

四极 SIMS 对 $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ 中 Si 的定量分析*

姜志雄 查良镇

(清华大学电子工程系 北京 100084)

王佑祥 陈春华 陈 新

(中国科学院表面物理实验室 北京 100080)

(中国科学院半导体研究所 北京 100083)

摘要 本文讨论了用 MIQ-156 四极 SIMS 仪器对 $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ 中 Si 进行定量分析的实验方法,考察了测量结果的重复性及 x 变化时 Si RSF 的变化规律,在 IMS-4f SIMS 仪器上进行了对比测试,用 Cs^+ 源对 ^{29}Si 的原子检测限达到 $4 \times 10^{15} \text{cm}^{-3}$.

PACC: 0775, 7920N

1 引言

以 GaAs 为代表的 III-V 族化合物半导体因其优越性能而在微波和光电器件的研制中得到广泛的应用,微量杂质的行为对器件的性能常有决定性的影响, Si 作为重要的掺杂元素,其定量分析有着很强的应用背景,并对解决类似问题具有典型性. 我们知道,电学方法通过测量总的载流子浓度来估计 Si 的掺杂浓度^[1], 它不能区分互补效应,也无法测量未激活掺杂元素的含量,因而常有相当的局限性. 二次离子质谱 (Secondary Ion Mass Spectrometry, 简称 SIMS) 通过质谱特征峰来测量相应杂质在基体中的含量,具有很高的灵敏度、宽的动态范围和优良的深度分辨能力且分析过程直接迅速,所以在半导体材料分析中得到了广泛应用^[2].

$\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ 是一种很实用的 III-V 族化合物半导体,当 $x=0$ 时它就是 GaAs, 但当基体中 Al 的成份变化时会使 Si 的二次离子产额受基体效应 (Matrix Effect) 影响而改变,因此我们在 GaAs 中 Si 定量分析的基础上,根据器件制作的实际需要,把研究范围扩展到 $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$. 在八、九十年代,有关 AlGaAs 中 Si 的 SIMS 定量分析在国际上得到了广泛开展^[3~6], 对影响定量分析的多种因素进行了深入的研究并取得了较好结果,采用标准样品

* 国家自然科学基金资助项目

姜志雄 男, 1966 年生, 工学博士

查良镇 男, 1937 年生, 教授

王佑祥 男, 1939 年生, 副研究员, 现主要从事表面界面研究

1995 年 1 月 18 日收到初稿, 1995 年 4 月 20 日收到修改稿

法用相对灵敏度因子(Relative Sensitivity Factor,简称RSF)进行定量分析时相对偏差可达20%左右^[7].已发表的文章多数是在CAMECA IMS仪器上完成的.

我国已开展了GaAs中Si的定量分析工作^[8~11],但对 $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ 中Si的定量分析尚未系统展开.我们在用四极SIMS对GaAs中Si定量分析一般问题研究的基础上^[12],采用MIQ-156的 Cs^+ 源并对其进行了仔细调整,专门用分子束外延方法制作了一系列 x 值的 $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ 离子注入Si样品,并对注入剂量做了校准,重点研究了特征二次离子的选择,考察了定量分析的重复性,在这台仪器上得到了溅射产额和Si的相对灵敏度因子随 x 值变化的规律,获得了定量分析结果.

2 实验

2.1 样品

实验所用样品有均匀掺杂、离子注入和多层结构样品:

1#为均匀掺杂Si的GaAs样品,Si的原子浓度为 $(6 \pm 0.5) \times 10^{17} \text{cm}^{-3}$,是引进的参考物质.

2#~7#是离子注入Si的 $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ 样品,基体组份和注入参数如表1所示,其中2#~5# $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ 样品是由中国科学院半导体研究所用分子束外延方法生长的, x 值由生产条件估计并经X射线衍射谱(XRD)测定,Si的离子注入是在北京师范大学一次完成的,不同样品的注入剂量和能量相同.6#样品是从法国引进的参考物质.7#样品是CHARLES EVANS & ASSOCIATES的参考物质.

表1 实验所用离子注入样品

样品编号	2#	3#	4#	5#	6#	7#
基体组份	AlGaAs	AlGaAs	AlGaAs	AlGaAs	GaAs	GaAs
x 值	0.1	0.3	0.5	0.7	0	0
注入离子	^{29}Si	^{29}Si	^{29}Si	^{29}Si	^{28}Si	^{28}Si
注入原子剂量(cm^{-2})	7×10^{14}	7×10^{14}	7×10^{14}	7×10^{14}	5×10^{14}	8.8×10^{13}
注入能量/keV	150	150	150	150	280	260
样品来源	半*	半*	半*	半*	法国	CE&A**

* 中国科学院半导体研究所

** Charles Evans & Associates, U. S. A.

8#是引进的用MBE方法生长的GaAs/AlGaAs四层结构样品, x 值分别为0.4、0.3、0.2和0.1,每层的厚度均为 $0.2 \mu\text{m}$,分别由 $0.1 \mu\text{m}$ 的GaAs隔离, x 值由生长条件估计并经俄歇电子能谱(AES)定量校准,参考文献[13]提供了有关实验结果.

2.2 仪器

实验主要是在法国RIBER公司的MIQ-156型四极SIMS仪器上完成的.为得到更好的检测限,一次离子选用 Cs^+ ^[14],能量 E_p 以10keV为主,入射角为 45° (相对于样品法线方向),扫描范围为 $0.51 \times 0.31 \text{mm}^2$,电子门为5%.

在进行分析测试前对一次离子光路进行了仔细调节,使一次束流强度达到最大时光学系统的象差尽量小.为减小束斑,在深度分析时所用一次束流强度较小,分别为200、100、50nA.对二次离子分析系统的参数进行了仔细设置,在不同测试时间所用能量分析器和质量分析器的参数稳定不变.实验中所选质量分辨为 $^{69}\text{Ga}^-$ 峰的 $\Delta M_{20\%H} = 0.6 \text{amu}$ (原子质量

单位)。

一次束剥蚀坑的深度 d 和面积 A 用台阶仪测量, 一次束流强度 I_p 由法拉第杯测定, 一次离子 Cs^+ 对 $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ 的溅射产额 Y 由下式求得:

$$Y = \frac{A \times d \times \rho \times e}{I_p \times T} \quad (1)$$

式中 ρ 为 $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ 的原子密度; e 是电子电荷; T 是剥蚀时间。

2.3 定量分析方法

定量分析采用相对灵敏度因子法, 其基本概念可参考文献[14]。当已知离子注入剂量时, 可由下式求得 RSF:

$$\text{RSF} = \frac{F}{z} \times \frac{I_R}{\int_0^T (I_i - I_B) dt} \quad (2)$$

F 为 Si 离子注入剂量; z 为剥蚀速率; I_i 和 I_R 分别为痕量杂质二次离子强度和参考信号强度; I_B 为 I_i 的本底; T 为剥蚀时间。

在获得 RSF 后, 可将任一时刻所测痕量杂质的二次离子强度转化为相应的原子浓度 C :

$$C = \text{RSF} \times \frac{I_i - I_B}{I_R} \quad (3)$$

文献[11]曾对 2#~5# 样品所用离子注入机的剂量进行过定量检测, 结果表明其实际注入剂量比标称值高, 为此我们将 3# 样品送往美国 CE&A 运用标样进行了定量校准, 校准值为 $7 \times 10^{14} \text{cm}^{-2}$, 比标称值高 40%, 由于 2#~5# 样品的注入剂量相同, 在后面的定量分析中, 这些样品的注入原子剂量均取 $7 \times 10^{14} \text{cm}^{-2}$ 。

校准深度时近似认为整个剥蚀过程是均匀的。

3 结果及讨论

3.1 特征二次离子的选择

3.1.1 Si 特征二次离子的选择

AlGaAs 中 Si 的特征二次离子可选用 Si^- 和 SiAs^- , 在 MIQ-156 仪器上用这两种二次离子的效果有较大差别, 图 1 为以 As_2^- 为参考信号同时检测 $^{29}\text{Si}^-$ 和 $^{104}\text{SiAs}^-$ 时所得 3# 样品中二次离子信号随剥蚀时间的变化, 可以看出: $^{104}\text{SiAs}^-$ 的动态范围比 $^{29}\text{Si}^-$ 大一个多量级, 这意味着检测 $^{104}\text{SiAs}^-$ 时对 Si 的检测限比检测 $^{29}\text{Si}^-$ 时可高一个多量级。因此选用 SiAs^- 作为 Si 特征二次离子。

3.1.2 参考信号的选择

用 MIQ-156 分析 AlGaAs 中 Si 时, 若兼顾剥蚀速率(分析速度)和痕量杂质二次离子

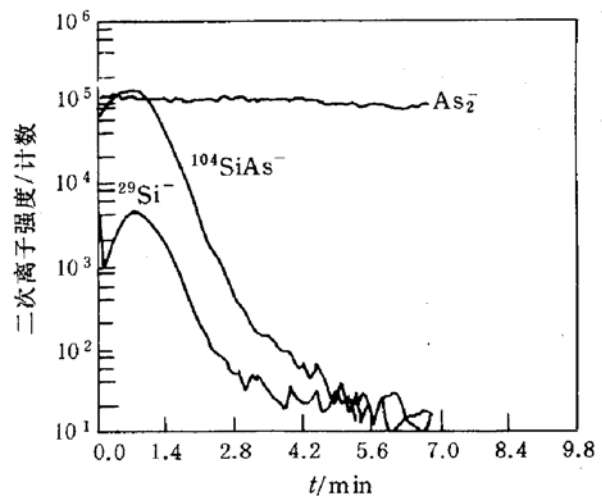


图 1 $^{29}\text{Si}^-$ 、 $^{104}\text{SiAs}^-$ 二次离子强度随剥蚀时间的变化关系 (MIQ-156, Cs^+ , 10keV, 3# 样品)

的信号强度,则一般分析条件下 As^- 的计数率处于 10^6 cps 量级,这会带来计数重叠引起的误差; Ga^- 的二次离子产额比 As^- 低约三个量级,作为参考信号其强度又偏小,当计数率小时计数器带来的散粒噪声相对增大,且 $Al_xGa_{1-x}As$ 样品中 Ga 的基体组份是变化的,因此也不宜选 Ga^- . 经仔细研究我们决定选择 As_2^- 作为参考信号,它有如下特点:

在上述分析条件下 As_2^- 的信号强度均低于 1×10^6 cps.

当 $Al_xGa_{1-x}As$ 中 Al 的基体组份变化时, As_2^- 的信号强度保持不变,图 2 为 8# 样品深度剖析实验结果,随着 Al 的成份减小, $AlAs^-$ 的信号强度依次减小,但 As_2^- 的信号强度始终保持不变,说明 As_2^- 所受基体效应的影响小.

As_2^- 强度随靶电位的变化关系与 $SiAs^-$ 基本一致,图 3 为分析 1# 样品所得 $SiAs^-$ 和 As_2^- 强度随靶电位变化的关系曲线,可以看出二者的最可几靶电位相同,且在其附近 $SiAs^-$ 与 As_2^- 的变化趋势相近,这对于采用标准样品的相对灵敏度因子法是十分有利的.

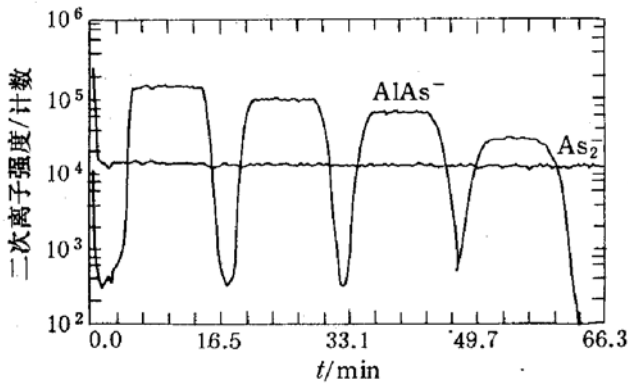


图 2 $AlAs^-$ 、 As_2^- 信号强度
随剥蚀时间的变化关系
(MIQ-156, Cs^+ , 10keV, 8# 样品)

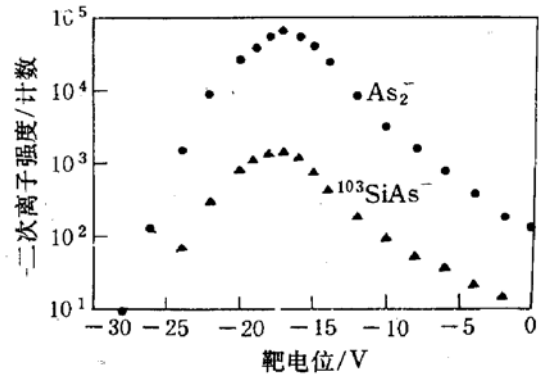


图 3 $^{103}SiAs^-$ 、 As_2^- 信号强度
随靶电位的变化关系曲线
(MIQ-156, Cs^+ , 10keV, 1# 样品)

3.2 Cs^+ 对 $Al_xGa_{1-x}As$ 的溅射产额 Y 与 x 的关系

表 2 为实测 Cs^+ 对 $Al_xGa_{1-x}As$ 的溅射产额 Y 及相应的 x 值,可以看出, x 增大时 Y 减小,这与 CAMECA 仪器上的结果类似^[15]. 由于溅射产额的变化会直接影响活性元素 Cs 在样品表面的含量,而 Cs 在样品表面含量的变化会使一些成份的二次离子产额发生显著变化^[16],所以 $Al_xGa_{1-x}As$ 中杂质的定量分析需特别注意基体效应的影响.

表 2 一次 Cs^+ 对 $Al_xGa_{1-x}As$ 的溅射产额 Y (MIQ-156, 10keV, 45°)

样品编号	6#	2#	3#	4#	5#
x	0	0.1	0.3	0.5	0.7
Y (原子/离子)	13.2	13.0	12.2	11.2	10.3

3.3 RSF 的重复性

以参考物质 6# 样品为分析对象观察了实测 RSF 的重复性,表 3 为测量结果,RSF 的平均值为 $3.0 \times 10^{19} cm^{-3}$,七次测量结果的相对标准偏差(Relative Standard Deviation, 以下简称 RSD)为 8.0%,这为定量分析结果的可靠性提供了依据.

表 3 GaAs 中 Si 的 RSF (MIQ-156, Cs^+ , 10keV, 6# 样品)

测量次序	1	2	3	4	5	6	7
一次束流强度(μA)	0.1	0.1	0.2	0.2	0.05	0.1	0.1
RSF($1 \times 10^{19}\text{cm}^{-3}$)	2.9	2.9	3.0	3.0	3.0	2.8	3.6

3.4 $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ 中 Si 原子浓度的 RSF

表 4 为实测 2#~6# 样品中 Si 的 RSF、测量次数和 RSD. 可以看出对每块样品所测 RSF 的相对标准偏差均小于 15%, 这同样说明测量结果的重复性. 从表 4 可知当 $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ 中 Al 的成份增大时(即 x 增大), Si 的 RSF 增大. 结合(2)式可以看出影响 RSF 的主要参数有剥蚀速率和特征二次离子强度, 由于 As_2^- 的强度不随 x 变化, 且剥蚀速率随 x 的变化较小, 则 RSF 随 x 增大而增大主要表明 SiAs^- 的二次离子产额随 x 的增大而增大.

表 4 $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ 中 Si 的 RSF
(MIQ-156, Cs^+ , 10keV, SiAs^- 为 Si 的特征二次离子, As_2^- 为参考信号)

样品编号	6#	2#	3#	4#	5#
x	0	0.1	0.3	0.5	0.7
测量次数	7	7	3	3	3
RSF($1 \times 10^{19}\text{cm}^{-3}$)	3.0	4.4	5.6	6.4	7.3
RSD	8.0%	3.1%	12%	2.7%	5.9%

通过表 4 建立 RSF~ x 关系曲线, 就可在本仪器上当 x 在 0 到 0.7 间变化时方便地确定 RSF.

3.5 对比测试

为验证 MIQ-156 的定量分析结果, 在 CE&A 用 IMS-4f 对 2#~5# 样品做了对比测试, 表 5 为用这两种仪器所测 2#~5# 样品中 Si 的峰值原子浓度. IMS-4f 上的测量结果是以 7# 样品为参考物质校准的, 由参考文献[17]可知, 用 IMS-4f 仪器通过测量 Si^- 、 As^- 来检测 $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ 中 Si 时, RSF 不随 x 变化, 所以用 7# 样品作为参考物质对 2#~5# 样品进行定量是可行的.

表 5 用 MIQ-156 和 IMS-4f SIMS 仪器所测不同 $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ 样品中 Si 原子的峰值浓度 C_{max}

样品编号	x	$C_{\text{max}}(1 \times 10^{19}\text{cm}^{-3})$	
		MIQ-156	IMS-4f
2#	0.1	3.1	3.0
3#	0.3	2.7	3.2
4#	0.5	2.8	3.3
5#	0.7	2.5	2.6

从表 5 可以看出两台 SIMS 仪器上的测量结果接近, 最大偏差小于 10%. 互校结果进一步证实了 MIQ-156 测量结果的可靠性.

3.6 检测限

图 4 和图 5 分别为 MIQ-156 所测 6# 样品中 ^{28}Si 和 2# 样品中 ^{29}Si 原子浓度的深度分布图, 可看出对 ^{28}Si 和 ^{29}Si 的原子检测限分别为 $2 \times 10^{16}\text{cm}^{-3}$ 和 $4 \times 10^{15}\text{cm}^{-3}$. ^{29}Si 的检测限比 ^{28}Si 好, 产生这一问题的原因是 $^{103}\text{GaO}_2^-$ 对 $^{103}\text{SiAs}^-$ 的质量干扰, 为此我们专门进行了实验研究,

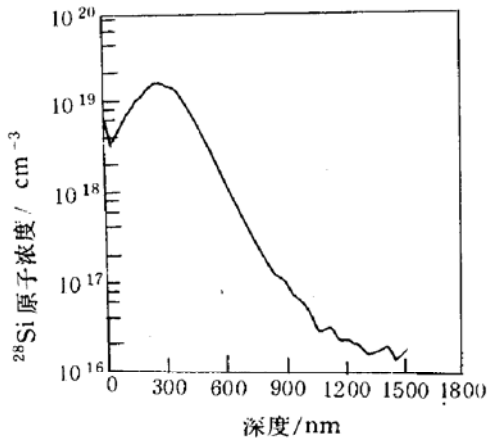


图 4 GaAs 中 Si 的深度剖面分布
(MIQ-156, Cs⁺, 10keV, 6[#] 样品)

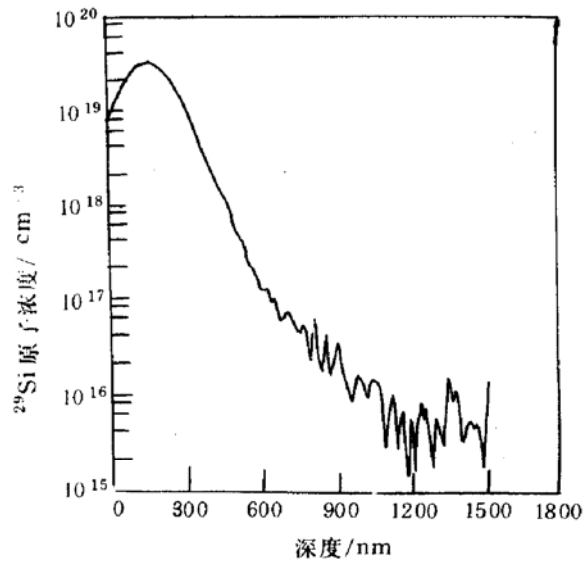


图 5 AlGaAs 中 Si 的深度剖面分布
(MIQ-156, Cs⁺, 10keV, 2[#] 样品)

图 6 是分析 6[#] 样品所得 $^{103}\text{SiAs}^-$ 和 $^{101}\text{GaO}_2^-$ 强度随剥蚀时间的变化关系曲线, 在剥蚀到坑底后 $^{103}\text{SiAs}^-$ 和 $^{101}\text{GaO}_2^-$ 的信号强度相当, 由于 $^{103}\text{GaO}_2^-$ 和 $^{101}\text{GaO}_2^-$ 的强度比与 ^{71}Ga 和 ^{69}Ga 的丰度比一致(约为 2 : 3), 而 $^{103}\text{GaO}_2^-$ 与 $^{103}\text{SiAs}^-$ 的质量数相同, 由此证实了 $^{103}\text{GaO}_2^-$ 对 $^{103}\text{SiAs}^-$ 的质量干扰是影响检测限的主要原因。

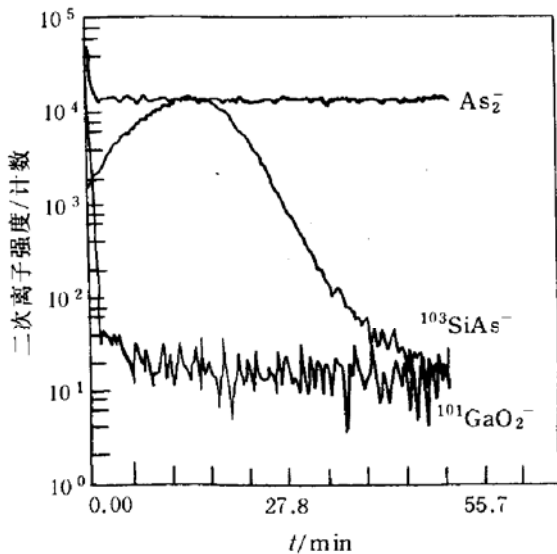


图 6 $^{101}\text{GaO}_2^-$ 和 $^{103}\text{SiAs}^-$ 信号强度
随剥蚀时间的变化关系
(MIQ-156, Cs⁺, 10keV, 6[#] 样品)

4 结论

本文首次在国内用四极 SIMS 仪器实现了 Cs⁺ 源下 $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ 中 Si 的定量分析, 研究了特征二次离子的选择, 获得了重复性好的测量结果, 用 IMS-4f 仪器验证了 MIQ-156 上的分析结果, 对 ^{29}Si 的原子检测极限达到 $4 \times 10^{15} \text{cm}^{-3}$ 。

致谢 美国 CHARLES EVANS & ASSOCIATES 的陈季南博士在 IMS-4f 上校准了离子注入的剂量并进行了对比测试, 在此一并深表谢意。

参 考 文 献

- [1] M. G. Dowsett *et al.*, J. Vac. Sci. Technol., 1992, B10(1): 336.
- [2] 查良镇, 二次离子质谱, 《表面分析技术》(陆家和、陈长彦等编), 北京: 电子工业出版社, 1987, 320~375.

- [3] A. A. Guluska and G. H. Morrison, *Anal. Chem.*, 1983, **55**:2051~2055.
- [4] A. A. Guluska and G. H. Morrison, *Anal. Chem.*, 1984, **56**:74~77.
- [5] M. Gauneau, R. Chaplain *et al.*, Fractional Secondary Ion Yields and Quantification in $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ III-V Semiconductors, the 6th International Conference on Secondary Ion Mass Spectrometry, Paris, France, 1987, 295~298.
- [6] L. Pavesi *et al.*, *J. Appl. Phys.*, 1992, **71**(5):2225~2237.
- [7] Y. Homma, S. Kurosawa *et al.*, Ion Yield Data of Impurities in GaAs Obtained from Robin-Round Study, the 7th International Conference on Secondary Ion Mass Spectrometry, California, USA, 1990, 119~122.
- [8] 范垂桢, 蒋能, 等, 第五届全国表面与界面学术会议论文摘要集, 1988, 4.
- [9] 程宝洪, 清华大学硕士学位论文, 1991.
- [10] 陈宇, 航天部 510 所硕士学位论文, 1992.
- [11] 邹庆生, 刘容, 等, 第一届全国二次离子质谱学术会议论文集, 1993, 30~31.
- [12] 姜志雄, 查良镇, 陈新, 等, 清华大学学报, 1994, 34(4):32~37.
- [13] Y. Gao, *Appl. Surf. Sci.*, 1988, **32**:420~430.
- [14] R. G. Wilson, F. A. Stevie and C. W. Magee, *Secondary Ion Mass Spectrometry, A Practical Handbook for Depth Profiling and Bulk Impurity Analysis* John Wiley & Sons, New York, 1989.
- [15] M. Meuris, W. Vandervorst *et al.*, Aspects of Quantitative Analysis of Oxygen-content in $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ Multilayers, the 6th International Conference on Secondary Ion Mass Spectrometry, Paris France, 1988, 277~282.
- [16] Ming L. Yu, *Phys. Rev. Lett.*, 1981, **47**:1325.
- [17] S. W. Novak and R. G. Wilson, SIMS Measurements of Impurities and Dopants in AlGaAs Heterostructures, the 6th International Conference on Secondary Ion Mass Spectrometry, Paris France, 1988, 303~306.

Quantitative Analysis of Si in $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ Using Quadrupole-based SIMS Instrument

Jiang Zhixiong, Zha Liangzhen

(Department of Electronic Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084)

Wang Youxiang, Chen Chunhua and Chen Xin

(State's Key Laboratory of Surface Physics, The Chinese Academy of Sciences, Beijing 100080)

(Institute of Semiconductors, China Academy of Sciences, Beijing 100083)

Received 18 January 1995, revised manuscript received 20 April 1995

Abstract Experimental methods in quantitative analysis of Si in $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ using MIQ-156 quadrupole-based SIMS instrument have been discussed. Reproducibility of the experimental results and the dependence of RSF for Si upon x have been studied. Comparisons between the results obtained from MIQ-156 and IMS-4f SIMS instruments have been made. The detection limit of $4 \times 10^{15} \text{cm}^{-3}$ for ^{29}Si atoms has been obtained by using Cs^+ primary ion beam on MIQ-156.

PACC: 0775, 7920N