

# GaAs、InP 阳极氧化薄膜的光电子能谱、俄歇电子能谱分析

周 勉\* 王渭源

(中国科学院上海冶金研究所)

1985年4月10日收到

使用一种新的不含水的阳极氧化液生长出厚度均匀、重复性好的  $\sim 10^2 \text{ \AA}$  GaAs、InP 阳极氧化膜。XPS 和 AES 分析表明：GaAs 氧化膜表面和膜内组分均匀， $\text{Ga}_2\text{O}_3/\text{As}_2\text{O}_3 \approx 1$ ；InP 一氧化物界面过渡区较窄，未见到富 P 现象。

## 一、引言

早期的阳极氧化在  $\text{H}_2\text{O}_2$  溶液中进行<sup>[1]</sup>，但发现溶液对杂质十分敏感，生成的膜漏电流很大。后来采用酒石酸水溶液与乙二醇混合液或五硼酸铵-乙二醇无水溶液对 GaAs 氧化，生长出均匀致密的氧化膜<sup>[2-4]</sup>。含水溶液中生长的 InP 氧化膜含有水合物，有电容滞后效应和低频不稳定性，改用无水溶液后，氧化膜质量明显提高<sup>[5]</sup>。

GaAs、InP 自身氧化膜的表面、界面性质相当复杂，并且随氧化方法不同可以有很大的变化<sup>[5-7]</sup>。

我们对一种新的无水阳极氧化溶液中生长的 GaAs、InP 自身氧化薄膜作了光电子能谱和俄歇电子能谱分析，并且探讨了氧化溶液对薄膜组分的影响。

## 二、实验方法

**1. 阳极氧化膜制备** 抛光的掺 Si n-GaAs 单晶片，晶向 (100),  $N \approx 10^{14} \text{ cm}^{-3}$ ，以及 n-InP 单晶，晶向 (100),  $N \approx 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ ，经有机试剂超声清洗、化学腐蚀备用。

氧化在不含水的酒石酸-乙二醇溶液（简称 NSG）中进行<sup>[8]</sup>。作为对比，也使用了通常的 3% 酒石酸水溶液<sup>[2]</sup>（简称 AGW）进行氧化，pH 值由  $\text{NH}_4\text{OH}$  调至 5。

阳极氧化后的样品在  $\text{H}_2$  气氛中退火 30 分钟，GaAs 退火温度  $270^\circ\text{C}$ , InP  $220^\circ\text{C}$ 。氧化膜厚度和折射率由椭圆偏振仪测量。

**2. 光电子能谱和俄歇电子能谱分析** XPS 和 AES 实验在 ESCALAB-5 型电子能谱仪上进行。样品室基本压强为  $6 \times 10^{-9} \text{ Pa}$ ，用 Al 靶或 Mg 靶作为 X 射线源，光子能量分别为 1486.6 和 1253.6 eV。能量分析器为半球型，工作于固定通过能量 (CAE) 模式，通能为

\* 现址：上海交通大学应用物理系。

50eV。氩离子刻蚀能量 1—2keV 电流密度 10—20 $\mu\text{Acm}^{-2}$ 。

元素的价态根据 XPS 峰位经与标准峰位比较确定, 各种化学组分的相对含量, 通过测量光电子谱峰的强度(峰面积)或俄歇信号强度(峰-峰高), 经原子灵敏度因子校正及归一化处理得到。

### 三、实验结果及讨论

**1. NSG 阳极氧化溶液和生长的 GaAs、InP 氧化膜** 一般认为电解液 pH 值在 6 附近时对氧化膜生长较有利, 此时氧化物溶解最少。我们的结果表明无水的 NSG 当 pH 由 2 变到 7 时, 氧化过程不受其影响, 与 Breeze<sup>[9]</sup> 的意见一致。将氧化过的 GaAs 样品在 HCl 中除去氧化层、用水冲洗后, 再次氧化仍可获得均匀致密的氧化膜, 而且氧化时的电流密度和生长速率与第一次氧化完全相同。可见 NSG 氧化重复性较好, 对 Cl<sup>-</sup> 沾污不敏感。NSG 的另一特点是能在很小的电流密度下 ( $< 10\mu\text{Acm}^{-2}$ ) 生长氧化膜, 有利于生长 MIS SB 应用的 10—10<sup>2</sup> Å 的优质薄膜<sup>[10]</sup>, 因为氧化所用的电流与 MIS SB 反向漏电有关。

测量了 GaAs、InP 阳极氧化膜的厚度-电压比例常数, 分别为 19 和 16 Å/V, 与其他作者的数据一致<sup>[11,12]</sup>。利用槽电压的变化, 可方便地生长出 ~100 Å 的薄膜, 厚度可控精度 ~20 Å, 有很好的重复性。

GaAs、InP 自身氧化膜溶于 HCl 和 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 不溶于 HNO<sub>3</sub> 和有机试剂, 基本不溶于水和光致抗蚀剂的碱性显影液。将 NSG 和 AGW 中生长的 InP 厚膜 (~100 Å) 一起放置在空气中, 数天后 NSG 膜仍然呈现出均匀的干涉色, AGW 膜由于吸潮而发花, 表面颜色深浅不一。NSG 和 AGW 的 GaAs 氧化膜贮藏数月后表面无变化, 有较好的化学稳定性。

**2. GaAs 自身氧化膜的 XPS** NSG 中生长的 150 Å GaAs 自身氧化膜, 经 Ar<sup>+</sup> 轻微轰击清洗后先作 XPS 全谱扫描, 基本没有 C<sub>1s</sub> 峰出现, 表明已接近清洁表面, 然后进行各元素 Ga、As、O 的分谱扫描。图 1 给出 Ga<sub>3d</sub>、As<sub>3d</sub> 和 O<sub>1s</sub> 峰的 XPS 信号强度。由图可见, 在 Ar<sup>+</sup> 刻蚀的初始阶段, Ga<sub>3d</sub> 和 As<sub>3d</sub> 都只有单个峰出现, 对应于二者的氧化物峰。随着 Ar<sup>+</sup> 刻蚀深入(刻蚀序号 2、3), As<sub>3d</sub> 峰出现两个邻近的峰, 结合能之差约 3eV。根据标准峰位, 高结合能对应氧化物峰, 另一个则为非氧化物峰。Ga<sub>3d</sub> 始终只显示一个峰, 这是因为氧化和非氧化物峰结合能十分接近, 形成一个大峰。迭加峰的峰位随着 Ar<sup>+</sup> 刻蚀时间增加向低结合能方向移动, 反映了 Ga 氧化物含量逐渐减少。

为了得到有关氧化膜组成深度分布的定量信息, 对 Ga<sub>3d</sub> 和 As<sub>3d</sub> 峰进行了解迭。解

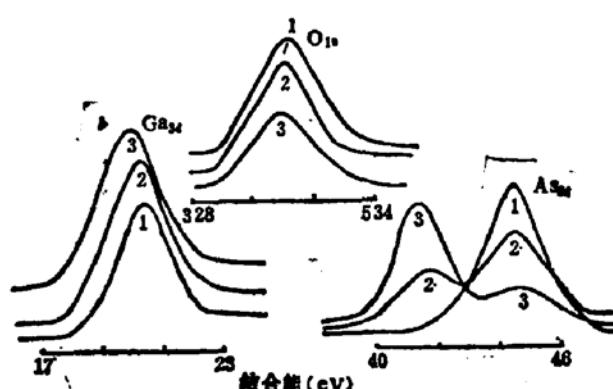


图 1 NSG 生长的 GaAs 自身氧化膜的 XPS  
1 Ar<sup>+</sup> 刻蚀 15s 2 Ar<sup>+</sup> 刻蚀 12min 3 Ar<sup>+</sup> 刻蚀 15min

迭可以用计算机分析,也可用类比的方法,我们使用后一种方法,Breeze<sup>[13]</sup> 已经证明两种方法的结果一致。各元素的结合能数据参照仪器给出的标准数据,以  $\text{As}_{3d}$  氧化物峰为基准来消除电荷积累效应产生的能量位移。解迭后得到的  $\text{Ga}_{3d}$ 、 $\text{As}_{3d}$  结合能数据与文献[13]相当一致(表 1)。在 GaAs 阳极氧化膜中观察到的主要峰对应于  $\text{Ga}_2\text{O}_3$ 、 $\text{As}_2\text{O}_3$  和 As 的峰位。

表 1 GaAs 阳极氧化膜  $\text{Ga}_{3d}$ 、 $\text{As}_{3d}$  之结合能

		结合能(eV)		半宽(eV)	
		本文	文献[13]	本文	文献[13]
$\text{Ga}_{3d}$	$\text{Ga}_2\text{O}_3$	$20.3 \pm 0.1$	$20.5 \pm 0.2$	2.3	2.0
	$\text{GaAs}$	$19.2 \pm 0.2$	$19.4 \pm 0.2$	2.1	1.6
$\text{As}_{3d}$	$\text{As}_2\text{O}_3$	$44.5 \pm 0.05$	$44.5 \pm 0.2$	2.6	2.0
	$\text{GaAs}$	$41.4 \pm 0.1$	$41.2 \pm 0.2$	2.2	1.6
	As	$41.7 \pm 0.05$	$41.8 \pm 0.2$		1.8

图 2 系由 XPS 得到的 NSG 膜的组成深度分布。XPS 信号已进行了灵敏度因子和归一化校正,考虑到  $\text{Ar}^+$  的选择溅射效应,对图 2 中  $\text{Ga}(\text{Ga}_2\text{O}_3)$ 、 $\text{As}(\text{As}_2\text{O}_3)$  用下式进行择优溅射系数校正:<sup>[7]</sup>

$$x = \frac{x'(x' + y')}{x' + S_{ox}y'} \quad (1)$$

$$y = \frac{S_{ox}y'(x' + y')}{x' + S_{ox}y'} \quad (2)$$

式中,  $x'$  和  $y'$  分别代表未经修正的 Ga、As 含量,  $x$  和  $y$  是校正后的含量, 氧化膜的 Ga、As 择优溅射系数  $S(\text{As}/\text{Ga})_{ox} = 1.6$ <sup>[7]</sup>。在界面区附近出现的 Ga 和 As, 似乎不能用氧化物中的择优溅射系数校正。我们测得 GaAs 单晶经  $\text{Ar}^+$  轰击 10 分钟后,  $\text{Ga}/\text{As} = 1.5$ , 由此知 GaAs 单晶  $S(\text{As}/\text{Ga})_c = 1.5$ 。对于氧化膜中出现的 As、Ga 和界面及半导体区的 Ga、As 均用  $S_c$  进行校正。考虑到  $\text{Ar}^+$  刻初期, 选择溅射效应尚未显示, 图 2 的起始点未进行择优溅射校正, 这样可能更接近于实际情况。

由图 2 可见, 氧化膜大致可分为介质区和界面过渡区。 $\text{Ga}_2\text{O}_3$  和  $\text{As}_2\text{O}_3$  的含量在整个介质区相当均匀, 比值约为 1.28, 计入仪器的系统误差, 比值十分接近 Ga、As 的化学计量比, 即氧化膜表面没有出现缺  $\text{As}_2\text{O}_3$  现象。曾有不少作者报道在含水溶液中生长的氧化膜表面缺 As<sup>[7,9]</sup>。对此, Chang<sup>[7]</sup> 认为可能是在阳极溶液中 As 被某种含 O 物质择优吸收, 然后以分子形

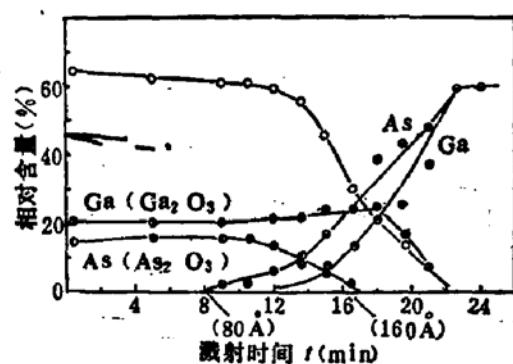


图 2 NSG 生长的 GaAs 自身氧化膜组成深度分布  
○  $\text{Ga}(\text{Ga}_2\text{O}_3)$  ●  $\text{As}(\text{As}_2\text{O}_3)$  ■  $\text{Ga}$  ○  $\text{As}$  ○ ○  
(界面处有元素 As 这一条曲线有待以后证实或修正,详见正文)

式溶解。在不含水的有机溶剂中, 氧化物一般不溶解, 只要体内没有 Ga、As 偏离剂量比的向外迁移, 则氧化膜内 Ga、As 比值应非常接近于 1。NSG 氧化膜的介质区, Ga/As 确实接近 1。我们也检测了 AGW 生长的氧化膜, 介质区内 Ga、As 比值明显偏离化学计量比。

在氧化膜-GaAs 衬底界面附近,  $As_2O_3$  强度先于  $Ga_2O_3$  开始下降, 而  $Ga_2O_3$  强度下降之前还经历了一个略微上升的过程, 导致了靠近界面附近出现富  $Ga_2O_3$ 。文献[13]指出, 当电流密度过小 ( $10\mu A/cm^2$ ) 或较大 ( $0.5mA/cm^2$ ) 时, 这一效应尤为显著。随着  $As_2O_3$  强度下降, 在界面附近观察到元素 As (参看图1)。元素 As 和  $As(GaAs)$  的结合能十分接近, 一般不易区分。但是由 XPS 峰位置, 在  $Ga(GaAs)$  出现前, As 的结合能为  $41.7eV$  (文献[14]为  $41.8eV$ ), 可以判断 As 以元素态存在。当出现 Ga 以后, As 的结合能移至  $41.5-41.3eV$  (参看图 1 刻蚀序号 3), 此时 As 已与 Ga 成键形成  $GaAs$ 。因此所谓氧化物与  $GaAs$  的界面应当主要是  $Ga_2O_3$  和元素 As 与  $GaAs$  的界面。元素 As 和  $As_2O_3$  中的 As 之和与 Ga 的比例近似等于 1, 排除了氧化过程中 Ga、As 偏离计量比的向外迁移。

**3. InP 自身氧化膜的 AES 和 XPS** NSG 中生长的  $120\text{ \AA}$  InP 自身氧化膜  $Ar^+$  刻 2min 后, 作 XPS 全谱扫描, 未见  $C_{1s}$  峰出现, 开始作 AES 扫描。图 3 给出了由 AES 得到的氧化膜组分随深度的变化。氧化膜可分为介质区和界面区。结合 XPS (图 4) 看出, 介质区为  $In_2O_3$  和  $P_2O_5$ , 表面处  $In_2O_3/P_2O_5 = 2.48$ , 与 Lile 和 Collins<sup>[5]</sup> 酒精中氧化结果相同。根据 Auger 微分峰的峰形变化和峰位移动, 可以区别出  $In(InP)$ 、In 氧化物峰和  $P(InP)$ 、P 氧化物峰。 $Ar^+$  刻 10min (刻去  $100\text{ \AA}$ ) 后俄歇信号中出现较明显的  $P(InP)$  峰。 $In(InP)$  峰因与 In 氧化物峰十分靠近, 难以区分, 但是整个 In 峰由 In 氧化物峰向  $In(InP)$  峰位置移动, 说明此处为  $In_2O_3$  和 In 的混合物, 而 In 信号相对强度升高亦证实了此点。 $Ar^+$  刻 12min ( $120\text{ \AA}$ ) 后, In、P 氧化物峰以及 O 峰基本消失, XPS 信号中只含  $In(InP)$ 、 $P(InP)$  两种成份。 $Ar^+$  刻蚀速率约  $10\text{ \AA}/\text{min}$ , 由此可估计氧化膜界面区相当薄, 大约为  $20\text{ \AA}$ 。界面区中没有富 P 现象。我们用 XPS 测得 AGW 中生长的样品近表面处  $In_2O_3/P_2O_5 \approx 1$ 。Laughlin 等<sup>[14]</sup> 在  $pH < 2.5$  的含水电解液中得到 InP 氧化膜,

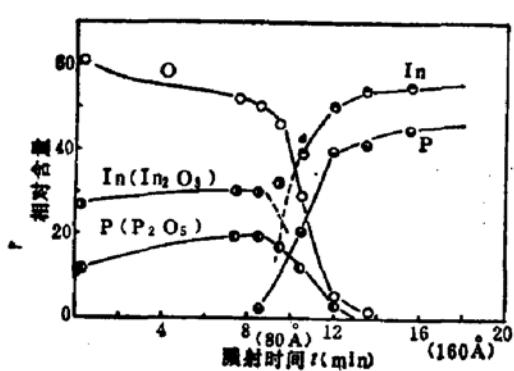


图 3 NSG 生长的 InP 自身氧化膜组成深度分布

● In( $In_2O_3$ ) ○ P( $P_2O_5$ ) ● In ○ P ○ ○

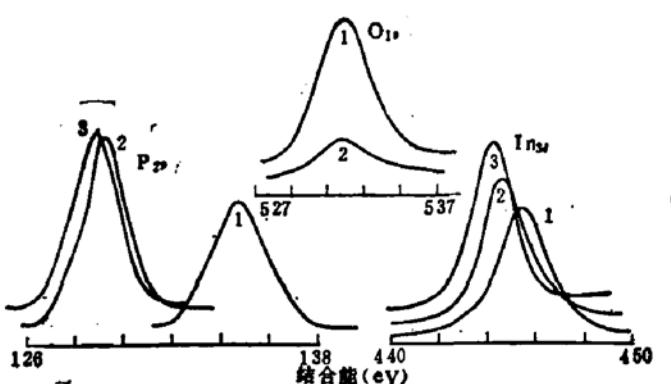


图 4 NSG 生长的 InP 自身氧化膜的 XPS  
1  $Ar^+$  刻蚀 15s 2  $Ar^+$  刻蚀 12min 3  $Ar^+$  刻蚀 20min

$P_2O_5$  远多于  $In_2O_3$ ; 而当  $pH > 3$ , 氧化膜富  $In_2O_3$ , 但在界面处有高的  $P_2O_5$ .

应该指出,无论是 AES 还是 XPS 我们都没有作择优溅射系数校正,因为缺乏适当的数据。我们测得溅射后 InP 体内  $In/P = 2.47$ , 由 Chang<sup>[7]</sup> 给出的公式, InP 体系择优溅射系数  $S(P/In)_c = 2.47$ . 假定 InP 中的  $S_c$  值可用到 InP 氧化物中, In、O 和 P、O 都按化学计量比溅射(Chang<sup>[7]</sup> 已证实,对  $Ga_2O_3$  中 Ga、O 确实如此),则 NSG 生长的氧化膜中  $In_2O_3$  与  $P_2O_5$  之比非常接近化学计量比,而 AGW 膜表面呈现富  $P_2O_5$ .

XPS 和 AES 实验在复旦大学现代物理研究所协助下完成,特此致谢。

### 参 考 文 献

- [1] R. A. Logan, B. Schwartz and W. J. Sundburg, *J. Electrochem. Soc.*, **120**, 1385(1973).
- [2] H. Hasegawa, K. E. Forward and H. Hartnagel, *Electron. Lett.*, **11**, 53(1975).
- [3] B. M. Arora and A. M. Narsale, *Thin Solid Films*, **56**, 153 (1979).
- [4] G. Weimann and W. Schlapp, *Thin Solid Films*, **38**, L5(1976).
- [5] D. L. Lile and D. A. Collins, *Appl. Phys. Lett.*, **28**, 554(1976).
- [6] O. Wada, A. Majerfeld and P. N. Robson, *Solid State Electronics*, **25**, 381(1982).
- [7] C. C. Chang, B. Schwartz and S. P. Murarka, *J. Electrochem. Soc.*, **124**, 922(1977).
- [8] 周勉,王渭源,物理学报, **33**, 1485, (1984).
- [9] P. A. Breeze and H. L. Hartnagel, *Thin Solid Film*, **56**, 51(1979).
- [10] 周勉,王渭源,半导体学报, **5**, 577(1984).
- [11] G. Weimann, *Thin Solid Films*, **56**, 173(1979).
- [12] K. P. Pande and G. G. Roberts, *J. Vac. Sci. Tech.*, **16**, 1470(1979).
- [13] P. A. Breeze, H. L. Hartnagel and P. M. A. Sherwood, *J. Electrochem. Soc.*, **127**, 454(1980).
- [14] D. H. Laughlin and C. W. Wilmsen, *Appl. Phys. Lett.*, **37**, 915(1980).

### Auger and Photo-Electron Spectrum Studies on GaAs and InP Thin Anodic Films

Zhou Mian and Wang Weiyuan

(Shanghai Institute of Metallurgy, Academia Sinica)

#### Abstract

GaAs and InP thin anodic films with uniform thickness and good repeatability are obtained by using a new developed solution of anhydrous tartaric acid and ethylene glycol, and analysed by means of Auger and photo-electron spectra. It is found that the anodized GaAs films have uniform gallium and arsenic oxide both at the surface and in the dielectric region, but excess in As at the interface between dielectric region and semiconductor. For anodized InP films, the interface transition region is relatively narrow, and the normally found excess in phosphorous is not observed.