

砷化镓在 O_2^+ 与 Cs^+ 离子轰击下 二次离子发射的研究

陈 新 陈春华 王佑祥

(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 本文研究了各种实验参数对 O-SIMS 和 Cs-SIMS 中 GaAs 二次离子发射的影响, 和样品室中氧分压对 GaAs 二次离子发射的增强效应. 实验表明, 与 Ar-SIMS 不同, O-SIMS 和 Cs-SIMS 中随 E_p 增加二次离子的强度反而有所下降, 而样品室注入氧可以提高正二次离子产额, 但需要达到较高的氧分压: 10^{-3} Pa. 二次离子能量分布测量表明, 对 O-SIMS, 二次离子强度在 $V_{bias} = 30$ V 左右达到最大值, 对 Cs-SIMS, 二次离子强度在 $V_{bias} = -20$ V 左右达到最大值.

PACC: 0775, 7920N

1 引言

随着 GaAs 在微电子及光电子材料与器件中的广泛应用, 迫切要求解决定量检测微量元素包括掺杂元素及杂质浓度的问题. 二次离子质谱(SIMS)由于检测灵敏度高, 深度分析动态范围好, 已成为分析 GaAs 的重要手段^[1,2]. 与目前广泛应用于集成电路的半导体材料硅相比, 化合物半导体材料 GaAs 的二次离子质谱研究是 70—80 年代才活跃起来的领域, 但大都侧重于定量分析的应用, 对于 GaAs 二次离子发射的定量分析基础研究不多. 另外研究表明 GaAs 中基体效应对二次离子发射影响也更加复杂^[3-5]. 国内已有一批 SIMS 仪器, 多数都是作定性分析. 兰州物理所范垂桢等同志对 GaAs 中杂质定量分析进行了大量工作^[6], 清华大学查良镇等同志对 GaAs 表面二次离子发射进行了研究^[7], 但都侧重于 Ar 源 SIMS 方面的工作. 目前 GaAs 的 SIMS 定量水平远远不能满足微电子、光电子材料和器件研制的要求, 迫切需要开展这一领域的系统研究.

近代 SIMS 分析通常用 O_2^+ 源作 +SIMS, Cs^+ 源作 -SIMS, 本文研究 O_2^+ 和 Cs^+ 离子轰击下 GaAs 的二次离子发射, 具有重要的应用意义.

陈 新 男, 1967 年生, 研究员. 从事表面物理研究

陈春华 男, 1944 年生, 工程师, 从事 SIMS 技术和研究工作

王佑祥 男, 1939 年生, 副研究员, 从事半导体表面界面研究工作

1993 年 3 月 26 日收到初稿, 1993 年 10 月 22 日收到修改稿

2 实验方法

SIMS 有如下基本关系式^[8]:

$$I_i = C_i Y_i T I_p \quad (1)$$

$$Y_i = S \alpha_i \quad (2)$$

这里 C_i : 元素浓度, T : 仪器透过率, I_p : 一次束流, S : 溅射产额, α_i : 离化几率, I_i : 二次离子强度, Y_i : 二次离子产额. 由公式(1)可见, 研究二次离子强度随各种参数变化, 就可以得到二次离子产额的信息.

实验用样品为 MBE 生长的 GaAs(100), 一次束入射角为 45° , 仪器为法国 Riber MIQ-156 二次离子质谱仪. 探测到的离子有 $^{69}\text{Ga}^+$, $^{75}\text{As}^+$, GaO^+ , AsO^+ , Ga_2^+ , GaAs^+ , As_2^+ 及 $^{69}\text{Ga}^-$, $^{75}\text{As}^-$, $^{69}\text{Ga}^{75}\text{As}^-$, $^{75}\text{As}_2^-$ 等等. 离子束能量为 4—12 keV, 样品架偏压为 +60—-60 V.

3 实验结果与讨论

3.1 清洁 GaAs 表面 SIMS 谱及其主要特征

在 O_2 源与 Cs 源轰击下清洁 GaAs 典型 +SIMS 谱与 -SIMS 谱见图 1(a), (b).

Ga、As 的原子离子峰是 GaAs 的主要特征峰. 由图 1(a), (b)可见, +SIMS(O_2 源)中, Ga 的原子离子峰包括 $^{69}\text{Ga}^+$, $^{71}\text{Ga}^+$ 二个同位素, 峰高比反映了二个同位素的自然丰

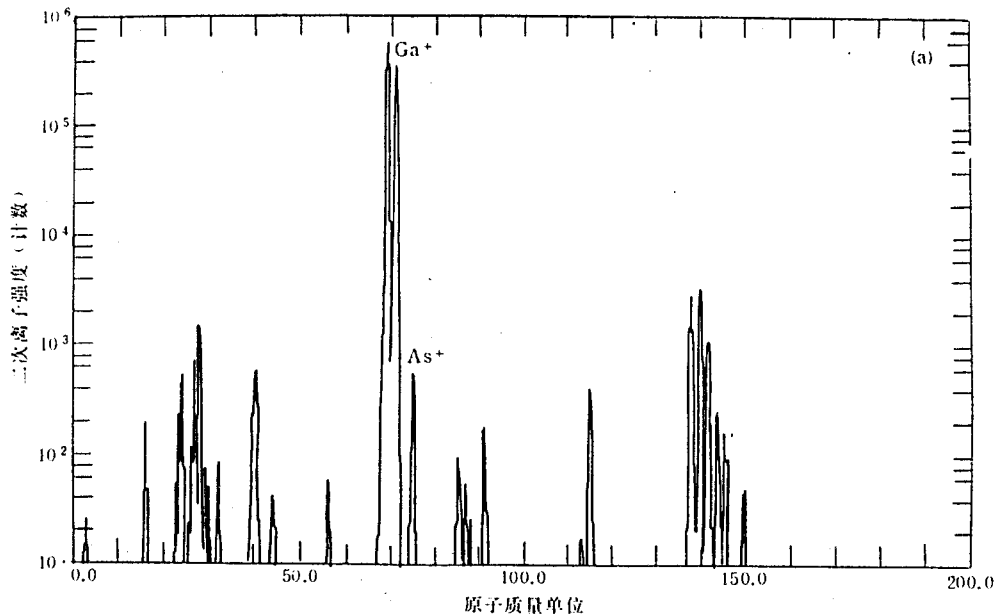
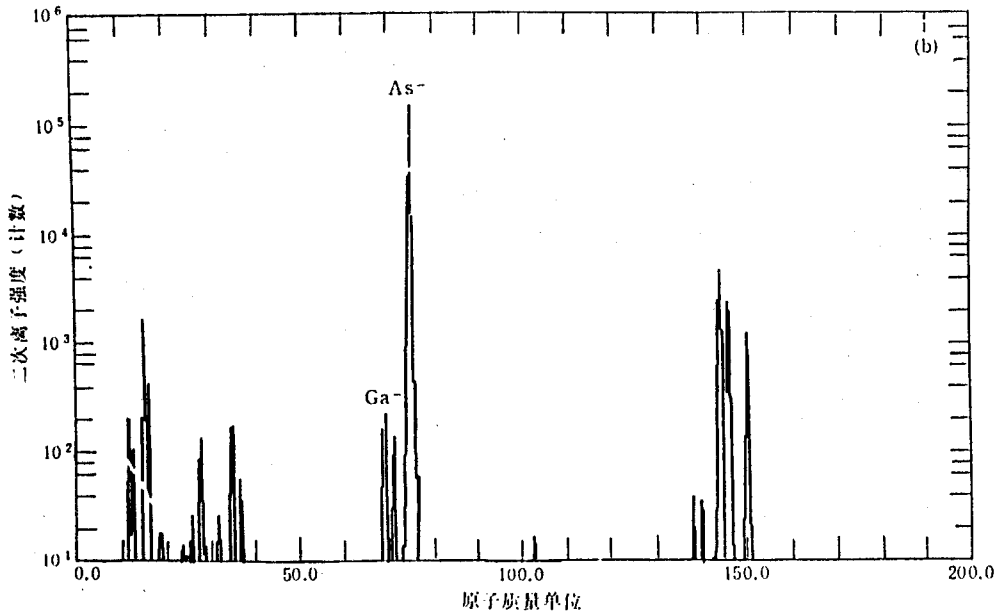


图 1 (a) 清洁 GaAs 表面的 +SIMS 谱(O_2 源)

$E_p = 6 \text{ keV}$ $I_p = 4 \text{ nA}$ $V_{\text{bias}} = 12 \text{ V}$

图 1 (b) 清洁 GaAs 表面的 -SIMS 谱(Cs^+)

$$E_p = 10 \text{ keV} \quad I_p = 0.1 \text{ } \mu\text{A} \quad V_{\text{bias}} = 0 \text{ V}$$

度比, $^{75}\text{As}^+$ 峰通常比 Ga^+ 峰低三个数量级左右. 与 +SIMS 相反, Cs 源 -SIMS 中 $^{75}\text{As}^-$ 比 $^{71}\text{Ga}^-$ 要高得多. 这是因为 Ga 的离化势 (6 eV) 比 As (10 eV) 小, 而反之 As 的电子亲和势 (0.8 eV) 比 Ga (0.3 eV) 要强之故.

GaAs 的主要原子团离子如 Ga_2^+ , GaAs^+ , As_2^+ 和 Ga_2^- , GaAs^- , As_2^- 等都在图上出现在相应原子质量数处.

3.2 离子束能量对二次离子产额的影响

O_2 源 +SIMS 与 Cs^- 源 -SIMS 所得 GaAs 主要二次离子强度与一次束能量 E_p 的关系曲线如图 2(a) 和 (b) 所示.

众所周知, 溅射产额 S 随 E_p 增加而变化^[8], 一般来说, 在离子枪能量范围内随 E_p 增加而增加. 表 1 是用 O_2 源在我们仪器上测量的结果^[9].

表 1 溅射产额 S 随一次束能量 E_p 的变化 (O_2 源)

E_p (keV)	6	8	10	12
Z (nm/min, μA)	35.0	74.5	116.4	169.3
A (mm^2)	1.7×0.92	1.2×0.63	0.93×0.53	0.77×0.45
S (atoms/ion)	6.5	6.8	6.9	7.1

其中 Z 为溅射速率, A 为一次束的扫描范围. 由公式 (2) 及表 1 可见二次离子产额随 E_p 增加而增加. 然而对 O_2 源与 Cs 源来说, 二次离子强度主要依赖于样品表面氧或铯的浓度, 而样品表面氧或铯的浓度与溅射产额成反比^[10].

对 O_2 -SIMS, 多数离子的产额随着 E_p 先是略有上升, 然后逐渐略有下降; 对 Cs -SIMS, 各种离子的产额随着离子束能量增加逐渐略有下降. 对 O_2 源, 离子束能量增加

产生二种效果：一则提高了溅射产额，使更多的样品原子被打出来，从而使二次离子产额增加；二则由于溅射速度提高，使样品表面附近注入的氧浓度降低，这使得溅射出离子的离化率降低。两种作用相互平衡，使二次离子产额随着离子束能量变化不大。Cs源也存在这二个相抵消的效应，只是后一种使用(Cs浓度降低的影响)比前一种作用大一些，使得二次离子产额随着 E_p 提高逐渐下降。

这里实验结果与 Ar-SIMS 结果^[7]不同。在 Ar-SIMS 中，GaAs 主要二次离子流的强度总的说来随 Ar^+ 能量增加而线性增加，这是因为 Ar 是惰性气体，不同于反应性元素 (O_2 , Cs)，不存在上述第二种效应。

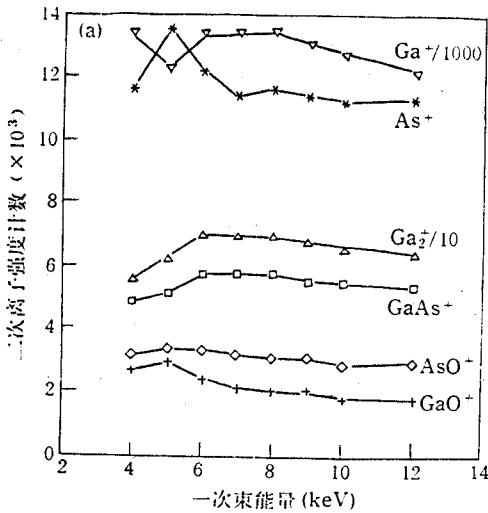


图 2(a) GaAs 主要二次离子强度与一次束能量的关系 (O_2 源)
 $I_p = 0.1 \mu A$ (测 Ga^+ 时用 $I_p = 4 nA$),
 $V_{bias} = 12 V$

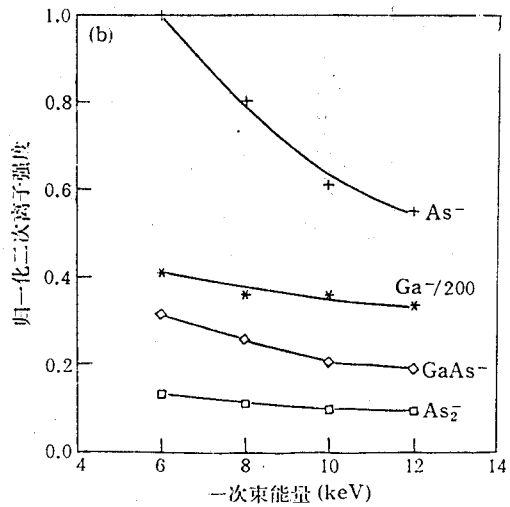


图 2(b) GaAs 主要二次离子强度与一次束能量的关系
 (Cs^+ 源), $V_{bias} = 0 V$

3.3 一次束流强度对二次离子强度的影响

所得实验结果示于图 3(a)和(b)。

由图 3(a)可见，对 O-SIMS，多数离子的二次离子强度与一次束强度在双对数坐标中表现为良好线性关系，但 $GaOH^+$ ， $AsOH^+$ 的强度随一次束增加不大。这是因为 H 来自真空室中残余气体，H 和水蒸气在样品上的吸附速率随束流密度增加而减小。对 Cs-SIMS 也有类似结果(见图 3(b))，由于 C，O 部分来自残余气体，它们构成的原子团离子，偏离线性关系(当束流加大时，束径相应变大，会有弥散的一次离子打到污染表面，这时会使 C，O 信号异常增加)。二次离子强度与一次束流强度所表现的线性关系说明了 SIMS 基本方程(1)的正确性。

我们还研究了二次离子产额和溅射速率的关系。在一次束流及能量不变的情况下，改变离子束扫描面积，从而改变对样品的剥蚀速率，观察二次离子产额的变化。实验表明当离子束扫描从二档改到五档，扫描面积缩小到原来的 1/100，溅射速率增加了约 100 倍，但二次离子强度变化不大，误差在 $\pm 5\%$ 以内，说明二次离子产额不随溅射速率增加

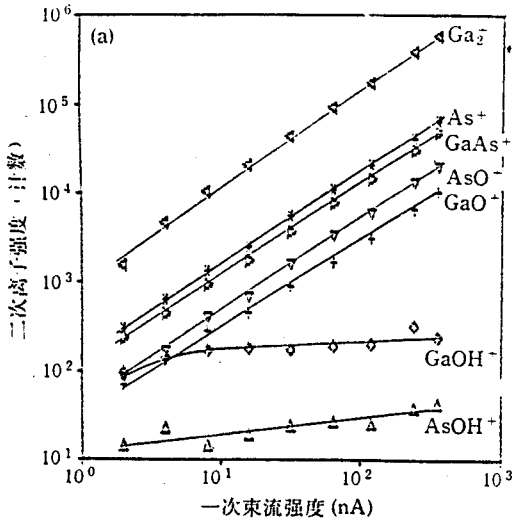


图 3(a) 一次束流强度对二次离子强度的影响(O_2^+ 源)
 $E_p = 6 \text{ keV}$ $V_{bias} = 12 \text{ V}$

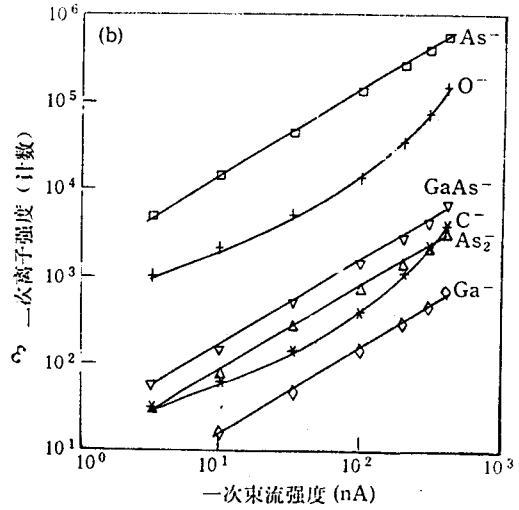


图 3(b) 一次束流强度对二次离子强度的影响(Cs^+ 源)
 $E_p = 6 \text{ keV}$ $V_{bias} = 0 \text{ V}$

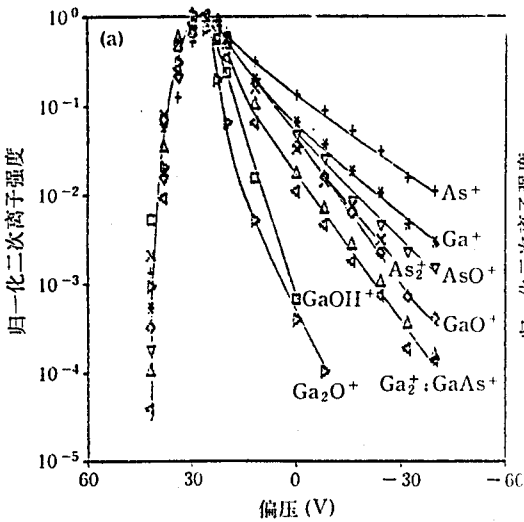


图 4(a) 样品架偏压与二次离子强度的关系(O_2^+ 源)
 $E_p = 10 \text{ keV}$

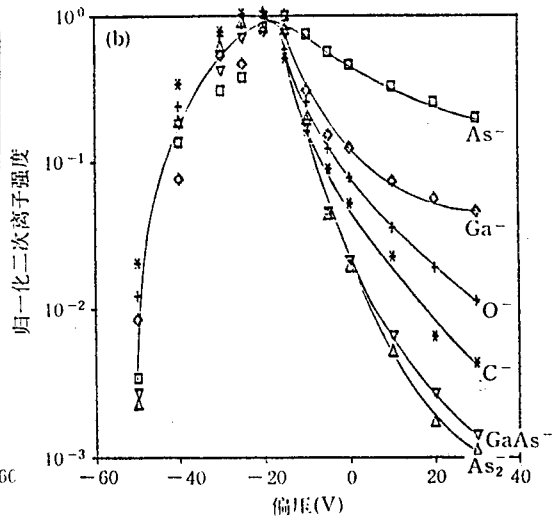


图 4(b) 样品架偏压与二次离子强度的关系(Cs^+ 源)
 $E_p = 16 \text{ keV}$

而明显改变。

3.4 样品架偏压与二次离子强度的关系(图 4(a)和(b))

二次离子有一定的能量分布,仪器的二次离子分析系统对一定能量范围的二次离子

进行分析,通过给样品架加一个偏压,可使二次离子的能量分布发生位移,因而改变样品偏压,测量二次离子强度的变化,可以得到二次离子能量分布的信息^[11].

实验表明:对 O-SIMS,原子离子 Ga^+ , As^+ 随偏压变化缓慢,而分子离子 GaO^+ , AsO^+ , Ga_2^+ , GaAs^+ , As_2^+ 等的偏压依赖曲线较陡,同时 GaOH^+ , Ga_2^+ 等三原子离子的能量分布曲线比双原子离子变化更陡. Cs-SIMS 也有类似结果. 实验表明,不同二次离子的能量分布不同;离子包含原子个数越多,二次离子能量分布越窄. 对 O-SIMS,二次离子强度在 $V_{\text{bias}}=30\text{ V}$ 左右达到最大值;对 Cs-SIMS,二次离子强度在 $V_{\text{bias}}=-20\text{ V}$ 左右达到最大值.

利用二次离子的能量分布,在实际测量时可调整偏压来提高探测灵敏度,还可通过给样品加一个适当偏压来抑制多原子离子的干扰,在 SIMS 分析中很有用处.

3.5 氧增强效应的研究

关于 GaAs 样品表面层氧含量对 O-SIMS 二次离子产额的影响已有不少人进行了研究^[12-14]. Tanaka 等^[12]研究了离子注入氧与表面吸附氧对 GaAs 二次离子产额的影响,他们观察到离子注入氧对二次离子产额有很大的增强效应,但在表面吸附氧实验中他们未观察到 GaAs 二次离子产额明显的变化. 而查良镇^[13], M. Inoue^[14], W. Gerigk^[15] 等人发现表面吸附氧不仅对 GaAs 中杂质,也对 GaAs 基体元素的二次离子产额有明显增强效应.

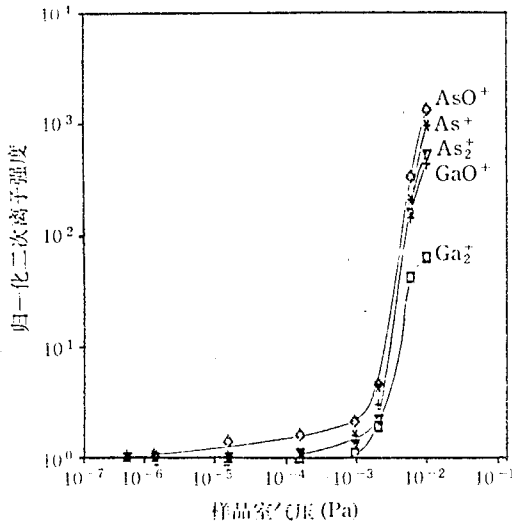


图5 样品室氧分压与二次离子产额的关系(O_2^+ 源)

$E_0=6\text{ keV}$ $I_p=0.1\text{ }\mu\text{A}$ 一次束扫描面积: $1.7\times 0.92\text{ mm}^2$

为此我们进行了样品室(specimen chamber)注氧实验. O-SIMS 实验表明当样品室氧分压达到或低于 10^{-4} Pa 时二次离子产额变化不大,但当充氧至接近 10^{-3} Pa 以后产额开始明显上升,最后达到稳定值, GaO^+ , As^+ 离子强度分别增加 440 和 944 倍(图 5). 对 $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ 和 $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ 也得到类似结果. $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ 和 $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ 的氧增强效应我们将另文讨论.

氧增强效应主要取决于氧在表面的浓度,对“ O_2+O_2 ”过程,表面氧浓度不仅取决于从周围吸附氧,还取决于一次束氧离子注入数量,也存在溅射时氧原子被溅射掉的脱附过程(假定样品本身氧浓度可以不考虑). 我们曾隔一定时间重复进行实验,由于从样品室注入氧变成表面吸附氧的数量与表面状态,环境温度,样品室残余气体成分,氧分压都有关系,同样氧分压,增强效果可以不同. 还有一种可能的情况是:如果实验中使用的束流密度太高,注入的氧分压相对较低,就不能影响表面氧的浓度. 这就解释了为什么 Tanaka 等^[12]没有观察到吸附氧的增强效应. 正如范垂桢、陈宇^[8]所指出:元素二次离子产额增加主要是由于离化几

率增大, 表面氧浓度增加了, 离化几率才会增大. 由于 Ga, As 都参与氧的键合, 在氧覆盖率高的情况下可以预料 Ga, As, As_2 的离化几率都会大大增强.

5 结论

在 O-SIMS 和 Cs-SIMS 中 GaAs 的二次离子强度随 I_p 增加而增加, 并且二者成线性关系. 与 Ar-SIMS 不同, 由于反应元素 (O_2 , Cs) 表面浓度的作用, 随 E_p 的增加二次离子强度不仅不增加还略有下降. 可见, SIMS 中要增加探测灵敏度, 二者之中主要靠增加束流大小. 向样品室引入氧可以在 O-SIMS 中提高正二次离子产额, 但需要达到较高的压强 (10^{-3} Pa), 要具备形成吸附氧的条件. 二次离子能量分布表明, 不同离子有不同的能量分布, 原子团离子中含原子个数越多, 能量分布越窄. 对 O-SIMS, 二次离子强度在 $V_{bias} = 30$ V 左右达到最大值, 对 Cs-SIMS, 二次离子强度在 $V_{bias} = -20$ V 左右达到最大值. 二次离子能量分布可以用来提高检测灵敏度和克服多原子离子的干扰.

致谢 IBM 的 M. L. Yu 博士参加了部分注氧实验并进行了十分有益的讨论, 特此表示衷心的感谢.

参 考 文 献

- [1] R. G. Wilson, F. A. Stevic and C. W. Magee, Secondary Ion Mass Spectrometer; Depth Profiling and Bulk Impurity Analysis (wiley, NY, 1989)
- [2] Y. Homma, SIMS VII, John Wiley & Sons, 1989, 425.
- [3] Y. Gao, J. Harmand, J. Vac. Sci. Technol., 1988, A6(4): 2243.
- [4] A. Galuska, G. Morrison, Anal. Chem., 1983, 55: 2051.
- [5] P. Bondewizin and K. Janssen, Anal. Chem., 1987, 329: 215.
- [6] 范垂桢, 陈宇, 真空科学与技术, 1991, 11: 105; 半导体学报, 1992, 13: 600 等.
- [7] 林卫东, 潘敏, 童玉琴, 黄杭年, 姜志雄, 查良镇, 真空科学与技术, 1991, 11: 23.
- [8] 查良镇, “表面分析技术”(陆家和等编)第十章, 电子工业出版社, 1987, 320-375.
- [9] 程宝洪, 清华大学硕士论文, 电子工程系(1991).
- [10] Vanghn R. Deline, SIMS I, John Wiley & Sons, 1979, 48.
- [11] W. M. Lan and G. R. Yang, SIMS VI, John Wiley & Sons, 1988, 49.
- [12] T. Tanaka, Y. Homma and H. Okamoto, J. Vac. Sci. Technol., 1988, A6(2): 204.
- [13] Cha Liangzhen, Lin Weidong, Jiang Zhixiong, Tong Yuqin, Mo Zhiqiang and Zou Qingsheng, SIMS VII, John Wiley & Sons, 1992, 53.
- [14] M. Inoue, M. Okshoma, Y. Suqiyama, S. Nishigaki, T. Nada and J. Okano, SIMS VI, John Wiley & Sons, 1988, 67.
- [15] W. Gerigk and M. Maireer, SIMS I, John Wiley & Sons, 1979, 64.
- [16] Y. M. Yu, Lecture “Secondary Ion Mass Spectroscopy and it's Development” (1991) (Unpublished).

Study of Secondary Ion Emission from GaAs under O_2^+ and Cs^+ Ion Bombardment

Chen Xin, Chen Chunhua and Wang Youxiang

(*Institute of Semiconductors, The Chinese Academy of Sciences, Beijing 100083*)

(*Surface Physics Laboratory, The Chinese Academy of Sciences, Beijing 100080*)

Received 26 March 1993, revised manuscript received 22 October 1993

Abstract The GaAs secondary ion emission in various experimental conditions under O_2^+ and Cs^+ ion bombardment and the enhancing effect of oxygen partial pressure in specimen chamber GaAs secondary ion emission have been studied. Experiment shows different from Ar-SIMS, the secondary ion intensities in O-SIMS and Cs-SIMS decrease as E_p increase, introducing oxygen gas into the specimen chamber can increase the positive secondary ion yields, but it needs a relatively high oxygen partial pressure: 1.33×10^{-3} Pa. The study of the energy distribution of secondary ions tells us, for O-SIMS, the secondary ion intensities reach the maximum values when V_{bias} is about 30 V, for Cs-SIMS, the secondary ion intensities reach the maximum values when V_{bias} is about -20 V.

PACC: 0775, 7920N