

掺锌砷化镓样品的 SIMS 定量分析

陈 宇 范 垂 痢

(兰州物理研究所, 兰州, 730000)

1990年11月2日收到, 92年3月21日修改定稿

本文利用注入剂量法, 对离子注入掺 Zn 的 GaAs 样品进行了 SIMS 定量分析, 得到了 Zn 在 GaAs 中的浓度分布, 并由此获得了稳定的相对灵敏度因子, 利用相对灵敏度因子法对 GaAs 中的掺杂元素进行定量分析, 获得了较好的结果, 相对偏差小于 8%, 此外, 本文讨论了 GaAs 中杂质元素二次离子产额的覆氧效应, 对注入剂量法进行了覆氧修正。

PACC: 0775, 8160C

一、前言

科学技术的进一步发展推动电子器件朝着高性能、高效率、低能耗方向发展, 从而促进了新型电子材料的研究和开发。其中, 砷化镓材料由于其优越的特性, 广泛的应用前景, 在众多的新型材料中脱颖而出, 受到人们的青睐。

在砷化镓器件制作过程中, 离子注入掺杂是普遍采用的方法, 通过将不同性能的元素掺杂进砷化镓基体, 可在基体中形成具有不同电特性的区域, 而掺杂元素在基体中的浓度分布与器件的性能密切相关, 因此, 了解并控制掺杂元素的浓度分布是器件研制中的关键环节。此外, 砷化镓中的背景杂质也对器件性能产生很大影响, 具有低背景杂质浓度的半绝缘砷化镓是制作高性能器件的重要保证^[1]。所以, 对砷化镓中的掺杂元素和残留杂质进行定量分析对砷化镓器件的研制具有重要意义。

然而, 由于半导体中掺杂剂量很低, 对背景杂质含量的限制也在 $5 \times 10^{15} \text{ atoms/cm}^3$ 以内, 一般的表面分析手段无法进行检测。二次离子质谱 (SIMS) 以其极高的检测灵敏度, 良好的深度分辨本领, 成为检测半导体材料中杂质和掺杂元素的有效手段。本文利用注入剂量法, 定量分析了注 Zn-GaAs 样品中 Zn 的注入浓度分布, 并由此得到了锌在砷化镓中的二次离子相对灵敏度因子, 将此灵敏度因子用于同类样品的定量分析, 获得了与注入剂量法及 LSS 理论值相一致的结果。此外, 本文讨论了覆氧条件下, 注 Zn-GaAs 样品的 SIMS 定量分析, 并对砷化镓中杂质的氧效应机制进行了探讨。

二、注 Zn-GaAs 样品的 SIMS 定量分析

离子注入是半导体器件生产中常用的掺杂方法, 元素 Zn 是光电子器件中常见的掺杂元素。这里, 我们应用注入剂量法^[2], 对注 Zn-GaAs 样品进行了 SIMS 定量分析。

假设 SIMS 分析中,元素的二次离子信号强度与该元素在基体内的含量成正比,深度剖析过程中溅射产额恒定不变,由此可以得到注入元素在基体中任一深度处的含量 C_i :

$$C_i = \frac{F}{Z} \times \frac{I_i}{\sum I_i \times \Delta t}, \quad (1)$$

$$\frac{|C_{i,n} - C_{i,n-1}|}{|C_{i,n}|} \leq \epsilon, \quad (2)$$

其中, C_i 、 I_i 为任一深度 i 处的注入元素含量及相应产生的二次离子信号强度; F 为注入剂量; $\sum I_i$ 为二次离子信号强度随溅射周期 n 的积分值; Z 为溅射速率; $C_{i,n}$ 为总溅射周期数取 n 时深度 i 处的注入元素含量; ϵ 为设定的计算精度,根据定量精度要求而定; n 为总周期数,根据设定的精度,由(1)、(2)式反复迭代计算确定; Δt 为溅射周期。

首先,我们将经过化学腐蚀抛光处理的砷化镓晶片进行离子注入,注入离子 $^{64}\text{Zn}^+$,注入剂量 $8 \times 10^{15} \text{ atoms/cm}^2$,注入离子束流密度 $0.4 \mu\text{A/cm}^2$,注入能量 110 keV ,离子注入机真空度优于 10^{-5} Pa ,样品装在有循环水冷却的紫铜靶座上,注入时样品温度不超过 65°C ,以防止样品温度过高而引起退火以及注入离子的外扩散。

接着,在 PHI 3500 二次离子质谱仪上,对注锌的砷化镓样品进行 SIMS 剖析。以 Ar^+ 为一次离子束,能量 2.5 keV ,束流密度约为 $280 \mu\text{A/cm}^2$ 。在分析中,采用一次束扫描的方法,以减少弧坑效应的影响。同时跟踪 As^+ 、 Zn^+ ,发现 Zn^+ 的二次离子信号强度随深度变化近似为高斯曲线,见图 1,与 LSS 理论相符^[3]。由于离子溅射过程中弧坑效应和离子轰击混合效应的影响,SIMS 剖面后半段曲线下降变缓,出现了拖尾。我们首先利用 $\text{Ta}_2\text{O}_5/\text{Ta}$ 标准陡峭界面对剖面进行弧坑效应修正^[4]。接着利用注入剂量法,通过(1)、(2)式反复迭代计算,直到满足设定的精度 ϵ 为止。于是我们得到了注入元素锌在基体中任一深度处的含量 C_i 及原子百分浓度比 d_i ,见表 1。

根据 LSS 理论,在注入元素分布的峰顶处,近似地,注入元素的含量可表示为:

$$C_{top} = \frac{F}{\sqrt{2\pi\Delta R}}, \quad (3)$$

其中, F ——注入剂量

ΔR ——注入元素在基体中的投射偏差。

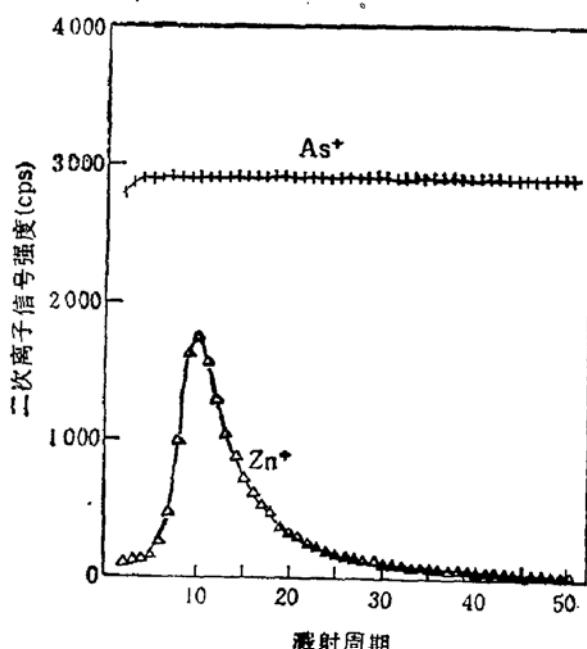


图 1 注 $\text{Zn}-\text{GaAs}$ 样品中 Zn 的 SIMS 深度剖析图
注入剂量 $8 \times 10^{15} \text{ atoms/cm}^2$,注入能量 110 keV ; 溅射离子 Ar^+ ,能量 2.5 keV

表 1 注入元素 Zn 在 GaAs 中的浓度分布

对应深度 i 的溅射周期数	5	10	15	20	25
I_i (cps)	170	1769	745	345	189
C_i (10^{20} atoms/cm ³)	1.14	11.6	4.88	2.30	1.26
d_i (%)	0.26	2.56	1.09	0.52	0.29
对应深度 i 的溅射周期数	30	35	40	45	50
I_i (cps)	121	85	67	44	26
C_i (10^{20} atoms/cm ³)	8.09	6.66	4.48	2.94	0.998
d_i (%)	0.18	0.15	0.10	0.07	0.02

表 2 注入元素峰值浓度的 SIMS, LSS 结果比较

	含量 C_{top} (10^{21} atoms/cm ³)	浓度 d_{top} (%)
SIMS	1.16	2.56
LSS	1.44	3.15
相对偏差 (%)	21	21

我们将注入剂量法获得的结果与 LSS 理论值一同列入表 2, 比较发现二者基本一致, 相对偏差为 21%.

分析以上 SIMS 定量分析方法可以看出, 背景噪声和基体效应是影响分析精度的主要因素. 在分析注入剂量很低的样品时, 由于仪器分析灵敏度的限制, 本底干扰是造成 SIMS 分析误差的主要原因; 当注入剂量很高时, 注入元素随深度分布的浓度梯度变大, 这时溅射速率, 注入元素含量与相应的二次离子信号强度之间的关系可能随浓度而变化, 基体效应的影响将给 SIMS 定量带来很大的误差.

三、相对灵敏度因子的应用

由于半导体材料的二次离子发射过程非常复杂, 许多机制尚待进一步研究, 因此, 半导体材料的 SIMS 定量分析大多采用经验标定法. 经验标定法是利用组分和浓度已知并与未知样品相近的标准样品, 预先测出某种元素的含量与二次离子强度的关系曲线(标定曲线), 然后对未知样品进行 SIMS 分析, 由测得的二次离子强度根据标定曲线求得含量的定量分析方法. 这种方法简便、可靠, 尤其是采用基体元素作参考元素的相对灵敏度因子法, 克服了仪器工作参数变化给计算带来的影响, 具有较高的精度.

对 GaAs 样品, 选 As 为参考元素, 我们定义相对灵敏度因子 (RSF) 为:

$$R_j = \frac{I_j / I_t}{C_j / C_t}, \quad (4)$$

其中, C_j 、 I_j 分别为元素 j 在基体中的含量及相应的二次离子信号强度, C_t 、 I_t 为参

考元素 As 的含量及相应的二次离子信号强度。

在前面注入剂量法定量分析注 Zn-GaAs 样品的基础上,根据相对灵敏度因子的定义(4),我们获得了锌在砷化镓中的相对灵敏度因子,见表 3。

表 3 不同含量的 Zn 在 GaAs 中的相对灵敏度因子

$C_j(10^{20} \text{ atoms/cm}^3)$	1.14	11.6	4.88	1.26	0.81
RSF_j	11.36	11.60	11.60	11.36	11.36
相对偏差(%)	0.7	1.4	1.4	0.7	0.7

比较不同含量对应的相对灵敏度因子可以看出, RSF_j 在含量从 $10^{21} \text{ atoms/cm}^3$ 至 $10^{19} \text{ atoms/cm}^3$ 的变化范围中,似近为一稳定值。利用相对灵敏度因子法,将由表 3 得到的平均相对灵敏度因子用于离子注入掺 Zn 的 GaAs 样品,得到不同深度处 Zn 的含量值。同时利用注入剂量法,也得到相应的一组含量,将两结果一同列入表 4 进行比较。

表 4 相对灵敏度因子法结果与注入剂量法结果比较

$C_{\text{注}}(10^{20} \text{ atoms/cm}^3)$	1.53	13.5	9.10	5.53	2.02
$C_R(10^{20} \text{ atoms/cm}^3)$	1.59	14.5	9.81	5.96	2.10
相对偏差(%)	4	7	8	8	4

从表 4 看出,两种方法获得的定量计算结果符合较好,相对偏差小于 8%。由此看出,利用注入剂量法获得相对灵敏度因子的方法是可行的。

四、覆氧条件下注入剂量法的应用

分析室中样品表面覆氧对二次离子产额的影响(氧效应)由于其在理论上和实际应用中的重要性,长期以来受到人们的极大关注。然而由于氧对电离机制的影响尚不清楚,不同材料的氧效应之间有很大的差异,虽然已经发现并积累了许多实验现象,但还没有系统、完整的理论解释,形成一致的看法。

目前的实验已经证实,在分析室引入未激发的氧气对砷化镓基体和杂质的二次离子产额没有明显的影响。而在氧离子轰击或注入情况下,可以看到杂质的二次离子产额有明显的提高,而基体元素的二次离子信号强度基本不变。Tanaka 等人采用离子注入氧的方法,定量研究了氧对砷化镓中杂质的二次离子产额的影响^④。在氧注入区,杂质 Al⁺、Mn⁺、Cr⁺、Mn⁺、B⁺ 等离子产额都有不同程度的提高。实验发现,当氧的浓度比(oxygen fraction)达到 0.05 时,杂质离子产额开始提高,假设离子发射过程是键解离的过程。最近邻的和次近邻的原子对杂质的电离产生作用。砷化镓晶体中每个原子有 4 个最近邻,12 个次近邻,一个氧-杂质键的形成需要氧占据总邻近位置的 1/16,这正对应于 ~0.05 的氧原子浓度比。同时还发现,二次离子产额与氧的覆盖度之间无线性关系,这是因为某些金属有几种氧化物,多个氧原子增强或协助二次离子的发射,而不仅仅是一个氧键的作用。

我们认为,元素二次离子产额的增强主要是由于电离几率 P^+ 的增大,而 P^+ 除与氧的配位数有关外,还与氧键的性质有关。未激发的氧分子在砷化镓上的吸附几率极低,粘附系数约为 10^{-4} ,虽然氧的吸附优先在有缺陷的地方发生,氧容易在杂质周围吸附,但在目前一般的分析室氧压不高于 10^{-3} Pa 的情况下,吸附的氧不足以影响杂质的电离机制。另一方面,考虑吸附的化学过程,基体上的 Ga、As 参与氧的键合,形成氧化桥式结构^[6]。对于离子注入掺杂的情形,大部分注入的原子占据 Ga 的位置,成为替位式杂质,由于 As 的电负性较高,杂质与 As 的键合较强,因而与氧发生置换反应进而形成氧化物的几率较低。所以在氧的覆盖度较低的情况下,电离几率没有明显的变化。

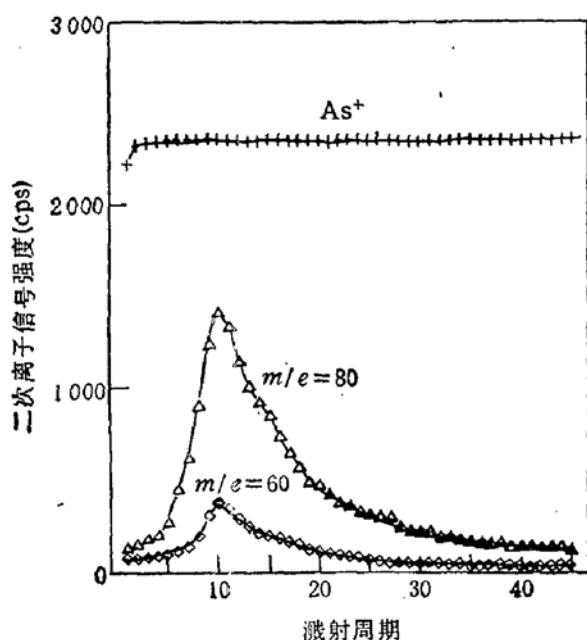


图 2 分析室氧条件下,注 Zn-GaAs 中 $m/e = 60, 80$ 两种离子的 SIMS 深度剖析图 注入剂量 $8 \times 10^{11} \text{ atoms/cm}^2$, 注入能量 110 keV ; 激射离子 Ar^+ , 能量 3.0 keV

的形成,使得原来的 Zn^+ 数目减少,造成定量结果的偏小。这样在覆氧条件下,应同时考虑 Zn^+ 和 ZnO^+ ,需对注入剂量法做如下的修正:

$$\begin{aligned}\sum I &= \sum I_{\text{Zn}^+} + \sum I_{\text{ZnO}^+}, \\ I_i &= I_{\text{Zn}^+,i} + I_{\text{ZnO}^+,i}.\end{aligned}\quad (5)$$

表 5 覆氧条件下注 Zn-GaAs 样品的 SIMS 定量分析结果

对应深度 i 的溅射周期数	2	5	10	15
$C_i (10^{20} \text{ atoms/cm}^3)$	2.45	3.91	17.6	10.6
$d_i (\%)$	0.55	0.88	3.83	2.34
对应深度 i 的溅射周期数	20	25	30	40
$C_i (10^{20} \text{ atoms/cm}^3)$	6.24	4.27	3.05	2.19
$d_i (\%)$	1.39	0.96	0.69	0.49

在覆氧条件下,我们对注 Zn-GaAs 样品进行了 SIMS 剖析,发现 Zn^+ 信号强度下降(归一化后)。采用注入剂量法进行定量计算发现,只考虑 Zn^+ 信号强度,计算结果明显小于 LSS 理论值。对样品进行覆氧条件下的全谱分析发现,充氧后质荷比为 80 的谱峰增强。在 SIMS 分析中,同时跟踪质荷比为 64 和 80 的两个谱峰,看到二者随深度变化趋势一致,均呈明显的近高斯分布,与注入离子在基体内的分布相似,见图 2。因此认为,充氧条件下,基体中注入的锌离子除产生单荷 Zn^+ 外,还有部分形成了 ZnO^+ 。而根据前面的分析,我们知道 ZnO^+ 不是由一氧化物直接电离形成的,而主要是由 Zn^+ 与固体-真空交界处存在的中性氧结合而产生的。因此, ZnO^+

用修正后的方法对注 Zn-GaAs 样品进行定量分析,结果见表 5。

将覆氧条件下 SIMS 分析结果与 LSS 理论计算结果进行比较,两种方法获得的峰值浓度列于表 6。通过比较发现,覆氧修正后的注入剂量法结果与 LSS 理论结果符合较好,相对偏差为 20%。这说明以上的修正合理、可行的。同时也可看到,由于覆氧后氧原子团离子的存在,使本底信号增大, SIMS 定量较之 LSS 理论值偏大一些。

表 6 覆氧条件下 SIMS 定量结果与 LSS 理论值比较

	含量 $C_{top}(10^{21} \text{ atoms/cm}^3)$	浓度 $d_{top}(\%)$
SIMS	1.76	3.83
LSS	1.44	3.15
相对偏差(%)	20	20

五、结 论

本文应用注入剂量法定量分析了注 Zn-GaAs 样品,获得了 Zn 在 GaAs 中的相对灵敏度因子。利用相对灵敏度因子法对砷化镓中的掺杂元素进行定量分析,得到了较好的结果,相对偏差小于 8%。此外本文讨论了砷化镓中杂质二次离子产额的覆氧效应机制,认为氧在砷化镓上的覆盖率和氧键的性质以及所处周围环境共同决定氧对二次离子电离机制的影响,并根据实验结果,解释了 ZnO^+ 的形成,由此对注入剂量法进行了覆氧修正,定量计算结果表明了这种修正的合理性。

致谢:本文的研究工作得到杨得全,蒋能,王珍,张韶红,汪贵华等同志的大力支持和帮助,中国科学院近代物理研究所的肖宗礼等同志对砷化镓样品进行了离子注入,在此表示衷心的感谢。

参 考 文 献

- [1] Fairman R. D., *IEEE Trans. Electronics Devices*, ED28, (2), 135 (1981).
- [2] 陈宇,范垂祯,“离子注入样品的 SIMS 定量分析”,质谱学报,1992 年,第 1 期.
- [3] Lindhard J. et al., *E. Mat. Fys. Medd. Dan Vid. Selsk.*, 33 (1963).
- [4] D. W. Hoffman, *J. Vac. Sci. Technol.*, 17, (2), 613 (1980).
- [5] T. Tanaka, Y. Homma, H. Okamoto, *J. Vac. Sci. Technol.*, A6 (2), 204 (1988).
- [6] D. K. King, and D. P. Wordruff, *The Chemical Physics of Solid Surface and Heterogeneous Catalysis*, Vol. 5 (1988).

Quantification of Zinc Implanted GaAs by SIMS

Chen Yu and Fan Chuizhen

(Lanzhou Institute of Physics, Lanzhou, 730000)

Abstract

Zinc ion implanted GaAs is analysed quantitatively by SIMS using implanting dose method. A stable and reliable Relative Sensitivity Factor (RSF) of Zinc in GaAs is obtained. To quantify the same kind of sample by RSF method, a *satisfactory* result is obtained with deviation less than 8%. Besides, the influence of oxygen on secondary ion yield of impurity in GaAs has been studied. We propose a modified quantitative method which quantified the zinc implanted GaAs under chamber oxygen flooding.

PACC: 0775, 8160C