

透射式 GaAs 光电阴极组件在真空烘烤后表面氧化的 XPS 分析

李晓峰 张景文 高鸿楷 侯 洵

(中国科学院西安光学精密机械研究所光电子学研究室, 西安 710068)

摘 要 介绍了 GaAs 光电阴极在高温烘烤后不同深度上 Ga 原子和 As 原子氧化的 XPS 分析结果, 并对 GaAs 中的 Ga 原子比 As 原子更容易氧化以及 GaAs 光电阴极在经过高温烘烤后, 其激活所能达到的阴极灵敏度偏低的现象进行了分析。

关键词 GaAs 光电阴极; 真空, 氧化; XPS

0 引言

透射式 GaAs 光电阴极组件在经过化学腐蚀和清洁后放入真空系统, 在激活前要求真空系统达到 $133.3224 \times (10^{-10} \sim 10^{-11})$ Pa 的真空度。一般来讲, 要达到如此之高的真空度, 整个真空系统必须经过烘烤。对不锈钢系统而言, 烘烤温度一般在 400°C 左右。真空系统从常温升到高温的过程中, 真空度一般较低(真空度的高低取决于具体的真空系统)。GaAs 是一种常温下极易氧化的半导体¹, 因此在烘烤的过程中, 如果真空度低于 10^{-7} Pa, 那么 GaAs 表面将会出现较明显的氧化。GaAs 表面氧化后, 将会对 GaAs 光电阴极表面的热清洁工艺和激活工艺产生不利的影响。GaAs 在红外探测器、高频 MOS 器件和 LED 等方面有广泛的应用, 但 GaAs 易氧化难钝化, 所以对 GaAs 表面氧化所作的研究很多, 所用过的分析仪器也很多, 如 XPS、AES、UPS²、LEED³ 等。但以往这些对 GaAs 表面氧化所作的研究主要是对 GaAs(110)、(111) 和 (-1-1-1) 晶面进行的, 并且氧化都是在大气中进行, 因为 GaAs 表面氧化的状态不仅同真空度有关, 而且还同晶向方向有关, 因此以往对 GaAs(110) 晶面表面氧化所作研究得出的结论不一定适用于 GaAs 光电阴极组件在烘烤后表面的氧化问题。而对 GaAs(100) 表面氧化的研究, 特别是对 GaAs 光电阴极表面氧化问题的研究未见报道。透射式 GaAs 光电阴极激活前需要一个原子级清洁的表面, 因此对 GaAs 光电阴极在真空烘烤后表面氧化的问题进行研究是很有必要的。

1 样品的制备以及实验条件

透射式 GaAs 光电阴极利用倒置法工艺制作, 即要利用热粘接和选择性腐蚀的办法将 Al-GaAs 窗层和 GaAs 光电发射层转移到玻璃基底上。为简化透射式 GaAs 光电阴极 GaAs(100) 激活层表面在高温烘烤后的表面氧化情况分析, 将一利用 LPMOCVD 技术生长的四层透射式 GaAs 光电阴极外延片的最后两层外延层利用选择性腐蚀的办法去除掉, 使 GaAs 激活层的表面暴露出来, 再用去离子水漂洗干净后放入真空炉中进行烘烤。烘烤温度为 400°C , 烘烤时间为 48h, 烘烤时的真空度为 666.612×10^{-6} Pa。

如果采用 LEED 和 AES 来分析 GaAs(100) 表面的氧化问题, 那么入射电子将会损坏 GaAs 的表面结构, 另外它们还不能得到元素化学位移的信息, 采用 UPS 也不能得到元素化学位移的信息, 所以采用 LEED、AES 得 UPS 来分析 GaAs(100) 表面的氧化问题时, 不能得出正确的结论。x 射线作为激发源来分析 GaAs(100) 表面的氧化问题时, 不会破坏其表面的结构, 另外 XPS 有较明显的化学位移, 所以采用 XPS 来分析 GaAs(100) 表面的氧化问题时可以得到更为准确的信息。XPS 分析仪的型号为 $\Phi 5300$, 它采用半球型能够分析器, 系统的真空度为 133.3224×10^{-8} Pa, 入射谱线为 $\text{MaK } \alpha$ 线宽为 0.7eV , 能量为 1253.6eV 。Ar⁺ 枪的离子电流为 $0.5\mu\text{A}$, 电压为 5kV , 入射角为 75° , 剥离速率为 2nm/s 。

Ga 元素的氧化物主要是 Ga_2O_3 , 而 As 元素的氧化物确有 As_2O_3 和 As_2O_5 两种。在利用 GaAs 表面的 XPS 能谱曲线确定 Ga 元素、As 元

素在 GaAs 和其氧化物中的束缚能时,应该以 $Au4f_{7/2}$ 在 83.8eV 处的束缚能为基准. 然而在实际的 XPS 分析中,每种元素在不同化学状态下的束缚能在不同条件下会存在一定的区别,所以在 XPS 能谱曲线的分析中,确定元素的化学状态除考虑其束缚能外,还应考虑一些具体的相关条件. 表 1 是 Ga 和 As 在 GaAs 和其氧化物中的束缚能.

表 1 Ga 和 As 在 GaAs 和其氧化物中的束缚能		
样品	Ga ^{3d} (eV)	As ^{3d} (eV)
Ga	18.2±0.2	
GaAs(溅射表面)	19.0±0.4	41.0±0.4
GaAs(解理表面)	19.2±0.2	41.2±0.1
GaAs(腐蚀表面)	19.1±0.2	41.1±0.1
Ga ₂ O ₃	20.04±0.2	
As		41.6±0.3
As ₂ O ₃		44.6±0.3
As ₂ O ₅		45.7±0.1

2 XPS 的实验结果及分析

图 1(a) 和图 1(b) 分别是 GaAs(100) 表面在不同 Ar⁺ 刻蚀深度的 Ga^{3d} 和 As^{3d} 的 XPS 能谱图,图中的四条谱线分别是溅射前和溅射 1min、7min 和 11min 后的谱线. 它们都是从同一次扫描所得全谱图中分离出来的.

从图 1(a) 和图 1(b) 看出, GaAs(100) 表面的 Ga 和 As 都存在氧化,且 Ga 氧化成 Ga₂O₃, As 氧化成 As₂O₃. 从 Ga^{3d} 在 Ga₂O₃ 中束缚能的能谱图看出在 Ar⁺ 剥离 11min 后, Ga₂O₃ 中 Ga^{3d}

束缚能的谱峰仍然没有减弱,而 Ga^{3d} 在 GaAs 中束缚能的谱峰也还没有出现. 但从 As^{3d} 在 GaAs 和 As₂O₃ 中束缚能的能谱图看出在 Ar⁺ 剥离 11min 后, As₂O₃ 中 As^{3d} 束缚能的谱峰逐步减弱, GaAs 中 As^{3d} 束缚能的谱峰逐步增强. 图 1(a) 和图 1(b) 相比较说明在 Ar⁺ 剥离 11min 的这一剥离深度, GaAs 中的 Ga 原子基本上被全部氧化了,但 As 原子只有部分被氧化. 这是因为离 GaAs 表面越深的地方, O 原子扩散的数量越少,所以在溅射 11min 后的剥离深度,所扩散的 O 原子的数量不足以满足全部 Ga 原子和 As 原子氧化的需要. 又因为 Ga 原子的电负性小于 As 原子的电负性,因此 O 原子在通过氧化层扩散进入 GaAs 基底时, Ga 原子首先获得 O 原子,这样 Ga 原子被氧化的几率就大于 As 原子,所以随着 Ar⁺ 剥离深度的增加,所扩散的 O 原子的数量减小, As 原子得到 O 原子的机会也就越小. 所以在 Ar⁺ 剥离 7min 后, GaAs 中 As^{3d} 的谱峰就出现了,但在 Ar⁺ 剥离 11min 后, GaAs 中 Ga^{3d} 的谱峰还未出现,说明在此 Ar⁺ 剥离的深度上,扩散到此的 O 原子大部分被 Ga 原子获得,且 Ga 原子基本上全部被氧化了,只有同 Ga 原子结合后剩余的 O 原子才可能同 As 原子结合,所以 As 原子在 O 原子不足的情况下只能是部分被氧化.

3 讨论

根据以上对 GaAs(100) 表面在高温烘烤后表面氧化的 XPS 分析,可以看出 GaAs(100) 表面的不仅 Ga 氧化,而且 As 也氧化,另外在 GaAs 的表层下面, Ga 氧化比 As 氧化具有优先权. 对透射式 GaAs 光电阴极而言,在表面激活前要获得原子级清洁的表面,因此要求真空要很高. 对真空系统而言,要获得较高的真空度,要求系统烘烤的温度要高,时间要长. 又由于 GaAs(100) 表面的氧化程度同温度、烘烤时间以及真空度有关,并且 GaAs 表面形成的氧化层不会阻止其下面 GaAs 表面的进一步氧化. 因此如果 GaAs 光电阴极组件同真空系统一起进行烘烤,那么真空系统烘烤的温度越高,时间越长, GaAs(100) 表面的氧化得程度就越严重. 这一点从图 1(a) Ga^{3d} 在 Ga₂O₃ 中束缚能的谱图即可看出. 在 Ar⁺ 溅射 11min 后, Ar⁺ 的剥离深度已达到 220nm,在这一剥离深度上,仍然存在有较严重的氧化. GaAs(100) 表面氧化层的存在既破坏了 GaAs(100) 的表面原子结构,又给激活前的原子级清洁带来了不良的影响. 在真空系统的烘烤过程中,如果真空系统的真空度很低,那么 GaAs(110) 表面的氧化就更严重. 对透射式 GaAs 光电阴极组件而言,如果表面氧化,那么在激活后所得到的阴极灵敏度往往很低,且远远低

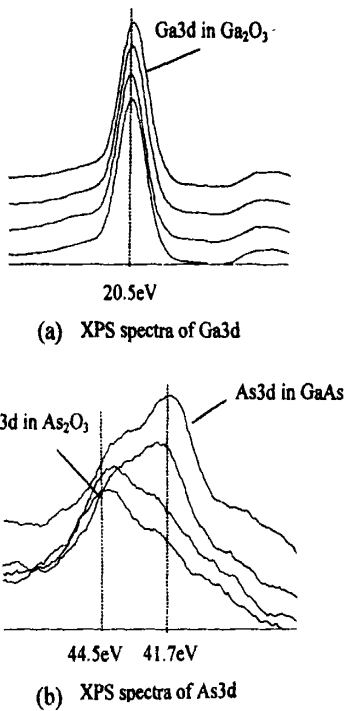


图 1 GaAs(100) 表面的 XPS 能谱
Fig. 1 XPS spectra of GaAs(100) surface

于表面未氧化的阴极所能达到的阴极灵敏度。原因是在 GaAs 表面氧化后,激活前的热清洁工艺不能将 GaAs 表面的氧化层去除掉,因此不能获得理想的原子级清洁的表面,因此也就不能获得较高的阴极灵敏度。所以对透射式 GaAs 光电阴极来讲,在激活前最好不要烘烤,即使要烘烤,真空度也要达到 133.3224×10^{-10} Pa 以上时才能烘烤。

4 结论

在 GaAs 光电阴极的激活过程中要求 GaAs 的表面达到原子级清洁,这就要求真空系统的真空度优于 133.3224×10^{-10} Pa,要达到如此之高的真空度,真空系统一般要经过烘烤。在真空系统的烘烤过程中,真空度如果低于 $133.3224 \times$

10^{-10} Pa,那么 GaAs 的表面就会氧化。真空度越低,烘烤温度越高,时间越长,那么氧化的程度越严重。GaAs 表面如果氧化的话,那么不仅 Ga 氧化,而且 As 也氧化,由于 O 是靠扩散进入 GaAs 体内的,所以在离表面一定的距离处, O 原子的数量有限,不足以使 Ga 原子和 As 原子全部氧化。由于 Ga 原子的电负性小于 As 原子的电负性,因此在 O 原子数量不充足的条件下主要是 Ga 原子发生氧化。一旦 GaAs 的表面出现氧化,一方面破坏了 GaAs(100) 的表面原子结构,另一方面又给激活前的原子级清洁带来不良的影响。所以在 GaAs 光电阴极的表面激活前,不应该对其进行烘烤,应该保护好 GaAs(100) 表面的原子结构,这样在 GaAs 光电阴极的激活后才能得到较高的阴极灵敏度。

参考文献

- 1 Vasquez R P, Lewis B F, Grunthaner F J. X-Ray photron spectroscopic study of the oxide removal mechanism of GaAs(100) molecular beam epitaxial substrates in situ heating. Appl Phys Lett, 1983, 42(3): 293~294
- 2 Gregory P E, Spicer W E, Ciraci S, et al. Surface state band on GaAs(110) face. Appl Phys Lett, 1974, 25(9): 511~512
- 3 Dorn R, Luth H, Russell G J. Adsorption of oxygen on clean cleaved(110) gallium-arsenide surfaces. Phys Reivew (B), 1974, 10(12): 5010~5049

SURFACE XPS ANALYSIS OF TRANSPARENT GaAs PHOTOCATHODE OXIDIZED IN VACCUM BAKING

Li Xiaofeng, Zhang Jingwen, Gao Hongkai, Hou Xun

Xi'an Institute of Optics and Precision Mechanics, Chinese Academy of Sciences, Xi'an 710068

Received date: 2001-07-05

Abstract It described the surface XPS analysis results of GaAs photocathode baked in the temperature of 400°C and in the vaccum degree of 666.612×10^{-6} Pa, explained the phenomenon that Ga atom in GaAs is oxidized more easily than As atom. It also discussed the effect of oxidization on sensitivity of GaAs photocathode

Keywords GaAs; Photocathode; Vaccum; Oxidization; XPS

Li Xiaofeng is a native of Yunnan Province, China. He was an employee and engineer in Yunnan Optical Instruments Factory before he was enrolled in Xi'an Institute of Optics and Precision Mechanics of Chinese Academy of Sciences as a Doctoral Candidate in Sept, 1997. Now he is working to ward his Ph.D degree. His major is optics and his adviser is Mr. Hou Xun, a senior scientist and Academician of Chinese Academy of Sciences. His research field covered the semiconductor photoemission, semiconductor epitaxial technology, surface analysis, noise signal processing and the third generation image intensifier.

