

Al_xGa_{1-x}As 的俄歇电子谱定量分析

杨得全 范垂祯

(中国空间技术研究院兰州物理研究所, 兰州, 730000)

1990年7月24日收到 1991年2月3日修改定稿

用手册提供的元素相对灵敏度因子, 将基体效应修正和离子溅射效应的修正用于 Al_xGa_{1-x}As 的俄歇电子谱 (AES) 定量分析获得了比较满意的结果。在这种方法中避免了采用 As 为内标的内标法时测量元素相对灵敏度因子方面的不足。文中就文献给出的相对灵敏度因子及其离子溅射修正因子之间的差别进行了讨论。

一、引言

俄歇电子谱 (AES) 由于空间分辨率高, 定量分析精度较好, 因而在表面和薄膜分析中得到了广泛的应用。近年来, 由于比较好的解决了俄歇电子中背散射电子的贡献^[1]和俄歇电子的非弹性碰撞平均自由程^[2]的问题, 所以考虑基体效应修正的 AES 分析精度有了明显的提高。特别是在一些二元和多元合金的定量分析中, 其平均相对误差可降至 10% 以下^[3]。实际 AES 定量分析中, 由于离子溅射效应, 严重影响了定量 AES 分析的精度^[4]。

Al_xGa_{1-x}As 三元化合物半导体体系是一种高效太阳能电池和短距离光纤通讯光源器件的重要材料。该三元系中 x 值的变化对材料禁带宽度有直接影响。因此, Al_xGa_{1-x}As 半导体体系的成份定量 AES 分析, 特别是表面经低能 Ar⁺ 溅射后的 AES 定量分析, 由于直接影响 Al_xGa_{1-x}As/GaAs 异质结 AES 深度剖面分析的结果而受到了广泛的重视和深入的研究^[5-10]。

在 Al_xGa_{1-x}As 的定量 AES 分析中, 目前国内外学者普遍采用以砷元素为内标的内标法^[5-10]。这种方法的缺点是要同时确定出元素的相对灵敏度因子和离子溅射修正因子, 不同实验者得到的这两种因子有较大的差别。最近, 我们对 Al_xGa_{1-x}As、GaAs 表面的离子溅射效应进行了实验研究^[11], 对内标法中表面砷元素浓度恒等于 50 at% 的假设提出了不同的看法。本文用手册^[11]提供的元素相对灵敏度因子, 应用基体效应和离子溅射效应修正对不同 x 值的 Al_xGa_{1-x}As 样品进行了 AES 定量分析, 得到了比较满意的结果。

二、样品与实验

分析实验用的样品编号为: E-1、E-2、E-3、E-4、E-5 和 E-6。每个样品 x 值不相同。样品是用液相外延法 (LPE) 在 GaAs (100) 衬底上生长 2—3 微米厚的薄膜。

表面分析实验是在 PHI 595 型扫描俄歇微探针和 PHI 3500 型二次离子质谱联合谱仪上完成的。分析室本底真空度优于 6.7×10^{-8} Pa。电子枪电压选为 5.0 kV，电子束与表面法线成 30° 角，束流强度约为 $1.0 \mu\text{A}$ ，束斑直径约 1 微米。溅射 Ar^+ 能量选择为 2.0 keV，束流密度为 $200 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ 。

俄歇分析时以积分谱的方式收集信号，我们以微分谱中峰-峰高代替俄歇电流强度。 Al 取 KLL (1396 eV) 俄歇峰， Ga 取 LMM (1070 eV) 俄歇峰， As 取 LMM (1228 eV) 俄歇峰。 $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ 薄膜的深度和表面方向成份的均匀性分别用深度剖面分析和俄歇线扫分析进行了检验。表面分析前采用 Ar^+ 轰击清洁原始表面，去除表面污染和表面偏析层。每个样品在三个以上不同位置处进行了俄歇信号的收集，最后取其平均值。

三、定量 AES 分析方法

1. 基体效应修正

若视样品表面组份均匀分布，忽略表面形貌效应后，考虑基体效应修正的 AES 定量分析关系为^[3]:

$$\frac{\chi'_A}{\chi'_B} = M_{A,B} \frac{H_A/S_A}{H_B/S_B} \quad (1)$$

式中， H 和 S 分别为俄歇谱中相应元素的俄歇信号强度和元素的相对灵敏度因子； χ' 是元素的表面相对浓度； $M_{A,B}$ 是基体 m (这里为 $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$) 中元素 A 相对于 B 的基体效应修正因子，且：

$$M_{A,B} = \frac{N_A^0}{N_B^0} \frac{1 + r_m(E_B)}{1 + r_m(E_A)} \frac{1 + r_A(E_A)}{1 + r_B(E_B)} \frac{\lambda_m(E_B)\lambda_A(E_A)}{\lambda_m(E_A)\lambda_B(E_B)} \quad (2)$$

(2) 式中各符号的物理意义详见文献^[3]。背散射修正因子 $1 + r_i(E_i)$ 的计算采用 Shimizu 的关系^[4]，俄歇电子的非弹性平均自由程 $\lambda_i(E_i)$ 用 M. P. Seah 等人的关系^[5]。对表面各元素浓度归一化：

$$\sum \chi'_i = 1.0 \quad (3)$$

用(1)–(3)计算表面浓度时，必须计算基体的平均体浓度 N_m 、平均原子序数 Z_m ，我们取：

$$N_m = \sum \chi'_i N_i^0, \quad Z_m = \sum \chi'_i Z_i \quad (4)$$

先用元素相对灵敏度因子法得到表面各元素浓度的近似值，再代入(1)–(4)，通过反复迭代计算，得到一定精度下的表面相对浓度。

2. 离子溅射效应修正

离子轰击固体表面是表面分析中获得清洁表面最常用的基本方法之一，也是溅射深度剖面分析的主要手段。众所周知，离子溅射往往会引起表面成份的变化。换句话说，离子溅射一方面去除了表面污染物，但另一方面又使表面成份与体内出现不一致，有时这种差别可能很大。实验结果说明，离子溅射效应对 $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ 表面成份的影响是十分严重的^[7,8,9,10,12]，必须加以修正。但是，由于对离子溅射过程的认识目前尚不完善，对离子溅射修正的计算仍是一个探索性的问题。离子溅射修正实质上是对下述关系中因子 $K'_{A,B}$

的计算：

$$\frac{x_A^b}{x_B^b} = K'_{A,B} \frac{x_A'}{x_B'} \quad (5)$$

式中 x^b 、 x' 分别为体浓度和表面浓度。 $K'_{A,B}$ 是元素 A 相对于元素 B 的溅射修正因子。有时也称为元素 A 相对于元素 B 的部分溅射产额比^[13]。目前，理论计算与实验测量结果之间仍有较大的差别。对于 E1—E5 五个样品，由方程(1)—(4)得到的表面浓度与我们用电子探针微区分析法 (EPMA) 得到的体浓度，通过方程(5)做图，求得 $K'_{Al,As} = 0.55$ ， $K'_{Ga,As} = 0.94$ 。

四、定量 AES 分析结果

由 $K'_{Al,As} = 0.55$ 及 $K'_{Ga,As} = 0.94$ 及方程(1)—(4)对 E1—E5 五个不同 x 值的样品进行了基体效应、离子溅射效应修正的 AES 定量分析结果如表 1 所示。表中同时给出了 EPMA 的分析结果。为了检验本文给出的 AES 定量分析关系的有效性及溅射修正因子的可靠性，我们对 E-6 样品 ($x \approx 0.60$) 分别进行了双晶衍射分析和 AES 定量分析。结果发现，双晶衍射分析的结果为 $x = 0.62$ ，而本文提供的 AES 定量分析值为 $x = 0.587$ 。两个结果之间能够很好的吻合。

表 1 $Al_x Ga_{1-x} As$ 样品 x 值的定量分析结果

样 品	方法	电子探针法 (EPMA)	AES
E-1		0.5010	0.472
E-2		0.2348	0.270
E-3		0.4700	0.460
E-4		0.4048	0.386
E-5		0.3676	0.388

五、讨 论

根据上述定量 AES 分析过程可知，本文提供的定量分析方法有这样几个特点：首先是具有较高的分析精度；其次是避免了内标法中测量相对灵敏度因子值。值得一提的是，内标法中最大的麻烦就是相对灵敏度因子的测量。根据文献的结果，表 2 给出了不同文献作者测量的相对灵敏度因子比值。由表可知，不同作者测量的相对灵敏度因子比值之间差别很大。特别是同一样品，不同仪器和实验条件下测量的相对灵敏度因子比值之间也有较大的差别^[9]。因此，就实际应用来说，采用何种相对灵敏度因子，肯定会给分析结果带来较大的影响。

我们认为，离子溅射后再由测量的俄歇信号强度标定元素的相对灵敏度因子比，在很大程度上包含了溅射效应的影响。众所周知，溅射效应与离子溅射参数等因素有很大的关系。这可能是导致不同作者标定的相对灵敏度因子比值相差较大的主要原因之一。此

外,以砷为内标的 AES 定量分析中,已假设离子溅射并不影响表面 As 的浓度(表面 As 与体内一致)。我们的实验结果说明,离子溅射后表面 As 浓度严重变少^[12]。

表 2 不同文献作者测量的相对灵敏度因子比值

相对灵敏度因子比 斜线	电子束能量 (keV) 3.0	5.0	文 献
$S_{\text{Al}}/S_{\text{As}}$	0.50	0.61	10
	0.478		9
	0.616		9
	0.47		7
	0.56	0.58	11
$S_{\text{Ga}}/S_{\text{As}}$	1.84	1.70	10
	1.65		7
	1.625	1.33	11
	1.592		9
	1.643		9

在内标法中,不但不同作者测得的元素相对灵敏度因子比值不一致,而且获得的溅射修正因子值也不相同。表 3 中给出了不同文献作者给出的离子溅射修正因子值。根据表 3 可知,内标法中给出的溅射修正因子值与本文得到的值不同。但本文的结果 $K'_{\text{Al},\text{As}}$ 与文献[10]给出的用高分辨电子谱测量 AlAs/GaAs 的溅射速率比值(0.55)相吻合。内标法与本文结果之间不一致的主要原因之一是做出了 As 元素表面浓度为 50 at% 的假设。

表 3 不同文献作者给出的溅射修正因子值

修正因子	K'	Ar^+ 能量 (keV)	Ar^+ 束与表面法线夹角	文 献
$K'_{\text{Al},\text{As}}$	1.0	2.0	35°	10
	0.55	2.0	~50°	本文
$K'_{\text{Al},\text{Ga}}$	0.6	3.0	72°	9
	0.7	1.0		7
	0.715	2.0	35°	10
	0.585	2.0	~50°	本文
	0.55*	2.0	35°	10

* 用高分辨电子谱测量 AlAs/GaAs 相对溅射速率比得到。

通过对 $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ 体系在 Ar^+ 能量从 1.0~4.0 keV, 束流密度从 10~400 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ 的条件下表面溅射研究结果说明, 溅射修正因子随离子能量和束流密度的影响不大。因此,对不同的溅射条件,本文提供的修正因子有较好的适用性。

六、结 论

给出了一种较为实用的 $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ 及其 $\text{GaAs}/\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ 异质结 AES 定量分析的方法。通过基体效应修正和应用手册提供的相对灵敏度因子结合 EPMA 分析得到的

离子溅射效应修正,对 $x = 0.6$ 的 $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ 分析表明, AES 定量分析结果与双晶衍射定量分析结果很好的一致。

致谢: 中国科学院电子学研究所陶兆民和范荣团两位先生对该工作提供了很大的帮助,在此表示感谢。

参 考 文 献

- [1] R. Shimizu, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **22**, 1631(1983).
- [2] M. P. Seah and W. A. Dench, *Surf. Interf. Anal.*, **1**, 2(1979).
- [3] Fan Chuizhen, and Yang Dequan, 第 11 届国际真空会议和第 7 届国际固体表面会议(1989.10, 西德, 科隆), Vacuum, 41(7-9), 1608 (1990); 范垂祯, 杨得全, 第 5 届全国表面与界面物理学术讨论会议(论文摘要集),(1988.10, 兰州).
- [4] E. MINNI, *Appl. Surf. Sci.*, **15**, 270(1983).
- [5] I. Hayashi, M. B. Panish et al., *Appl. Phys. Lett.*, **17**, 109(1970).
- [6] Zh. I. Alferov, V. M. Andreev et al., *Fiz. Tekh. Poluprovodn.*, **4**, 1286(1970).
- [7] J. R. Arthur and J. J. Lepore, *J. Vac. Sci. Technol.*, **14**(4), 919(1977).
- [8] A. Van Oostron, *J. Vac. Sci. Technol.*, **13**, 224(1976); **17**, 40(1980).
- [9] 高培德, 章纯思, 毕联训, 真空科学与技术, **4**(3), 166(1984).
- [10] W. D. Chen, H. Bender et al., *Surf. Interf. Anal.*, **12**, 156(1988).
- [11] L. E. Davis, N. C. MacDonald, et al., *Handbook of Auger Electron Spectroscopy*. Physical Electronics Industries, Minnesota (1976).
- [12] 范垂祯, 杨得全, 张韶红, 第 7 届全国真空电子器件与电子材年会(1990.5. 扬州); 微细加工技术, No. 4, 23(1990).
- [13] G. Betz, G. K. Wehner, in: *Sputtering by Particle Bombardment II*, Ed., R. Berish, (Springer-Verlag, 1983) p. 11.

Quantitative Auger Electron Spectroscopy (AES) Analysis of $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$

Yang Dequan and Fan Chuizhen

(Lanzhou Institute of Physics, Chinese Academy of Space Technology, Lanzhou, 730000)

Abstract

Quantitative Auger electron spectroscopy (AES) analysis is performed for the $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{A}$ system with different x value using elemental relative sensitivity factor given by the PHI handbook and taking the corrections of the matrix effects and the ion sputtering effects. The results by our method are in good agreement with that by dimorphic diffraction analysis. Relative sensitivity factors and sputtering correction factors given by literatures and this paper are compared and discussed.