

高能 Ag L α 光源在 XPS 分析氮掺杂 GaAs 材料上的应用

XPS-031

摘要： GaAs 等半导体材料受到了越来越多的关注，XPS 技术在半导体材料分析上有着重要的应用。本文分析了高能 Ag L α 光源在分析氮掺杂 GaAs 类材料上的优势，此外还介绍了其相对于其他高能光源的优势和可以增加采样深度的优点。

关键词： 半导体 高能 Ag L α 光源 XPS

氮掺杂 GaAs ($\text{GaAs}_{1-x}\text{N}_x$) 在高效太阳能电池和垂直腔面发射激光器 (VCSEL) 中得到了越来越广泛的应用。氮掺杂已被证明能引起宿主能带结构的扰动^[1]。化学态和氮浓度的测定是确定材料电子结构的关键。X 射线光电子能谱 (XPS) 是一种常用的表征氮掺杂材料表面特性的技术。

在本应用报告中，我们对比了使用 Al K α X 射线源和 Ag L α X 射线源作为 $\text{GaAs}_{1-x}\text{N}_x$ 的 XPS 分析的激发源的区别。证明了利用更高光子能量的 Ag L α 激发源可

以消除俄歇峰与 N 1s 光电子峰的重叠优点。此外，还介绍了使用 Ag L α 激发源来表征薄膜材料时可以增加采样深度的优点。

XPS 广泛应用于复杂材料的分析，可以定量测定表面元素及化学态。过渡金属化合物和合金的表面分析是 XPS 技术的一个重要应用领域。XPS 可以对表面元素及氧化态进行半定量分析。然而由于俄歇电子峰的存在，光电子能谱会变得复杂，这是由于光电离后处于激发态原子的弛豫效应所引起的。

■ 实验部分

1.1 仪器

岛津光电子能谱仪 (AXIS Supra⁺)



图 1 岛津 AXIS Supra⁺ 型光电子能谱仪

1.2 分析条件

激发源：单色 Al 靶 (Al K α , 1486.6 eV)

X 射线电压：15 kV

通能：全谱 160 eV，精细谱 40 eV

扫描速度：全谱 1 eV，精细谱 0.1 eV

■ 结果与讨论

XPS 分析采用岛津 Kratos 公司生产的 AXIS Supra⁺ 型光电子能谱仪，配备 Al/Ag 双单色化激发源，Al 和 Ag 激发源可以通过仪器控制软件一键完成自动切换，阳极靶上 2/3 区域配置为 Al 靶点，1/3 为 Ag 靶点，当在软件上进行光源的切换时，仪器会自动完成靶点的移动。

分析样品为经过表面氮化处理的 GaAs 样品，在 GaAs 表面存在约为 1-3 nm 的 $\text{GaAs}_{1-x}\text{N}_x$ 薄膜层。

图 2 为表面氮化处理 GaAs 样品在 Al K α 光源下的全谱图。从图中可以看到，表面测得含有 Ga、As、N 元素，以及来自于表面吸附污染的 C、O 元素。图中对元素的主要光电子峰都进行了标注，在蓝框区域分布有 Ga LMM 俄歇谱线群，这些俄歇谱峰与 N 1s、O 1s 光电子峰重叠在了一起，干扰到了 N、O 的分析。图 2 插图中显示了 N 1s 的精细谱。

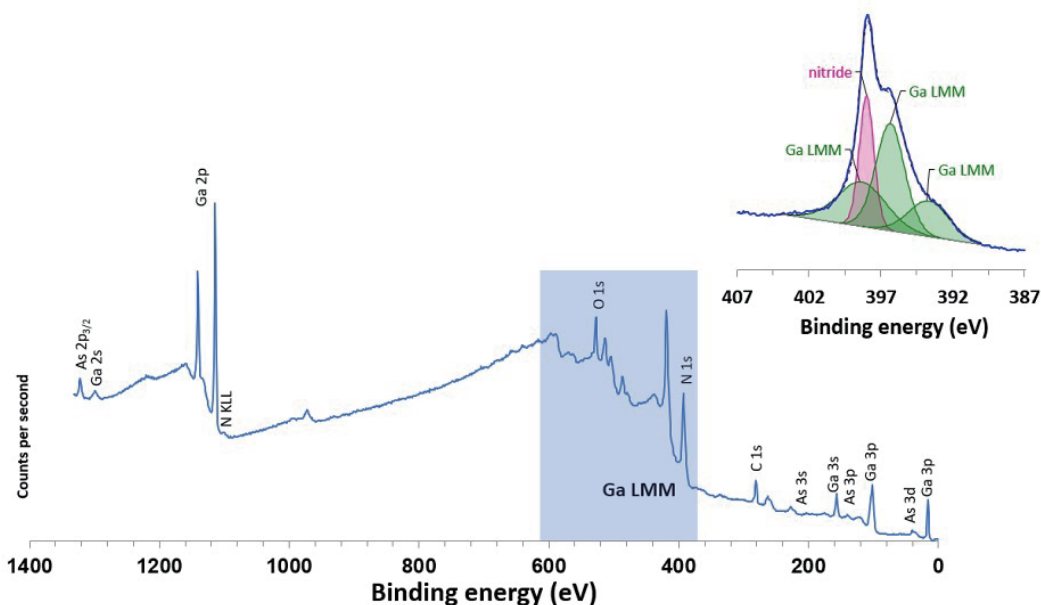


图 2 表面氮化处理 GaAs 样品在 Al K α 光源下的全谱图 (插图: N 1s 精细谱)

N 1s 精细谱与 Ga LMM 谱峰发生重叠, 导致谱峰呈现复杂的结构。N 1s 谱峰用 1 个对称峰进行拟合, Ga LMM 用 3 个对称峰进行拟合。虽然模型对数据拟合得很好, 但由于谱峰结构复杂, 其实没有一个唯一拟合结果可以正确描述这种结构。如果氮元素含量以及化学态的分析对材料性能至关重要时, 便会存在问题。

如上所述, Ga LMM 俄歇峰的产生是由于受激发 Ga 原子在光电子电离后的弛豫效应引起的。由 2s (L_1) 光电子电离所留下的空穴, 被外层 3s (M_1) 电子填充, 在这个跃迁过程中, 向较低能级跃迁的电子产生了能量损失, 这个能量损失相当于两个能级的能级差, 这个损失的能量可能与第二个外层电子 3p ($M_{2,3}$) 电子相耦合。当跃迁能大于 3p 电子的结合能时, 3p 电子会以俄歇电子的形式被激发出来, 并被标记为 $L_1M_1M_{2,3}$ 俄歇电子。这个过程如图 3 的能级示意图所示, 被激发的俄歇电子的动能可由以下方程给出:

$$E_{kin} = E_{L1} - E_{M1} - E_{M2,3} \tag{1}$$

其中 E_{kin} 是俄歇电子的动能, E_{L1} 、 E_{M1} 、 $E_{M2,3}$ 分别是相应层级电子的结合能。与光电发射过程不同, 俄歇电子的动能显然与激发源无关。

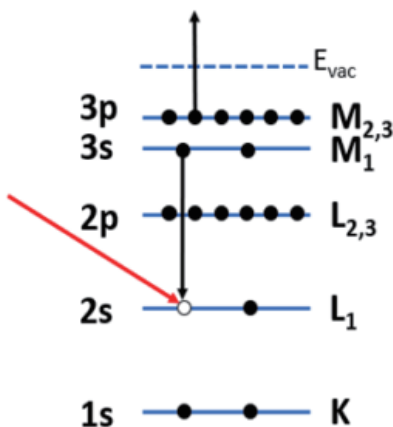


图 3 Ga LMM 俄歇电子产生过程示意图

图 4 为表面氮化处理 GaAs 样品在 Ag L α 光源下的全谱图。

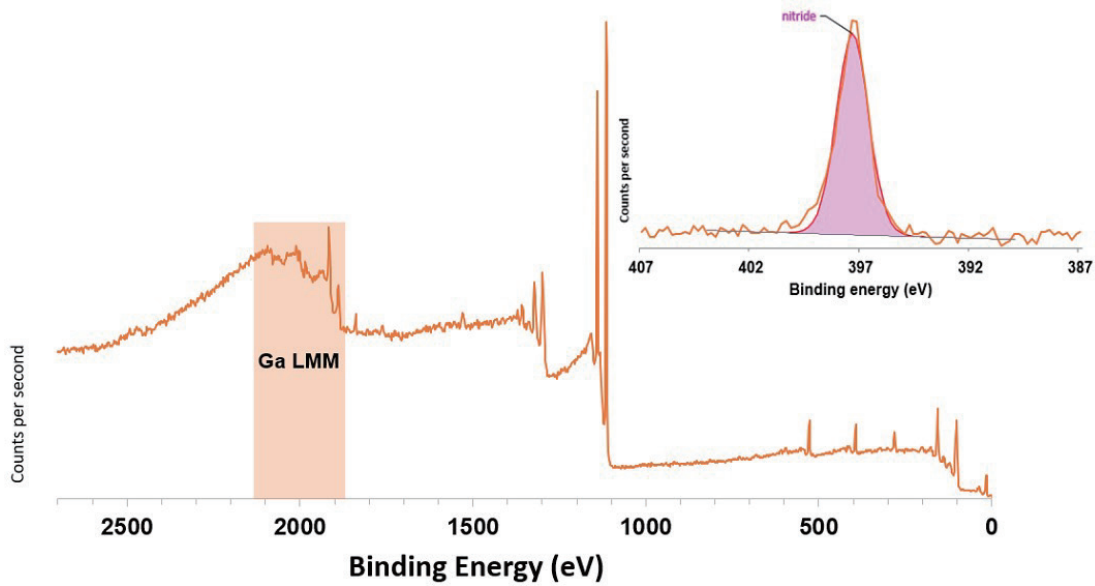


图4 表面氮化处理 GaAs 样品在 Ag La 光源下的全谱图（插图：N 1s 精细谱）

Ag La 光源的能量为 2984.2 eV，比 Al K α 光源高 1497.6 eV。根据以下公式可知，更高能量的光源下激发的光电子具有更高的动能：

$$KE = h\nu - BE - \Phi \quad (2)$$

式中， $h\nu$ 为光源能量，BE 为电子的结合能， Φ 为仪器功函数引入的常量，KE 为光电子的动能。虽然光电子的动能随光源能量的增加而增加，但根据公式（1）可知，俄歇电子的动能不随光源的能量而改变。如果将光电子谱以结合能作为横坐标进行绘制，则对于 Al K α 和 Ag La 两个光源下的光电子谱，光电子谱峰处在相同结合能，但 Ag La 下的俄歇电子谱峰则高于 Al K α 时的 1497.6 eV。

通过使用 Ag La 光源，Ga LMM 俄歇峰往高结合能方向的移动使得其不再与 N 1s 光电子谱峰发生重叠，从图 4 中插图可以看出，Ag La 下的 N 1s 谱峰不与 Ga 俄歇峰重叠，只需要用一个对称峰拟合就可以，峰位位于 397.6 eV，化学态可以准确确定为氮化物物种。去掉俄歇峰的干扰也使得定量分析更加准确，表 1 为各元素的相对原子浓度。

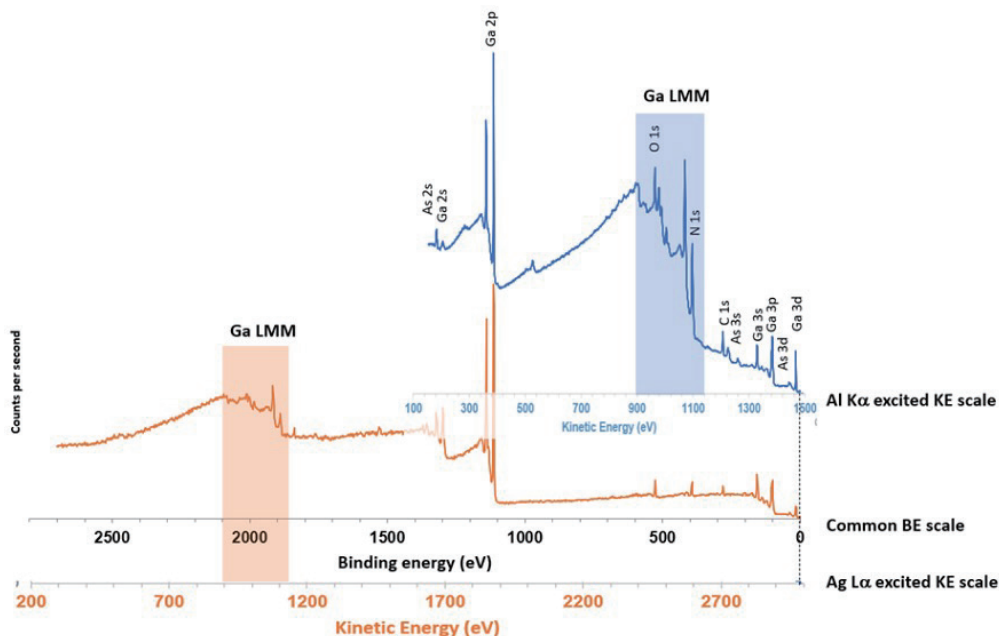


图5 Al K α 与 Ag La 光源激发的全谱对比（分别以动能和结合能为横轴），两个全谱的 Ga 2p $_{3/2}$ 归一化为了同一高度

表 1 表面氮化处理 GaAs 样品的表面相对原子浓度 (根据 Ag L α 激发的全谱计算)

元素	能级	结合能 (eV)	RSF	原子浓度 (%)	误差 (%)
C	1s	285.0	1.00	26.3	3.8
O	1s	531.6	2.93	17.7	1.7
N	1s	397.6	1.81	18.7	2.0
As	3d5/2	40.3	0.43	4.9	0.9
Ga	3d5/2	19.5	0.76	32.4	2.2

考虑到 GaAs_{1-x}N_x 薄膜的层状结构, 不同 X 射线源激发的光电子的相对强度与采样深度差异需要进一步说明。

众所周知, 光源能量在接近电子电离阈值时具有最高的电离截面, 而后随光源能量增加, 电离截面逐渐下降^[2,3]。电离截面越低, 光电子强度也会减弱。图 6 为光源能量在 1000~10000 eV 间变化时, C 1s 电子的相对电离截面变化趋势。这种变化趋势可以在图 5 的宽谱中观察到。将 Ag L α 与 Al K α 下的两个 Ga 2p3/2 峰强度归一化为相同高度, 比较低结合能端的光电子峰高, 可以发现 Ag L α 光源下的光电子峰高度低于 Al K α 光源下的光电子峰高度。

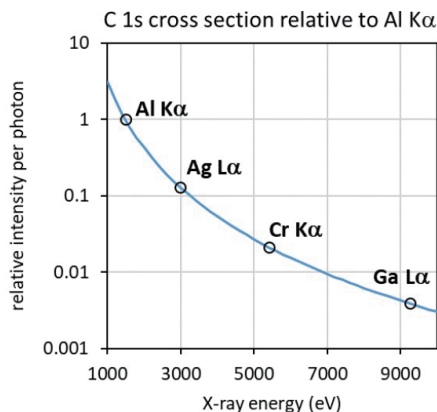


图 6 光源能量在 1000~10000 eV 间变化时, C 1s 电子的相对电离截面变化趋势

从图 6 中可以看出, 对于 Al K α 、Ag L α 、Cr K α 、Ga L α 几种光源, 随光源能量逐渐增大, 电子电离截面越来越差, 这突出了 Ag L α 源可以消除俄歇峰干扰, 同时兼顾了高电离截面 (高激发强度) 的好处。

比较两种 X 射线源激发的 N 1s 精细谱, 可以发现 Ag L α 电离截面的减小对光电子谱质量没有太大的影响。将 Al K α 光源下的 60 秒采集时间增加到 Ag L α 光源下的 300 秒, 可以得到具有相似信噪比的光电子谱。通过光电子谱仪设计有效地收集和传输产生的光电子, 减轻了较少光电子产额的物理效应, 并确保在合理的采集时间内收集高分辨率的图谱, 特别是考虑到该样品的 GaAs_{1-x}N_x 薄膜中氮掺杂浓度相对较低。

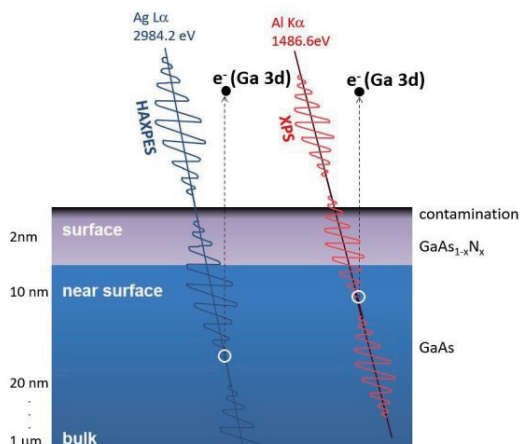


图 7 Ag L α 与 Al K α 光源下 Ga 3d 电子的激发深度对比

使用高能光源的另一个优点是增加了信息深度，这是由于电子通过材料时有效衰减长度的变化引起的，如图 7 所示。同一层级光电子在 Ag 光源下激发的动能比在 Al 光源下激发的动能更大，信息深度更大。根据这个事实可知，Ga 2s 和 As 2s 光电子比动能更高的 3d 光电子更具有表面敏感性，可以通过这一事实将定性和定量结果转化为深度的函数，而无需通过角分辨 XPS 或离子溅射深度剖析。

关于定量最后需要说明的是，光电离截面和采样深度都是从该样品产生定量结果的重要考虑因素，该样品在深度方向上是不均匀的材料。为了得到更贴近真实的材料表面元素定量结果，用于量化的光电子峰应具有尽可能相似的动能，即信息深度。

■ 结论

利用 Ag L α X 射线光源从表面氮化处理 GaAs 样品表面获得 X 射线光电子能谱。使用高能 X 射线源具有显著的优势，可以避免传统 Al K α 光源下 N 1s 光电子峰受到的 Ga LMM 俄歇峰的干扰。这使得单个 N 1s 谱峰可以进行准确的曲线拟合，并确定为氮化物类的化学状态。

■ 参考文献

- [1] A. Mascarenhas, Yong Zhang, "Electronic structure of nitrogen-doped GaAs and GaP," Proc. SPIE 10303, Gallium Nitride-based Technologies: A Critical Review, 103030D (28 August 2002); <https://doi.org/10.1117/12.482617>
- [2] Curran Kalha et al 2021 J. Phys.: Condens. Mater in press DOI: 10.1088/1361-648X/abeacd
- [3] A. G. Shard et al., Surf. Interface Anal., 2019, 51, 763-773 DOI: 10.1002/sia.6647

岛津应用云

