

In_xGa_{1-x}As 的俄歇电子谱定量分析

陈维德^{1,2} 陈宗圭^{1,3} 崔玉德^{1,2}

1 中国科学院半导体研究所,北京 100083

2 中国科学院国家表面物理实验室,北京 100080

3 中国科学院半导体超晶格国家重点实验室,北京 100083

(1991年12月11日收到;1992年3月3日收到修改稿)

采用 As 元素作为内标对分子束外延生长 In_xGa_{1-x}As 进行定量俄歇分析,实验测定了元素相对灵敏度因子、基体修正因子和离子溅射修正因子,给出一个定量修正公式。检测结果与电子探针、X 射线双晶衍射和手册灵敏度因子法等结果进行了比较。

PACC: 7920F, 7920N, 8160C

一、引言

In_xGa_{1-x}As 固溶体的禁带宽度小,室温电子迁移率和饱和电子速度又都很高,因此它已成为制作高速微波器件的重要材料。In_{0.53}Ga_{0.47}As/In_{0.52}Al_{0.48}As 结构的多量子阱,则由于其带间跃迁的波长正处于光纤通讯所需的 1.3—1.5 μm 范围,因此在光电探测器、光学集成电路等方面具有良好的应用前景。In_{0.53}Ga_{0.47}As 与 InP 衬底的晶格常数完全匹配,可用分子束外延方法生长。In_xGa_{1-x}As 与 GaAs 虽不匹配,但当 x 值小于范性应变临界组分 x_c 时,可以生长出无应变位错的外延层。为了生长满足器件要求的材料,在分子束外延生长中对材料的组分、厚度、均匀性要进行严格的监控。这种材料的膜厚通常只有几或几十 nm,很多测量组分的技术由于膜厚太薄而无能为力。俄歇电子谱虽已广泛应用于材料表面或薄膜组分分析,但要进行严格的定量分析仍存在很多问题,各种因素也比较复杂^[1],尤其是三元化合物系统。对于 Al_xGa_{1-x}As 三元化合物材料的俄歇定量分析,国内外都已作了一些研究^[2-5]。但对 In_xGa_{1-x}As 这一重要的化合物半导体材料的定量俄歇分析研究,尚未见有报道。本文采用 As 作为内部参考元素,实验测定元素相对灵敏度因子,计算、测量和讨论了影响定量分析的一些主要因素,如基体效应和离子溅射效应等,给出一个定量修正公式,并将其定量分析结果与其他测量方法进行了比较。

二、实 验

本文研究的 $In_xGa_{1-x}As$ 样品是用分子束外延方法在 VG V80H-2 系统中分别在 InP 和 GaAs 衬底上生长。生长速率为 $0.5-1.0\mu\text{m}/\text{h}$, 衬底温度为 500°C , 层厚 $1\mu\text{m}$. In 的 x 值范围从 0.1 到 0.55.

俄歇电子谱用 PHI600 扫描俄歇微探针记录。分析室本底真空中度为 $2.7 \times 10^{-8}\text{Pa}$, 电子枪电压为 3.0kV , 束流强度为 $1.0\mu\text{A}$. 电子束与样品表面法线为 45° . 氩离子溅射的能量为 2.5keV , 离子束扫描面积为 $1.5 \times 1.5\text{mm}^2$.

俄歇分析时以积分谱的方式收集信号, 以微分谱中峰-峰高代替俄歇电流强度. In、Ga、As 的俄歇峰分别选用 In MNN(404eV)、Ga LM(M(1070eV)、As LMM(1228eV). 采用 Ar^+ 清洁样品表面. 在清洁表面和剖面深度的不同位置处收集俄歇信号, 以便检验材料的均匀性和获得平均的信号强度.

三、定量俄歇分析方法

1. 相对元素灵敏度因子

对于多元的化合物系统, 元素 i 的百分浓度 x_i 可以表示为:

$$x_i = \frac{I_i/S_i}{\sum_j I_j/S_j}, \quad (1)$$

式中 I_i 和 S_i 分别表示多元化合物中元素 i 的俄歇峰-峰强度和元素 i 的灵敏度因子.

分子束外延生长的三元化合物中, III 族元素在它们亚晶格中是随机占据, 对本文所研究的 $In_xGa_{1-x}As$ 材料, As 的体浓度恒等于 50%, 因此

$$x_{\text{In}} + x_{\text{Ga}} = 0.5. \quad (2)$$

采用文献[2,3]类似的内标法, 元素 In 和 Ga 的浓度可以表示为

$$x_{\text{In}} = \frac{I_{\text{In}}/I_{\text{As}}}{2 \cdot S_{\text{In}}/S_{\text{As}}}, \quad (3)$$

$$x_{\text{Ga}} = \frac{I_{\text{Ga}}/I_{\text{As}}}{2 \cdot S_{\text{Ga}}/S_{\text{As}}}. \quad (4)$$

同时

$$\frac{I_{\text{Ga}}}{I_{\text{As}}} = \frac{S_{\text{Ga}}}{S_{\text{As}}} - \frac{S_{\text{Ga}}}{S_{\text{In}}} \cdot \frac{I_{\text{In}}}{I_{\text{As}}}. \quad (5)$$

我们对 $\frac{I_{\text{Ga}}}{I_{\text{As}}}, \frac{I_{\text{In}}}{I_{\text{As}}}$ 作图, 如果 $I_{\text{Ga}}/I_{\text{As}}$ 与 $I_{\text{In}}/I_{\text{As}}$ 之间有线性关系, 那么根据直线的斜率和截距, 元素 In、Ga、As 的相对灵敏度因子可获得.

2. 基体效应的修正

如果考虑基体效应的修正, 元素 In 和 Ga 的俄歇强度比与表面组分之间有如下关系^[6]

$$\frac{I_{\text{In}, \text{InGaAs}}}{I_{\text{Ga}, \text{InGaAs}}} = K_M^{\text{InGa}} \frac{S_{\text{In}}}{S_{\text{Ga}}} \cdot \frac{X_{\text{In}}}{X_{\text{Ga}}}, \quad (6)$$

式中基体修正因子 K_M^{InGa} 可表示为

$$K_M^{\text{InGa}} = K_R^{\text{InGa}} \cdot K_\lambda^{\text{InGa}} \cdot K_n^{\text{InGa}}, \quad (7)$$

其中

$$K_R^{\text{InGa}} = \frac{R_{\text{In}, \text{InGaAs}}}{R_{\text{Ga}, \text{InGaAs}}} \cdot \frac{R_{\text{Ga}}}{R_{\text{In}}}, \quad (8)$$

$$K_\lambda^{\text{InGa}} = \frac{\lambda_{\text{In}, \text{InGaAs}}}{\lambda_{\text{Ga}, \text{InGaAs}}} \cdot \frac{\lambda_{\text{Ga}}}{\lambda_{\text{In}}}, \quad (9)$$

$$K_n^{\text{InGa}} = \frac{n_{\text{Ga}}}{n_{\text{In}}}, \quad (10)$$

式中 R 为背散射因子, λ 为俄歇电子的非弹性散射平均自由程, n 为原子密度. R 和 λ 的计算分别采用 Shimizu 的关系式^[7]和 M. P. Seah 等人关系式^[8].

3. 离子溅射效应的修正

在俄歇分析中,通常采用离子溅射清洁样品表面或进行深度剥离. 众所周知,离子溅射往往会引起表面成分的变化,使表面成分与体成分不同. 因此,在俄歇定量分析中必须进行离子溅射效应的修正. 通常采用如下关系进行修正.

$$\frac{x'_{\text{In}}}{x'_{\text{Ga}}} = K_s^{\text{InGa}} \frac{x_{\text{In}}}{x_{\text{Ga}}}, \quad (11)$$

式中

$$K_s^{\text{InGa}} = \frac{Y_{\text{Ga}}}{Y_{\text{In}}}, \quad (12)$$

x' 和 x 分别表示元素 In 和 Ga 的表面和体浓度, K_s^{InGa} 为元素 Ga 相对于元素 In 的溅射产额比或称为元素 Ga 相对元素 In 的溅射修正因子. 由于理论计算与实验测量结果有较大差别,本文采用实验测量确定 K_s^{InGa} 值. 代入方程(11),可直接由 $x_{\text{In}}^2/x_{\text{Ga}}^2$ 确定 x_{In} 和 x_{Ga} .

四、定量俄歇分析结果和讨论

1. 元素相对灵敏度因子

对于不同 x 值的五个 $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ 样品,利用俄歇电子谱仪分别测量俄歇微分谱的峰高 I_{In} 、 I_{Ga} 和 I_{As} ,根据方程(5),对 $I_{\text{Ga}}/I_{\text{As}}$ 和 $I_{\text{In}}/I_{\text{As}}$ 作图,如图 1 所示. 由图可见, $I_{\text{Ga}}/I_{\text{As}}$ 与 $I_{\text{In}}/I_{\text{As}}$ 之间有一线性关系. 由直线的截距和斜率,可以得到元素的相对灵敏度因子: $S_{\text{Ga}}/S_{\text{As}}$ 、 $S_{\text{Ga}}/S_{\text{In}}$ 和 $S_{\text{In}}/S_{\text{As}}$,如表 1 所示. 为了比较,表中同时列出 PHI 俄歇电子谱手册^[9]中的相对灵敏度因子. 对于 $S_{\text{Ga}}/S_{\text{As}}$,两种方法所得的结果是一致,但对于 $S_{\text{In}}/S_{\text{As}}$ 和 $S_{\text{Ga}}/S_{\text{In}}$,两者有很大差别. 我们知道,在 dN/dE 谱中, S_A/S_B 与调制电压有很大关系,我们注意到手册中 In 的调制电压与 Ga、As 不同,如果它们选用相同的调制电压, $S_{\text{In}}/S_{\text{As}}$ 和 $S_{\text{Ga}}/S_{\text{In}}$ 应当分别为 6.0 和 0.270. 这样,这两种方法所得的相对灵敏度因子基本是一致. 但是,我们发现,在定量俄歇分析中,如果采用本文给出的灵敏度因子,会获得更满意的结果.

表 1

文 献	相对灵敏度因子比 S_{Ga}/S_{As}	S_{In}/S_{As}	S_{Ga}/S_{In}
本 文	1.65	5.60	0.295
手 册	1.63	12.0	0.135

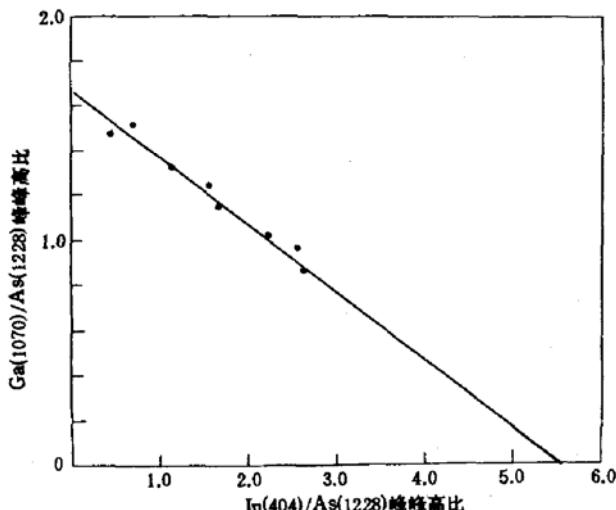


图 1 $In(404\text{eV})/As(1228\text{eV})$ 峰-峰高比与 $Ga(1070\text{eV})/As(1228\text{eV})$ 峰-峰高比之间关系

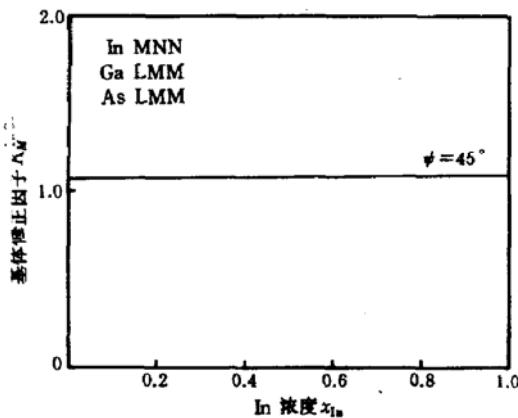


图 2 基体修正因子 K_M^{InGa} 与 $In_xGa_{1-x}As$ 中 x 值的关系

2. 基体效应的修正

根据方程式(7)–(10), 我们分别计算了不同 x 值的 $In_xGa_{1-x}As$ 的基体修正因子。在计算中基体平均原子密度 \bar{n} 和平均原子序数 \bar{z} 分别采用 $\bar{n} = \sum x_i n_i$ 和 $\bar{z} = \sum x_i z_i$ 进行计算。基体修正因子与 x 值关系如图 2 所示。由图可见, 基体修正因子 K_M^{InGa} 与成分关系较弱。这是不难理解, 我们从基体效应修正因子计算中可以得到解释: 当俄歇电子动能 $\geq 50\text{eV}$, K_M 可简化为 $K_R \sqrt{K_n}$, 从 Monte Carlo 计算和实验测定^[7,10]可知, K_R 的成分关系是弱的。

3. 离子溅射效应的修正

利用方程(11), 我们对 x_{In}^s/x_{Ga}^s 与 x_{In}/x_{Ga} 作图, 可求得 K_s^{InGa} 。将俄歇测量的峰峰高 $I_{In, InGaAs}$ 和 $I_{Ga, InGaAs}$ 代入方程(6)求出经基体修正后的表面浓度比 x_{In}^s/x_{Ga}^s , 体浓度比 x_{In}/x_{Ga} 由电子探针微区分析获得。由图 3 求得 $K_s^{\text{InGa}} = 0.75$ 。这意味着 In 择优溅射。我们利用手册灵敏度因子定量分析法分别测量了五个不同 x 值的 $In_xGa_{1-x}As$ 中 In、Ga 和 As 的浓度, 发现 As 的浓度均接近于 50% (30 次测量的平均值为 49.8%)。这表明对于 $In_xGa_{1-x}As$ 三元化合物系统, 氩离子溅射没有使 As 的表面浓度发生变化。对这一系统, 离子溅射效应仅表现为 In 相对于 Ga 的择优溅射。将 $x_{In}^s + x_{Ga}^s = 0.5$ 和 $K_s^{\text{InGa}} = 0.75$ 代入方程(11), 可以使定量修正公式简化为

$$x_{In} = \frac{x_{In}^s}{0.75 + 0.5x_{In}^s}. \quad (13)$$

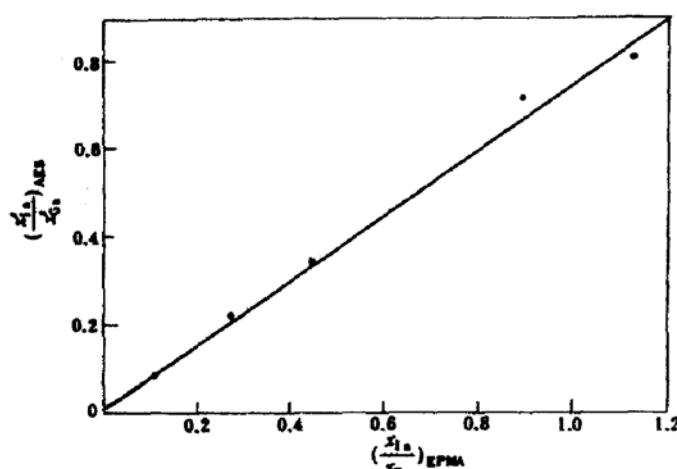


图 3 In/Ga 的表面浓度比与体浓度比关系

它大大简化了俄歇定量分析中修正计算,可以用于常规的俄歇定量分析.

4. 定量俄歇分析结果与其他方法结果的比较

由方程(6),(11)和 $K_{InGa}^{InGa} = 0.75$ 对五个不同 x 值的 $In_xGa_{1-x}As$ 样品进行基体效应和离子溅射效应修正的 AES 定量分析结果如表 2 所示, 表中同时给出电子探针微区分析结果. 为了检验本方法所给的 AES 定量分析结果的可靠性, 我们对 $x = 0.47$ 和 $x = 0.53$ 的两个样品, 分别进行 X 射线双晶衍射分析

测量, 结果也列在表 2 中. 结果表明, 双晶衍射分析结果与本文提供的 AES 定量分析结果之间能够很好地符合. 在 AES 常规定量分析中, 通常使用谱仪公司提供的计算机软件进行计算, 虽然能很快地给出结果, 但由于该方法没有考虑材料基体效应和离子溅射效应的影响, 误差往往很大. 定量修正的计算一般都十分繁杂, 不便常规分析中使用. 对于 $In_xGa_{1-x}As$ 三元化合物系统, 如果将 AES 常规定量分析所得的 In 百分浓度直接代入公式(13)进行定量修正, 可使分析精度大大提高, 如表 2 所示. 因此, 公式(13)可用作常规定量分析的修正.

表 2 $In_xGa_{1-x}As$ 样品中 x 值的定量分析结果

样 品 \ 测 量 方 法	电 子 探 针 法	常 规 定 量 AES	常 规 定 量 AES(经 本 文 公 式(13)修 正)	本 文	X 射 线 双 晶 衍 射 法
1	0.53	0.44	0.51	0.52	0.55
2	0.47	0.41	0.48	0.49	0.50
3	0.31	0.24	0.30	0.31	
4	0.21	0.18	0.23	0.23	
5	0.10	0.07	0.09	0.10	

五、结 论

本文给出一种 $In_xGa_{1-x}As$ 三元化合物半导体的 AES 定量分析方法和一个简单的定量修正公式. 基体效应的成分关系较弱. 氩离子溅射不会导致表面 As 浓度的变化, 仅观察到 In 相对 Ga 的择优溅射. 本文提供的定量 AES 分析结果可与 X 射线双晶衍射分析结果很好地一致.

部分样品的制备得到牟善明同志的帮助, 在此表示衷心的感谢.

参考文献

- [1] 许振嘉, 陈维德, 真空科学与技术, 5(5), 45(1985).
- [2] J. R. Arther and J. J. Lepore, *J. Vac. Sci. Technol.*, 14, 979(1977).
- [3] W. D. Chen (陈维德), H. Bender, A. Demesmaeker, W. Vandervorst and H. E. Maes, *Surf. and Interface Anal.*, 12, 156(1988).
- [4] 高培德, 章纯思, 毕联训, 真空科学与技术, 4(3), 166(1984).
- [5] 杨得全, 范垂祯, 半导体学报, 12(7), 430(1991).
- [6] W. D. Chen (陈维德), H. Bender, W. Vandervorst and H. E. Maes, *Surf. and Interface Anal.*, 12, 151(1988).
- [7] R. Shimizu, *Jap. J. Appl. Phys.*, 22, 1631(1983).
- [8] M. P. Seah and W. A. Dench, *Surf. and Interface Anal.*, 1, 2(1979).
- [9] L. E. Davis, N. C. Macdonald, P. W. Palmberg, G. E. Xiach and R. E. Weber, *Handbook of Auger Electron Spectroscopy*, Physical Electronics Division, Perkin-Elmer Corporation, Minnesota, 1978.
- [10] P. Streubel and H. Berndt, *Surf. and Interface Anal.*, 6, 18(1984).

Quantitative Auger Electron Spectroscopy Analysis of $In_xGa_{1-x}As$ Grown by Molecular Beam Epitaxy

Chen Weide^{1,2}, Chen Zonggui^{1,3} and Cui Yude^{1,2}

1 Institute of Semiconductors, Academia Sinica, Beijing, 100083

2 National Laboratory for Surface Physics, Academia Sinica, Beijing, 100080

3 National Laboratory for superlattices and Microstructures, Beijing, 100083

(Received 11 December 1991; revised manuscript received 3 March 1992)

Abstract

Quantitative Auger analysis of $In_xGa_{1-x}As$ grown by molecular beam epitaxy (MBE) have been performed with an internal standard element method. It is shown that matrix correction for K_M^{InGa} is about 1.08 and the composition dependence of K_M^{InGa} is weak for the ternary compounds. No preferential sputtering of As was found and sputter correction factor K_s^{InGa} is equal to 0.75. Finally, the quantitative results obtained using this method and that by X-ray double-crystal diffraction analysis are compared.

PACC: 7920F, 7920N, 8160C