

TARTU ÜLIKOOL
LOODUS- JA TEHNOLOOGIATEADUSKOND
FÜÜSIKA INSTITUUT

Mati Kook

GALLIUMARSENIIDI PINNAOKSIIDI
RÖNTGENFOTOELEKTRONSPEKTROSKOOPILISED
UURINGUD
Bakalaureusetöö (12 EAP)

Juhendajad: Prof. Ergo Nõmmiste

PhD Rainer Pärna

Tartu 2015

Sisukord

Kasutatud lühendid.....	3
1. Sissejuhatus	4
1.1 Töö eesmärk	5
1.2 Autori osa töös.....	5
2. Kirjanduse ülevaade	6
2.1 Sünkrotron	6
2.2 Röntgenfotoelektron-spektroskoopia	7
2.2.1 Fotoionisatsioon.....	7
2.2.2 Pinnatundlikkus.....	9
2.2.3 Keemiline nihe	10
2.2.4 Spinn-orbitaal lõhenemine	11
2.3 Galliunarseniid (GaAs).....	11
2.3.1 GaAs üldiselt.....	11
2.3.2 GaAs rakendused	12
2.3.3 GaAs kristall- ja pinna struktuur	12
2.3.4 Argooni ja vesinikuga GaAs pinna puhastamine.....	13
2.3.5 GaAs pinna oksüdeerumise uuringud.	14
3. Aparatuuri ja objektide kirjeldus.....	16
3.1 XPS mõõtmiseks kasutatud aparaat	16
3.1.1 MAX-lab ja MAX II kogujaring.....	16
3.1.2 Kiirekanal I311	16
3.1.3 Kiirekanal D1011	18
3.2 Clifton AS-is valmistatud GaAs	19
3.3 GaAs uuringud kasutades XPSi – pinna oksüdeerimine	20
4. Tulemused ja järeldused.....	24
4.1 GaAs (111)A.....	24

4.1.1 GaAs (111)A pinna oksüdeerumine.....	24
4.1.2 GaAs (111)A 33 min sügavusprofiil.....	26
4.2 GaAs (111)B.....	28
4.2.1 GaAs (111)B pinna oksüdeerumine.....	28
4.2.2 GaAs (111)B 33 min sügavusprofiil.....	30
4.3 GaAs (111)B pinna puhastamine ja oksüdeerimine <i>in situ</i>	32
Kokkuvõte	34
Summary	35
Kasutatud kirjanduse loetelu	36
Tänuavaldused.....	39

Kasutatud lühendid

LEED – *Low-Energy Electron Diffraction*, madala energia elektrondifraktsioon

LPE - *Liquid Phase Epitaxy*, vedelik faas-epitaksia

GaAs – galliumarseniid

MBE - *Molecular Beam Epitaxy*, molekulaarne kiirte-epitaksia

MCP – *Micro-Channel Plate*, mikrokanal-plaat

NEXAFS – *Near Edge X-ray Absorption Fine Structure*, röntgenneeldumisspektroskoopia

UPS – *Ultraviolet Photoelectron Spectroscopy*, ultraviolett fotoelektron spektroskoopia

XPS – *X-ray Photoelectron Spectroscopy*, röntgenfotoelektronspektroskoopia

PEEM – *Photoemission Electron Microscopy*, fotoelektronmikroskoopia

LEEM – *Low Energy Electron Microscopy*, madala energia elektronmikroskoopia

1. Sissejuhatus

Galliumarseniid (GaAs) on pooljuhtmaterjal, kus on võrdne kogus galliumit ja arseeni. See kuulub III-V pooljuhtide rühma, kuna see on III ja V rühma elementidest koosnev binaarne ühend. Galliumarseniid on monokristallina sfaleriidi kristallvõrega. GaAs on peetud aastakümneid alternatiivseks pooljuhiks ränile. Peamine põhjus peitub räni baasil valmistatud seadmete efektiivsuse ja omaduste lähenemisel teoreetilisele piirile. GaAs uuringud juba 1960-nendatel aastatel näitasid, et elektronide liikuvus GaAs ($\leq 8500 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$) on tunduvalt suurem võrreldes räniga ($\leq 1400 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$) [1]. GaAs teiseks suureks eeliseks räni ees on otsene keelutsoon. Need omadused võimaldavad GaAs kasutada erinevates rakendustes nagu radariseadmetes, transistorides, päikesepaneelides, diodides, telekommunikatsiooni süsteemides, signaaluundurites ja optoelektronikas [2].

Üheks takistuseks GaAs kasutusele võtmisel on osutunud tootmise keerukus ja arseni lendumine ühendist [3]. Tänu uutele ja täiustatud sünteesi meetoditele on võimalik valmistada praktiliselt defektideta GaAs. Üheks heaks meetodiks on vedelik faas-epitaksia (LPE - Liquid *phase* epitaxy). Teiseks probleemiks on GaAs pinnale moodustuvad oksiidid, mis on mitte-stöhhiomeetrilised ja ebapüsivad. See muudab keeruliseks näiteks GaAs pinnale erinevate epitaksiaal kihtide sadestamise [4].

Selleks, et mõista GaAs pinnal toimuvaid protsesse õhus tuleb kasutada pinnatundlikke uurimismeetodeid. Röntgenfotoelektronspektroskoopia (XPS – *X-ray Photoelectron Spectroscopy*) on pinnatundlik meetod, mis võimaldab määrata epitaksiaalkihide koostist ning keemiliste elementide difusiooni ja segregatsiooni materjali pinnale. XPS baseerub fotoelektrilisel efektil, kus neeldunud footonite tagajärjel vabanevad materjalis elektronid, mida analüüsitakse nende kineetiliste energiatega järgi.

Selles töös pööratakse eraldi tähelepanu Cliftonis AS valmistatud GaAs jõudiodide materjalile. GaAs jõudiodid omavad olulisi eeliseid võrreldes räni baasil diodidega, mida kasutatakse toitesüsteemides võimsusteguri korrigeerimisel [5]. GaAs baasil on võimalik valmistada diode kuni 1200 V maksimaalse vastupingega ja ülikiire vastutaastusmisajaga (kuni 20 ns), mis võimaldab valmistada oluliselt efektiivsemaid toiteseadmeid. [6]

Töö esimeses osas antakse ülevaade GaAs, kui uuritavast materjalist. Samuti XPS-ist, mis oli peamine uurimus tehnika. Töö teine osa keskendub kasutatud aparatuuri kirjeldusele ja

eksperimenti tingimustele. Töö kolmandas osas on väljatoodud eksperimenti põhitulemused ja analüüs.

1.1 Töö eesmärk

Antud töö eesmärk on määrata erineva aja õhule eksponeeritud, vedelik faas-epitaksia meetodil sadestatud, GaAs (111)A and GaAs (111)B pinnaoksiidikihis olevate elementide oksüdatsiooni astmed ja elementide jaotus pinnakihtides (1-3 nm) kasutades röntgenfotoelektron-spektroskoopiat. Töö perspektiiviks on parandada kõrgtehnoloogia ettevõtte Clifton AS GaAs diodide käitlemise protsessi, et valmistada paremaid GaAs baasil toodetavaid pooljuhi komponente.

1.2 Autori osa töös

Autori osaks töös oli:

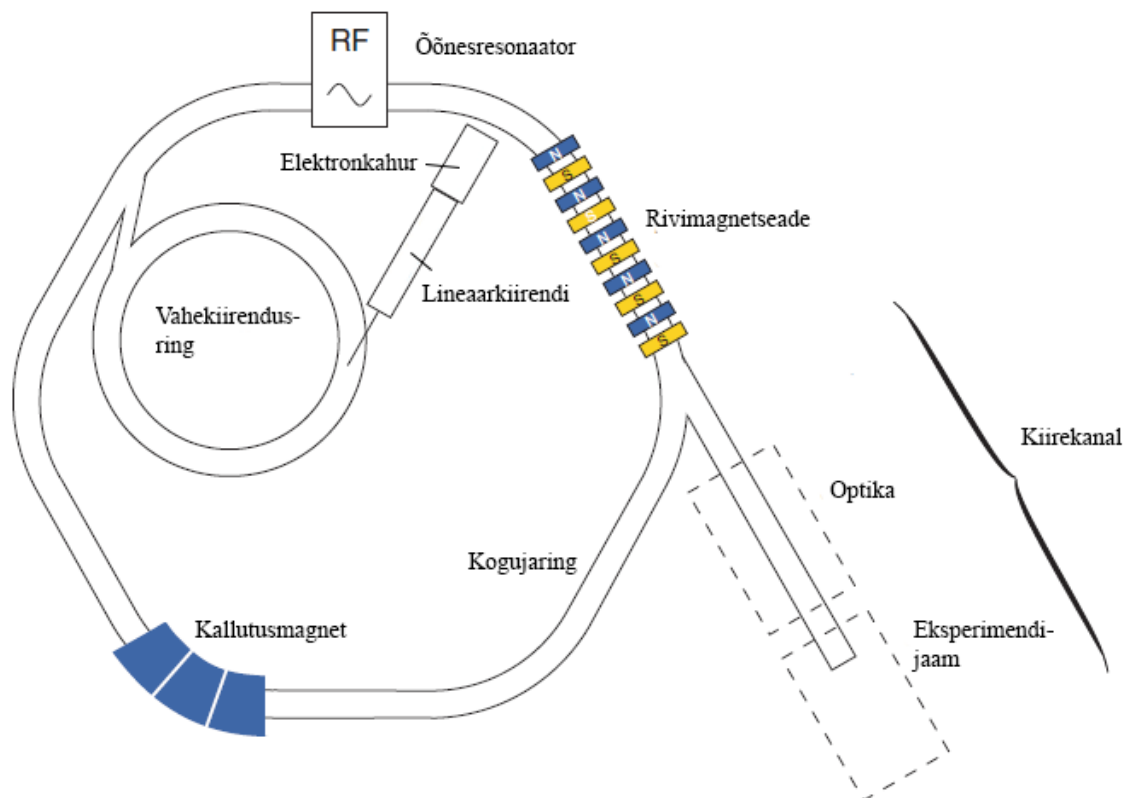
(i) proovide ettevalmistus XPS mõõtmisteks (kiirekanalil D1011 MAX-labis), (ii) GaAs objektide XPS mõõtmiste ja *in situ* oksüdeerimise läbiviimine kiirekanalil D1011, (iii) ning XPS spektrite analüüs kasutades CasaXPS ja Igor Pro tarkvara (mõõtmised toimusid kiirekanalitel I311 ja D1011 MAX-labis). Töös analüüsiti Ga 2p, Ga 3p, Ga 3d, As 2p As 3p, As 3d, O 1s ja C 1s fotoelektronspektrid. Ga 3d ja As 3d fotoelektronjooned mõõdeti ergastavafootoni energiatega 1486.6 eV, 650 eV, 380 eV, 250 eV ja 150 eV.

2. Kirjanduse ülevaade

2.1 Sünkrotron

Sümkrotronideks nimetatakse kiirendeid, kus elektronid liiguvad relativistlikel kiirustel ringorbiidil ja kiirgavad sümkrotronkiirgust.

Iga kiirendusega liikuv vaba laeng tekitab elektromagnetlaineid. Ringjoones liikuvad elektronid, mis kiirendusel kaotavad energiat, kiirgavad laias spektrivahemikus elektromagnetkiirgust piki liikumistrajektoori puutujat. Elektronide takistamatuks liikumiseks peab süsteem olema ülikõrgvaakumis, kogujaringides on tavaliselt vaakum suurusjärgus 10^{-10} mbar. Sümkrotroni plokk skeem on toodud joonisel 1. [7]



Joonis 1. Sümkrotroni plokk skeem. [7]

Sümkrotron koosneb neljast põhiosast.

1. Elektronide allikas – Selleks on tavaliselt elektronkahur, kus elektronid tekitatakse termioonilise emissiooni või laserpommitamise abil.
2. Vahekiirendi – Koosneb linearkiirendist (ingl. *linac*), kus elektrone kiirendatakse sirgjooneliselt vahelduvas elektriväljas raadiosagedusliku klüstroni abil. Vahekiirendis

võib olla ka vahekiirendusring (ingl. *booster ring*), kus elektronid koguvad mitmekordse lineaarkiirendi läbimisega energiat enne kogurisse (ingl. *storage ring*) suunamist.

3. Kogujaring või kogur – Koosneb sirgetest osadest ja pööretest, kus on elektronide suuna muutmiseks kallutusmagnetid (ingl. *bending magnet* või *dipole magnet*). Kallutusmagnetite läbimisel kaotavad elektronid kiirates energiat. Seda kiiratud energiat saab kasutada eksperimentide läbiviimiseks, aga selle „heledus“ on oluliselt väiksem kui koguri sirgetes lõikudes asuvatel rivimagnetseadmetel (ingl. *insertion device*). Kiire hajumise vähendamiseks kasutatakse kvadrupoolmagneteid. Kvadrupoolidest tuleneva kromaatiliste aberratsioonide vähendamiseks kasutatakse sekstupoolmagneteid. Ringi läbimise kadude kompenseerimiseks kasutatakse raadiosageduslikku õõnesresonaatorit (ingl. *cavity resonator*), aga see ei suuda täielikult kompenseerida kõike kiirgusena kaotatud energiat. Resonaator lisab energiat ainult nendele elektronidele, mis ühtivad resonaatori sagedusega. Seetõttu liiguvad koguris elektronid salkadena (ingl. *bunches*). Salga pikkus on mõned sentimeetrid ja nende vahede pikkus vastab resonaatori sagedusele ning on tavaliselt mõnikümmend nanosekundit. Sageduse ja lainepikkuse vaheline seos on toodud valemiga (1).

$$\lambda = \frac{c}{f} \quad (1)$$

4. Kiirekanal – Kiirekanalid asuvad koguri kallutusmagnetite puutujate ja rivimagnetseadmete suuna sihis. Kiirekanali koguri poolses osas (ingl. *front end*) on vaakumklapp ja ava, mis laseb läbi ainult vajaliku kiirguse. Seejärel kiir fokuseeritakse ja/või läbib monokromaatorit. Kiir jõuab eksperimendijaama (ingl. *endstation*), kus on võimalik teostada kiirguse abil mõõtmisi ja eksperimente. [7]

2.2 Röntgenfotoelektron-spektroskoopia

2.2.1 Fotoionisatsioon

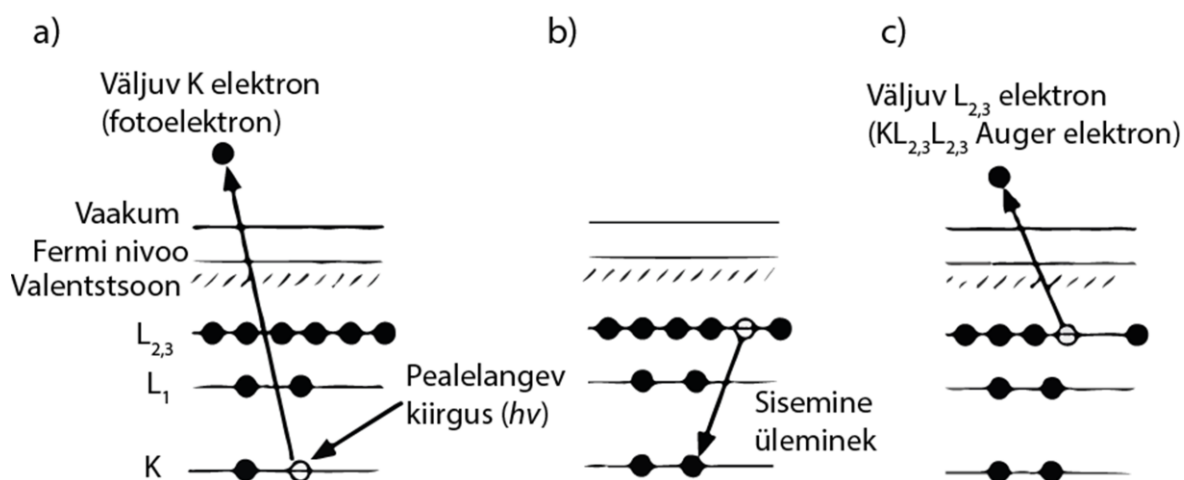
XPS põhineb fotoelektrilisel efektil. Röntgenkiirguse neeldumise mõjul toimub tahkises sisekihi elektronide ergastamine (joonis 2 a)). Kui pealelangev kiirgus ületab elektroni seoseenergia, võib elektron emiteeruda läbi aine pinna vaakumisse. Juhul kui elektron väljub ilma ainega interakteerumata nimetatakse seda fotoelektroniks ja tema kineetiline energia avaldub järgnevalt:

$$E_{kv} = h\nu - E_b - \Phi \quad (2)$$

, kus Φ on väljumistöö, E_b on ergastatava kihi seoseenergia ja $h\nu$ on ergastava footoni energia.

Kui on teada ergastava kiirguse footoni energia on võimalik välja arvutada seoseenergia ja väljumistöö. XPS spektrid esitatakse detektori impulsside arvu sõltuvusena seoseenergiast [8].

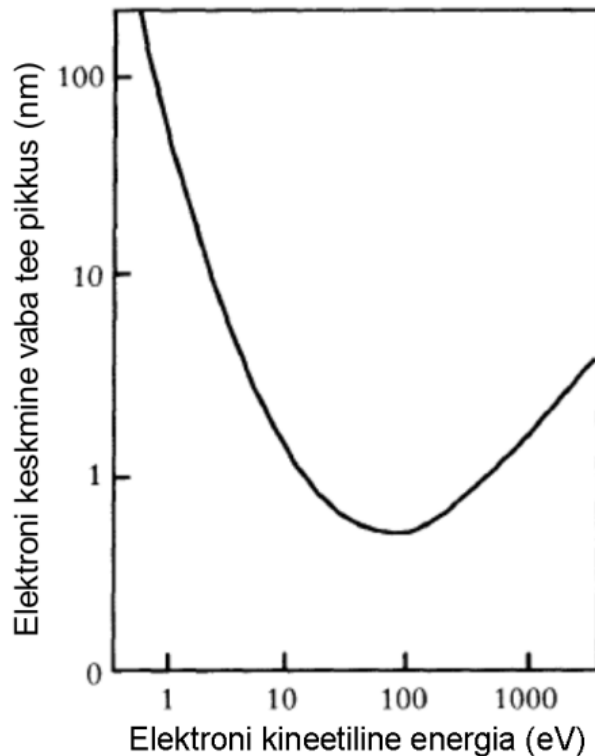
Fotoionisatsiooni tõttu tekkinud sisekihi augu täitumine võib toimuda kiirgusliku relaksatsioonina või Auger protsessina (kiirguseta relaksatsioon). Sisekihi augu täitmine elektroniga kõrgemast kihist on näidatud Joonisel 2 b)). Auger protsessi käigus kaasneb sisekihi augu täitmisele elektroniga kõrgemast kihist samaaegselt teise elektroni väljumine aatomist (joonis 2 c)). Auger elektrone tähistatakse vastavalt joonisel 2 toodud protsessile, antud näites ($KL_{2,3}L_{2,3}$) asendab K kihis tekkinud auku $L_{2,3}$ kihist tulnud elektron ja emiteerub $L_{2,3}$ elektron. Emiteerunud Auger elektroni energia võib kattuda mõne teise aine fotoelektroni seoseenergiaga, mis võib muuta XPS spektrite interpreteerimise keerukaks. Auger elektroni energia ei sõltu ioniseerivate footonite energiast, seega on ergastamisenergiat muutes enamasti võimalik kõrvaldada fotojoontede kattumised. Auger jooned aitavad ka aineid identifitseerida [8].



Joonis 2. Auger protsess. a) fotoionisatsioon, b) sisekihi augu täitmine elektroniga kõrgemast kihist, c) Auger elektroni emissioon [8].

XPS spektrites esinevad peale fotoelektronjoonte ja Auger struktuuride veel jooned, mis on seotud üles ja allaraputamistega (*shake-up* ja *shake-down*). Ülesraputus võib toimuda kui fotoelektron väljudes interakteerub valentselektroniga ja ergastab seda, samal ajal kaotades energiat. Need fotoelektronid on fotoelektronispektril mõned eV kõrgema seoseenergiaga (Valem 2). [8]

2.2.2 Pinnatundlikkus



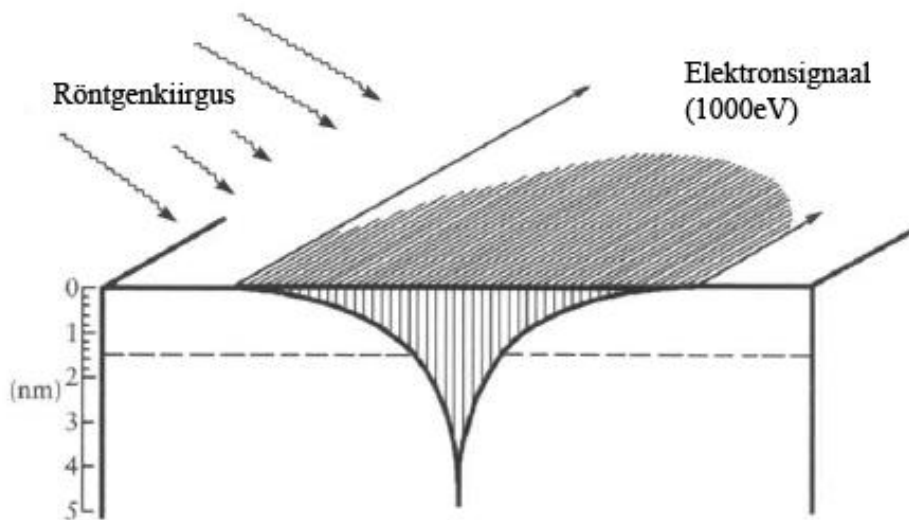
Joonis 3. Elektroni vaba tee pikkuse sõltuvus elektroni kineetilisest energiast. [8]

XPS eelis teiste meetodite ees on suur pinnatundlikkus. Fotoelektroni liikudes ainest välja on võimalus, et see põrkub mitteelastselt ja kaotab energiat. Sellised elektronid pole XPS meetodi jaoks huvipakkuvad, nad moodustavad XPS spektris fooni. Mitteelastse põrke tõenäosus suureneb vastavalt teepikkusele, mida peab elektron läbima pinnale jõudmiseks. Praktikas kasutatakse selle asemel keskmist elektroni vaba tee pikkust (joonis 3). Kõige lühem keskmine vaba tee pikkus (~1 nm) on elektronidel, mille kineetiline energia on 50-100 eV (joonis 3). Kõige suurem keskmine vaba tee pikkus on elektronidel, mis on kaotanud suurel hulgal energiat ja emiteeruvad energiatega alla 1 eV.

Teades fotoelektroni keskmist vaba tee pikkust on võimalik välja arvutada fotoelektroni väljumissügavus, mis tähistatakse sümboliga λ . Väljumissügavus sõltub fotoelektroni energiast ja materjali omadustest. Antud töös on väljumissügavus arvatud hinnanguliselt, sest objekti pinnal olev oksiidikiht on kasvanud vabas õhus (*ex situ*) ja objekti pind pole aatomtasandil sile. Keskmine vaba tee pikkus fotoelektronide jaoks on võetud „NIST Standard Reference Database 71“ [9] andmebaasist GaAs maatriksi jaoks [10].

Väljumissügavus on arvestatud 10% väiksemaks fotoelektronide keskmisest vaba tee pikkusest [8].

Oletades, et fotoelektrone mõõtev detektor on 90 kraadise nurgaga mõõdetava objekti pinna suhtes, pärineb 63% detektorisse jõudvast signaalist kuni 1λ sügavuselt, 85% signaalist kuni 2λ sügavuselt ja 95% signaalist kuni 3λ sügavuselt [8]. Näide on toodud joonisel 4.



Joonis 4. Näide rāni substraadist. Fotoelektronide intensiivsus sügavuse suhtes, horisontaalne katkendjoon näitab ühekordset väljumissügavust ($\lambda=1$). [8]

Suur eelis sünkrotronkiirguse kasutamisel on see, et pealelangeva kiirguse energiat on võimalik valida vastavalt vajadusele. See võimaldab teostada mittedestruktiivset sügavusprofiili analüüsi ja ühtlasi ka koguda kõrge lahutusega spektreid.

2.2.3 Keemiline nihe

XPS võimaldab eristada elementide oksüdatsiooniastmeid. Pooljuhtide tööstuses on väga suure tähtsusega lisandite täpne kontsentratsioon. Segregatsiooni tõttu võib tekkida lisandite ebahütlane jaotus, mis mõjutab oluliselt pooljuhi omadusi. Samuti võib toimuda mitmekihilises materjalis või kiles ainete difusioon. XPS võimaldab mõõta pinnalolevat oksiidikihti, argoonsöövitusel puhastatud pinda ning materjali keemilist koostist sügavuse profiilina. Isolaatormaterjalides võivad lisandid põhjustada soovimatuid defekte, mis vähendavad takistust või läbilöögipinget. Ühendites olevate aatomite puhul esineb vastavalt oksüdatsiooniastmele ja sideme polaarusele XPS spektris fotopiigi nihkumine. See tuleneb

keemilise sideme mõjust aatomi sisekihtidele. Aatomi positiivne osalaeng suurendab ja negatiivne vähendab fotoelektroni seoseenergiat. [8]

2.2.4 Spinn-orbitaal lõhenemine

Aatomite 3d ja 3p kihtidest väljunud fotoelektronid moodustavad spektris kaks lähestikku asuvat fotojoont. See tuleneb spinn-orbitaali paardumise efektist lõppolekus.

Arseeni elektronkatte algolek on:

$$(1s)^2 (2s)^2 (2p)^6 (3s)^2 (3p)^6 (3d)^{10} (4s)^2 (4p)^3 \quad (3)$$

3d kihist elektroni välja löömisega muutub 3d kihi elektronide asetus $(3d)^9$ lõppolekuks. Kuna d-orbitaali magnetkvantarv on nullist erinev ($l = 2$), siis toimub paardumata spinni ja orbitaali impulsimomendi paardumine.

Russell-Saundersi mudeli järgi annab $(3d)^9$ lõppolek kaks olekut, mis erinevad energia ja kõdumise poolest.

$$^{(2S+1)}L \quad \text{ehk} \quad 2 \cdot 5/2 + 1 = 6 \quad \text{ja} \quad 2 \cdot 3/2 + 1 = 4 \quad (4)$$

Kahe piigi pindala suhteline erinevus peegeldab lõppolekute kõdumist. Kõdumine määrab fotoionisatsioonil nende kahe oleku tekkimise tõenäosuse. 3d fotoelektronide puhul on dubleti fotojoonte pindala suhe 2/3

$$\begin{aligned} {}^2D_{5/2} \quad g_J &= 2 \times \{5/2\} + 1 = 6 \\ {}^2D_{3/2} \quad g_J &= 2 \times \{3/2\} + 1 = 4 \end{aligned} \quad (5)$$

2.3 Galliumarseniid (GaAs)

2.3.1 GaAs üldiselt

Galliumarseniid on toatemperatuuril tihedusega $5,32 \text{ g/cm}^3$, Mohs kõvadus on 4-5 ja Youngi moodul on $85,5 \text{ GPa}$. Materjali kuumutamisel üle $450 \text{ }^\circ\text{C}$ hakkab arseen pinnakihtidest lenduma ja tekivad mittesoovitavad defektid. Soojusjuhtivus on $0,55 \text{ W cm}^{-1}\text{C}^{-1}$ võrreldes räni $1,3 \text{ W cm}^{-1}\text{C}^{-1}$, mille tõttu vajavad GaAs mikrokiibid soojuse hajutamiseks spetsiaalset lahendust. Elektronide liikuvus GaAs ($\leq 8500 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1}\text{s}^{-1}$) on tunduvalt suurem ränis ($\leq 1400 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1}\text{s}^{-1}$). Kõige tähtsamaks GaAs omaduseks saab lugeda $1,424 \text{ eV}$ otsest keelutsooni toatemperatuuril. Keelutsooni sõltuvus temperatuurist vahemikus $0-1000\text{K}$ on antud valemiga (6). [11]

$$Eg(T) = \frac{1.519 - 5.405 \cdot 10^{-4} \cdot T^2}{T + 204} \quad (6)$$

2.3.2 GaAs rakendused

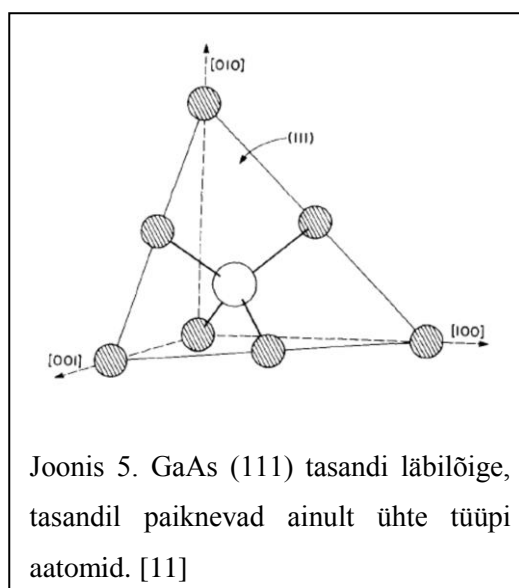
GaAs kasutatakse diodide, väljatransistorite ja mikrokiipide tootmiseks. GaAs komponendid on kasulikud üli-kõrgsagedus raadiolainete seadmetes ja jõuelektroonikas. GaAs komponendid tekitavad vähe elektroonilist müra, seega on need kasulikud nõrk-signaali võimendus seadmetes. GaAs on hea asendus ränile kiiretoimelistes seadmetes nagu telekommunikatsiooni süsteemid, signaaluundurid ja optoelektronika [11]. Võrreldes räniga on GaAs kiibid palju kuumakindlamad

- GaAs on väga vastupidav kiirgusele, selletõttu leiab see laialdast kasutust kosmoseseadmetes.
- Suurim laialdast kasutust piirav põhjus on monokristallide tootmise kõrge hind ja keerukus.

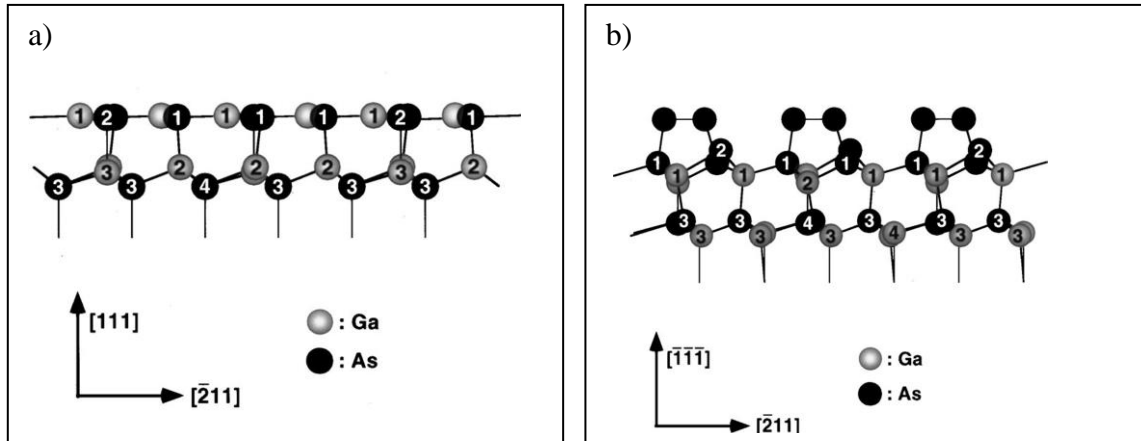
Selles töös pööratakse eraldi tähelepanu galliumarseniidi (GaAs) baasil valmistatud jõudiodide materjali uurimisele. GaAs jõudiodid omavad olulisi eeliseid võrreldes räni baasil diodidega mida kasutatakse toitesüsteemides võimsusteguri korrigeerimisel [5]. GaAs baasil on võimalik valmistada diode kuni 1200V maksimaalse vastupingega ja ülikiire vastutaastusmisajaga (kuni 20 ns), mis võimaldab valmistada oluliselt efektiivsemaid toiteseadmeid [12].

2.3.3 GaAs kristall- ja pinna struktuur

GaAs on sfaleriidi kristallvõre struktuuriga. Ühikraku pikkus on 5,65325 Å. GaAs monokristall murdub kõige paremini {110} tasanditelt, aga võib ka murduda {111} tasanditelt. Antud töös keskendutakse {111} tasanditele (Joonis 5). Pinda, mille kasvatamine on lõpetatud galliumiga (Joonis 5 a)), nimetatakse (111)A pinnaks. Arseeniga lõpetatud pinda (Joonis 5 b)) nimetatakse (111)B.



Pooljuhttööstuses kasutatavate pindade söövitamise solvendid toimivad (111)B pinna puhul oluliselt paremini. (111)A pind on keemiliselt püsivam, selle söövitumine toimub aeglasemini ja tekkinud pind on ebaühtlane. [11]



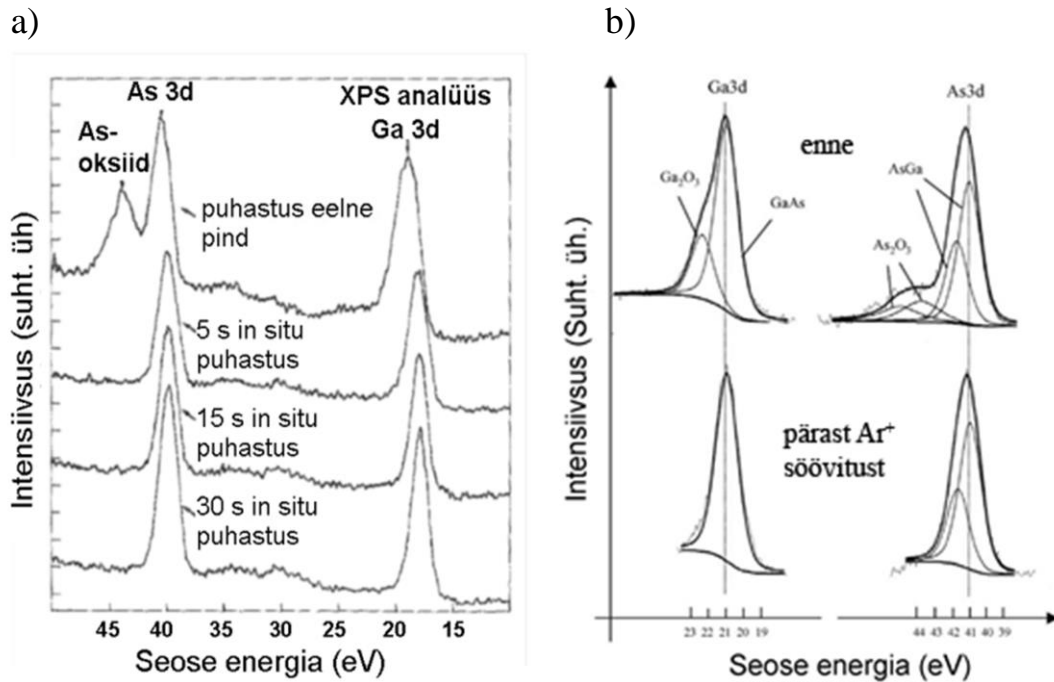
Joonis 5. a) GaAs(111)A pinna läbilõige ja b) GaAs(111)B pinna läbilõige. [11]

2.3.4 Argooni ja vesinikuga GaAs pinna puhastamine

Galliumarseniidi (GaAs) pinna oksüdeerumine tekitab palju probleeme. Ráni pinnale moodustub ühtlane SiO_2 kiht, kuid GaAs pinnale tekib ebastõhhiomeetriline ja ebapüsiv oksiidikiht. See kujuneb probleemiks epitaksiaalkihtide sadestamisel (GaAs-ile) ja võib põhjustada ebasoovitavaid elektrilisi omadusi. Oksiidikihtide eemaldamine on suure tähtsusega nii epitaksiaal kasvu meetodite kasutamisel kui ka metall-isolaator-pooljuhtde (*metal-insulator-semiconductor*) tootmisel. Tavaliselt puhastatakse pindu (vaakum tingimustes) kas ioonsöövitusega ja kõrgvaakumis lõõmutamisega. GaAs lõõmutamisel kõrgel temperatuuril aurustub osa arseeni oma kõrge aururõhu tõttu materjalist välja. [4]

GaAs pinda on võimalik puhastada *in situ* tingimustes kasutades Ar^+ ioonsöövistust [13]. Joonisel 6 b) on demonstreeritud Ga ja As 3d spekter enne ja pärast Ar^+ ioonsöövitust. Enne ioonsöövitust on näha Ga_2O_3 ja As_2O_3 fotojooned, mis asuvad Ga-As fotojoontest kõrgemal seoseenergial. Pärast ioonsöövitust on näha vaid Ga-As fotojoon. Oluline on märkida, et fotojoonte poollaius vähenes märgatavalt pärast ioonsöövitust, see on seotud pinnaoksiidide kadumisega. Töös [13] on kasutatud järgnevat ioonsöövituse režiimi: 1 keV Ar^+ (filamendi voolugevus 6 μA), rõhk kambris $6 \cdot 10^{-5}$ torri. Söövituse aeg 20 – 40 minutit.

Alternatiivne meetod *in-situ* GaAs puhastamiseks on välja pakutud artiklis [4], mis seisneb atomaarse vesiniku voolu juhtimises uuritava objekti pinnale. Plasma tekitatakse proovist eemal ning molekulaarne vesinik sisestatakse allavoolu. Plasma atomiseerib vesiniku ning muudab selle objekti pinnal olevate oksiididega reaktsioonivõimeliseks. Reaktsiooni saadused väljuvad kambrit vaakumpumpade kaudu. [4]

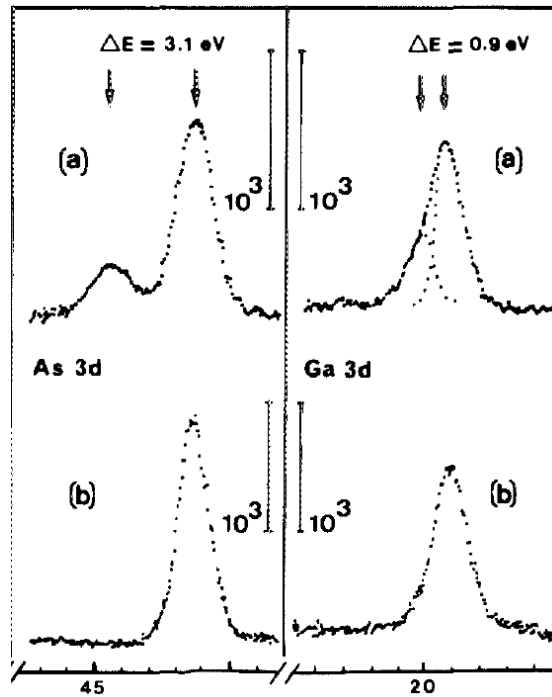


Joonis 6.a) GaAs pinna puhastamine vesinikuga [4], b) GaAs pinna puhastamine kasutades Ar⁺ ioonsöövitust [13].

Joonisel 6 a) on demostreeritud arseeni oksiidide kadumine juba 5-sekundilise puhastamise järel. Galliumi puhul on täheldada fotojoone nihkumine ja fotojoone laiuse poolkõrgusel (*FWHM*) vähenemine. See tuleneb keemilise nihke kadumisest ja hapniku lahkumisest. Järele on jäänud vaid puhas GaAs.

2.3.5 GaAs pinna oksüdeerumise uuringud.

Galliumarseniidi pinna oksüdeerumise uurimine võimaldab paremini mõista, mis toimub pinnal pärast oksiidikihi moodustumist. Samuti millised oksiidid pinnal tekivad. Joonisel 7 on esitatud fotoelektron spekterid GaAs-ist pärast pinnatötlus protsessi ja vaakumis *in situ* MBE valmistatud GaAs. [14] On näha, et pärast pinnatötlust on tekkinud Ga ja As fotoelektron spektrisse suuremate seoseenergiate poole fotoelektronjoon/õlg, mis on seotud moodustunud oksiididega.



Joonis 7. Fotoelektron spekterid GaAs-ist a) kasutatud pinnatöötlus protsessi ja b) *in situ* MBE (*Molecular Beam Epitaxy*) valmistatud GaAs. [14]

GaAs puhast pinda ja töödeldud pinda on uurinud oma töös Massies [14]. XPS uuringud viidi läbi puhastamata ja puhastatud GaAs objektidelt. GaAs (100) pind valmistati ette uuringuks kasutades järgnevat pinnatöötlust:

1. Kastmine trikloroetüleeni, et eemaldada rasvad.
2. Kastmine metanooli.
3. Kastmine deioniseeritud vette.
4. Söövitatud $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$ (5 : 1 : 1) 10 minutit temperatuuril 60 °C.
5. Söövitatud kontsentreeritud HCl lahuses 5 minutit.
6. Kastmine deioniseeritud vette.
7. Kuivatamine kuiva lämmastikuga ~160 °C juures. [14]

3. Aparatuuri ja objektide kirjeldus

3.1 XPS mõõtmiseks kasutatud aparatuur

3.1.1 MAX-lab ja MAX II kogujaring

Sünkrotron kiirguse keskus MAX-lab asub Lundi linnas, Rootsis. MAX-labis on kolm kogujaringi (sünonüüm kogur), millest eksperimentaaltöök on avatud kaks - MAX II ja MAX III. Kogujaring MAX II on 1,5 GeV energiaga kolmanda põlvkonna sünkrotronkiirguse allikas, mis alustas tööd 1996. aastal.

Elektornid luuakse MAX II kogujaringi jaoks kasutades elektronkahurit. Elektronkahurist väljudes sisenevad elektronid energiaga 2 MeV lineaarkiirendisse. MAX II kogurisse sisenevad elektronid pärast lineaarkiirendi läbimist energiaga 400 MeV. Kogurisse kiirendatakse elektronid energiani 1500 MeV (1,5 GeV). Sellel energial on elektronide kiirus 99,99999 % valguskiirusest ja nende mass peaaegu 3000 korda suurem nende seisumassist. MAX II kogurit täidetakse elektronidega kaks korda päevas, koguri suurim voolutugevus on 300 milliamprit. Koguri ümbermõõt on 90 meetrit. [15] [16]

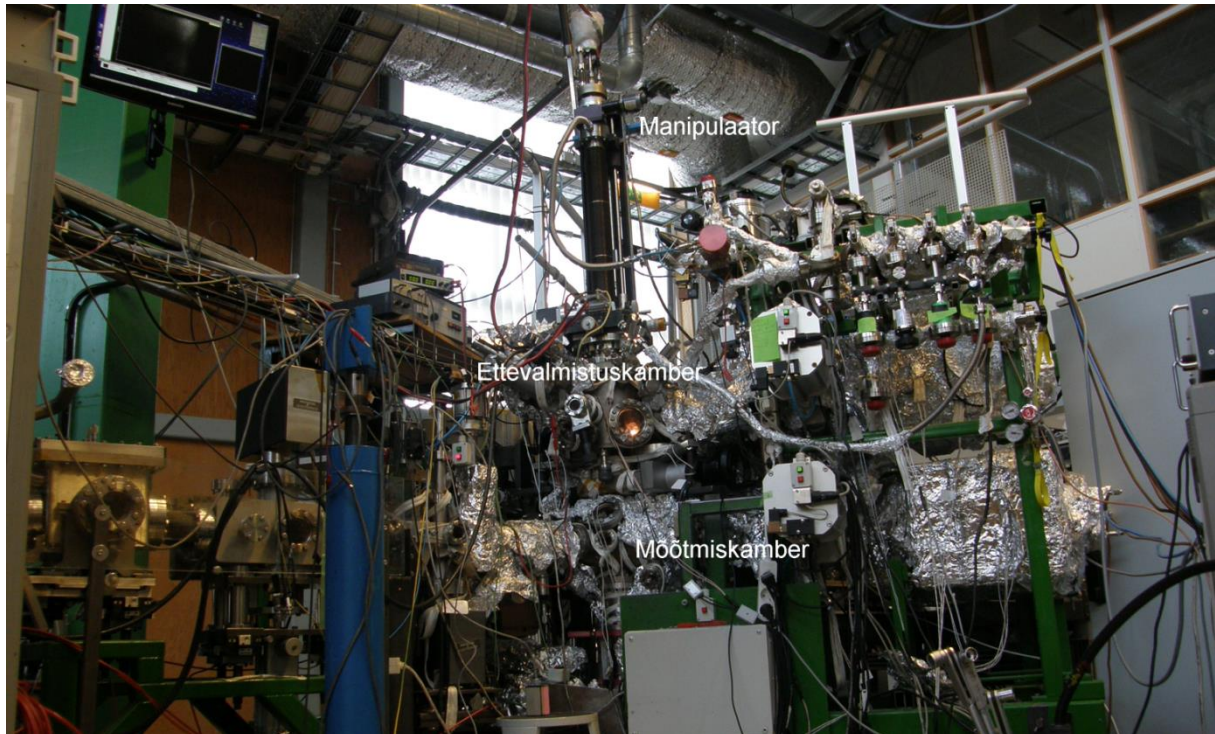
Käesoleva bakalaureusetöö raames viidi eksperimendid läbi MAX II kogujaringil asuvatel kiirekanalitel D1011 ja I311.

3.1.2 Kiirekanal I311

Kiirekanalil I311 on valgusallikaks rivimagnetseade loksuti ehk undulaator (tuleneb ladinakeelsest sõnast *undula* – laine). I311 undulaator võimaldab kasutada kiirgust energiavahemikus 42,5 eV kuni 1500 eV. Lainepikkuse selekteerimiseks on kasutusel tasapinnalise võrega monokromaator SX-700. Kiirekanali lahutusvõime on 5000 kuni 20000 väljundpilu 10 µm korral. Kiirekanali intensiivsus jääb vahemikku $10^{12} - 10^{11}$ ph/s (footonit sekundis) üle kogu kasutatava ergastusenergia vahemiku. [17]

Kiirekanalil on kaks eksperimendijaama. Esimest eksperimendijaama kasutatakse spektroskoopia uuringuteks (Joonis 8): ultraviolet- ja röntgenfotoelektronspektroskoopia, (UPS – *Ultraviolet Photoelectron Spectroscopy*, XPS – *X-ray Photoelectron Spectroscopy*), röntgenneeldumise jaoks (NEXAFS – *Near Edge X-ray Absorption Fine Structure*) ja madala energia elektrondifraktsiooni jaoks (LEED – *Low-Energy Electron Diffraction*). [18] Teist eksperimendijaama kasutatakse mikroskoopia uuringuteks: fotoemissioon elektron

mikroskoopia (PEEM – *Photoemission Electron Eicroscopy*), energia filtreeritud röntgen PEEM, madala energia elektronmikroskoopia (LEEM – *Low Energy Electron Microscopy*) ja Mikro-LEED. [19]



Joonis 8. Kiirekanali I3II spektroskoopia eksperimendijaam.

Esimese eksperimendijaama (mõõdetud käesolevas töös analüüsitud kõrglahutusega spektrid) vaakumsüsteem koosneb eraldi analüüsi- ja ettevalmistuskambrist. Objektid sisestatakse ühte või teise kambrisse kasutades pikka manipulaatorit. Ettevalmistuskambris on võimalik kasutada objektide töötamiseks Ar^+ kahurit ja kontrollida objektipinna kvaliteeti LEED-iga ja mõõta eralduvaid gaase mass-spektromeetriga. Ettevalmistuskambriga on ühendatud gaasisüsteem. Iga kambriga on ühendatud rotatsioon- ja turbomolekulaarpumbad (vaakumi tekitamiseks ja hoidmiseks) ning lisaks ionipump. Igas kambris kontrollitakse vaakumit vaakummeetritega, milleks on termobaar-, külmkatood- ja ionisatsioonlambid. [17]

Elektronide energia jaotust registreeritakse elektronspektromeetri Scienta SES 200 abil. Elektronspektromeetri põhikomponentideks on elektronläätsede süsteem, elektronanalüsaator ja detektor (MCP, fluoressentskraan ja CCD kaamera). [17]

3.1.3 Kiirekanal D1011

Kiirekanal D1011 valgusallikaks on kallutusmagnet, mis loob footoneid energia vahemikul 30 kuni 1600 eV. Lainepikkuse selekteerimiseks on kasutusel tasapinnalise võrega monokromaator SX-700. Kiirekanali lahutusvõime on 1500 – 13000. Kiirekanali intensiivsus on vahemikus 10^{10} kuni 10^{11} ph/s (foton/s) üle kogu kasutatava footoni energia vahemiku. [20]

Kiirekanalil on kaks eksperimendijaama. Esimene eksperimendijaam on mõeldud materjalide uuringuteks kasutades XPS ja NEXAFS tehnikaid (Joonis 9) ja tagumine eksperimendijaam magnetmaterjalide uuringuteks kasutades röntgenneeldumis-spektroskoopiat koos magnetväljaga.



Joonis 9. Kiirekanali D1011 skeem XPS ja NEXAFS eksperimendijaam.

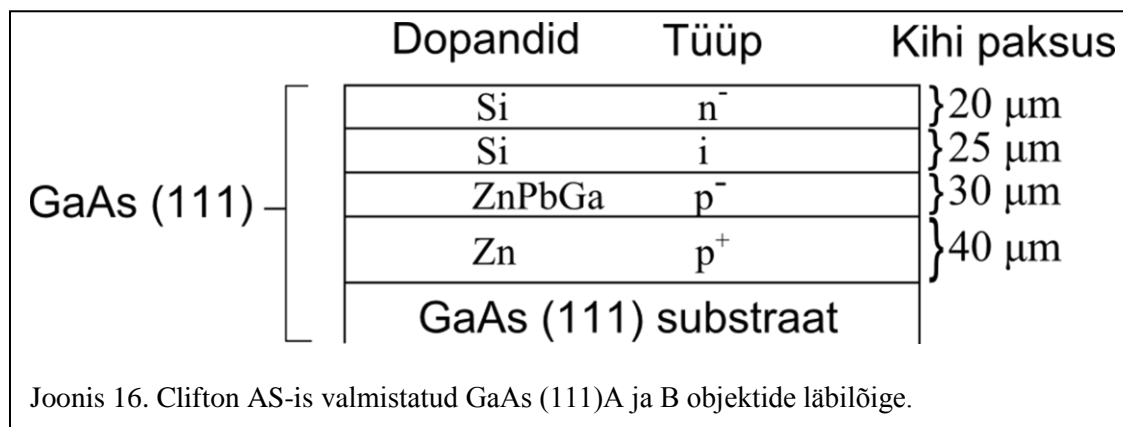
Esimeses eksperimendijaamas, kus viidi läbi puhastatud GaAs oksüdeerumise eksperimendid, on kasutusel SCIENTA SES 200 elektronide energia analüsaator ja MCP detektor (NEXAFS

eksperimentideks). Esimene eksperimendijaam on varustatud LEEDiga, gaasisüsteemiga ja Ar^+ ioonkahuriga. [20]

Esimese eksperimendijaama vaakumsüsteem koosneb kolmest vaakumkambrist: Load-lock (kamber objektide kiireks sisestamiseks, sisaldab kassetti 6 objekti sisestamiseks), ettevalmistuskamber (objektide Ar^+ söövituse, kuumutuse läbiviimiseks, võimalik mõõta LEEDi) ja mõõtmiskamber selle all (XPS ja NEXAFS mõõtmiste läbiviimiseks). Iga kambriga on ühendatud rotatsioon- ja turbomolekulaarpumbad (vaakumi tekitamiseks ja hoidmiseks) ning mõõtmis- ja eksperimendikambriga veel lisaksioonpump. Igas kambris kontrollitakse vaakumit vaakummeetritega, milleks on termobaar-, külmatood- ja ionisatsioonilambid. Objektide viimisel loadlockist ettevalmistuskambrisse on kasutusel magnetitel liikuv manipulaator. Mõõdetav objekt viiakse ettevalmistuskambrist mõõtmiskambris mõõteasendisse kasutades kolmes suunas liikuvat ja ühel teljel pööratavat (360°) manipulaatorit. [20]

3.2 Clifton AS-is valmistatud GaAs

Seeria GaAs objekte valmistati firmas Clifton AS kasutades LPE meetodit. LPE on meetod, mille korral kasvatatakse pooljuhtide kristallikihid sulas olekus olevast lähteainest tahkise pindadele. Kasvatamine toimub temperatuuridel, mis on madalamad vastava pooljuhi sulamistemperatuuridest. LPE võimaldab kasvatada ühtlasi õhukesi ja kõrge kvaliteediga kilesid [20]. Uurimisobjektid olid kihilised GaAs objektid (joonis 16) valmistatud rakendamiseks jõudioodis. Kasvatuse aluseks oli kasutusel GaAs kristall orientatsiooniga (111). LPE protsessis kasvatati vaheldumisi GaAs p^+ , p^- , i ja n^- kihid. Dopantidena kasutati Zn, Pb ja Si. Protsess lõpetati 20 mikromeetrise GaAs kihiga.



3.3 GaAs uuringud kasutades XPSi – pinna oksüdeerimine

Epitaksiaalkihtide sadestamisel on väga oluline substraadi pinna korrapärasus ja kristallstruktuur. GaAs pinnale moodustuvad oksiidid on mitte-stöhhiomeetrilised ja ebapüsivad, mis raskendab oluliselt sinna epitaksiaalkihtide sadestamist [4]. Et paremini mõista pinnal toimuvaid protsesse peab kasutama pinnatundlikke uurimismeetodeid. XPS mõõtmised võimaldavad uurida pealmiste aatomkihtide koostist ja ainete oksüdatsiooniastmeid.

MAX-II sünkrotroni kiirekanalil I311 mõõdeti 8 GaAs proovi, mis oli mõõtmiste tellija Cliftoni As poolt eelnevalt (*ex situ*) eksponeeritud õhule pärast LPE protsessist eemaldamist. Enne õhu käes hoidmist puhastati pinnad H_2SO_4 lahusega, täpne meetodika pole Clifton AS poolt avaldatud. Proovid valmistati Cliftoni As poolt ja saabusid vaakumeeritud kilepakendites.

Tellijal oli huvitatud mil määral töötlemise protsesside vahepeal materjali läbi õhu transportimisel pind oksüdeerub. GaAs (111)A ja (111)B proovid hoiti õhu käes 33, 23, 13 ja 8 minutit. Selle aja sisse on arvestatud mõõtekambris (MAX-labis) sisetamise aeg, mis oli hinnanguliselt 2 kuni 4 minutit. Hinnanguline oksüdeerumise aja määramatus on +/- 1 minut. Mõõtevea hindamise muudab keeruliseks asjaolu, mõõtmised pole tehtud sama proovi järjestikusel oksüdeerumisel.

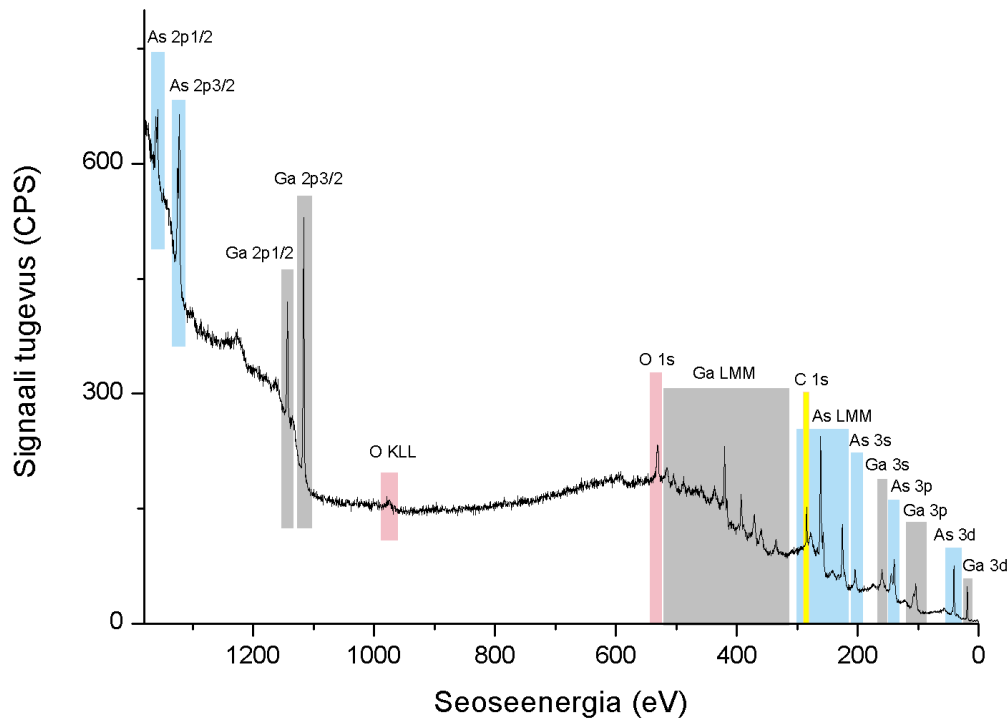
Objekti GaAs (111)B pinna oksüdeerimise eksperimendid (*in situ*) viidi läbi MAX-II sünkrotroni kiirekanalil D1011. Esmalt puhastati objekt kasutades Ar^+ ioon söövitust. Režiimiks oli 30 min Ar^+ , rõhk $2 \cdot 10^{-6}$ mbar, samal ajal kuumutades 300 °C juures. Mõõdetavat objekti eksponeeriti õhule aegadel 0; 0,5; 2,5; 7,5; 22,5 ja 52,5 minutit ja mõõdeti XPS spektrid.

Iga GaAs (111)A ja GaAs (111)B objektilt mõõdeti Ga 2p, Ga 3p, Ga 3d, As 2p, As 3p, As 3d, O 1s ja C 1s fotoelektronjooned. Ga 3d ja As 3d fotoelektronjooned mõõdeti ergastava footoni energiatega 1486,6 eV, 650 eV, 380 eV, 250 eV ja 150 eV.

Spektrid kalibreeriti seoseenergia skaalal arvestades C 1s seoseenergiaks 248,8 eV. Spektritel, kus polnud võimalik C 1s fotoelektronjoont kalibreerimiseks kasutada, kalibreeriti Ga $3d_{5/2}$ (Ga-As) komponendi järgi seoseenergiaks 19,20 eV.

GaAs objektide XPS spektrite analüüsimiseks kasutatud töövõtted võetud Casa XPS käsiraamatutest [21]. GaAs analüüsi eripärade arvesse võtmiseks on lähtutud artiklitest [22] [4].

Iga proovi spektrite analüüsimine algab ülevaate spektri Auger- ja fotojoonte tuvastamisest (joonis 10). Ülevaate spekter (joonis 10) annab infot proovis leiduvate elementide kohta. Kõikide joonte arvesse võtmine annab kindlust, et elemendid on korrektselt identifitseeritud.



Joonis 10. GaAs (111)B ülevaate spekter ($h\nu = 1486,6$ eV). Erinevate värvidega on esitatud erinevad fotoelektronjooned ja Auger struktuurid. Fotoelektronjooned on tähistatud elemendi sümboli ja numbriga, Auger struktuurid elemendi sümboli ja tähtedega.

GaAs spektri omapära tõttu kasutatakse Ga ja As erinevate ühendite tuvastamiseks nende ainete 3d fotojoonte seoseenergiate vahemikus 10 eV kuni 50 eV. Suure eelise annab kõrglahutusega XPS, mis võimaldab täpsemalt eristada erinevaid Ga ja As ühendeid.

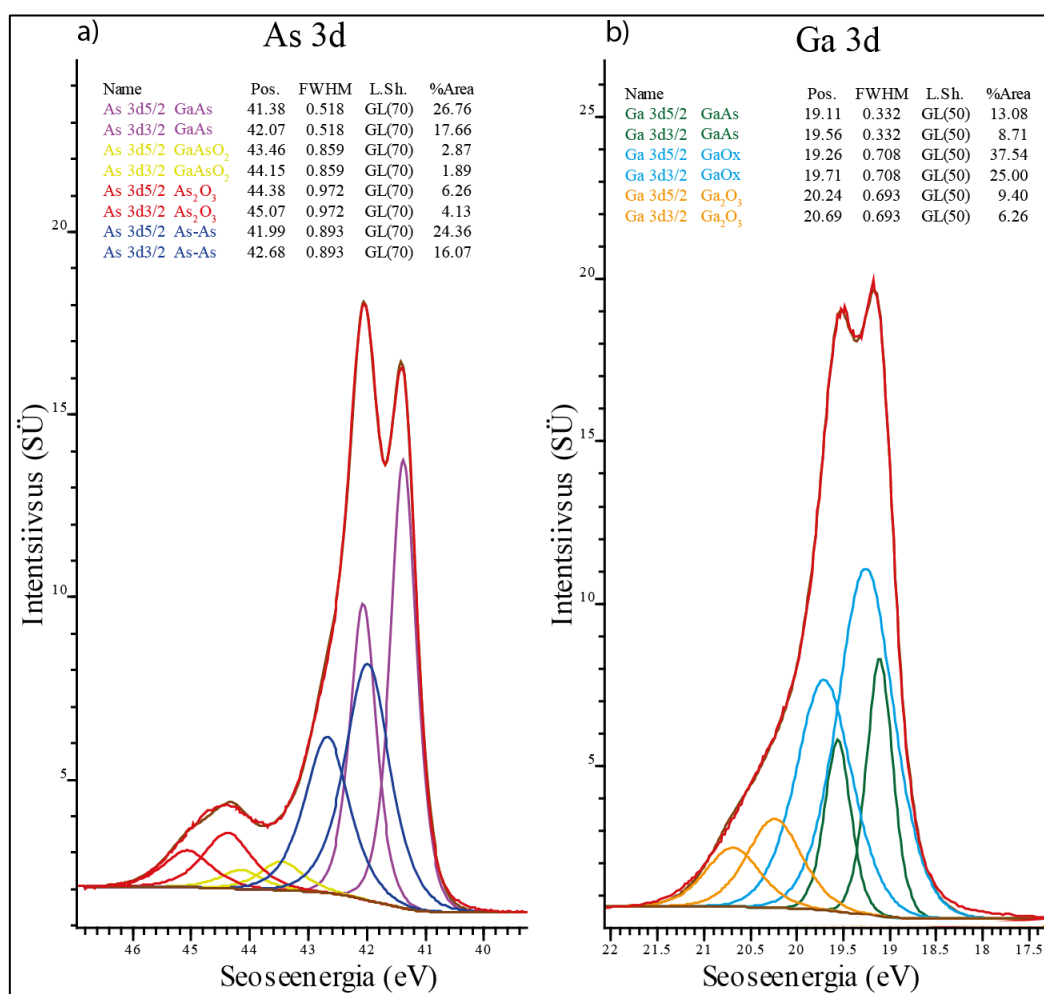
Kõrglahutusspektri analüüsimisel tuleb kasutada palju eeldusi ja fikseeritud parameetreid. Kõik need eeldused on füüsikalise põhjendusega. As ja Ga 3d spektri fittingu koostamisel on lähtutud artiklitest. [23] [22]

Algandmete töötlemine viidi läbi programmiga Casa XPS versioon 2.3.12. Taustafoon lahutati esmalt spektrist kasutades „Shirley“ meetodit.

As ja Ga 3d fittimise mudel koosneb dublettidest (joonis 11), mis tuleneb spinn-orbitaal lõhenemisest (peatükk 2.2.4, lk 11). 3d dubleti pindalade suhe on 2/3. Kirjandusest on teada, et As 3d dubleti fotojoonte vahe on 0,69 eV ja Ga 3d dubletil 0,45 eV. Täislaius poolkõrgusel peab dubleti fotojoontel olema sama. Lainekuju on segu Gaussi ja Lorentzi jaotusfunktsioonidest. Lainekuju arvutamiseks kasutab CasaXPS Voigt funktsiooni lähendust.

$$GL(x, F, E, m) = \frac{\exp(-4 \ln 2 (1-m) \frac{(x-E)^2}{F^2})}{1 + 4m \frac{(x-E)^2}{F^2}} \quad (6)$$

Kus m on Lorentzi funktsiooni osakaal, F on piigi laius, E on piigi keskpunkt ja x on muutja.



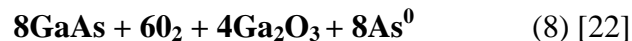
Joonis 11. As 3d ja Ga 3d fotoelektronspektrid, mõõdetud ergastus energiaga 150 eV. Joonisel on toodud erinevate värvidega komponendid (edaspidi on sama värvi komponendid kokku liidetud, värvid võivad erineda). a) Violett on arseen GaAs ühendina, tumesinine on vaba arseen, kollane on arseen GaAsO₂, punane on arseeni oksiid As₂O₃. b) Roheline on gallium GaAs ühendis, rohekassine on gallium osaliselt oksüdeerunud või oksiidide segus GaO_x ja oranž on galliumi oksiid Ga₂O₃

Joonisel 11 a) on näidatud As 3d fotoelektron-spektri lähendus koosneb Ga seotud arseenist (Ga-As), pinnal olevast vabast arseenist (As^0 , As-As), hapniku ja galliumiga seotud As ($GaAsO_2$) ja As^{3+} (As_2O_3). Joonisel 11 b) on näidatud Ga 3d, mis koosneb Ga^{3+} (Ga_2O_3), Ga^{3+} (Ga-As) ja GaO_x [24].

Väikse keemilise nihkega (0.2 - 0.3 eV) komponent GaO_x on tekitanud segadust. Üks teooria on, et nihe on põhjustatud pinnaefektist (*surface core-level shift*) [25]. Antud objektide puhul pole see tõenäoline, kuna pind on oksüdeerunud ja arseeniga seotud galliumi aatomid on mitme aatomkihi sügavusel. Teine teooria väidab, et nihe on põhjustatud osaliselt oksüdeerunud galliumi tsentrist [26] [22]. Käesolevas töös eeldatakse, et tegu on osaliselt oksüdeerunud galliumiga (GaO_x).

As 3d fotoelektronjoonte analüüs näitab, näitab, et GaAs pind sisaldab teatud hulgal As-As sidemeid (näidatud joonisel 11 a). Kuigi kristalli kasvatamine on lõpetatud galliumiga on vaba arseeni tekkimine termodünaamiliselt eelistatud [22].

Toimub reaktsioon:

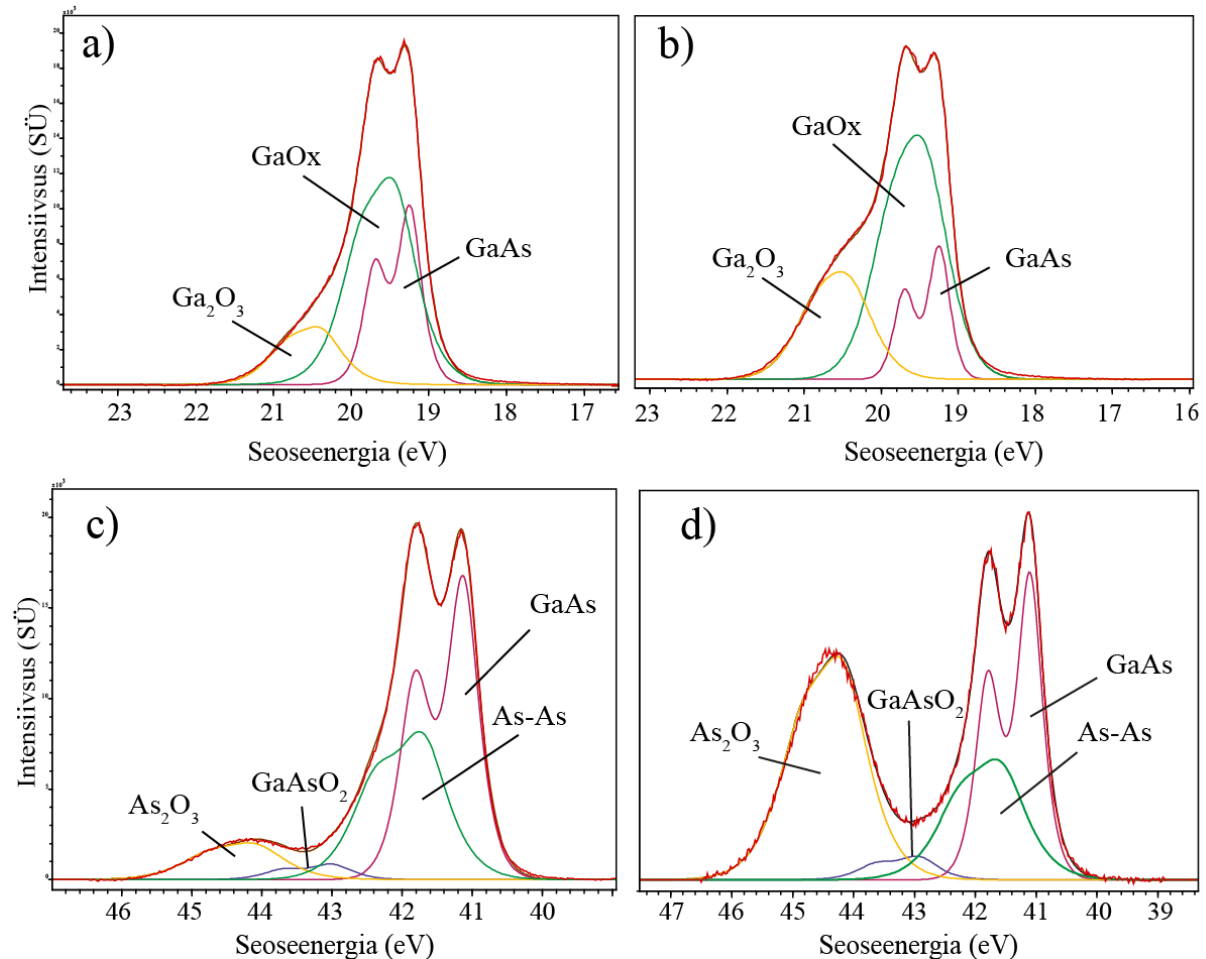


Joonistel 11 a) märgitud $GaAsO_2$ ühendi tegelik struktuur võib olla tegelikult Ga-O-As sildstruktuur [27].

4. Tulemused ja järeldused

4.1 GaAs (111)A

4.1.1 GaAs (111)A pinna oksüdeerumine



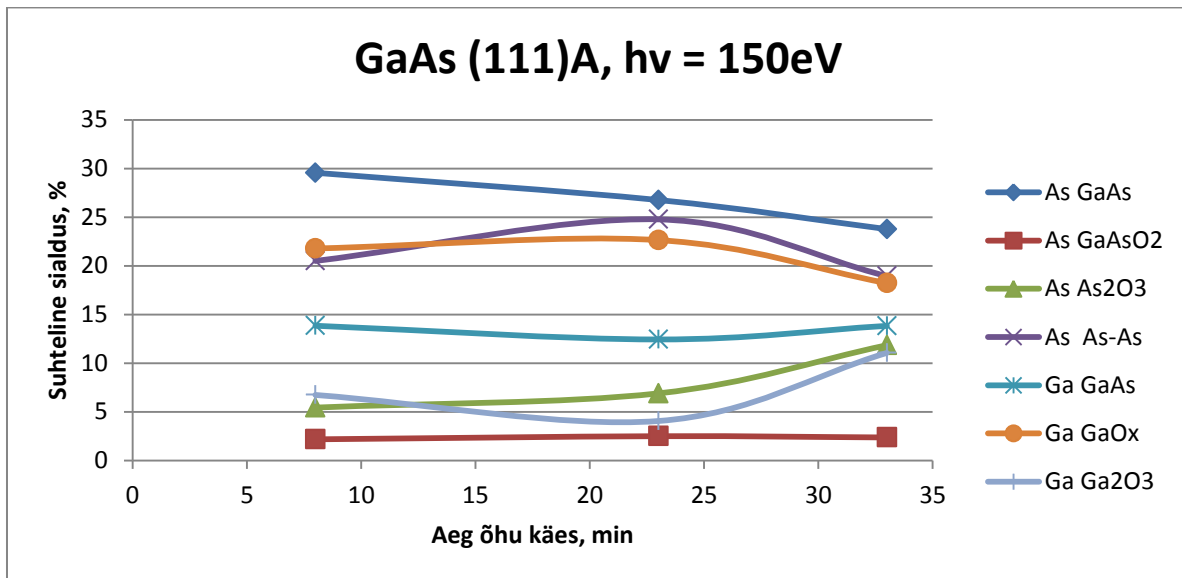
Joonis 12. GaAs (111)A spektrid ($h\nu = 150$ eV): a) Ga 3d 8 min, b) Ga 3d 33 min, c) As 3d 8 min, d) As 3d 33 min.

Joonisel 12 on esitatud 8 ja 33 min õhule eksponeeritud GaAs (111)A Ga 3d ja As 3d fotoelektronspektrid, mõõdetud footoni energiaga 150 eV. Spektrid on lähendatud komponentidega, mis on kirjeldatud peatükis 3.3 lk 22. Kõikide komponentide asukohad on välja toodud nende dubleti 3d_{5/2} tipu seoseenergia järgi.

As 3d (joonis 12 c, d)) fotoelektronspektrite korral on asub As, mis on seotud Ga 41,08 eV juures. Vaba arseeni fotojoon asub 0,61 eV suuremal seoseenergial. Oksüdeerunud arseen, seotuna ühendisse GaAsO₂ on asukohaga 43,05 eV ja As₂O₃ 44,25 3 eV juures. Tugeval oksüdeerumisel (joonis 12 d)) on enamus arseeni seotud hapnikuga As₂O₃ vormis.

Individuaalsed objektid, 8 ja 33 min õhule eksponeeritud GaAs, sisaldavad erineval hulgal hapnikku.

Ga 3d fotoelektronspektritel (joonis 12 a, b)) asub komponent GaO_x , mis võib olla hapniku ja arseeniga seotud Ga, 19,53 eV juures. Ga ühendis Ga_2O_3 asub energial 20,55 eV ja Ga ühendis GaAs seoseenergiaga 19,20 eV.

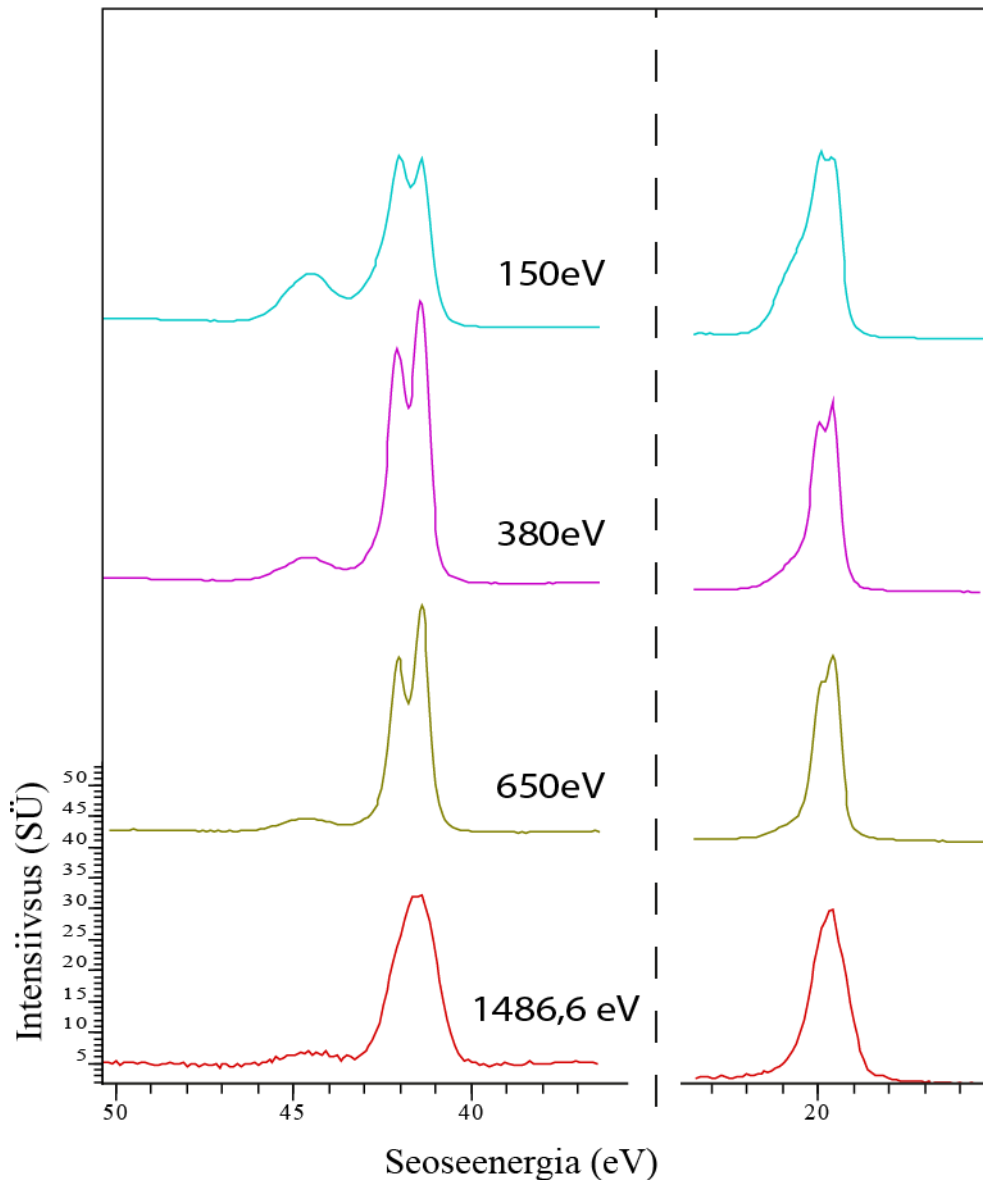


Joonis 13. GaAs (111)A ($h\nu = 150 \text{ eV}$) erinevat aega hapnikule eksponeeritud objektide pinna suhteline koostis.

Joonisel 13 on näha, et suhtelise sisalduse muutus pole kooskõlas eeldusega, et oksiidikiht kasvab GaAs pinna õhule eksponeeritud ajaga proportsionaalselt. Objekt, mille pind oli eksponeeritud õhule 8 minutit sisaldas suuremas koguses Ga_2O_3 kui 23 minutit õhule eksponeeritud GaAs pind, Ga (GaAs) ja GaAsO_2 osakaal jäi muutumatuks. As_2O_3 oli 23 minutit õhule eksponeeritud GaAs pinnal rohkem kui 8 min õhule eksponeeritud GaAs pinnal. Samas 33 minutit õhule eksponeeritud GaAs pind oli kõige rohkem oksüdeeritud. Mittejärjepidevust saab seletada sellega, et Cliftoni As sõnul kasutati pindade puhastamisel erinevaid meetodikaid. Objekti puhastamisel H_2SO_4 -ga ei jälgitud kindlat eeskirja. Lisaks ei pruugi vaakumpakendid olla täielikult hapnikukindlad. Seega tuleks käsitleda igat objekti eraldi.

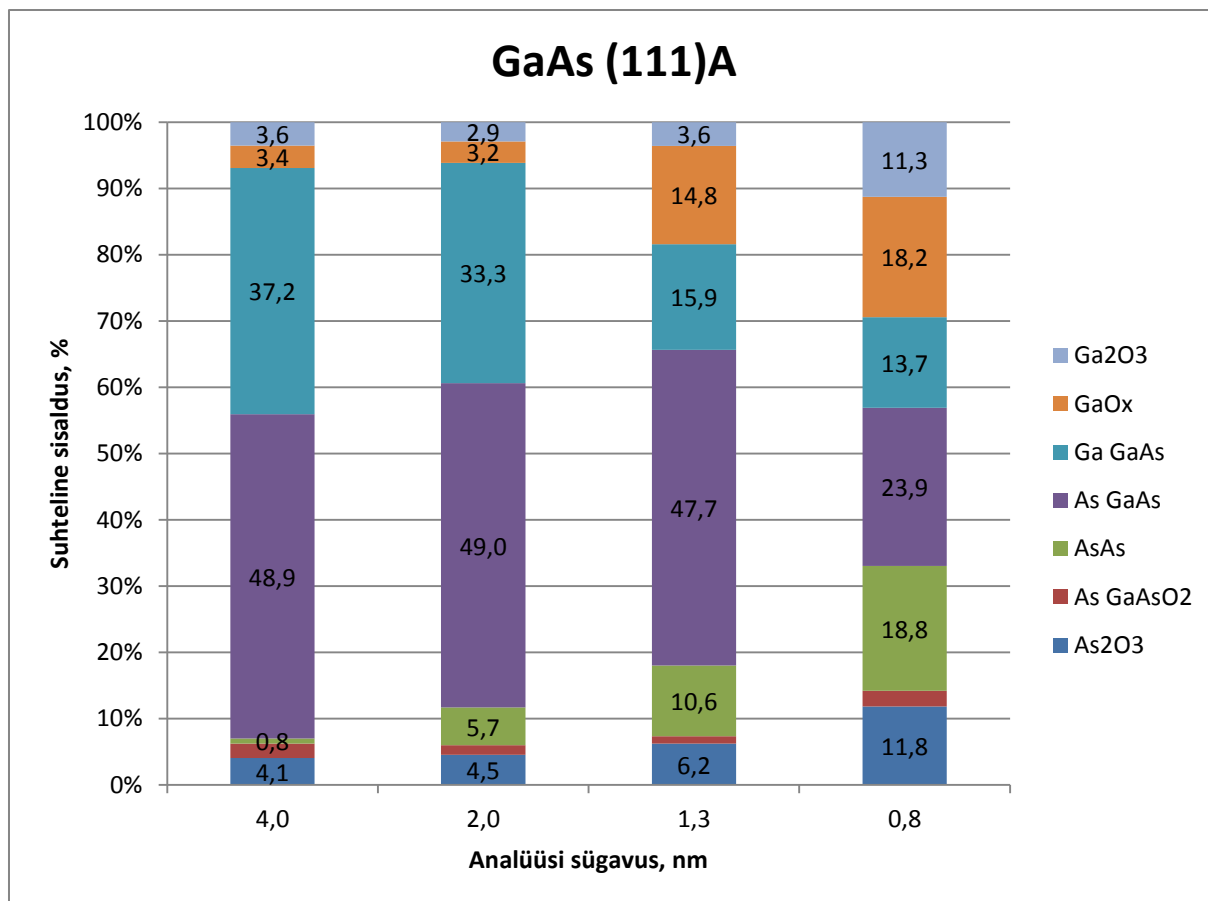
Lähtudes individuaalse objekti fotoelektronspektroskoopia mõõtmistest on võimalik teostada sügavusprofili analüüs (peatükk 4.1.2).

4.1.2 GaAs (111)A 33 min sügavusprofiil



Joonis 14. GaAs (111)A 33 min proov mõõdetud erinevatel ergastava kiirguse energiatel.

Sügavusanalüüs objektile teostati pealelangeva kiirguse energia varieerimisega. Kõiki GaAs (111)A proove mõõdeti ergastava footoni energiaga 1486.6, 650, 380, ja 150 eV. Ga ja As 3d fotoelektronide vaba tee pikkus vastavate ergastavate energiatega korral on vastavalt 22,1; 11,1; 5,5 ja 4,2 Å. Neile vastav väljumissügavus ($\lambda=2$) on 4, 2, 1,3 ja 0,8 nanomeetrit. Mõõdetud spektrite põhjal saab hinnata oksiidikihi paksust.

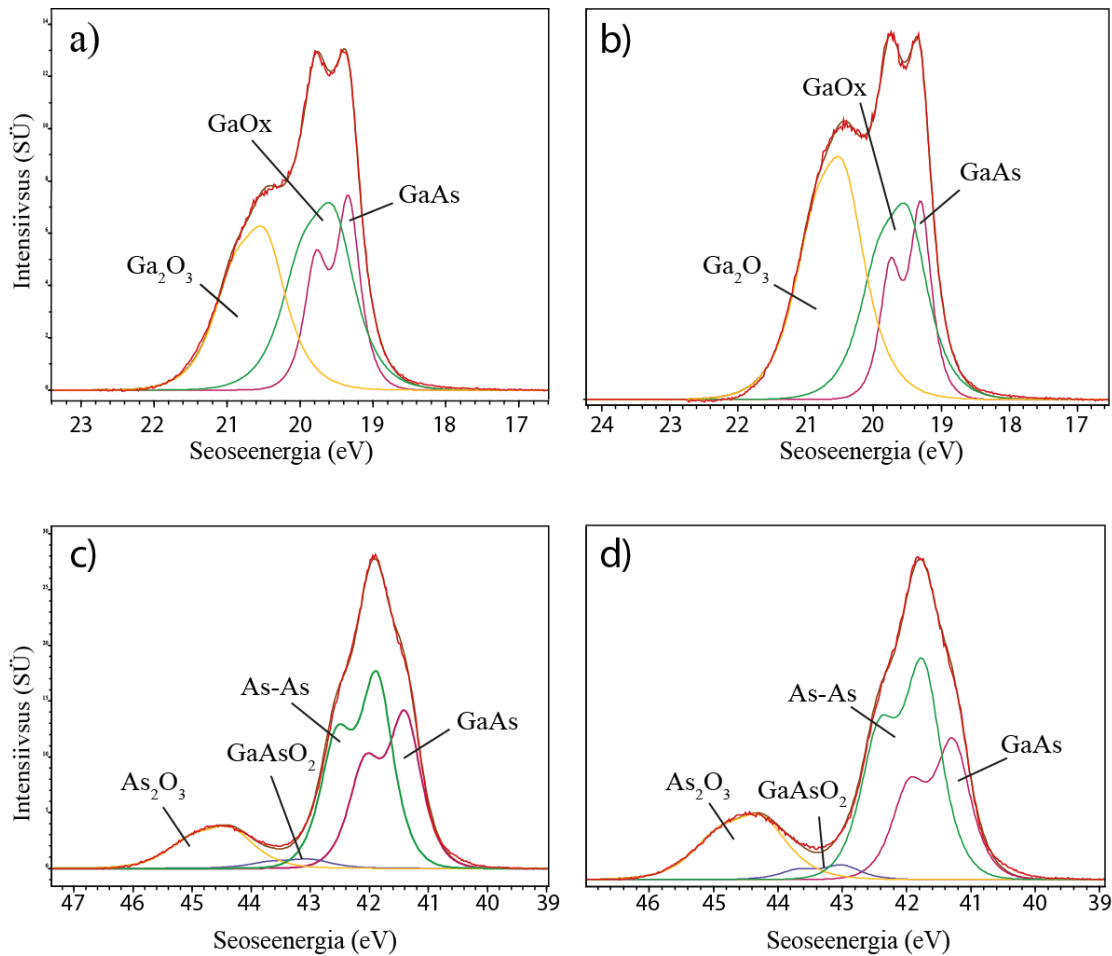


Joonis 15. Energiatel 1468,8 eV, 650 eV, 380 eV ja 150 eV mõõdetud GaAs (111)A 33min objekt. Joonisel 14 esitatud spektritele lähendatud komponentide jaotus. Analüüsi sügavus ($\lambda=2$) on vastavalt 4, 2, 1,3 ja 0,8 nanomeetrit.

Sügavusprofiilist (joonis 15), teostatud 33 minutit „õhule eksponeeritud“ objekti pinnakihist, on näha, et oksiidid Ga_2O_3 , tundmatu galliumi oksiid GaO_x ja As_2O_3 asuvad pealmises neljas aatomkihis. Juba kahe nanomeetri sügavusel langeb oksiidide hulk märgatavalt. Ootuspäraselt on pindmises kihis Ga osakaal suur, kuna pinna kasvatamine on lõpetatud galliumiga.

4.2 GaAs (111)B

4.2.1 GaAs (111)B pinna oksüdeerumine



Joonis 16. GaAs (111)B spektrid: a) Ga 3d 8 min, b) Ga 3d 33 min, c) As 3d 8 min, d) As 3d 33 min

Joonisel 16 on esitatud erinevat aega õhule eksponeeritud GaAs (111)B Ga 3d ja As 3d fotoelektronspektrid. Spektrid on lähendatud komponentidega, mis on kirjeldatud peatükis 3.3 lk 22). Kõikide komponentide asukohad on välja toodud nende dubleti 3d_{5/2} tipu seoseenergia järgi.

As 3d fotoelektronspektrite korral on asub As, mis on seotud Ga 41,3 eV juures. Vaba arseeni fotojoon asub 0,5 eV suuremal seoseenergial. Oksüdeerunud arseen, seotuna ühendisse GaAsO₂ on asukohaga 43,05 eV ja As₂O₃ 44,30 eV juures.

GaAs (111)B pinnal on võrreldes (111)A pinnaga As 3d spektris (Joonis 13 c) ja Joonis 14 c)) näha oluliselt suuremat vaba arseeni (As-As) sisaldust. Keskmiselt on GaAs (111)B objektide

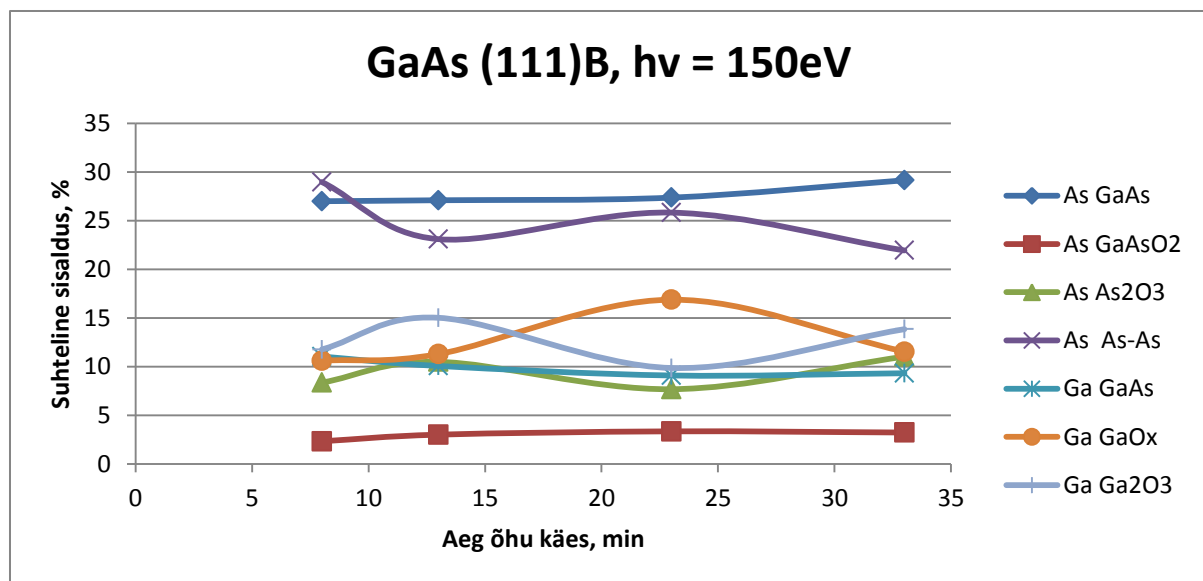
pinnal vaba arseeni ja galliumiga seotud (GaAs substraat) arseeni suhe 3:2 ja GaAs (111)A objektidel 3:4.

Clifton As esindaja andmetel olid GaAs (111)B substraadile kasvatatud elektroonikakomponendid paremate omadustega kui GaAs (111)A substraadile kasvatatud. As-As suur kontsentratsioon pinnal võib olla selle üks põhjus.

Ga 3d fotoelektronspektritel (joonis 16 a ja b) asub komponent GaO_x 19,59 eV juures. Ga ühendis Ga_2O_3 asub energial 20,55 eV ja Ga ühendis GaAs seoseenergiat 19,20 eV.

Suurema hapniku sisalduse juures on GaAs (111)B objektidel Ga_2O_3 osakaal suurem (joonis 16 b), GaAs (111)A objektide puhul on GaO_x osakaal suurem (joonis 12 b)).

Hapniku juurdepääsul toimub oksiidikihi kasvamine, millega suureneb nii As_2O_3 kui ka As-As kogus (Joonis 16 c) ja d))



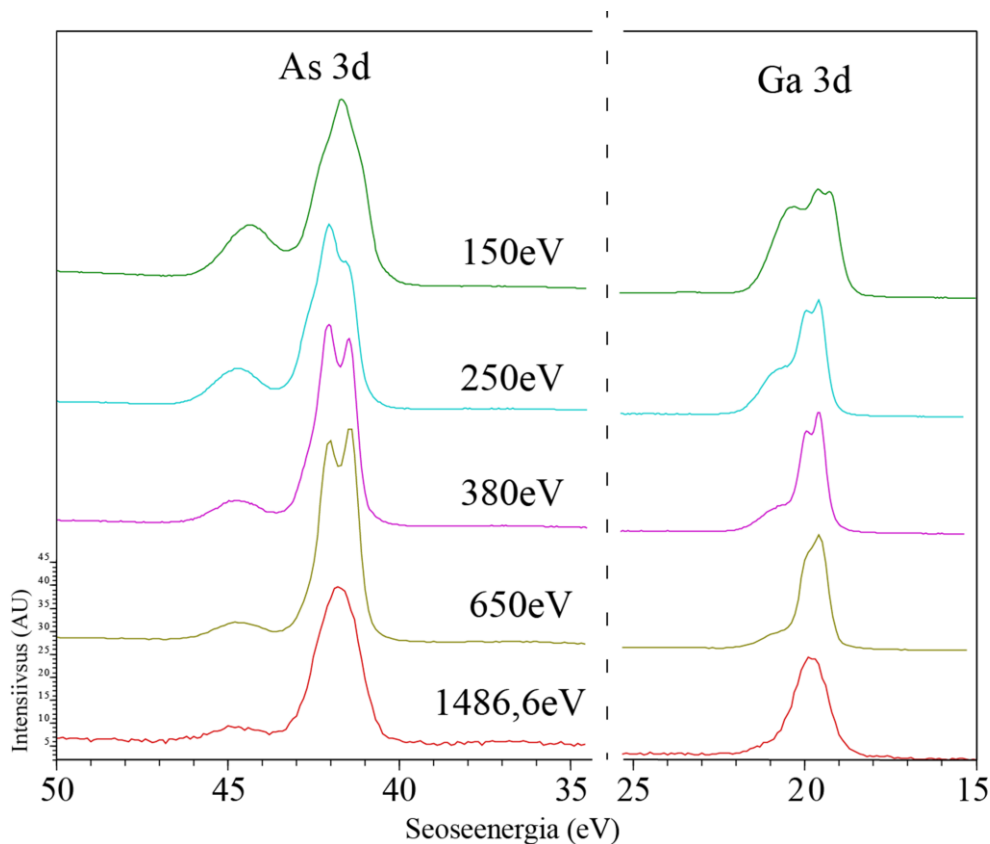
Joonis 17. GaAs (111)B ($h\nu = 150 \text{ eV}$) erinevat aega hapnikule eksponeeritud objektide pinna suhteline koostis.

Kvantitatiivne analüüs (joonis 17) näitab, et suhtelise sisalduse muutus pole kooskõlas eeldusega, et oksiidikiht kasvab õhu käes olnud ajaga. 13 minutit oksüdeeritud GaAs(111)B pind sisaldas suuremas koguses Ga_2O_3 kui 23 või 33 minutit õhule eksponeeritud GaAs pind. GaO_x osakaal oli suurim 23 minutit õhu käes olnud proovis. As_2O_3 osakaal oli sarnane 13 ja 33 minutit õhule eksponeeritud GaAs pinnal. Tulemusi saab seletada Clifton AS-is kasutatud

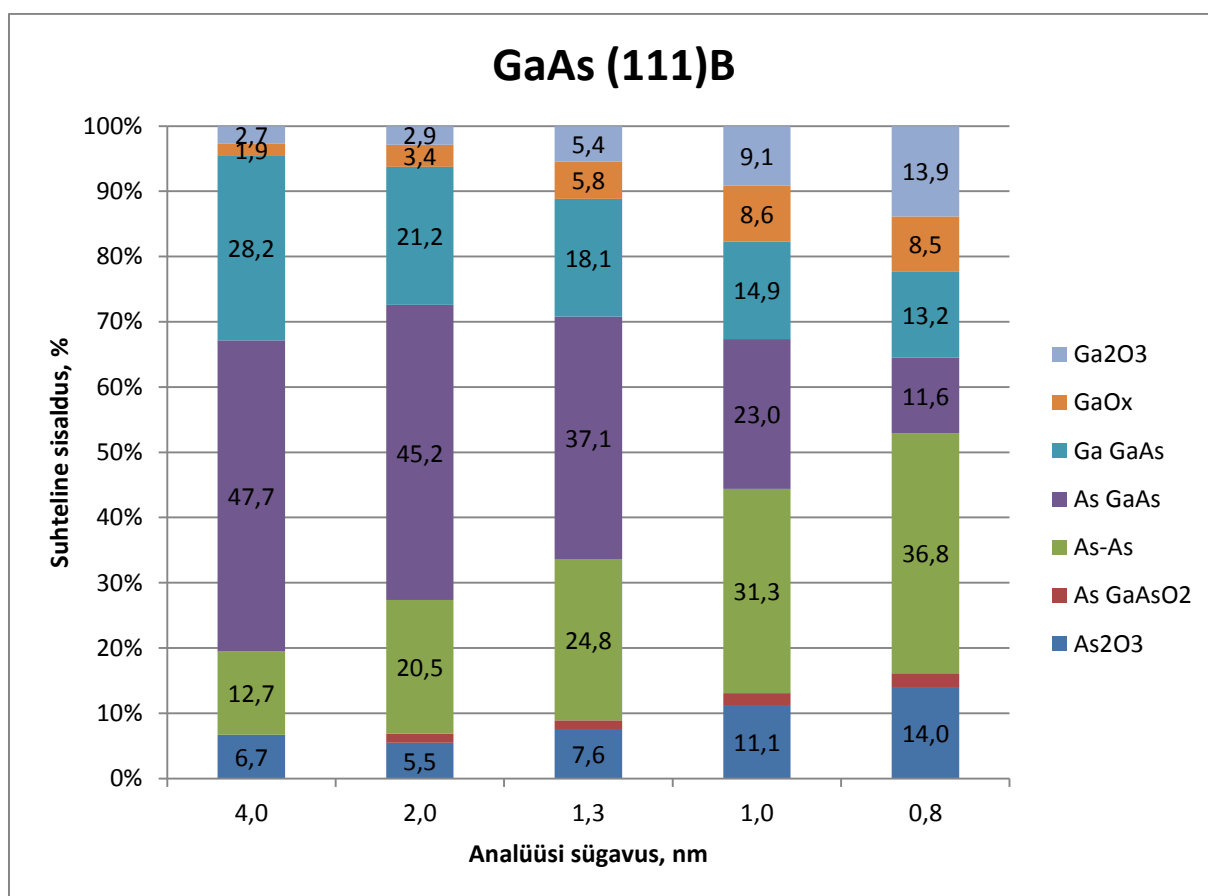
pindade puhastamise meetodika mittejärjepidevusega. Lisaks ei pruugi vaakumpakendid olla täielikult hapnikukindlad. Seega tuleks käsitleda igat objekti eraldi. Lähtudes individuaalse objekti fotoelektronspektroskoopia mõõtmistest on võimalik teostada sügavusprofili analüüs.

4.2.2 GaAs (111)B 33 min sügavusprofiil

Sügavusanalüüs objektile teostati ergastava footonienergia varieerimisega analoogiliselt objektiga GaAs(111)A (peatükk 4.1.2). Kõiki GaAs GaAs(111)B proove mõõdeti ergastava footoni energiaga 1486.6, 650, 380, 250 ja 150 eV. Ga ja As 3d fotoelektronide vaba tee pikkus vastavate ergastavate energiatega korral on 22,1, 11,1, 7,4, 5,5 ja 4,2 Å. Neile vastavad väljumissügavus ($\lambda=2$) on 4, 2, 1,3, 1,0 ja 0,8 nanomeetrit. Spektritest on näha, et fotoelektronide väljumissügavuse muutumisega muutub oluliselt spektri kuju (Joonis 18). See on põhjustatud spektri komponentide pindalade osakaalu muutumisest (komponendid esitatud joonisel Joonis 11 ja 16). Pindalade suhtest saab arvutada välja suhtelise kontsentratsiooni. See iseloomustab ainult Ga ja As ning nende erinevate oksüdatsiooni astmete osakaalu üksteise suhtes.



Joonis 18. GaAs (111)B 33min proov mõõdetud erinevatel ergastava kiirguse energiatel.

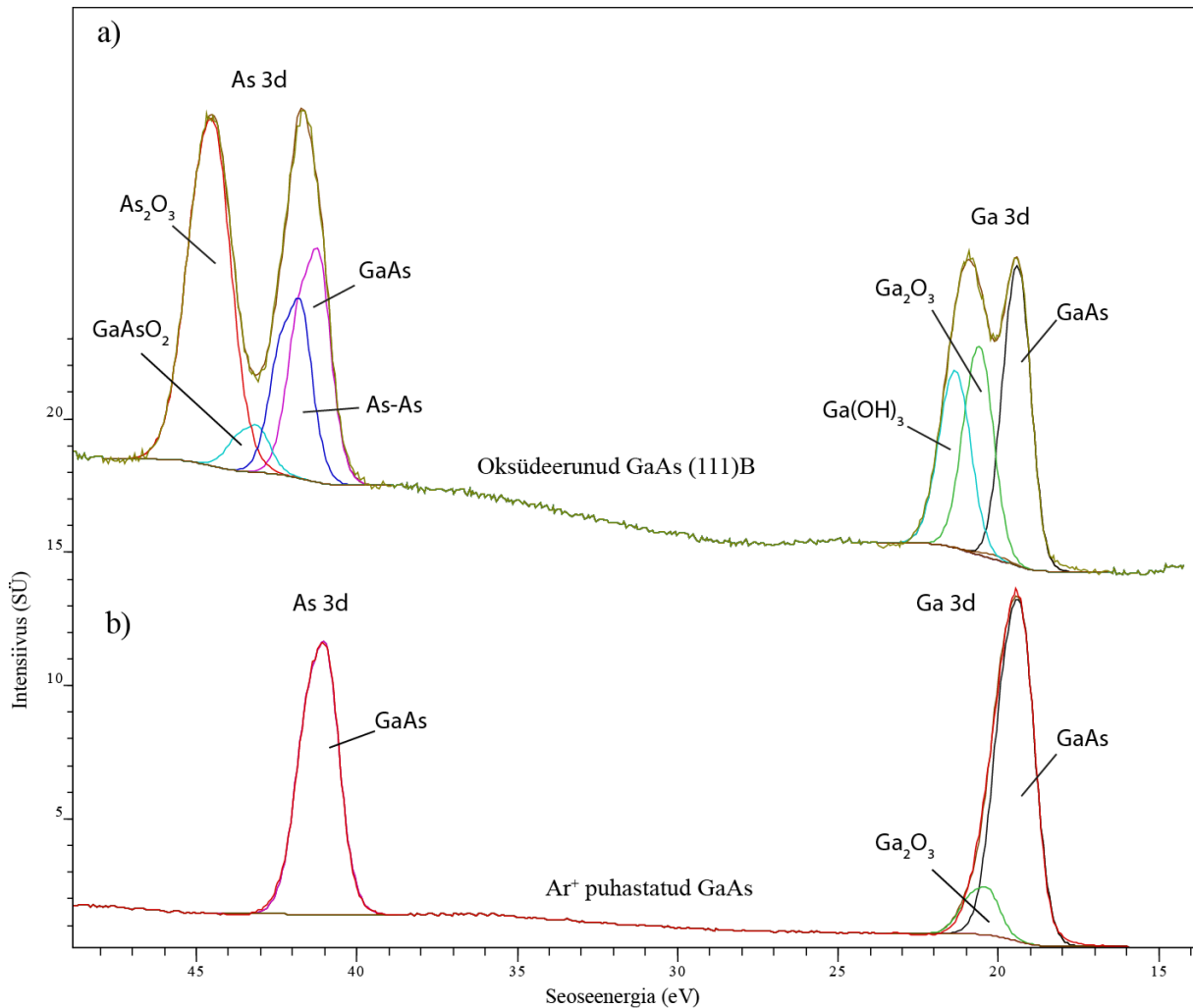


Joonis 19. GaAs (111)B 33min. Joonisel 18 esitatud spektrite põhjal arvatud pinnakihtide suhteline koostis. Fotoelektron-spektrid on mõõdetud ergastava footonienergiatel 1468,8 eV, 650 eV, 380 eV, 250 eV ja 150 eV. Analüüsi sügavus ($\lambda=2$) on vastavalt 4, 2, 1,3, 1,0 ja 0,8 nanomeetrit

Sügavusprofiilist (joonis 19) saadud lähendades 33 minutit „õhule eksponeeritud“ GaAs(111)B proovi pinnakihti, on näha, et galliumi ja arseeni oksiidid asuvad samuti nagu objekti GaAs(111)A korral pealmises neljas aatomkihis - oksiidide osakaal on pealmises neljas aatom kihis 32 %. Signaal, mis pärineb 4 nm sügavuselt koosneb 88 % GaAs-st ja vaid 12 % on seotud Ga ja As oksiididega. Peab arvestama, et pealmistes aatomkihtides olevad oksiidid kajastuvad sügavamalt pärit signaalis (Joonis 4, lk 10). Kuni 4 nm sügavusel on Ga ja As suhe (stöhhiomeetria) GaAs (111)B pinnas 13:7 ja GaAs (111)A pinnas 7:5. Põhjus seisneb GaAs (111)B kristalli kasvatamise lõpetamises arseeniga. GaAs (111)B pinna eripära on esitatud peatükis 2.3.3, lk 12-13.

4.3 GaAs (111)B pinna puhastamine ja oksüdeerimine *in situ*

Joonisel 20 a) mõõdetud objekt anti Clifton As poolt oksüdeerumise kineetika uurimiseks. Uuritav objekt oli eelnevalt Clifton As poolt puhastatud ja ei olnud hapnikule eksponeeritud. Objekt kanti üle vaakumpakendist objektihooldjasse argoonkeskkonnas (kindakapis), et vältida objekti oksüdeerumist vaakumkambris sisestamisel.



Joonis 20. a) Tugevalt oksüdeerunud GaAs(111)B. b) Sama objekt peale argoonsöövitus. Uurimisobjektid mõõdetud ergastava footonienergia 150eV.

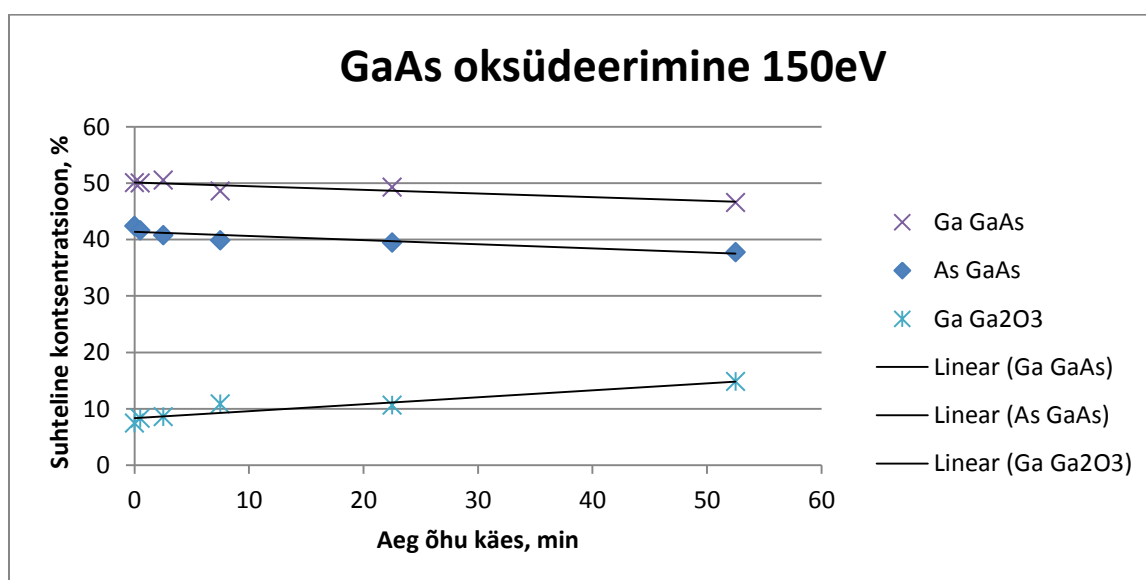
Mõõtmisel selgus, et objekt on tugevalt oksüdeerunud juba enne vaakumpakendisse sisestamist (Joonis 20 a)). As 3d fotoelektronspektrite korral tuvastati As, mis on seotud Ga 41,25 eV juures. Vaba arseeni fotojoon asub 0,45 eV suuremal seoseenergial. Oksüdeerunud arseen, seotuna ühendisse GaAsO₂ on asukohaga 43,2 eV ja As₂O₃ asub 44,6 eV juures. Ga 3d fotoelektronspektrite korral asus Ga, mis on seotud As-iga 19,2 eV juures. Oksüdeerunud arseen seotuna ühendisse Ga₂O₃ asub 1,15 eV suuremal energial. Ga(OH)₃ hüdroksiidi seotud Ga asub seoseenergial 21,2 eV. Galliumhüdroksiidi olemasolu proovis viitab vesikeskkonnas

tugevale oksüdeerumisele. Võib järeldada, et objekti pinna puhastamisel kasutatud meetodika jättis pinnale oksiidikihi. Oksüdeerumise kineetika uurimiseks puhastati pind argoon ioonsöövitusega (Joonis 20 b). Režiim on toodud peatülis 3.3.

Kooskõlas mitmete artiklitega muutus argoonsöövitusega GaAs stõhhiomeetria [28] [4]. Ga 3d ja As 3d fotojoonte pindalade vahekord enne argooniga puhastamist oli 1:2 ja pärast argooniga puhastamist 4:3. Peamine põhjus peitub asjaolus, et As lendub kergemini ühendist kui Ga, seega As osakaal väheneb. Argoonsöövitus muudab oluliselt pinna struktuuri ja enam ei ole tegu GaAs (111)B pinnaga. Samas kuumutamisel toimub eeldatavalt pinna osaline taastumine. Jooniselt 20 on näha, et pärast puhastamist on suur osa oksiidide komponente kadunud, vaid väike kogus Ga₂O₃ on järgi jäänud.

GaAs pinna oksüdeerumisel tekkivad galliumi ja arseeni 3d fotoelektronspektri komponendid on toodud Joonis 11.

Oksüdeerumise kiiruse mõõtmiseks oksüdeeriti argoonsöövitatud objekti õhu käes (*in situ*) aegadel 0; 0,5; 2,5; 7,5; 22,5 ja 52,5 minutit (Joonis 20 ja 21). Nende tingimuste juures ei lisandunud uusi oksiidide komponente. Võib oletada, et argoonsöövitusest järgi jäänud As on sügavamal ja arseeni oksiidide tekkimine on kineetiliselt takistatud. Pinnale tekkis vaid Ga₂O₃ kiht. Kuna spektrid mõõdeti väiksema lahutusega kiirekanalil, siis ei olnud võimalik eristada GaO_x moodustumist pinnakihis.



Joonis 21. Õhu käes oksüdeeritud GaAs pind. Oksüdeerimine on teostatud *in situ*.

Kokkuvõte

Käesolevas bakalaureusetöös mõõdeti 8, 23 ja 33 minutit eelnevalt õhu käes oksüdeeritud GaAs (111)A objekte ja 8, 13, 23 ja 33 minutit õhu käes oksüdeerunud GaAs(111)B objekte. Oksüdeerumise kineetika uuring teostati tugevalt oksüdeerunud GaAs(111)B objekti pinna argoonsöövitusel ning selle objekti järkjärgulise oksüdeerimisega *in situ*. Mõõtmised teostati pinnatundliku kõrglahutus röntgenfotoelektron-spektroskoopia (XPS) meetodiga Rootsisis MAX II sünkrotronil kiirekanalitel I311 ja D1011. Kõik objektid on pärit Clifton AS tööstustoodangu vaheprotsessist ja uuringute eesmärk on tootmistehnoloogia parandamine.

Uurimusest selgus, et kasutatav pinna puhastamise meetodika (Clifton As-is) mõjutab objekti pinnal olevate oksiidide hulga varieeruvust rohkem kui lühiajaline õhu käes viibimine.

Ex situ tingimustes oksüdeeritud objektid (GaAs(111)A ja GaAs(111)B) ei jälginud kindlaid trende. Erineva paksuse ja koostisega oksiidikihte oli võimalik tuvastada 8, (13), 23 ja 33 minutit õhu käes oksüdeerunud objektidelt. Sügavusanalüüs näitas, et erineva oksüdatsiooni astmega galliumi ja arseeni oksiidid (Ga_2O_3 , GaO_x , GaAsO_2 ja As_2O_3) asuvad pealmises neljas aatomkihis. Juba kahe nanomeetri sügavusel langeb oksiidide hulk märgatavalt. GaAs(111)A objekt on pinnal ligilähedane stöhhiomeetrilisele GaAs, As sisaldus on suurim sügavusel 0,8-1,3 nm. GaAs (111)B on suure arseeni sisaldusega, märkimisväärne osa sellest on vaba arseen. Tulemused viitavad keerulisele oksüdeerumisprotsessile, mis sõltub pinnastruktuurist.

In situ tingimustes argooni söövitamisel puhastatud GaAs objekti õhuga eksponeerimisel (0; 0,5; 2,5; 7,5; 22,5 ja 52,5 minutit) leiti, et pinnale moodustub juurde vaid Ga_2O_3 . Arseeni oksiidide pinnakihtides ei moodustunud.

Täiendavate uuringutega oleks võimalik mõõta: (i) täpsemalt oksiidikihi paksust ellipsomeetriaga, (ii) erinevate faaside olemasolu pinnal libiseva kiire röntgendifraktsioonanalüüsiga (GIXRD), (iii) pinna sümmeetriat ja korrapära madala energia elektronide difraktsiooniga (LEED) ja (iv) pinna topograafiat skaneeriva teravikmikroskoopiaga (SPM). Uurida saaks atomaarse vesinikuga GaAs (111)A ja GaAs (111)B pinna puhastamist ja selle mõju pinna struktuurile, korrapärale, stöhhiomeetriale ja oksüdeerumisprotsessile.

X-RAY PHOTOELECTRON SPECTROSCOPIC STUDY OF GALLIUM ARSENIDE SURFACE OXIDES

Mati Kook

Summary

In this thesis GaAs (111)A samples exposed to air for 8, 23 and 33 minutes and GaAs (111)B samples exposed to air for 8, 13, 23 and 33 minutes were measured with X-ray Photoelectron Spectroscopy (XPS). Oxidation kinetics of GaAs was measured by Ar^+ etching a heavily oxidized GaAs(111)B sample and exposing it to air with intervals *in situ*. The measurements were carried out with high-resolution XPS in Sweden at MAX II synchrotron beamlines I311 and D1011. All samples originate from the intermediate industrial production processes of Clifton AS, the purpose of the study is the optimization of the production technology.

The study concluded that the surface cleaning methods used by Clifton As have a larger impact on the variation of oxide concentration on the surface than short-term exposure to air.

In *ex situ* oxidized GaAs(111)A and GaAs(111)B samples no trends were observed. Different oxide-layer thickness and composition was identified in samples exposed to air for 8, (13), 23 and 33 minutes. Depth analysis showed that arsenic and gallium oxides in different oxidation states (Ga_2O_3 , GaO_x , GaAsO_2 ja As_2O_3) are present in top four atomic layers. At two nanometers the oxide concentration decreases significantly. GaAs(111)A surface layers are close to stoichiometric with As concentrated at 0.8-1.3 nm depth. GaAs(111)B is As-rich with a significant amount of elemental As up to 1.3 nm depth. The results indicate a complex oxidation process that depends on the structure of the surface.

Ar^+ etched GaAs sample was exposed to air (*in situ*) for 0.5, 2.5, 7.5, 22.5 and 52.5 minutes. It was found that only Ga_2O_3 formed on the surface, no arsenic oxides were detected.

Additional studies would give information about: (i) the thickness of the oxide layer with ellipsometry, (ii) the different phases on the surface with GIXRD, (iii) the symmetry and order of the surface with LEED and (iv) the surface topography with SPM. Further studies could be made to determine the effect of hydrogen plasma cleaning of GaAs (111)A ja GaAs (111)B surfaces and how it affects the structure, order, stoichiometry and the oxidation process.

Kasutatud kirjanduse loetelu

- [1] Ioffe Institute, 2001. [Võrgumaterjal]. Available: <http://www.ioffe.rssi.ru/SVA/NSM/Semicond/>. [Kasutatud 17 11 2012].
- [2] C. Y. Chang ja F. Kai, GaAs High-Speed Devices: Physics, Technology, and Circuit Applications, 1994.
- [3] Loferski ja J. Joseph, „Semiconductor Devices“. Ameerika Ühendriigid Patent 2929859, 22 3 1960.
- [4] S. V. Hattangady, R. A. Rudder, M. J. Mantini, G. G. Fountain ja J. B. Posthill, „In situ cleaning of GaAs surfaces using hydrogen dissociated with a remote noble gas discharge,“ *Journal of Applied Physics*, kd. 68, nr 1233, 1990.
- [5] S. Steinhoff, M. Reddig ja S. Knigge, „A new generation of 600V GaAs Schottky diodes for high power density,“ IXYS Corporation, 2012. [Võrgumaterjal]. Available: <http://www.ixys.com/Documents/AppNotes/IXAN0039.pdf>. [Kasutatud 10 03 2015].
- [6] „Diodes for Improved Efficiency and Higher Performance,“ CLIFTON AS, 15 9 2014. [Võrgumaterjal]. Available: <http://wayback.archive.org/web/20130428060719/http://www.clifton.ee/products>. [Kasutatud 3 9 2015].
- [7] P. Willmott, An Introduction to Synchrotron Radiation: Techniques and Applications, Villigen, Switzerland: Wiley, 2011.
- [8] J. W. John F. Watts, An Introduction to Surface Analysis by XPS and AES, Wiley, 2003.
- [9] The National Institute of Standards and Technology (NIST), „NIST Standard Reference Database 71,“ 15 10 2014. [Võrgumaterjal]. Available:

- <http://www.nist.gov/srd/nist71.cfm>. [Kasutatud 24 03 2015].
- [10] Ashley, Tung, Ritchie ja Anderson, „IMFP values determined from optical data and a theoretical model,“ 1978.
- [11] D. Bloor ja R. J. Brook, *The Encyclopedia of Advanced Materials Vol. 2*, Pergamon, 1994.
- [12] V. Voitovich, T. Rang and G. Rang, "LPE technology for power GaAs diode structures," *Estonian Journal of Engineering*, vol. 16, no. 1, pp. 11-22, 2010.
- [13] L. Bideux, D. Baca, B. Gruzza ja V. Matolin, „Surface modification of GaAs during argon ionic cleaning and nitridation: EELS, EPES and XPS studies,“ *Surface Science*, Kd-d. % 1/%2566-568, pp. 1158-1162, 2004.
- [14] J. Massies ja J. P. Contour, „Substrate chemical etching prior to molecular-beam epitaxy: An x-ray photoelectron spectroscopy study of GaAs {001} surfaces etched by the H₂SO₄-H₂O₂-H₂O solution,“ *Journal of Applied Physics*, kd. 58, nr 2, 1985.
- [15] S. Werin, „Commissioning of the 500 MeV injector for MAX-Lab,“ Lucerne, Switzerland, 2004.
- [16] „MAX II,“ [Võrgumaterjal]. Available: <https://www.maxlab.lu.se/node/277>. [Kasutatud 10 3 2015].
- [17] R. Nyholm, „Beamline I311 at MAX-LAB: a VUV/soft X-ray undulator beamline for high resolution electron spectroscopy,“ Berlin, Germany, 2001.
- [18] „Spectroscopy Endstation,“ [Võrgumaterjal]. Available: <https://www.maxlab.lu.se/node/800>. [Kasutatud 10 3 2015].
- [19] „Microscope,“ [Võrgumaterjal]. Available: <https://www.maxlab.lu.se/node/799>. [Kasutatud 10 3 2015].
- [20] „Beamline D1011,“ [Võrgumaterjal]. Available: <https://maxlab.lu.se/node/38>. [Kasutatud 10 3 2015].

- [21] „CasaXPS eBooks,“ Casa Software Ltd, 2009. [Võrgumaterjal]. Available: <http://www.casaxps.com/ebooks/ebooks.htm>. [Kasutatud 15 3 2015].
- [22] C. M. Demanet ja M. A. Marais, „Surface and Interface Analysis Volume 7 issue 1. A Multilayer Model for GaAs Oxides Formed at Room Temperature in Air as Deduced from an XPS Analysis,“ *Surface and Interface Analysis*, kd. 7, nr 1, 1985.
- [23] A. Ohtake, „Surface structures of GaAs{111}A,B-(2×2),“ *Physical Review B*, kd. 64, nr 045318, 2001.
- [24] E. Lifshin, „Structure of the Surface Oxide on GaAs (100),“ %1 *X-ray Characterization of Materials*, John Wiley & Sons, 2008, pp. 115-117.
- [25] D. E. Eastman, T. -C. Chiang, P. Heimann ja F. J. Himpsel, „Surface Core-Level Binding-Energy Shifts for GaAs(110) and GaSb(110),“ *Physical Review Letters*, kd. 45, nr 8, pp. 656-659, 25 August 1980.
- [26] F. J. Grunthaner, G. P. J., R. P. Vasquez, L. B. F. ja J. Maserjian, „Local atomic and electronic structure of oxide/GaAs and SiO₂/Si interface using high/resolution XPS,“ *Journal of Vacuum Science & Technology*, kd. 16, nr 5, pp. 1443-1452, 1979.
- [27] H. Yao, S. Yau ja K. Itaya, „In situ scanning tunneling microscopy of GaAs(001), (111)A, and (111)B surfaces in sulfuric acid solution,“ *Applied Physics Letters*, kd. 68, nr 1473, 1996.
- [28] C. Negri, C. Logofatu ja G. R.V., „Angle-resolved XPS structural investigation of GaAs surfaces,“ *Journal of Crystal Growth*, kd. 310, p. 1576–1582, 2008.
- [29] M. Beerbom, T. Mayer ja W. Jaegermann, „Synchrotron-Induced Photoemission of Emerged GaAs Electrodes after Electrochemical,“ *Journal of Physical Chemistry B*, kd. 104, pp. 8503-8506, 2000.

Tänuavaldused

Sooviksin tänu avaldada enda juhendajatele Ergo Nõmmistele ja Rainer Pärnale. Lisaks tänan Füüsika Instituudi röntgenspektroskoopia laborit ja teisi lõputöö valmimisele kaasa aitanud inimesi:

Arvo Kikas

Tanel Käämbre

Agu Saar

Urmas Joost

Ivar Kuusik

Leonard Matisen

Rein Ruus

Arvo Tõnisoo

Vambola Kisand

Lihtlitsents lõputöö reprodutseerimiseks ja lõputöö üldsusele kättesaadavaks tegemiseks

Mina, Mati Kook,

1. annan Tartu Ülikoolile tasuta loa (lihtlitsentsi) enda loodud teose

"Galliumarseniidi pinnaoksiidi röntgenfotoelektriskoopilised uuringud",

mille juhendajad on Prof. Ergo Nõmmiste ja Rainer Pärna,

1.1.reprodutseerimiseks säilitamise ja üldsusele kättesaadavaks tegemise eesmärgil, sealhulgas digitaalarhiivi DSpace-is lisamise eesmärgil kuni autoriõiguse kehtivuse tähtaja lõppemiseni;

1.2.üldsusele kättesaadavaks tegemiseks Tartu Ülikooli veebikeskkonna kaudu, sealhulgas digitaalarhiivi DSpace'i kaudu kuni autoriõiguse kehtivuse tähtaja lõppemiseni.

2. olen teadlik, et punktis 1 nimetatud õigused jäävad alles ka autorile.

3. kinnitan, et lihtlitsentsi andmisega ei rikuta teiste isikute intellektuaalomandi ega isikuandmete kaitse seadusest tulenevaid õigusi.

Tartus, **25.05.2015**