

GaAs(100) 热退火表面的变角 XPS 定量分析

汪贵华 杨伟毅 常本康

(南京理工大学电子工程与光电技术学院, 南京 210094)

摘要: 利用变角 X 射线光电子能谱(XPS) 及其层状结构的计算程序分析和计算 GaAs(100) 在 600—675℃ 热退火处理后表面组分/深度 的定量变化. 在 GaAs 表面氧化物与衬底之间存在一过渡层, 即弛豫层, 该层在自然情况下为富 As 的结构, 经 600℃ 以上的温度退火后, 成为富 Ga 的结构. 实验和计算发现该层的厚度和 Ga 的相对含量随退火温度增加而增大, 即弛豫层中的 Ga 含量由 53.4% 变为 62.1%, 弛豫层厚度由 1.3nm 变为 2.2nm.

关键词: 砷化镓; X 射线光电子能谱; 层结构; 热退火

PACC: 6855; 7960; 7320

中图分类号: O434.13 **文献标识码:** A **文章编号:** 0253-4177(2000)07-0657-05

Quantitative Investigation of Surface Layer Structure of GaAs(100) After Thermal Annealing by Angular Dependent XPS

WANG Gui-hua, YANG Wei-yi and CHANG Ben-kang

(*Institute of Electron Engineering and Optoelectrical Technology,
Nanjing University of Science and Technology, Nanjing 210094, China*)

Received 19 April 1999, revised manuscript received 27 June 1999

Abstract: By employing angular dependent X-Ray Photoelectron Spectroscopy (XPS) technique, an analysis of chemical composition/depth of GaAs (100) surface after thermal annealing ranging from 600℃ to 675℃ is achieved. A transition layer between the surface oxide layer and substrate, being As-abundant naturally, gets Ga-abundant after annealing above 600℃. It is found that the relative atomic concentration of Ga and the thickness of the transition layer are increasing when the annealing temperature gets higher, i. e. Ga atomic concentration is from 53.4% to 62.1% and the thickness from 1.3nm to 2.2nm at the temperature ranging from 600℃ to 675℃, while the As oxide and Ga oxide are eliminated gradually.

Key words: GaAs; X-ray photoelectron spectroscopy; layer structure; thermal annealing

EEACC: 6855; 7960; 7320

汪贵华 1965 年出生, 在职博士生, 现从事 GaAs 光电发射及表面分析的研究
1999-04-19 收到, 1999-06-27 定稿

Article ID: 0253-4177(2000)07-0657-05

1 引言

极性的(100)面的砷化镓(GaAs)是常用来制作光电阴极和外延生长的基底材料,其表面状况严重地影响着阴极与生长的材料的性能^[1,2].为了获得原子级清洁的表面,往往通过对GaAs进行加热退火处理净化表面,以去除在室温下形成的表面氧化物.热退火处理引起GaAs发生重构,表面由富镓的结构变为富砷的结构^[3,4],但GaAs表面组分变化一般是在几纳米的范围内,由于受表面出射电子的非弹性平均自由程所限制^[5],表面组分在热退火的作用下的定量变化还不清楚.由于X射线光电子能谱(XPS)的光电子强度与其掠射角有着较直接的定量关系^[6],可通过改变样品表面与光电子的接受方向之间的角度的办法,来获得表面的化学信息^[7].目前,在许多种变角XPS定量计算方法中,以Hazell^[8]提出的表面层状模型的物理意义明确,结果唯一性较好,不过,其计算方法对计算多层和多种组分的表面组分却比较困难.

本文将GaAs(100)的样品在超高真空条件下热退火处理,并进行变角XPS分析,获取GaAs及其氧化物的组成随出射角的变化,用变角XPS的层状结构的计算程序进行计算,首次获得了表面组成的定量结果及其随温度变化的关系.由于我们在计算过程中,采用了一些新的算法,节省了计算时间,使计算多层和多种组分的表面组分/深度分布变得简单易行.

2 实验

在X射线光电子能谱仪PERKER-ELEMER ESCA5300上连接了另一个超高真空系统,其中的温控部分,由碘钨灯加热,热电偶测温,其温度可控在 $\pm 2^\circ\text{C}$ 的精度范围内.该连接的真空系统的低真空获得由XPS的机械泵和分子泵进行,超高真空由该系统的离子泵和升华泵完成.该系统与XPS在超高真空部分通过阀门连接,样品可在两者之间由磁力传输杆传送.将重掺杂Zn的(100)面的GaAs样品经四氯化碳、丙酮、酒精和去离子水超声清洗,然后用 $\text{H}_2\text{SO}_4:\text{H}_2\text{O}_2:\text{H}_2\text{O}$ 为3:1:1的溶液刻蚀15s,再用去离子水冲洗,吹干后,立即放入XPS的予抽室,样品在XPS室和连接的超高真空系统之间测试和加温处理.每次加温前,本底真空度优于 $7.5 \times 10^{-8}\text{Pa}$,XPS测试时真空压强小于 $2.6 \times 10^{-7}\text{Pa}$.

3 变角XPS的层状结构模型

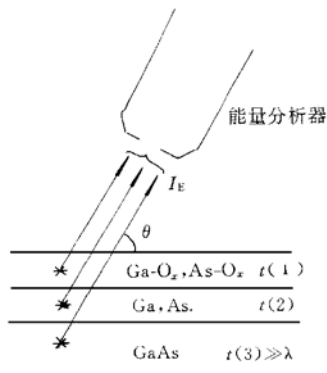


图1 GaAs表面层状结构模型

FIG. 1 Layer Structure Model for GaAs Surface

应用Hazell^[8]提出的层状结构模型到GaAs表面,将GaAs的表面分为3层,第1层为Ga、As的氧化物;其次为Ga、As的过渡层,即弛豫层;第3层为衬底层,其组成为化学配比的GaAs.组分有四种,Ga和氧化的Ga,As和氧化的As,如图1所示,即整个结构为4种成份3层结构.设元素Ga和氧化的Ga,As和氧化的As光电离截面 σ ,非弹性散射平均自由程 λ 等参数与各层的组成无关.利用Fadley等导出的定量公式^[6],某元素或组分E来自于第k层的光电子峰强度由下式表示:

$$I_E^k = K_E n_E(k) \sigma_E \lambda_E [1 - \exp(-t(k)/\lambda_E \sin\theta)] \quad (1)$$

式中 K_E 表示与电子能量、X射线强度等有关的谱仪常数; $n_E(k)$ 表示第k层中元素E的原子密度; λ_E , σ_E 分别是元素E的非弹性散射平均自由程和光电离截面; θ 为掠射角(take-off angle),即能量分析器与样品表面的夹角,如图1所示.以 SF_E 表示元素E的相对灵敏度因

子, 因此可有:

$$SF_E \propto K_E \sigma_E \lambda_E \quad (2)$$

上述 k 层的光电子相继通过 $(k-1)$, $(k-2)$, $\dots$, $2, 1$ 等层, 信号受到衰减. 那么, 元素 E 的光电子总的谱峰强度 I_E 是每一层谱峰信号的和, 于是得到:

$$I_E/SF_E = \sum_{k=1}^L n_E(k) [1 - \exp(-t(k)/\lambda_E \sin\theta)] \times \prod_{i=1}^{k-1} \exp(-t(i)/\lambda_E \sin\theta) \quad (3)$$

式中 L 是样品的总的层数, 此计算中, L 为 3.

若样品中有 N 种元素, 此计算中, $N=4$, 由下式计算元素 E 的表观的原子百分浓度 C_E :

$$C_E = (I_E/SF_E) / \left[\sum_{x=1}^N I_x/SF_x \right] \quad (4)$$

这种模型中没有考虑表面粗糙度、电子和 X 射线折射和衍射等因素的影响. 本程序的光电子的非弹性平均自由程是利用 Seach 和 Dench 的化合物非弹性平均自由程的定量公式获得的^[7,9], Ga3d、As3d 的相对灵敏度因子由实验仪器的数据库和手册提供, 其值分别为 0.31、0.53. 测得各组分的光电子谱峰强度 I_E , 用公式(4) 计算表观的原子百分浓度, 把对应不同的光电子掠射角的表观的原子百分浓度 C_E 输入程序, 在很宽的原子浓度和层厚度范围内, 经过循环迭代和最小二乘法, 将 $n_E(k)$ 和 $t(k)$ 代入公式(3), 使元素的 $n_E(k)$ 和厚度 $t(k)$ 所对应的各实验角度的各成分的相对百分浓度与表观的原子百分浓度 C_E 的均方根最小, 即最佳拟合, 此时的 $t(k)$ 和 $n_E(k)$, 即是 k 层的厚度和 k 层各组分的原子密度. 各层的相对原子浓度百分比为

$$C_E^k = n_E(k) / \sum_{x=1}^N n_x(k) \quad (5)$$

在程序中, 还计算了 8 个实验角度的表观的原子百分浓度与计算的原子百分浓度之间差的绝对值的平均值, 以表示计算的效果.

4 结果与讨论

将 GaAs(100) 样品, 在 600、625、650、675 °C 分别热退火 10min 后, 将样品送入 XPS 室进行测试. 含有氧化物的 Ga、As 的谱峰要进行分峰处理, 变角的 XPS 谱峰如图 2 所示. 用变角 XPS 程序获得的层结果如表 1 所示, 计算的和表观的原子浓度百分比的比较如图 3 所示. 每个温度下, 8 个实验角度的表观的原子百分浓度与计算的原子百分浓度之间差的绝对值的平均值均小于 1%, 反映出模拟的效果比较好.

表 1 热退火的 GaAs(100) 的层厚度和相应的原子浓度百分比

Table 1 Layer Thickness and Corresponding Atom% for Different GaAs(100)

Layers After Thermal Annealing					
	层厚度/nm	氧化的 Ga	Ga	氧化的 As	As
25°C	第一层 1.1	44.3%	—	55.7%	—
	第二层 1.3	—	45.87%	—	54.13%
600°C, 10min	1.0	85.45%	—	14.55%	—
	1.5	—	53.42%	—	46.58%
625°C 10min	0.9	100%	—	—	—
	1.5	—	54.73%	—	45.27%
650°C 10min	0.9	100%	—	—	—
	1.9	—	56.36%	—	43.64%
675°C 10min	—	—	—	—	—
	2.2	—	62.17%	—	37.83%

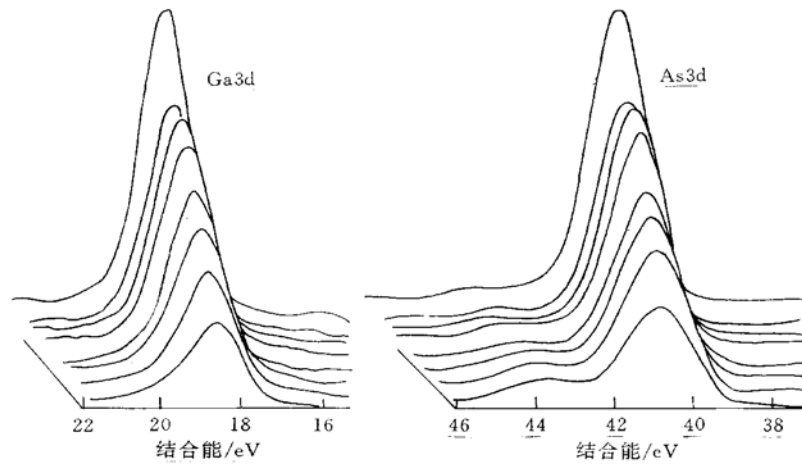


图 2 Ga3d, As3d 的变角 XPS 图谱
FIG. 2 XPS Spectra of Ga3d and As3d

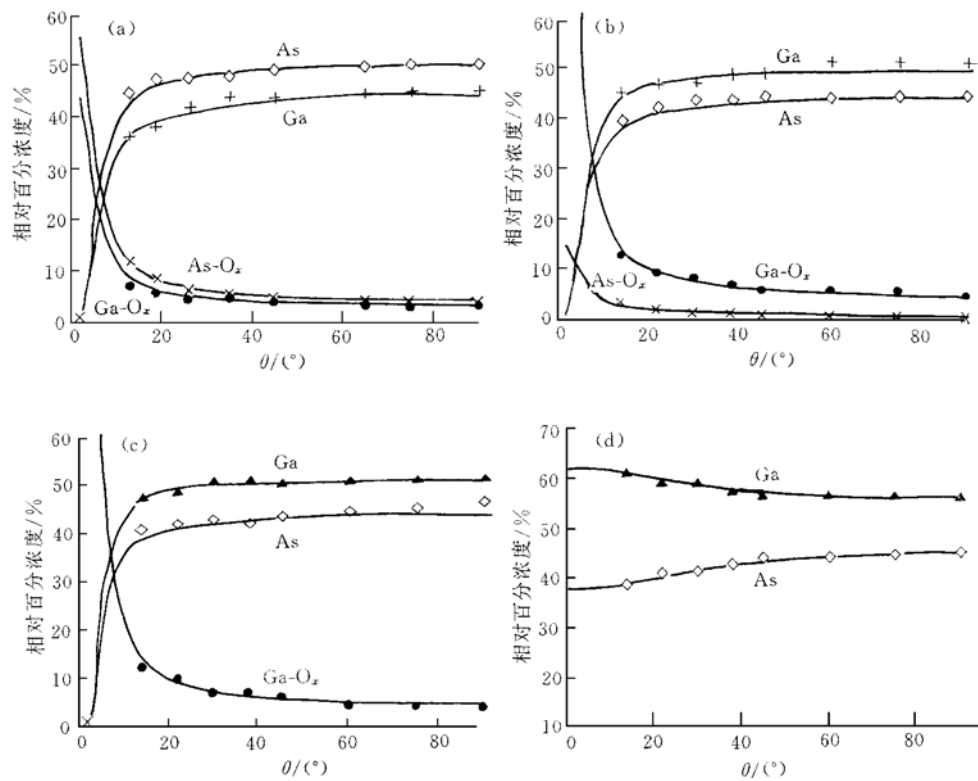


图 3 Ga, As 和 Ga, As 的氧化物的表观的和计算的相对原子浓度百分比含量比较
(a) 室温, (b) 600 °C 退火, (c) 625 °C 退火, (d) 675 °C 退火.

FIG. 3 Relative Atomic Concentration for Ga, As and Quantity of Ga and As

根据 Ga 和 As 光电子谱的分解峰的化学位移, 可知室温下表面的氧化物是三氧化二镓(Ga_2O_3) 和三氧化二砷(As_2O_3)。从图 3 的表观的相对原子浓度随掠射角的变化可推知, 在室温情况下, 弛豫层中的 As 和氧化砷必定多于 Ga 和 Ga 的氧化物。计算的结果也证实这一推断, 显示了表面为富 As 的结构。经 600°C 的温度退火后, 弛豫层的 Ga 要大于 As, 而成为富 Ga 的结构。表面上砷的氧化物明显减少, 镓的氧化物增加, 氧化的镓要大于室温下 GaAs 的氧化的镓量。说明在加热作用下, 氧已从 As 结合转到与 Ga 结合, 这与文献[10] 的结论相一致。 625°C 的退火处理基本上去除了砷的氧化物, 675°C 的退火处理基本上去除了镓的氧化物。

从表 2 可发现弛豫层的厚度和其中的 Ga 原子相对含量随退火温度增高而增大, 退火温度越高, Ga 量富集越严重。这可能是表面 As 在高温作用下, 从表面蒸发而减少所致。因此用较高的温度处理的 GaAs 表面 Ga 富集, 使表面的组成变化增大。实验还发现, 在 675°C 时, 如果退火时间增长, 弛豫层相应增厚, Ga 的原子相对含量更大。

5 结论

在超高真空条件下, 对 p 型重掺杂的(100) 面的 GaAs 样品在 $600\sim 675^\circ\text{C}$ 分别进行了退火处理, 并进行变角 XPS 分析。利用变角 XPS 层状结构的计算程序, 首次定量地获得了 GaAs 在退火后表面层结构的厚度和原子百分含量。

加热作用首先是去除表面的砷的氧化物, 并将与砷结合的氧转到与 Ga 接合, 使氧化镓的量增加, 在 625°C 基本去除了表面砷的氧化物, 675°C 基本上能去除表面的氧化镓。

在 GaAs 表面氧化物与衬底之间存在一过渡层或弛豫层, 该层在自然情况下为富 As 的结构, 经 600°C 以上的温度退火后, 该层成为富 Ga 的结构。该弛豫层的厚度、Ga 的相对含量随退火温度增加而增大。退火温度越高, Ga 量富集越严重。

参 考 文 献

- [1] B. J. Stocker, Surface Science, 1975, **47**: 501—513.
- [2] 刘兴权, 陆卫, 马朝晖, 等, 半导体学报, 1997, **18**(6): 408—411[LIU Xingquan, LU Wuei, MA Chaohui *et al.*, Chinese Journal of Semiconductors, 1997, **18**(6): 408—411].
- [3] M. Besancon, R. Landers and J. Jupille, J. Vac. Sci. Technol., 1987, **A5**(4): 2025—2027.
- [4] C. R. Bayliss and D. L. Kirk, J. Phys. D: Appl. Phys., 1976, **9**: 233—244.
- [5] 陆家和, 陈长彦, 等, 表面分析技术, 电子工业出版社, 1988, 183[LU Jiahe, CHEN Changyan *et al.*, Surface Analysis Technologies, Electronic Industrial Publishing House, 1998, 183(in Chinese)].
- [6] S. Fadley, R. J. Baird, W. Siekaus *et al.*, Journal of Electron Spectroscopy, 1974, **4**: 93—137.
- [7] 王建祺, 吴文辉, 冯大明, 电子能谱学(XPS/XAES/UPS) 引论, 国防工业出版社, 1992, 240—246[WANG Jianqi, WU Wenhui, FENG Daming, Introduction to Electronic Energy Spectrum (XPS/XAES/UPS), National Defence Industry Publishing House, 1992, 240—246(in Chinese)].
- [8] L. B. Hazell, I. S. Brown and F. Freisiger, Surface and Interface Analysis, 1986, **8**: 25—31.
- [9] M. P. Seah and W. A. Dench, Surface and Interface Analysis, 1979, **1**: 2—15.
- [10] C. Y. Su, I. Lindau, P. W. Chye *et al.*, Phys. Rev. B, 1982, **25**(6): 4045—4068.