

XPS 研究氧在 GaAs(111) 面的吸附

丁训民 杨 曙 董国胜 王 迅

(复旦大学现代物理研究所)

1983年5月23日收到

提 要

用探测在 $MgK\alpha$ 和 $AlK\alpha$ X 光源激发下掠角发射的 $As\ 2p$ 、 $Ga\ 2p$ 、 $Ga\ 3d$ 和 $O\ 1s$ 光电子的办法, 提高了 XPS 表面分析的灵敏度, 从而研究了 GaAs(111) 面在吸附氧过程中表面 Ga、As 和 O 的变化情形。发现吸附一开始时氧同表面 Ga 原子成键, 随后氧再同 As 原子成键。吸附引起 $As\ 2p$ 强度的减弱, 而没有看到有 Ga 减少的现象。在 $400^{\circ}C$ 以下加热退火, 可以使 As-O 键消失, 但 Ga-O 键依然存在, 后者只有在 $550^{\circ}C$ 退火才会去除。经过氧吸附并 $550^{\circ}C$ 退火后, (2×2) LEED 图样比吸附氧以前更为清晰, 氧在表面的初始粘附系数减小, 说明表面有序程度提高。从氧吸附并退火后表面 As/Ga 比的增大, 推测是由于这一处理部分地消除了原先表面所存在的 Ga 岛。

一、引言

氧在 GaAs 表面的吸附同 GaAs 的氧化有密切的关系, 氧化的初始阶段是紧接在氧吸附过程之后发生的。GaAs 的氧化问题由于 MOS 器件的发展而具有重要的应用背景, 因而研究清洁 GaAs 表面与氧的相互作用成为近几年来半导体表面研究中集中关注的一项基本课题。

氧在 GaAs(110) 表面的吸附研究, 主要集中在两个问题上: (1) 吸附位置, 即氧是吸附在表面 As 原子还是 Ga 原子上, 或是同时吸附在二者之上。(2) 吸附状态, 即氧是以分子还是原子的形式被吸附。

Spicer 小组^[1]测量在氧吸附前后 As 3d 和 Ga 3d 芯能级结合能的变化, 发现 As 3d 有化学位移, 而 Ga 3d 没有, 因而认为氧是吸附在 As 位上。但 Ludeke^[2]发现, 表面吸附氧以后, 与 Ga 相联系的表面态的 ELS 跃迁消失, 因而认为表面 Ga 在吸附时也同氧成键。Brundle 和 Seybold^[3]的 UPS 和 XPS 测量也支持这一看法, 他们看到在 As 3d 发生化学位移的同时, Ga 3d 峰有不对称展宽, 从中可以分出一个 0.8—1.0 eV 的位移峰。另外, 从 XPS 测得的 O 1s 的化学位移中, 他们确信氧在表面分解成原子吸附。但是, Joannopoulos 和 Mele^[4]的理论计算得出, 氧吸附在 As 位也会影响 Ga 的表面电子态, 使 ELS 中对应的损失峰消失, 并且他们得到的吸附状态是分子氧而非原子氧, 也同 Brundle 和 Seybold 的结果相矛盾。最近, 张开明和叶令^[5]通过计算得到, 氧吸附在 As 位或者 Ga 位都可以引起 As 3d 和 Ga 3d 的化学位移, 虽然从能量的角度氧更容易吸附在 As 位, 但也

不能完全排除在 Ga 位的吸附。至于吸附的究竟是分子态氧还是原子态氧的可能性大，她们未作出判断。因而，对于 GaAs (110) 面吸附氧的机理仍是目前有争议的一个问题。

在 GaAs(100)、(111) 和 (111) 等极性表面，氧吸附的机理更加复杂。这些面的完整程度不如(110)解理表面，而且存在许多种具有不同的表面 As/Ga 原子比的再构。Ludeke 和 Koma^[6] 发现氧在富 Ga 的 (100) 表面的粘附系数比在富 As 的表面上大。Ranke 和 Jacobi^[7] 根据对 GaAs (111) (1×1) 表面的 AES 测量，和对 GaAs (100)c(8×2) 表面的 UPS 和热脱附的结果，提出了氧在极性表面上吸附的一种模型，认为氧暴露时表面会产生 Ga 的缺位，而氧最初就以分子状态吸附在 Ga 的空缺位置上，在室温下氧分子中有一部分立即分解，而与下面的 As 成键，成为氧化态的氧。他们发现电子束的作用可以使氧分子全部转化为氧化态，而使原来的 Ga 缺位重新再吸附氧分子。Ranke 和 Jacobi 的模型强调了表面 Ga 缺位对氧吸附所起的决定性作用，但暴露氧为什么会造成表面 Ga 缺位则是不清楚的。

本文用 X 射线光电子能谱 (XPS) 来考察氧在 GaAs (111) 面的吸附。由测量在不同暴露量下，以及吸附氧后样品加热过程中，Ga、As 和 O 的 XPS 峰化学位移和峰面积的相对变化中，得到氧在 GaAs (111) 面的吸附具有不同于 Ranke 和 Jacobi 在 (111) 面所得的结果。发现氧既可以同表面 Ga 原子成键，又可以同 As 原子成键，而且在低暴露量下是先同 Ga 原子成键。吸附氧并不会引起表面 Ga 原子的减少 (即形成 Ga 缺位)。

二、实 验

实验工作在一台英国 VG 公司生产的 ADES-400 型角分辨电子能谱仪上进行。其真空室的基本压强低于 1×10^{-8} Pa (8×10^{-11} Torr)。样品为掺 Cr 的高阻 GaAs (111) 单晶，表面先用常规的工艺方法进行抛光和清洗。样品放入真空室后用氩离子刻蚀加退火的方法来获得清洁而有序的表面。即先用能量为 4keV 的氩离子刻蚀 10 分钟，再用 2keV 的氩离子刻蚀 10 分钟，然后用 1keV 氩离子再刻蚀 10 分钟，最后在 550°C 附近退火 1 小时。用 XPS 检验表面没有 C、O 或其它杂质的沾污。观察其 LEED 图样是比较清晰的 (2×2) 结构，表明经过以上的处理，已获得了清洁有序的表面。

暴露的氧纯度为 99.99% 的高纯氧气，由泄漏阀引入真空室。在低暴露量时的暴露压强为 10^{-2} Pa，高暴露量时的暴露压强为 2.6Pa。在暴露过程中，关掉电离规及其它可能引起氧激活的热灯丝，以保证样品暴露于分子态的氧气氛中^[1]。在对暴露过氧的样品作加热退火处理时，开始加热时的残余气体压强应低于 5×10^{-7} Pa，以避免在退火过程中可能发生的样品表面被残余氧气所热氧化。

XPS 的光源用 AlK_α 线 ($h\nu = 1486.6$ eV) 和 MgK_α 线 ($h\nu = 1253.6$ eV)，前者用来激发 As 2p_{3/2} 能级，后者用来激发 Ga 2p_{3/2}、Ga 3d 和 O1s 能级。产生的光电子由一个半径为 5cm 的球扇形电子能量分析器接收，在我们所使用的通量范围内，其能量分辨率约为 1eV 左右，而结合能读数可以精确到 0.2eV 以内。

采用 Ga 2p_{3/2} 和 As 2p_{3/2} 峰来观察吸附氧过程中 Ga 和 As 原子的芯能级位移，有利于提高表面灵敏度。因为在 MgK_α 激发下，Ga 2p_{3/2} 光电子的动能接近于 140eV，在

AlK_{α} 激发下, $\text{As } 2p_{3/2}$ 光电子的动能约为 160 eV, 它们在 GaAs 中的平均自由程 λ 分别为 8 Å 和 9 Å^[1]. 光电子所携带的信息来自于表面以下深度为 $3\lambda \cos\theta_c$ 的一层内, 这里 θ_c 是探测方向与样品法线间的夹角. 在我们的实验中, 采用掠角探测的办法, $\theta_c = 75^\circ$, 因而有效的探测深度对 $\text{Ga } 2p$ 和 $\text{As } 2p$ 分别为 6 和 7 Å, 相当于 3—4 个原子层.

三、结果和讨论

1. 吸附氧过程中 $\text{Ga}2p$ 与 $\text{As}2p$ 峰的变化

图 1 是清洁的 GaAs (111) (2×2) 表面在室温暴露氧过程中 $\text{Ga}2p$ 与 $\text{As}2p$ 峰的变化. 在 $4 \times 10^5 \text{ L}$ ($1 \text{ L} = 10^{-6} \text{ Torr} \cdot \text{s}$) 的低暴露量下, $\text{As}2p$ 峰同清洁时相比没有可觉察的形状变化, 而 $\text{Ga}2p$ 峰在高结合能端有明显的展宽现象. 展宽了的 $\text{Ga}2p$ 峰可以分解成两个峰, 在高结合能 (B. E.) 端的位移峰 (这里简称为 A 峰) 距 $\text{Ga}2p$ 主峰约 1 eV.

当氧的暴露量增加到 $1.5 \times 10^6 \text{ L}$ 时, $\text{Ga}2p$ 峰的进一步变化就不太明显, 但在 $\text{As}2p$ 峰的高结合能端, 开始出现一个 3.1 eV 的位移峰 (称为 B 峰). 随着氧暴露量的增大, B 峰相对于 $\text{As}2p$ 主峰的强度变大, 但 $\text{Ga}2p$ 峰仍与低暴露量时差不多.

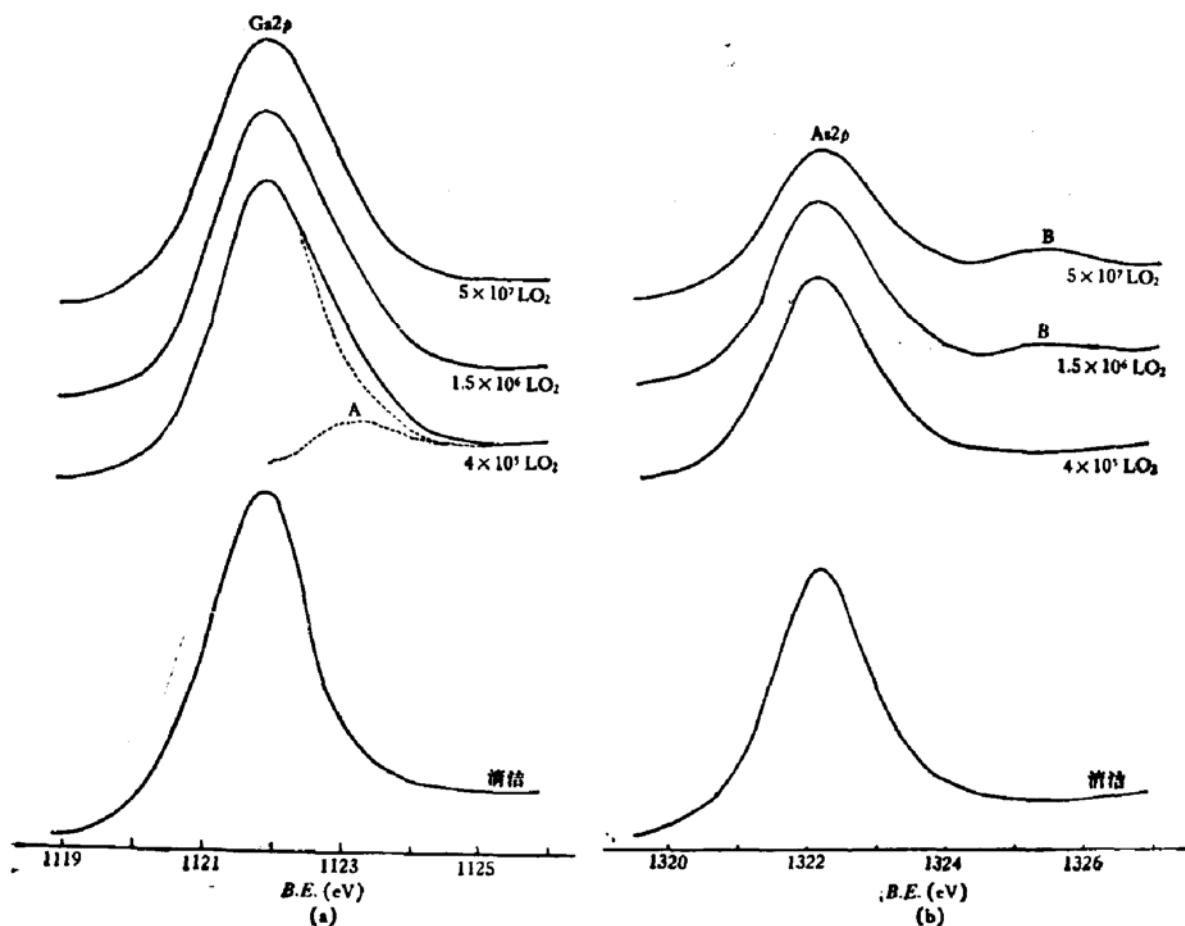


图 1 室温下 $\text{Ga } 2p$ 和 $\text{As } 2p$ 峰随氧暴露量的变化

Spicer 等^[1]在 GaAs (110) 面吸附氧的实验中,发现当暴露量超过 10^6 L 时,就出现 As 3d 高结合能端的 B 峰。(在他们的实验中,光子能量 $h\nu = 100\text{eV}$,因而可以用 As 3d 和 Ga 3d 来观察吸附后 As、Ga 化学态的变化,这同我们用 As 2p 和 Ga 2p 来观察是一样的,因为化学态变化所引起的不同芯能级的位移差别不大。) B 峰对应于同氧成键的 As 原子。但是 Spicer 等在暴露氧直到 10^4 L,都没有看到 Ga 3d 的变化。只有用激活态的氧进行暴露,则在 5×10^5 L 下就可以使表面氧化,这时 Ga 3d 的变宽就对应于出现一个 1.0eV 的位移峰,它是由于氧同 Ga 成键所造成的。

图 1 的结果可以解释为, GaAs (111) 面暴露氧时,最初吸附的氧是同表面 Ga 原子成键,随后,吸附氧可以同 As 成键,但它是发生在表面 Ga-O 键形成之后。

如果将样品温度升高到 200°C 进行氧吸附,则在 5×10^4 L 的低暴露量下, Ga 2p 即已展宽(出现 A 峰),在 2×10^5 L 时, As 2p 的 B 峰即已出现。这表示升高温度可以加速氧同表面 Ga、As 原子成键。随着暴露量的增大, As 的 B 峰很快上升。当暴露量为 10^7 L 时, As 的氧化态峰变成一个很宽的峰,半高宽度达到 3eV,如进行分峰处理,可以把它分解为结合能位移为 3.1eV 和 4.5eV 左右的两个峰,前者即为 B 峰,而后者对应于 As 原子被深度氧化成 As_2O_5 ,如同 Spicer 等在激活态氧暴露时所看到的一样。与此同时,我们还看到 As 3d 峰也有相应的变化。但因为在我们的实验中 As 3d 的探测深度较大,所以它的氧化态峰的强度比较小,而在 As 2p 中,氧化态峰的强度已大大超过未位移的 As 2p 峰。在图 2 中画出了所得的结果。深度氧化也引起 Ga A 峰的增大,使得 Ga 2p 中 A 峰强度超过未位移峰,而在 Ga 3d 中可以明显地看到在高结合能端隆起的 A 峰,如图 2 所示。

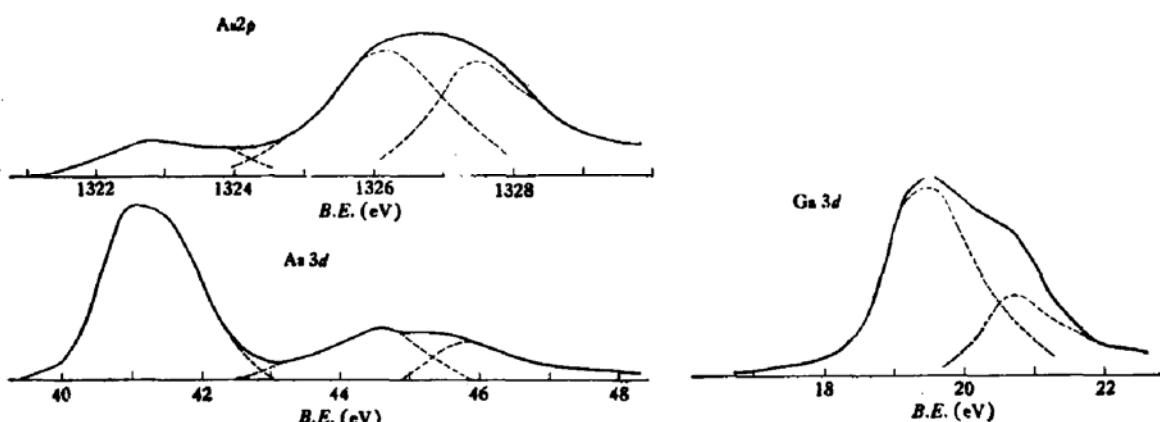


图 2 200°C 暴露 10^7L O_2 以后 As 2p、As 3d 和 Ga 3d 的峰形

上述结果表明,升高温度下暴露氧可以得到同 (110) 面暴露激活态氧相一致的结果,即表面发生深度氧化,虽然在起始的吸附阶段,二者表面成键情况可能是不同的。

2. 退火引起的 O 与 Ga、As 结合情况的变化

将经过 5×10^5 L 暴露量以后、已出现 Ga 2p 展宽而没有看到 As 2p B 峰的样品,在 320°C 加热 30 分钟,则发现 Ga 2p 峰的展宽情况没有变化。再将样品加热到 550°C 退火 30 分钟以上,则 O1s 峰完全消失, Ga 2p 也恢复到吸附氧以前的形状。

对于较高暴露量 ($7 \times 10^7 \text{ L}$) 的样品, 在退火前, Ga 2p 的 A 峰和 As 2p 的 B 峰均已存在。则在 400°C 以下加热, 可以去除 B 峰, 而 Ga 2p 的展宽很少变化。与此同时, O1s 峰的强度有所减小。用 O1s 峰相对于 Ga 3d 峰的面积来估计,(因为 Ga 3d 光电子的逃逸深度很大, 故可以认为其 XPS 峰的强度在吸附或退火过程中基本上不变。) 则 400°C 加热半小时左右, 使表面氧的含量减少了大约 38%。再经过 550°C 退火后, O1s 完全消失, 而 Ga 2p 则恢复到吸附氧以前的形状。Ga 2p 和 As 2p 在上述退火过程中的变化如图 3 所示。

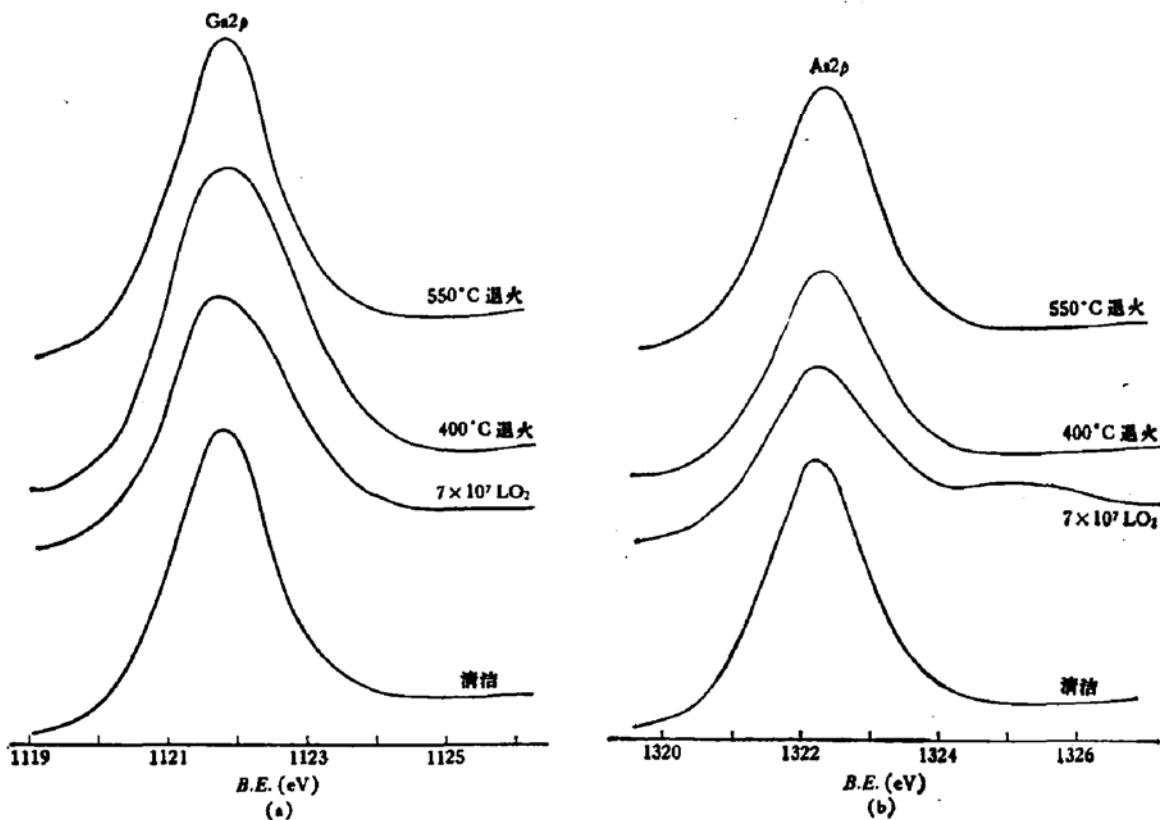


图 3 $7 \times 10^7 \text{ L}$ 暴露后的样品在 400°C 和 550°C 退火后
Ga 2p 和 As 2p 的变化

3. 吸附和退火过程中表面 As/Ga 比的变化

观察 Ga 2p 和 As 2p 相对于 Ga 3d 的强度随氧暴露量的变化, 得到如图 4 所示的结果。这里相对强度都以清洁表面时的值来归一化。

从图中看到, Ga 2p 的强度在暴露氧的过程中几乎是不变的, 而 As 2p 的强度则随暴露量的增大而减小, 到了 10^6 L 暴露量以后则趋于稳定。经过多次重复实验, 均表明吸附氧以后表面 As/Ga 比下降, 而 Ga 2p 并无明显的变化。As 2p 强度的减弱, 并不一定意味着表面 As 含量在吸附后会减小, 而有可能是氧的吸附原子层覆盖在 As 的上面, 引起了 As 2p 光电子的衰减。Ga 2p 电子则没有受到氧覆盖层的衰减, 因而强度没有明显变化。这一结果暗示了氧的吸附位置有可能是在(111)面 Ga 原子的三度开位, 而不在表面 Ga 原子的顶位上。并且一直到高暴露量形成 As-O 键, 都没有发现氧吸附引起 Ga 缺位的迹象。

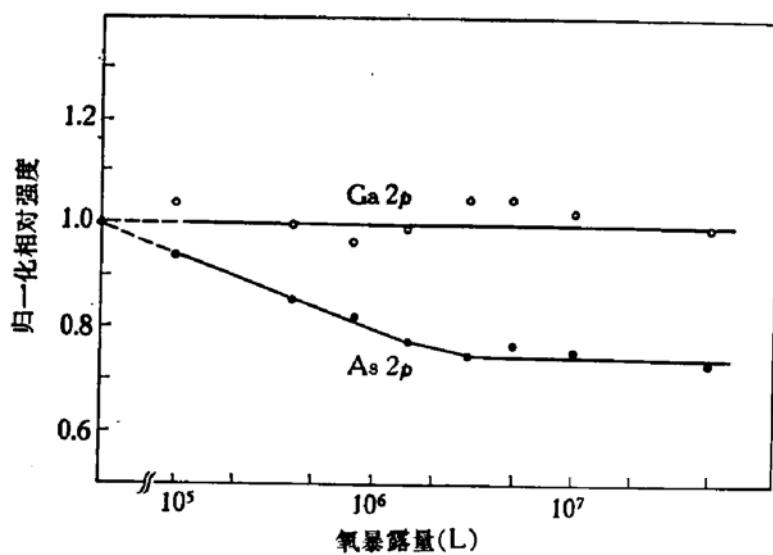


图 4 Ga 2p 和 As 2p 的归一化相对强度随氧暴露量的变化

退火过程引起的 As/Ga 比变化如表 1 所示, 这里也是以清洁表面的 As/Ga 比作为 1 来归一化。对于低暴露量的样品, 320℃ 退火并不引起 As/Ga 比的明显改变, 经过 550℃ 退火, 则 As/Ga 比略超过吸附氧以前的值。对于高暴露量的样品, 在 400℃ 退火, 会使表面 As/Ga 比下降, 再到 550℃ 退火, 则 As/Ga 比可以明显超过最初氩离子刻蚀并退火的表面。

表 1 退火引起的表面 As/Ga 比变化

(a) 低暴露量样品

	$1 \times 10^5 \text{ LO}_2$	320℃ 退火	550℃ 退火
As 2p/Ga 2p	0.93	0.93	1.08

(b) 高暴露量样品

	$5 \times 10^7 \text{ LO}_2$	400℃ 退火	550℃ 退火
As 2p/Ga 2p	0.74	0.64	1.21

表 1 的数据结合前面的结果可以给出: 400℃ 以下退火使 As-O 键消失时, 引起表面 As 含量的减少, 这可能是通过 As 氧化物的挥发造成的, 而 550℃ 退火则可以使 As/Ga 比恢复并超过原来清洁表面的值, 可以认为这个过程是表面 Ga 氧化物的挥发。Ranke 和 Jacobi^[8] 用热脱附谱方法测得 AsO^+ 的脱附峰在 330K 左右, Ga_2O^+ 的脱附峰在 780K 左右, 同我们的解释是相吻合的。

4. LEED 图样变化和氧初始粘附系数的估计

氧在 GaAs (111) 面吸附后形成的是无序结构。清洁的 (2 × 2) 再构表面在吸附少量氧以后, LEED 图样的分数阶点子逐渐变得模糊, 而本底增强。在暴露量达到 10^6 L 左右时, 分数阶点子开始淹没在本底中, 整数阶点子因为原先比较强, 所以还明显可辨, LEED 图样类似 (1 × 1), 但本底较强。到暴露量为 $3 \times 10^7 \text{ L}$ 左右, 本底增强到整数阶点子也消失, 看不见 LEED 图样。表面转变为无序所对应的暴露量受样品初始情况及氧暴露气压不同的影响, 可以在一定的范围内变化。

退火处理可以恢复表面为有序。在400°C退火半小时以上，则LEED图样中整数阶点子又重新出现，并且会出现一些不很规则的较淡的分数阶点子。由前面看到，400°C退火引起As-O键的消失，表面As含量减少，势必引起原子排列上的变更。而到550°C退火1小时以上，则LEED图样恢复到清晰的(2×2)结构。这种变化不仅可以重复，而且经过氧处理（高暴露量的氧吸附后再550°C退火），LEED图样甚至比原先用氩离子刻蚀并退火的表面更为清晰。这说明氧处理可以改善GaAs(111)表面的有序程度。Ranke和Jacobi曾在他们的UPS实验中观察到^[8]，经氧处理后，对应于GaAs的UPS特征峰变得比较锐，这同我们认为氧处理改善表面有序度是一致的。

氧处理使表面有序度提高还可以从氧的初始粘附系数的变化中得到证明。测量O_{1s}峰的强度（相对于Ga3d）随氧暴露量的变化，结果如图5所示。图中的两条曲线分别对应于氩离子刻蚀并退火（IBA）和氧处理（OEA）的表面。

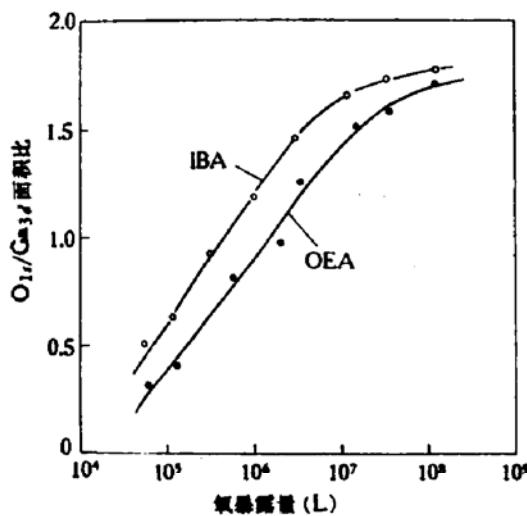


图5 吸附氧的强度随暴露量的变化
(IBA——氩离子刻蚀加退火,
OEA——氧吸附加退火)

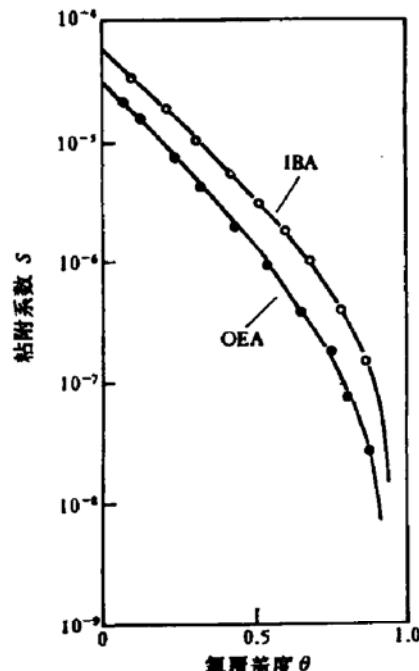


图6 粘附系数与氧覆盖度的关系
(IBA——氩离子刻蚀加退火
OEA——氧吸附加退火)

等温粘附系数可以表示为

$$S(\theta) = \frac{N_0}{\nu} \frac{d\theta}{d(pt)}, \quad (1)$$

式中N₀是样品表面的原子面密度，ν为室温下单位压强时气体分子每秒碰撞表面数，对于O₂，ν=3.48×10²⁰/cm²·Torr·s，θ为表面覆盖度，p为暴露压强，t为暴露时间。(1)式可以根据气体分子运动论和粘附系数的定义极容易地导出。对GaAs(111)面，取原子面密度为7×10¹⁴/cm²，只要知道图5中纵轴所对应的氧覆盖度，就可以由(1)式求得粘附系数S。在图5的高暴露量端，氧的强度出现饱和的趋势。Mark和Creighton^[9]认为饱和吸附出现在氧铺满一个单层，即覆盖度为1时。于是我们可以由图5算出氧在GaAs(111)面的粘附系数随覆盖度的变化，如图6所示。外推到θ=0时的初始粘附系

数值与前人所得结果的比较列于表 2 中。由于粘附系数的实验值只具有数量级上的绝对精度, 表 2 中各给出的数据是基本相近的。但可以看到, 经过氧处理后, 初始粘附系数比原来差不多减小了一半, 说明表面有序程度提高。

表 2 氧在 GaAs(111) 面的初始粘附系数

MacRae ^[10]	Mark 和 Creighton ^[9]	Ranke 和 Jacobi ^[11]	本 文	
			IBA	OEA
$\sim 10^{-3}$	$(0.78 \sim 2.2) \times 10^{-3}$	$8 \times 10^{-3}^*$	6×10^{-3}	3×10^{-1}

* $\theta = 0.1$ 时的值

为什么氧处理可以提高表面的有序程度呢? 我们的解释是: 经过氩离子刻蚀并退火的 GaAs(111) 表面, As 与 Ga 的比例偏离化学计量比, 表面会形成一定大小弥散分布的 Ga 岛, 氧很容易吸附在金属 Ga 上。(Tu 和 Schlier^[12] 在氩离子刻蚀并退火的 InP 表面观察到有 In 岛存在, 而本实验室证实了 In 岛的线度只有微米的数量级, 其面积约占表面总面积的 4% 左右^[13].) 经过氧处理以后, As/Ga 比提高, 这表示 Ga 岛面积减小, 因而使 LEED 图样的本底减弱, 氧在表面上的初始粘附系数降低。

四、结 论

1. GaAs(111) (2×2) 表面暴露氧时, 先形成 Ga-O 键, 到暴露量增大后, 氧才去同 As 成键, 这时 Ga-O 和 As-O 键同时存在。
2. 在升高温度的情况下暴露氧, 可以很快从吸附氧转化为深度氧化。升高温度所起的作用同用激活态氧进行暴露是相似的。
3. 在吸附氧的过程中, 并未发现 Ga 表面含量减少的现象, 相反, 表面 As/Ga 比随吸附量的增大而下降。
4. 在 400℃ 以下加热, 可以使 As 同 O 一起挥发, 但 Ga-O 键保持不变。在 550℃ 加热, 才能使 Ga 同 O 一起挥发。经过较高暴露量的氧吸附和退火处理, 表面的 As/Ga 比可以超过吸附氧以前的数值。
5. 氧吸附在表面形成无序结构, 退火可以使氧去除而恢复有序表面。经过氧处理的表面, LEED 图样更加清晰, 氧在表面上的初始粘附系数变小, 说明表面的有序程度有所提高。这可能是由于氧处理部分地消除了在氩离子刻蚀并退火的表面所存在的 Ga 岛所致。

参 考 文 献

- [1] P. Pianetta, I. Lindau, C. M. Garner and W.E. Spicer, *Phys. Rev.*, B18, 2792 (1978). C. Y. Su, I. Lindau, P. R. Skeath, P. W. Chye and W. E. Spicer, *J. Vac. Sci. Technol.*, 17, 936 (1980).
- [2] R. Ludeke, *Solid St. Commun.*, 21, 815 (1977), *Phys. Rev.*, B16 5598 (1977).
- [3] C. R. Brundle and D. Seybold, *J. Vac. Sci. Technol.*, 16 1186 (1979).
- [4] J. D. Joannopoulos and E. J. Mele, *J. Vac. Sci. Technol.*, 15, 1287 (1978). E. J. Mele and J. D. Joannopoulos, *Phys. Rev. Lett.*, 40, 341 (1978), *Phys. Rev.*, B18 6999 (1978).

- [5] 张开明,叶令,半导体学报,4,225(1983).
- [6] R. Ludeke and A. Koma, *J. Vac. Sci. Technol.*, 13, 241 (1976)
- [7] W. Ranke and K. Jacobi, *Progress in Surface Science*, 10, 1 (1981).
- [8] W. Ranke and K. Jacobi, *Surface Sci.*, 81, 504(1979).
- [9] P. Mark and W. F. Creighton, *Thin Solid Films*, 56, 19 (1979).
- [10] A. U. MacRae, *Surface Sci.*, 4, 247 (1966).
- [11] W. Ranke and K. Jacobi, *Surface Sci.*, 47, 525 (1975).
- [12] C. W. Tu and A. R. Schlier, *Appl. Surface Sci.*, 11/12, 355 (1982).
- [13] 侯晓远,俞鸣人,王迅,半导体学报,5,(1984).

XPS Study of Oxygen Adsorption on GaAs (111) Surface

Ding Xunmin, Yang Shu, Dong Guosheng and Wang Xun

(*Modern Physics Institute, Fudan University*)

Abstract

The variation of GaAs and O surface concentrations on GaAs (111) surface during the oxygen exposure process has been investigated by detecting the As 2p, Ga2p, Ga 3d and O 1s photoelectrons excited by Mg K_{α} and Al K_{α} X-ray sources at large emission angle resulting in the increase of surface detecting sensitivity. It has been discovered that the oxygen species are first bonded to surface Ga atoms at low exposure, and the As atoms are also involved in the substrate-adsorbate bond formation at higher oxygen exposure. The intensity of As 2p signal is reduced by the uptake of oxygen on the surface, but there is no evidence showing the creation of Ga deficiency which was suggested by Ranke and Jacobi previously. After annealing the sample below 400°C, the As-O bonds disappear, while the Ga-O bonds can only be eliminated at elevated annealing temperature (550°C). The fact that the surface shows a sharper (2×2) LEED pattern and that the initial sticking coefficient of oxygen on the surface reduces after the sample has been treated by oxygen adsorption and annealing at 550°C indicates that the surface becomes well-ordered by such treatment. It can be deduced from the increase of surface As/Ga ratio that the Ga islands which might exist on the ion bombarded and annealed surface have been partly eliminated by the oxygen exposure and annealing treatment.