

分子束外延 GaN 薄膜的 X 射线光电子能谱和 俄歇电子能谱研究*

苑进社¹⁾²⁾ 陈光德¹⁾ 齐 鸣³⁾ 李爱珍³⁾ 徐 卓⁴⁾

¹⁾ 西安交通大学应用物理系, 西安 710049)

²⁾ 西安理工大学应用物理系, 西安 710048)

³⁾ 中国科学院上海冶金研究所, 上海 200050)

⁴⁾ 西安交通大学电子材料研究所, 西安 710049)

(2001 年 2 月 25 日收到, 2001 年 5 月 5 日收到修改稿)

用 XPS 和 AES 电子能谱的方法对等离子体辅助分子束外延(MBE)生长的 GaN 薄膜进行了表面分析和深度剖析. 发现红外分子束外延(RF-MBE)生长的富镓 GaN 薄膜实际表面存在 O 和 C 吸附层, C 主要为物理吸附, 而 O 在 GaN 表面形成局域化学键产生氧络合物覆盖层, 并形成一定的深度分布. 杂质 O 在 GaN 带隙中导带底形成杂质带同时引入深受主能级, 使得带隙变窄室温光吸收谱向低能方向移动, 光致发光谱出现宽带发光峰. 从而影响 GaN 薄膜的电学和光学性质.

关键词: GaN 薄膜, X 射线光电子能谱, 俄歇电子能谱, 表面分析

PACC: 6170T, 8280P, 7960E

1 引 言

GaN 直接带隙半导体材料具有优异的化学和物理稳定性, 室温下能带宽度为 3.4eV, 可用于实现蓝光和紫光发射, 在光电子和微电子领域显示出广阔的应用前景^[1,2]. 20 世纪 90 年代中期, 随着外延生长技术的改进和 p 型掺杂技术的突破, GaN 材料的应用研究取得重大进展. GaN 高亮度蓝色发光二极管已达到实用水平, 蓝光激光二极管已经实现^[3-5]. 近年来, 新型光电子器件和高功率、高温、高速微电子器件的研究正日益引起广泛的重视^[6,7]. 对于光电子器件应用而言, 材料的载流子浓度和迁移率是器件设计的基本参量, 欧姆接触和材料的光学性质是决定器件性能的关键因素. 文献[8]用红外反射光谱的方法对蓝宝石衬底 GaN 薄膜的载流子浓度和迁移率进行了研究, 计算得到了载流子浓度和迁移率. 而欧姆接触和光学性质与实际表面的组分和结构密切相关. 目前, 对实际 GaN 薄膜材料表面特性尚缺乏系统的研究^[9]. 文献[9]用 X 射线光电子能谱(XPS)和俄歇电子能谱(AES)方法分析了未掺杂、p 型、n 型 GaN 薄膜表面的组分, 发现掺杂使表面组分

发生变化. p 型掺杂使表面富 Ga, n 型掺杂使表面富 N. 文献[10]研究了金属有机物气相外延(MOVPE)技术生长的 GaN/SiC 薄膜的衬底极性依赖性, 认为衬底极性(0001)_i SiC 上生长的 GaN 薄膜末端为 N, 衬底极性(0001)_c SiC 上生长的 GaN 薄膜末端为 Ga. 发现末端为 Ga 的 GaN 薄膜易被氧污染, 从而对表面结构和发光特性均产生影响. 因此, 确定实际 GaN 薄膜表面的特性将有助于控制和改善薄膜和器件质量.

本工作用 XPS 和 AES 法分析了射频分子束外延(RF-MBE)技术生长的 GaN 薄膜的实际表面组分, 并用 Ar 离子溅射方法对外延层进行了深度剖析, 在此基础上探讨了 GaN 表面特性与光学性质的物理联系.

2 实 验

实验用样品采用射频等离子体辅助分子束外延技术制备, 金属 Ga 和射频 N 等离子体分别为 III 族源和 N 源, 功率为 350—550W. 通过等压调节控制氮流, 压力典型值为 $133.322 \times (10^{-5} - 10^{-4})$ Pa. 衬底

* 国家自然科学基金(批准号:19874049)资助的课题.

为 n 型 SiC, 所生长的样品厚度为 $1.2\mu\text{m}$.

在进行 XPS 和 AES 分析之前, 我们对样品进行了室温光致发光 (PL) 谱和吸收谱测试. XPS 分析所用仪器为英国 VG 公司生产的 ESCALAB MKII 多功能电子能谱仪, 光电子由 $\text{MgK}\alpha$ (1253.6eV) X 射线激发, 功率为 250W , 通过能 (CAE) 为 50eV . 能谱仪配备有专用计算机软件包, 实验时分析室压强不高于 $5 \times 10^{-8}\text{Pa}$, 检测极限为 0.1% , 本实验结果均在此极限内. AES 谱的测试用 PERKIN-ELMER 公司的 PHI600 scanning auger multiprobe, 电子束高压为 3kV , 分析室压强保持在 $3 \times 10^{-8}\text{Pa}$ 以下. 深度剖析用 Ar 离子束溅射刻蚀, 束流强度为 10^{-4}A , 刻蚀速率约为 1nm/s .

3 结果与分析

图 1 为样品的 XPS 宽程扫描图, 由图 1 可见, 来自 Ga3d, Ga3s, Ga3p, N1s 芯能级光电子发射峰和很强的 GaL_3MM 俄歇峰, 同时可以看到表面污染 C1s 和 O1s 的光电子峰. Ga3d 光电子峰高灵敏度扫描谱见图 2. 由相应元素高灵敏度扫描谱得到各元素峰位和半高宽. 结果显示各元素光电子峰峰位相对于 GaN 和相应元素标样值均向高结合能方向位移, 我们认为这是样品荷电效应所引起的物理位移和元素所处的化学环境不同引起的化学位移双重效应. 由于样品导电性差, 在 X 射线激发下样品表面荷正电, 致使出射光电子动能减小, 结合能向高能方向位移. 因此, 为消除荷电效应的影响我们用污染碳 C1s (284.8eV)^[11] 进行修正, 结果见表 1.

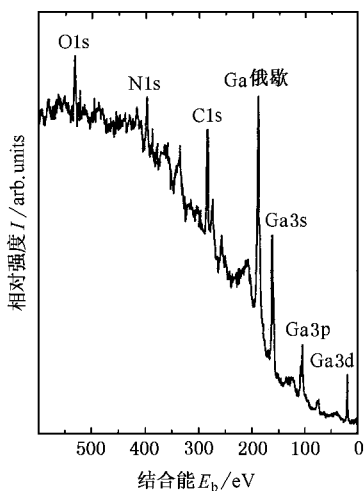


图 1 XPS 宽程扫描图

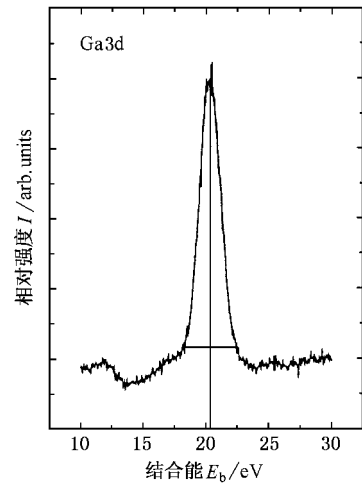


图 2 Ga3d 光电子峰高灵敏度扫描谱

表 1 XPS 测量结果

结合能 E_b /eV	C1s	N1s	O1s	Ga3d	Ga3s	Ga3p	GaL_3MM
实测值	285.4	398.2	532.2	20.5	162.0	106.0	189.7
半高宽	2.4	2.3	1.9	2.2	—	—	—
修正值	284.8	397.6	531.6	19.9	—	—	189.1

从修正后的值可以看出, N1s 峰位相对于 GaN ($397.4\text{—}397.7\text{eV}$)^[12] 一致. Ga3d 峰位相对于 GaN ($\text{Ga3d}:19.54\text{eV}$) 高能移 0.36eV , 相对于 Ga_2O_3 ($\text{Ga3d}:20.5\text{eV}$, $\text{O1s}:530.8\text{eV}$)^[11,13] 低能移 0.6eV . O1s 相对于 Ga_2O_3 高能移 0.8eV . Ga3d 和 O1s 的能移与 Ga_2O_3 化学态不符, 表明样品表面受氧污染可能存在 Ga—O 局域键及其他与 O 有关的络合物. 可以认为表面存在 O 离子吸附和化学键吸附^[14].

在 XPS 测量中, 同一光电子能谱中俄歇峰与光电子峰的能移方向相同, 且俄歇峰的能移比相应光电子峰的能移大, 用俄歇峰探测化学态具有更高的灵敏度. 为此, 我们对 X 射线激发的俄歇峰 GaL_3MM 进行了测量, 并计算了 Ga 的俄歇常量

$$\alpha^* = E_b(\text{Ga3d}) + E_k(\text{GaL}_3\text{MM}), \quad (1)$$

式中 $E_b(\text{Ga3d})$ 和 $E_k(\text{GaL}_3\text{MM})$ 分别为 Ga3d 光电子峰的结合能和 GaL_3MM 俄歇峰的动能. 由此可知, 俄歇常量 α^* 与样品荷电位移等物理能移无关, 对分析元素的化学态更有效. 计算结果 $\alpha^* = 1084.4$, 参照文献[11] GaN : $\alpha^* = 1084$, Ga_2O_3 : $\alpha^* = 1082$. 8) 固态 Ga 的化合物—维化学态图, 可以确认外延层表面为 GaN 相, 同时存在氧化物吸附层.

在 XPS 能谱中,光电子峰的信号强度与相应元素在被测样品中的含量成正比关系.因此,可通过测量 Ga3d 和 N1s 光电子峰的谱峰面积确定外延层中 GaN 的化学配比.遗憾的是,来自样品架 Cu 的俄歇峰(Cu LMM396eV)和 N1s 光电子峰的峰位重叠,难以进行准确定量分析.为确定外延层中元素含量及深度分布,弄清外延层中 C 和 O 的污染深度以及界面情况,我们对样品进行了俄歇电子微分谱(EAES)分析和深度剖析.

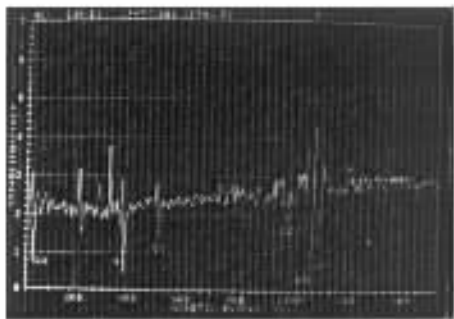


图 3 外延层表面 EAES

图 3 为 GaN 外延层表面 EAES,EAES 谱显示样品表面含有 Ga, N, O, C 元素,在探测极限范围内未发现其他元素,与 XPS 测量结果一致.为确定表面区域原子浓度,我们对 EAES 谱峰进行了测量并利用 Seah 和 Dench 的经验公式^[15]计算了俄歇电子非弹性散射平均自由程和俄歇电子平均逃逸深度 λ (信息深度).假定表面区域内氧化层均匀一致其厚度为 d ,俄歇电子谱峰强度与 $(-d/\lambda)$ 因子有关.用相对灵敏度因子法对 Ga, N 原子含量进行半定量分析^[16],并推得

$$R_p = R_c (S_{Ga}/S_N) \exp[d(\lambda_{Ga} - \lambda_N)/\lambda_{Ga}\lambda_N], \quad (2)$$

式中 $R_c = R_p^0 (S_N/S_{Ca})$, R_p 为 GaLMM 俄歇电子峰幅值相对于 NKLL 的比值, R_p^0 为清洁表面的相应比值, S 为相对灵敏度因子, R_c 为表面区域相对原子浓度, E_k 为俄歇电子动能.对于理想清洁 GaN 表面 R_c 为 $1^{[17,18]}$, $R_p = R_p^0 \approx 0.5$.实际 GaN 薄膜在外延生长时极易产生空位缺陷,发生偏离化学比现象,而且表面存在杂质吸附,形成表面覆盖层.当表面覆盖层厚度 d 为 1nm 时^[10],测量计算结果见表 2.结果显示表面区域内 Ga 和 N 的比值偏离化学比,其比值约为 2.

图 4 为 GaN 外延层深度剖析图,由图 4 可见,与样品表面区域 O 含量高达 25%,主要富积在表面

表 2 AES 测量结果

	R_p /arb. units	λ /nm	S /arb. units	R_c /arb. units	E_k /eV	R_p /arb. units
GaLMM	1.4	2.4	0.14	2.2	1080	OKLL 0.6
NKLL	1.0	1.4	0.31	1.0	379	CKLL 0.7

层,而且向外延层体内扩散在一定深度内形成梯度分布.因为 GaN 晶体薄膜中离子键占 39%,共价键占 61%,杂质 O 电子亲和力较大能从 GaN 导带俘获电子形成离子吸附,也能占据 N 位形成局部化学键,形成化学键吸附.杂质 C 含量深度剖析显示低于 4%,说明 C 主要来源于表面沾污,属物理吸附. Ga 和 N 含量与 EAES 半定量分析结果相当,同时发现外延层中存在杂质 Si 其浓度约为 10%,深度分布均匀.杂质 Si 在 XPS 和 EAES 分析中均未发现,说明 Si 主要来源于衬底扩散,表面含量较低.在刻蚀约 2min 后,氧化层基本去除, O 含量维持在 4% 左右.刻蚀约 23min 后到达界面,据此估算外延层厚度约为 $1.2\mu\text{m}$,与设计值相符. Ga 和 N 原子浓度比在外延层体内 $1\mu\text{m}$ 范围内约为 2, O 和 C 杂质原子浓度均低于 4%,且基本保持稳定,说明 Ga 和 N 原子在外延层中分布比较均匀. N 原子浓度高于半定量分析结果,可能的原因是外延层表面存在氧化层使来自 NKLL 的俄歇电子峰减弱, GaLMM 俄歇电子动能较大对覆盖层不敏感. Ga 原子浓度体内明显高于近表面,这是由于溅射过程中各元素溅射产额不同造成 V 族元素择优溅射引起 Ga 原子富积,从图 4 中可以看出富积过程.这样深度剖析显示的外延层中原子浓度具体值与真实值在一定深度内可能存在误差^[16].综合考虑 EAES 和深度剖析结果,我们认为,

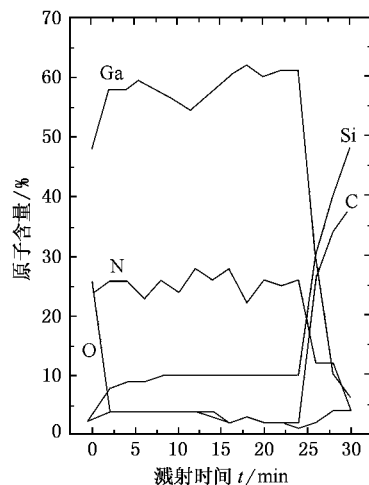


图 4 外延层原子浓度分布图

1) 被测样品为非化学比富 Ga 的 GaN 薄膜; 2) 杂质氧为化学吸附并形成表面吸附层; 3) 杂质碳主要为物理吸附; 4) 杂质 Si 来源于衬底扩散, 近表面区域含量较低。

在室温 340nm 连续光激发下, 样品光致发光 (PL) 谱除出现约 370nm 的带边峰外, 还可见 400—550nm 宽带发光峰, 其中包络位于 470nm 左右主峰, 位于 420nm 左右次峰和位于 520nm 左右弱峰。图 5 实线为样品室温光吸收谱, 其吸收起始边约为 400nm, 并可辨出在 425nm 附近存在微弱吸收峰, 样品 470nm 发光的激发谱特征频率约为 440nm。

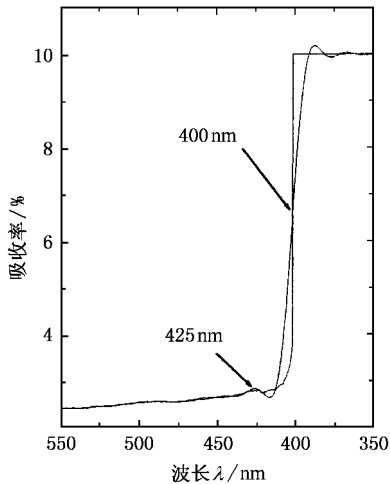


图 5 室温光吸收谱和 470nm 发光的激发谱

4 讨 论

XPS 和 EAES 测量结果表明, 样品表面区域受

到 O 的污染。在富 Ga 的条件下, 外延层中主要本生缺陷是 N 空位 V_N , IV 族元素 O 和 V 族元素 N 的电负性接近, O 原子易占据 V_N 位。O 原子在表面形成化学吸附并向体内扩散形成络合物覆盖层。结果杂质 O 在 GaN 带隙中导带边形成杂质带^[19], 并和外延层缺陷镓空位 V_{Ga} 形成 $V_{Ga}-O_N$ 络合物引入深受主能级^[20]。杂质 C 原子在 GaN 中倾向于占据 N 位为浅受主 C_N ^[21], 光吸收谱起始边出现在约 400nm 附近可能起因于杂质带。

在富 Ga 的条件下, 形成镓空位 (V_{Ga}) 的可能性较小, 由 $V_{Ga}-O_N$ 络合物引入的深受主能级引发的黄带受到抑制^[20], 使 PL 谱中出现在 520nm 附近发光峰较弱。420nm 附近的发光峰称为蓝带, 文献已有报道^[10, 22]。杂质 C 形成浅受主能级位置在价带顶约 $0.4eV$ ^[21], 因此蓝带可能起因于导带电子和杂质 C 有关的受主能级间复合跃迁。470nm 附近的宽较强发光带尚未见报道, 可能是与 V_N 有关的浅施主上的电子与价带空穴之间伴有多声子参与的复合发光。这种可能性尚需进一步进行理论和实验研究。

5 结 论

RF-MBE 生长的富 Ga 的 GaN 薄膜实际表面存在 O 和 C 吸附层, C 主要为物理吸附, 而 O 在 GaN 表面形成局域化学键产生氧络合物覆盖层, 并形成一定的深度分布。杂质 O 在 GaN 带隙中导带底形成杂质带同时引入深受主能级, 使得带隙变窄室温光吸收谱向低能方向移动, PL 谱出现宽带发光峰。从而影响 GaN 薄膜的电学和光学性质。

[1] S. Strite, M. E. Lin, H. Morkoc, *Thin Solid Films*, **231** (1993), 197.
 [2] S. Nakamura, T. Mukai, M. Senoh, *Appl. Phys. Lett.*, **64** (1994), 1687.
 [3] S. Nakamura, M. Senoh, N. Iwata, T. Yamada, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **36** (1997), L1059.
 [4] S. Nakamura, M. Senoh, T. Mukai *Jpn. J. Appl. Phys.*, **32** (1993), L8.
 [5] S. Nakamura, M. Senoh, S. Nagahama *et al.*, *Appl. Phys. Lett.*, **69** (1996), 4056.
 [6] Yoshihiro, Okamoto, Shinji Hashiguchi *et al.*, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **38** (2000), L230.
 [7] Peter Fischer, Juergen Christen, Shuji Nakamura, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **39** (2000), L129.

[8] Z. F. Li *et al.*, *Acta Phys. Sin.*, **49** (2000), 1614 (in Chinese) [李志峰等, 物理学报, **49** (2000), 1614].
 [9] T. Mori, T. Ohwaki, Y. Taga *et al.*, *Thin Solid Films*, **287** (1996), 184.
 [10] T. Sasaki, T. Matsuoka, *J. Appl. Phys.*, **64** (1988) A531.
 [11] J. Q. Wang *et al.*, XPS/AES/UPS (National Defense Industry Press, Beijing, 1992), p. 519 (in Chinese) [王建祺等, 电子能谱学 (XPS/AES/UPS) 引论 (国防工业出版社, 北京, 1992), 第 519 页].
 [12] X. Y. Zhu, M. Wolf, T. Huett, J. M. White, *J. Chem. Phys.*, **97** (1992), 5856.
 [13] K. Otte, G. Lippold, D. Hirsch *et al.*, *Thin Solid Films*, **361** – **362** (2000), 502.

- [14] S. C. Qiu , Physics of Semiconductor Surface and Interface (Huazhong University of Technology Press , Wuhan , 1995) , p. 65 (in Chinese) [丘思畴 , 半导体表面与界面物理 (华中理工大学出版社 , 武汉 , 1995) , 第 65 页] .
- [15] C. J. Powell , *Surf. Sci.* **299/300** (1994) , 34 .
- [16] J. H. Lu *et al.* , Surface Analysis Technology (Electronic Industrial Press , Beijing , 1987) , p. 202 (in Chinese) [陆家和等 , 表面分析技术 (电子工业出版社 , 北京 , 1987) , 第 202 页] .
- [17] Y. R. Zhou , Semiconductor Material (Beijing University of Technology Press , Beijing , 1992) , p. 159 (in Chinese) [周永溶 , 半导体材料 (北京理工大学出版社 , 北京 , 1992) , 第 159 页] .
- [18] C. R. Kingsley , T. J. Whitaker , A. T. S. Wee *et al.* , *Mater. Sci. Engineer.* **B29** (1992) , 78 .
- [19] B. C. Chung , M. Gershenzon , *J. Appl. Phys.* , **72** (1992) , 651 .
- [20] Jorg Neugebauer and Chris G. Van de Walle , *Appl. Phys. Lett.* , **68** (1996) , 1829 .
- [21] P. Bogustawski , E. L. Briggs , J. Bemhoic , *Appl. Phys. Lett.* , **69** (1996) , 233 .
- [22] O. Schon , B. Schineller , M. Heuken *et al.* , *J. Crystal Growth* , **189/190** (1998) , 335 .

XPS AND AES INVESTIGATION OF GaN FILMS GROWN BY MBE*

YUAN JIN-SHE^{1 2)} CHEN GUANG-DE¹⁾ QI MING³⁾ LI AI-ZHEN³⁾ XU ZHUO⁴⁾

¹⁾ Department of Applied Physics , Xi'an Jiaotong University , Xi'an 710049 , China)

²⁾ Department of Applied Physics , Xi'an University of Technology , Xi'an 710048 , China)

³⁾ Shanghai Metallurgy Institute , Chinese Academy of Sciences , Shanghai 200050 , China)

⁴⁾ Institute of Electronic Material , Xi'an Jiaotong University , Xi'an 710049 , China)

(Received 25 February 2001 ; revised manuscript received 5 May 2001)

ABSTRACT

The surface composition of GaN grown by plasma-assisted MBE was investigated using X-ray photoelectron spectroscopy and Auger electron emission spectroscopy (AES) , while the depth profile was analyzed by AES with Ar iron sputtering. The experimental results indicated that unintentional doped semi-insulating films formed by plasma-assisted MBE had a rich-gallium surface. It was found that the impurity carbon was chiefly adsorbed onto the surface while oxygen diffused into the bulk to distribute in a certain depth. Consequently , the oxygen-related impurity band and an acceptor level could be simultaneously formed in the layer. This influenced the optical and electrical properties of the films.

Keywords : GaN film , XPS , AES , surface analysis

PACC : 6170T , 8280P , 7960E

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 19874049) .