $^{56}\text{Fe}^{13+}$  离子辐照 GaP 的晶向及结晶度进行分析。从图 1 中的衍射峰可以确定 GaP 晶体为闪锌矿结构其晶格常数  $a = 0.545 \text{ nm}$ <sup>[6]</sup>。GaP 衍射峰峰型尖锐, 强度较高, 并且几乎没有其他杂质, 说明 GaP 的结晶度较好。随着离子辐照剂量的增加, 衍射峰的强度明显变小, 这意味着 GaP 晶体在不同的离子剂量的辐照下产生了缺陷<sup>[7]</sup>, 但其峰位几乎没有变化, 表明晶体仍为闪锌矿结构。

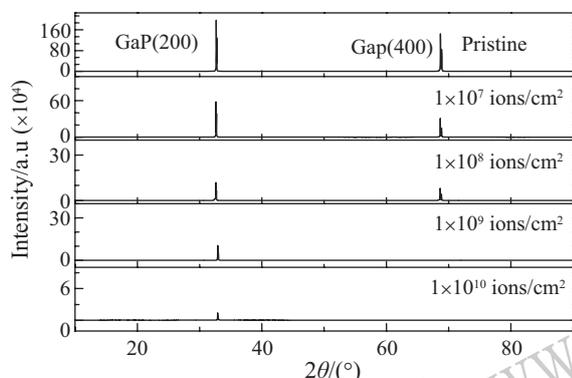


图 1  $^{56}\text{Fe}^{13+}$  离子辐照 GaP 样品的 XRD 图谱

#### 3.2 $^{56}\text{Fe}^{13+}$ 离子辐照 GaP 样品的拉曼分析

图 2 为不同离子剂量辐照 GaP 的拉曼光谱图, 未辐照 GaP 的拉曼光谱体现出很好的闪锌矿结构及较强纵光学支 (LO) 和相对弱横光学支 (TO) 分别在 399 (通过拟合获得) 和  $362 \text{ cm}^{-1}$  和一些泛频峰等, 其中  $362$  和  $399 \text{ cm}^{-1}$  对应于布里渊区  $k = 0$  时的 TO 声子及 LO 声子的振动情况, 也表明本实验中 GaP 有较高的结晶度与纯度, 这些结果与 XRD 衍射图所示的信息一致<sup>[8-10]</sup>。随离子辐照剂量的变化, 拉曼光谱的变化主要出现在  $100 \sim 800 \text{ cm}^{-1}$  的区域, 从上图中我们可以看出, 拉曼光谱中  $206, 253, 362, 716, 749, 779 \text{ cm}^{-1}$  等处出现了峰的强度减弱甚至消失。这就意味着样品在局部发生了一定的振动模式被破坏的现象<sup>[11]</sup>。在  $206$  和  $253 \text{ cm}^{-1}$  附近的宽峰可以归因于 Ga-O 键的振动,  $749 \text{ cm}^{-1}$  处的峰归因于 Ga-O 的非桥梁振动和 P-O-P 的对称性延展。在这里的  $716$  与  $779 \text{ cm}^{-1}$  分别对应于电子与声子的相互作用, 包括两声子的产生、吸收及湮灭的过程中产生在  $K = 0(\Gamma_1)$  的两个 LO 声子及在  $K = 0(\Gamma_{15})$  的 LO 和 TO 声子的二阶拉曼散射。在一定剂量的快速重离子辐照的过程中, GaP 拉曼散射光

谱的相对强度变小, 拉曼光谱的研究表明样品发生了一定的非晶化<sup>[12-14]</sup>。由于对晶格结构, 拉曼光谱是一种非常敏感的特征技术, 即使晶格序列的一个很小改变都会导致拉曼光谱的改变, 但是从图中我们可以看出峰位几乎没有发生变化, 也就是说 GaP 仍然是闪锌矿结构<sup>[15]</sup>。GaP 是一种抗辐射很强的半导体, 所以期待其在一定剂量高能重离子辐照下变得完全非晶化是很难的。从图中我们还可以看出高能离子的辐照引起了 GaP 晶体小范围的无序, 但 GaP 材料仍具有很好的闪锌矿结构。从图中还可以看出其展宽和峰位几乎没有明显变化, 这就说明辐照产生的缺陷不足以产生明显的声子限制效应<sup>[11]</sup>。

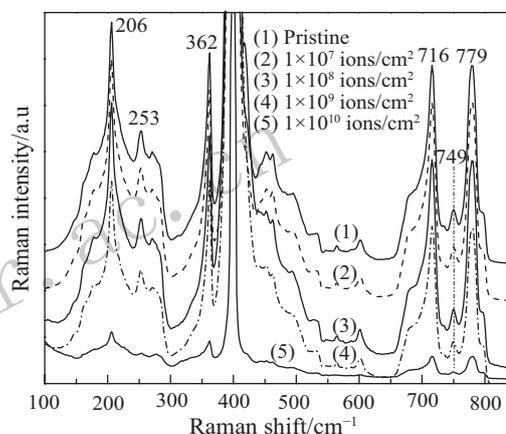


图 2  $^{56}\text{Fe}^{13+}$  未辐照和辐照的 GaP 的 Raman 光谱

#### 3.3 $^{56}\text{Fe}^{13+}$ 离子辐照 GaP 样品的红外光谱分析

随辐照离子剂量的逐渐增加, GaP 的红外光谱主要出现在  $370 \sim 440 \text{ cm}^{-1}$  区域。从图 3 中可以看出, 红外光谱中出现了  $376, 385, 398$  及  $419 \text{ cm}^{-1}$  等 4 个振动吸收峰。图中在  $385 \text{ cm}^{-1}$  处的振动峰对应 SO 模式吸收。Manciu 等<sup>[16]</sup>曾表明 SO 声子模式的频率  $\omega_{(\text{so})}$  出现在块体的 TO 和 LO 模式之间<sup>[16-18]</sup>, 在  $398 \text{ cm}^{-1}$  处的振动对应于 LO 模式吸收, 所以可以推测在  $376 \text{ cm}^{-1}$  处的振动对应于 TO 模式吸收并且 TO 模式是 Ga-P 键的振动引起的<sup>[19]</sup>。但是在  $419 \text{ cm}^{-1}$  处的振动模式尚不清楚, 有待进一步研究。随着辐照离子剂量的逐渐增加, 图 3 中峰发生了宽化及强度有所增加。这表明在离子辐照之后晶体中的缺陷与无序性增加且在 GaP 晶体中缺陷如 Ga 空位、P 空位或其复合缺陷的增加将会引起晶格无序性增加<sup>[20-22]</sup>, 而且通过缺陷的形成及积累, 晶体中电子声子耦合效应的增强引起了有效的能量传递从而引起键的振动变化<sup>[10]</sup>, TO 峰强度变化不是太大说明  $^{56}\text{Fe}^{13+}$  离子辐照对其键的影响不是太大, 与上面得到的结论一致, 即 GaP 晶体结构变化不大仍为闪锌矿

结构。

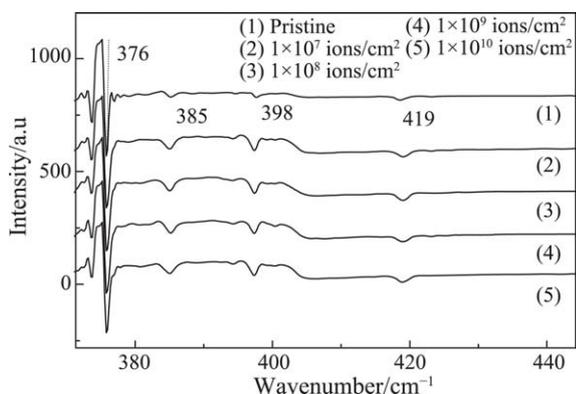


图3 未辐射和辐照的 GaP 的傅里叶红外光谱

## 4 结论

综上所述,用不同的剂量的  $^{56}\text{Fe}^{13+}$  离子辐照 III-V 族半导体材料 GaP 后, XRD 显示闪锌矿结构 GaP 的衍射峰强度随着剂量的增大而逐渐减小。Raman 光谱显示辐照导致拉曼峰强度的减弱但其峰位几乎没有发生变化,这说明了 GaP 晶体经过辐照之后使其局部结构发生了一定的破坏,但是其仍旧是闪锌矿结构。FTIR 光谱中的峰发生了宽化及峰的强度有所增加,说明辐照之后引入了缺陷对晶体中的键的振动和辐射过程中沉积能量的传递具有一定的影响,但其 TO 峰几乎没有变化,说明在本实验中的离子剂量对 GaP 样品的性质影响不太大,这正好与 GaP 的强抗辐射的性质一致。

### 参考文献:

- [1] BHARDWAJ N, PANDEY A, MOHAPATRA S. *J Alloys Compd*, 2016, **656**: 647.
- [2] YAMAGUCHI M, TAKAMOTO T, OHMORI M. *J Appl Phys*, 1997, **81**(3): 1116.
- [3] SURESH S, GANESH V, DESHPANDE U P, *et al. J Mater Sci*, 2011, **46**(4): 1015.
- [4] ZHANG Qixian, ZHANG Zhaochun. *Appl Phys A*, 2008, **91**: 631.
- [5] LYU S C, CHA O H, SUH E K, *et al. Chem Phys Lett*, 2003, **367**: 136.
- [6] LIU Baoyu, WEI Liwa, DING Qimin, *et al. Institute of Physics Publishing Nanotechnology*, 2004, **15**: 1745.
- [7] MUNAWAR B S, ASOKAN K, SANGEETHA P, *et al. Mate Chem Phys*, 2012, **132**: 495.
- [8] LAMY DE LA, CHAPELLE M, HAN H X, *et al. Eur Phys J B*, 2005, **46**: 507.
- [9] HARIMA H. *J Phys Condens Mat R*, 2002, **14**(38): 967.
- [10] MOORADIAN A, WRIGHT G B. *Solid State Commun*, 1966, **4**(9): 431.
- [11] HU P P, LIU J, ZHANG S X, *et al. Nucl Instr Meth B*, 2016, **372**: 29.
- [12] ZHANG Zhaochun, YUE Longyi. *Chinese Journal of Light Scattering*, 2005, **17**(2): 154. (in Chinese)  
(张兆春, 岳龙义. *光散射学报*, 2005, **17**(2): 154.)
- [13] ZHANG Qixian, ZHANG Zhaochun, WANG Baoping. *J Phy D Appl Phy*, 2008, **41**: 185403.
- [14] ZHANG Fujia, ZHANG Dejiang, SHAO Jiafeng, *et al. Semiconductor Photonics and Technology*, 1997, **3**(1): 6.
- [15] NAGABHUSHA K R, LAKSHMINARASAPPA B N, SINGH F. *Bull Mater Sci*, 2009, **32**(5): 515.
- [16] MANCIU F S, SAHOO Y, MACRAE D J, *et al. Appl Phys Lett*, 2003, **82**(23): 4059.
- [17] RUPPIN R, ENGLMAN R. *Rep Prog Phys*, 1970, **33**(1): 149.
- [18] HAYASHI S, KANAMORI H. *Phys Rev B*, 1982, **26**(12): 7079.
- [19] BERMAN R, VERLEUR H W, BARKER A S. *J Phy Chem Solid*, 1973, **34**: 123.
- [20] WANG Pengfei, RUAN Yongfeng, HOU Beibei, *et al. Journal of Chinese Ceramic Society* 2013, **41**(3): 353. (in Chinese)  
(王鹏飞, 阮永丰, 侯贝贝, 等. *硅酸盐学报*, 2013, **41**(3): 353.)
- [21] DANILOV Y A, BIRYUKOV A A, GONCALVES J L, *et al. Amorphous Vitreous and Porous Semiconductors*, 2005, **39**(1): 132.
- [22] LUO Y Y, DUAN G T, LI G H. *Appl Phys Lett*, 2007, **90**(20): 201911.

# Misconstructural Damage of GaP Crystal Irradiated by $^{56}\text{Fe}^{13+}$

CHEN Xiaoxu<sup>1,2</sup>, SUN Aimin<sup>1,†</sup>, SONG Yin<sup>2</sup>, ZHANG Chonghong<sup>2</sup>, YANG Yitao<sup>2</sup>

(1. Key Laboratory of Atomic and Molecular Physics & Functional Materials of Gansu Province,  
College of Physics and Electronic Engineering, Northwest Normal University, Lanzhou 730070, China;  
2. Institute of Modern Physics, Chinese Academy of Sciences, Lanzhou 730000, China)

**Abstract:** The Misconstructural damage of GaP irradiated with  $^{56}\text{Fe}^{13+}$  to fluences ranging from  $1 \times 10^7$  ions/cm<sup>2</sup>  $\sim 1 \times 10^{10}$  ions/cm<sup>2</sup> were analyzed by X-ray diffraction (XRD) techniques, Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) and Raman spectroscopy. The result shows that, with the increase of irradiation ion fluences, local disorder and defects were produced in GaP crystal. With the increase of ion fluence, Raman spectra reveal the intensity of scattering peaks gradually weakens and some scattering peaks gradually disappear, however no changes in the peak position were found. XRD measurement displays that the intensity of diffraction peaks gradually decreases with an increase in ions fluences. Result from FTIR spectra exhibits that the intensity of reflection peaks gradually increases and the FWHM of reflection peaks broadens. These phenomena indicate that, the irradiation of heavy-ion Fe produces defects and disorder in GaP crystal, leading to a local amorphization.

**Key words:** gallium phosphide;  $^{56}\text{Fe}^{13+}$  ions-irradiated; microstructure damage; amorphous

<http://www.npr.ac.cn>

Received date: 21 Oct. 2016; Revised date: 20 Mar. 2017

Foundation item: National Natural Science Foundation of China(1103Y623010); CAS “Light of West China” Program (29Y523020)

† Corresponding author: SUN Aimin, E-mail: [sunam@nwnu.edu.cn](mailto:sunam@nwnu.edu.cn).