

关于砷化镓自生长氧化膜的研究

刘弘度 陈娓兮 冯哲川

(北京大学物理系)

1981年8月22日收到

提 要

本文研究了砷化镓阳极氧化和热氧化的规律，并测量了自生长氧化膜的X光衍射谱、红外吸收光谱、折射率、线胀系数和杨氏模量。这些数据表明，GaAs自生长氧化膜可应用于以GaAs为衬底的平面光学器件及集成光学，同时，利用热氧化膜时，必须考虑应力及光弹性效应。

一、引言

由于受硅上自生长二氧化硅的应用获得巨大成功的启发，对砷化镓的自生长氧化膜也陆续开展了研究。但直到七十年代，砷化镓自生长氧化才获得了一些重要进展。1973年，R. A. Logan等在 H_2O_2 溶液中进行GaAs的阳极氧化得到良好的结果，并应用于GaAs器件作了台面腐蚀实验^[1]。接着，S. M. Spitzer等用GaAs阳极氧化膜作Zn的掩蔽扩散^[2]，并采用沸腾的 H_2O_2 溶液氧化，得到的氧化速率为 $50\text{ \AA/V}^{[3]}$ 。H. Hasegawa和H. L. Hartnagel提出了用含醇类溶液的GaAs阳极氧化方法^[4,5]。在GaAs的热氧化方面也取得了一些进展^[6,7]，对GaAs的等离子体氧化也有许多研究工作^[8,9]。但是，这些工作多以电学应用为背景，主要关注氧化膜的电学特性，对所形成的氧化膜作过Auger谱、He背散射分析^[10]与中子激活分析等，并用C-V法研究GaAs与氧化膜的界面特性。我们的工作则着眼于砷化镓自生长氧化膜应用于平面光学器件和集成光学的可能性。自1976年以来，我们对比研究了GaAs阳极氧化、等离子体氧化和热氧化方法，研究了自生长氧化膜的X光衍射谱、红外吸收光谱和电子选区衍射，以及折射率等光学性质，并应用阳极氧化方法制作了GaAs-GaAlAs条形激光器，也进行了GaAs扩Zn浓度分布测量。此后，我系另一研究组也把热氧化方法应用于GaAs发光管电学隔离工艺。最近，我们又提出GaAs-GaAlAs多层结构的掩蔽与选择性热氧化(MSTO)技术^[11,12]，应用于制备条形光波导和条形激光器，并进一步研究了MSTO GaAs-GaAlAs多层结构中的应力与光弹性效应。本文报道我们所采用的有可能在GaAs上生长较厚氧化膜的恒压阳极氧化和热氧化方法，给出我们关于自生长氧化膜的X光衍射谱、红外吸收光谱、折射率，以及热氧化膜的线胀系数和杨氏模量的测量结果。关于自生长氧化膜在集成光学和半导体激光器件中的应用等问题，我们将另作介绍。

二、实验方法与氧化规律

1. 样品制备

GaAs 衬底样品采用 [100] 晶向, n 型 GaAs 的浓度为 $2.5 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$, p 型 GaAs 的浓度为 $4 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$. 衬底经定向、研磨、抛光后再用 $\text{H}_2\text{SO}_4:\text{H}_2\text{O}_2:\text{H}_2\text{O} = 5:1:1$ 的溶液腐蚀 2 分钟, 用热去离子水清洗待用.

阳极氧化设备如图 1. 阳极为一带有白金电极的真空拾针, 将样品吸住, 同时接通电源正极; 反应器中有一白金丝环为负极. 采用恒压氧化过程, 氧化时电流随时间的变化曲线用 x-y 记录仪记录.

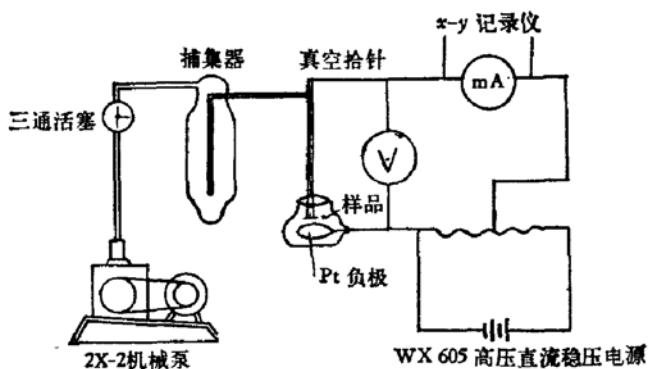


图 1 阳极氧化装置图

我们采用的阳极氧化溶液有两种, 一种是在 H_2O_2 中加入 H_3PO_4 和 NH_4OH , 调节至 $\text{pH} = 2.0 \pm 0.5$; 另一种是用 0.2M 的酒石酸 1 份加 2 份丙二醇, 配制时加入少量 NH_4OH , 以使 $\text{pH} = 6$.

热氧化是在普通的扩散炉内在大气中进行的, 未控制气氛的湿度, 但通常室内空气湿度 $\leq 50\%$, 氧化时间从几小时至 100 小时的数量级, 热氧化温度为 490°C 或 495°C. 热氧化温度必须控制在 500°C 以下, 否则, 样品表面容易出现腐蚀坑.

2. 氧化规律

阳极氧化膜在测得折射率(见本文三、3 小节)数值后, 由近红外区($0.7-2\mu\text{m}$)的干涉光谱确定氧化物厚度, 得到常温下 H_2O_2 阳极氧化膜最厚达 $\sim 2800 \text{ \AA}$, 氧化速率为 20 \AA/V ; 沸腾的 H_2O_2 阳极氧化膜厚达 9000 \AA , 氧化速率约 $30-50 \text{ \AA/V}$ (与所加电压有关); 常温下酒石酸阳极氧化膜最大厚度 $\sim 4600 \text{ \AA}$, 氧化速率约 17 \AA/V .

自生长热氧化膜的厚度从干涉光谱及样品剖面的金相显微镜观察测得. 在

500°C 以下, 对于长时间热氧化而言, 热氧化厚度与氧化时间呈线性关系, 如图 2 所示.

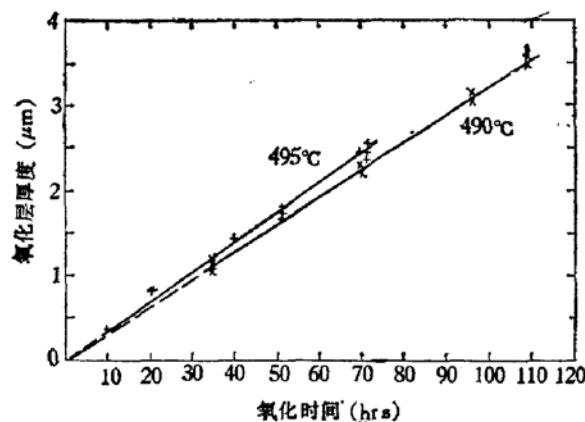


图 2 氧化层厚度与氧化时间的关系

实验表明，P型、n型和半绝缘[100] GaAs 热氧化速率无明显差别，495°C时生长速率为340 Å/小时，490°C时为320 Å/小时。

三、GaAs 自生长氧化膜的特性

1. GaAs 自生长氧化膜的 X 光衍射谱

GaAs 自生长氧化膜的 X 光衍射实验是在 Hilger and Watts Y 115 衍射仪上进行的，实验使用铜靶 X 光管，用 40keV 电子束轰击铜靶经过 Ni 箔滤光片后发射 CuK_α 谱线，波长为 1.5418 Å。测量结果如图 3，其中 $2\theta=31.58^\circ$ 为 GaAs 的 [200] 衍射峰，曲线 2 为 GaAs 上阳极氧化膜的衍射谱，不出现明显的新衍射峰，而且当同一样品经 650°C 氮气中退火 30 分钟后，其衍射谱未发生变化，与曲线 2 重合。曲线 3 为热氧化样品的衍射谱，出现 4 个新的衍射峰，数据如表 1 所列。第一列为热氧化膜的数据， 2θ 为测量值， d 为计算值；第二列和第三列关于 β -Ga₂O₃ 和 γ -Ga₂O₃ 的数据由文献[13]查得。比较表 1 各列的数据，我们认为热氧化膜具有 γ -Ga₂O₃ 结构并混有一些 β -Ga₂O₃ 结构，这与文献[6]的推测有一些差异。由图 3 的 X 光衍射谱及我们的扫描电子显微镜选区衍射实验，可以判定 GaAs 阳极氧化膜为无定形结构，并且 650°C 下短时间退火不改变此结构。

表 1

热 氧 化 膜		β -Ga ₂ O ₃ ^[13]		γ -Ga ₂ O ₃ ^[13]	
2θ (度)	d 计算 (Å)	d (Å)	(hkl)	d (Å)	(hkl)
18.96	4.672	4.65	(102)		
21.58	4.115			4.11	(002)
30.65	2.915	2.924	(100)	2.90	(220)
44.06	2.055	2.020	(106)	2.05	(004)

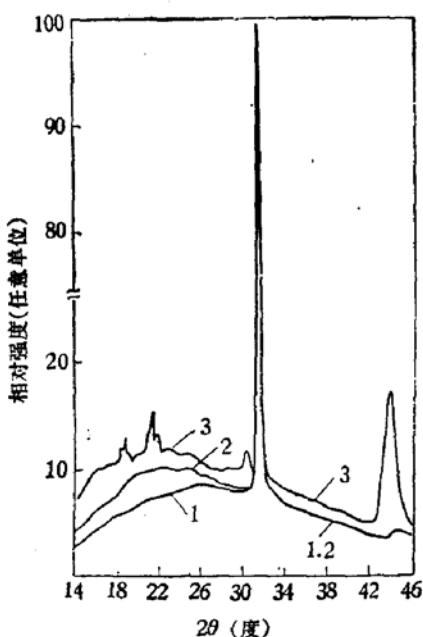


图 3 GaAs 自生长氧化膜 X 衍射谱

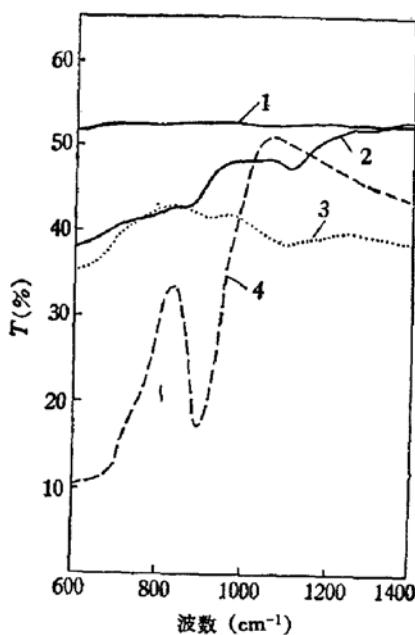


图 4 GaAs 的自生长氧化膜室温下的红外吸收光谱

2. GaAs 自生长氧化膜的红外吸收光谱

我们的光谱测量表明, GaAs 上自生长氧化膜在近红外区很宽的波长范围内是透明的,但在 $10\mu\text{m}$ 波长附近出现小吸收峰。图 4 是 GaAs 自生长氧化膜室温下的红外吸收光谱, 图示的氧化膜的吸收光谱因各样品的厚度有所不同, 由透过率曲线的相互比较, 可以进行定性分析。曲线 1 为高纯 n-GaAs (载流子浓度 $< 1 \times 10^{16}\text{cm}^{-3}$) 衬底的透过率曲线, 表明在我们所感兴趣的波数范围内, 衬底的透明度很好。在上述衬底上生长阳极氧化膜(厚度 $\sim 2000\text{\AA}$), 其吸收光谱为曲线 2, 出现 850cm^{-1} 和 1100cm^{-1} 两个吸收带。关于 GaAs 阳极氧化膜的 He 背散射和 He 诱导 X 射线的研究^[10], 认为膜的成分为 $\text{Ga:As:O} = 1:1:2$, 因此, 我们设想这两个吸收带对应于 Ga-O 和 As-O 吸收。对照热氧化样品 4, 只出现一个 900cm^{-1} 吸收带, 与上述 850cm^{-1} 带相对应, 而 X 光衍射已判定热氧化膜成分为 Ga_2O_3 , 因此我们将此吸收带归因为 Ga-O 吸收带; 由于高温下 As 蒸气压很高, 热氧化样品不出现的 1100cm^{-1} 带推测为 As-O 吸收带, 而结晶 As_2O_3 粉末的 As-O 吸收带落在 1040cm^{-1} ^[11], 支持以上推测。阳极氧化膜在 650°C 、氮气中退火 30 分钟后的吸收光谱如曲线 3, 1100cm^{-1} 带未发生明显变化, 这与文献[10]中关于阳极氧化膜 650°C N_2 中退火后变为几乎是纯氧化镓的结果不一致, 表明在我们的退火条件下, 阳极氧化膜较为稳定。退火前后样品表面的 SEM 照片一致, 说明氧化膜表面仍然完好, 支持这一分析。

3. GaAs 自生长氧化膜的折射率

应用自生长氧化膜于平面光学元件和集成光学, 折射率是感兴趣的参数。文献[3]曾给出阳极氧化膜折射率 $n = 1.8$, 文献[6]曾估计热氧化膜折射率 $n = 1.7\text{--}2.0$ 。对于 GaAs 上生长一层氧化膜样品, 我们采用偏振光 P 分量反射干涉的方法^[12], 测量氧化膜的折射率。在此情况下, 样品的反射率出现若干极大和极小值, 反射率 R 的极值为

$$R_{\max, \min} = \left[\frac{\rho_{23} + (-1)^m r_{12}}{1 + (-1)^m r_{12} \rho_{23}} \right]^2 \quad (1)$$

其中 m 为奇数时对应于 R_{\max} , m 为偶数时对应于 R_{\min} ; r_{12} 和 r_{23} 分别是 1、2 (GaAs 与氧化膜)界面和 2、3 (氧化膜与空气)界面的费涅耳反射系数, 其中 r_{23} 可写成 $r_{23} = \rho_{23} e^{i\phi_{23}}$, ϕ_{23} 为相移。当 $r_{12} = 0$ 时, 即入射角 $\theta = \theta^* = \tan^{-1} n_2$, 此时 $R_{\max} = R_{\min} = \rho_{23}^2$, 不同膜厚样品的反射率极值相等, 据此由实验求 θ^* , 可得氧化膜折射率 n_2 。由于相邻极值的角度差别很大, 实际上只需测量任意一种膜厚的样品, 即可求出 θ^* 。入射光波长为 $\lambda = 6328\text{\AA}$ 时, GaAs 自生长氧化物典型的测量值列于表 2。

表 2

样 品	氧 化 条 件	膜 厚 (\AA)	θ^*	n
1	H_2O_2 , 阳极氧化, 20°C , 100V	2360	$61^\circ 30'$	1.842
2	H_2O_2 , 阳极氧化, 106°C , 100V	2390	$62^\circ 0'$	1.881
3	H_2O_2 , 阳极氧化, 106°C , 180V	9000	$60^\circ 10'$	1.744
4	1#样品, N_2 中 650°C , 退火 30 分钟	1950	$62^\circ 30'$	1.921
5	热氧化, 空气中 500°C , 69 小时	$2.75\mu\text{m}$	$60^\circ 0'$	1.732

我们曾用变角测量法与干涉光谱法各自得出 5 号样品 $n_2 = 1.73$, 与表 2 所列数符合甚好。由表 2 可见氧化膜折射率因生长条件而不同, 且阳极氧化膜退火后厚度变小, 折射

率增大。这一结果支持前述我们的阳极氧化膜较为稳定的推断,因为如果阳极氧化膜退火后变为纯氧化镓,其折射率应当变小。

测量氧化膜折射率后,我们从干涉光谱计算氧化膜厚度 d

$$d = (2\Delta\nu \sqrt{n_2^2 - \sin^2\theta})^{-1} \quad (2)$$

式中 $\Delta\nu$ 为干涉光谱相邻极大(或极小)间的波数间距, θ 为人射角。光谱测量是在 Hilger and Watts 的 H-800 红外分光光度计上进行的。由于氧化膜折射率随波长变化,故 $\Delta\nu$ 值也随之变化,由此可容易地估算 $n_2 \sim \lambda$ 的变化,图 5 为 5 号热氧化样品 ($d = 2.75 \mu\text{m}$) 的测量结果。当波长 $\lambda < 9000 \text{ \AA}$ 时, GaAs 衬底材料有强吸收,考虑附加相移时的 $\Delta\nu$ 修正值 $\sim 1 \text{ cm}^{-1}$,因而可以忽略不计。由厚度测量得出的氧化规律,已示于图 2。

4. GaAs 自生长热氧化膜的线胀系数和杨氏模量

已经报道,在制作氧化条形 GaAs-GaAlAs DH 激光器时,因在 GaAs 上沉积 SiO_2 层而在晶体内部产生了应力和光弹性效应^[16],类似现象也在 LiNbO_3 上沉积 SiO_2 时发生,并利用来制成 TE-TM 模转换器^[17],可见应力在有源与无源平面光

学器件中都起着重要作用。我们也观察到 GaAs 或 GaAs-GaAlAs 多层结构在高温下热氧化后样品产生弯曲,表明 GaAs 与 Ga_2O_3 的热学和力学性质不同。为了分析由此而引起的内应力和光弹性效应,我们必须了解 Ga_2O_3 层的线胀系数 α 和杨氏模量 E 。

根据我们给出的多层结构热应变弯曲的普遍公式,在厚衬底条件下,两层及三层结构的热应变弯曲曲率半径分别为^[18]

$$\frac{1}{R} - \frac{1}{R_0} = \frac{6E_2d_2(\alpha_2 - \alpha_1)\Delta T_1}{E d_1^2} \quad (3)$$

$$\frac{1}{R} - \frac{1}{R_0} = \frac{6}{E_1d_1^2} \{ E_2d_2(\alpha_2 - \alpha_1)\Delta T_1 + E_3d_3[(\alpha_2 - \alpha_1)\Delta T_1 + (\alpha_3 - \alpha_2)\Delta T_2] \} \quad (4)$$

其中 R 为弯曲半径, R_0 为衬底的固有弯曲半径, $d_1, d_2, d_3, E_1, E_2, E_3, \alpha_1, \alpha_2, \alpha_3$ 分别为衬底、第二层和第三层的厚度、杨氏模量和线胀系数, ΔT_1 和 ΔT_2 分别为环境温度与生长或沉积第二和第三层的温度之差。

利用(3)和(4)式,设计简单的实验,便可估算出 Ga_2O_3 的 α 和 E 值。我们同时在 Si、GaAs 晶片和 GaAs 及其自生长 Ga_2O_3 薄层的样片上蒸发 Cr-Au 膜(图 6)。用牛顿环法测量各晶片氧化前后和蒸 Cr-Au 前后的弯曲半径,用干涉显微镜测量 Cr-Au 膜厚度,用大型读数显微镜测量 Ga_2O_3 层厚度,用千分表测量各衬底晶片的厚度。并利用 GaAs 和 Si 的线胀系数和杨氏模量数据:

$$\alpha_{\text{GaAs}} = 6.63 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}^{[19]},$$

$$E_{\text{GaAs}} = 12.0 \times 10^{11} \text{ dyn/cm}^2^{[21]}$$

$$\alpha_{\text{Si}} = 3.5 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}^{[20]},$$

$$E_{\text{Si}} = 16.6 \times 10^{11} \text{ dyn/cm}^2^{[21]}.$$

对于图 6(a)和(b)两个样品,分别利用(3)式,便可得到 Cr-Au 薄层的等效 α 和 $E\Delta T$ 值:

$$\alpha_{\text{Cr-Au}} = 6.9 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$$

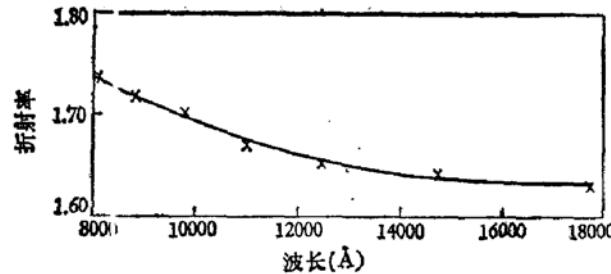


图 5 GaAs 热氧化膜(5号样品)的 $n-\lambda$ 关系

$$(E\Delta T)_{Cr-Au} = 3.0 \times 10^{15} \text{ dyn} \cdot ^\circ\text{C}/\text{cm}^2 \quad (5)$$

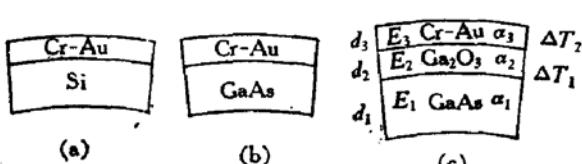


图 6 二层与三层结构热应变弯曲一维示意图
(a) Si + (Cr-Au) (b) GaAs + (Cr-Au)
(c) GaAs + Ga₂O₃ + (Cr-Au)

对于图 6(c) 样品, 应用(3)和(4)式, 可求出

$$\alpha_2 =$$

$$\frac{\alpha_3 E_3 \Delta T_2 - \alpha_1 E_3 \Delta T_1 - \frac{E_1 d_1^2}{6d_3} \left(\frac{1}{R_2} - \frac{1}{R_1} \right)}{E_3 \Delta T_2 - E_3 \Delta T_1} \quad (6)$$

其中 $d_1, d_2, d_3, E_1, E_2, E_3, \alpha_1, \alpha_2, \alpha_3$ 分别为 GaAs 衬底、Ga₂O₃ 层和 Cr-Au 层的厚度、杨氏模量和线胀系数, ΔT_1 为室温与氧化温度之差, 我们的实验中取为 -470°C , ΔT_2 为室温与等效的蒸发 Cr-Au 温度之差, R_0 为衬底的固有曲率半径, R_1 为样品氧化后测得的曲率半径, R_2 为再蒸 Cr-Au 后的曲率半径。(6)式中 Cr-Au 层的 E_3 未知, 但由于 Ga₂O₃ 的热氧化温度($\sim 490^\circ\text{C}$)较低; 而 Cr 和 Au 的熔化温度分别为 1860°C 和 1063°C ^[20], 较高, 使得 $(E_3 \Delta T_1)$ 项较小($(E_3 \Delta T_2)$ 项). 因此, (6)式中的 E_3 分别用体材料 Cr、Au 的杨氏模量^[20] ($E_{\text{Cr}} = 24.8 \times 10^{11} \text{ dyn/cm}^2$, $E_{\text{Au}} = 7.45 \times 10^{11} \text{ dyn/cm}^2$) 或其中间值代入, 所得结果均相差不大. 我们由实验测得

$$\begin{aligned} \alpha_2 &= \alpha_{\text{Ga}_2\text{O}_3} = (5.2 \pm 0.3) \times 10^{-6}/^\circ\text{C} \\ E_2 &= E_{\text{Ga}_2\text{O}_3} = (8 \pm 2) \times 10^{11} \text{ dyn/cm}^2 \end{aligned} \quad (7)$$

四、结 论

GaAs 上自生长氧化膜在所感兴趣的波长范围内是透明的, 可以看作是均匀各向同性的介质, 折射率则随不同氧化方法或氧化的条件有变化, 约在 1.7 — 2.0 范围之内. 这些数据表明, GaAs 自生长氧化物可应用于有源或无源的以 GaAs 为衬底的平面光学器件. 由于热氧化膜可达到的厚度比阳极氧化膜更厚, 从应用的角度就更引起兴趣. 此时, 应力及光弹性效应将是一个重要的因素. 为此本文估算了热氧化 Ga₂O₃ 的线胀系数和杨氏模量值. 这些数据不够精确, 但采用的方法与设备简单, 可以基本上满足应力与光弹性效应分析的需要.

参 考 文 献

- [1] R. A. Logan, B. Schwartz and W. T. Sundury, *J. Electrochem. Soc.*, **120**, 1385 (1973).
- [2] S. M. Spitzer, B. Schwartz and G. D. Weigle, *J. Electrochem. Soc.*, **121**, 820 (1974).
- [3] S. M. Spitzer, B. Schwartz and G. D. Weigle, *J. Electrochem. Soc.*, **122**, 397 (1975).
- [4] Hideki Hasegawa, Kevin E. Forward and Hans L. Hartnagel, *Appl. Phys. Lett.*, **26**, 567 (1975).
- [5] Hideki Hasegawa and Hans L. Hartnagel, *J. Electrochem. Soc.*, **123**, 713 (1976).
- [6] S. P. Murarka, *Appl. Phys. Lett.*, **26**, 180 (1975).
- [7] Hiromitsu Takagi, Gota Kano and Iwao Teramoto, *J. Electrochem. Soc.*, **125**, 579 (1978).
- [8] N. Yokoyama, T. Mimura, K. Odani and M. Fukuta, *Appl. Phys. Lett.*, **32**, 58 (1978).
- [9] L. A. Chesler and G. Y. Robinson, *Appl. Phys. Lett.*, **32**, 60 (1978).
- [10] L. C. Feldman, J. M. Poole, F. Ermanis and B. Schwartz, *Thin Solid Films*, **19**, 81 (1973).
- [11] Hongdu Liu (刘弘度), Bei Zhang (章蓓), Dehuang Wang (王德煌) and Weixi Chen (陈娓)

- 兮), *Appl. Phys. Lett.*, **38**, 557 (1981).
- [12] Hongdu Liu (刘弘度), Bei Zhang (章蓓), Dehuang Wang (王德煌) and Weixi Chen (陈娓兮), Proc. 3rd Inter. Conf. on IOOC, San Francisco, April 1981, Paper MB4.
- [13] 1972 Inorganic Index, to the powder diffraction file, published by the Joint Committee on powder Diffraction Standards, 1601 Park Lane, Swarthmore, Pennsylvania 19081.
- [14] Eisuke Arai and Yukio Terunuma, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **9**, 691 (1970).
- [15] A. Konova and M. Borissov, *Thin Solid Films*, **37**, 83 (1975).
- [16] P. A. Kirkby, P. R. Selway and L. D. Westbrook, *J. Appl. Phys.*, **50**, 4567 (1979).
- [17] K. Yamanouchi, K. Wakazono and K. Shiba, Proc. 5th ECOC and 2nd IOOC, Amsterdam, Sept. 1979, Paper 15. 6.
- [18] 冯哲川, 刘弘度, 半导体多层结构的热应变弯曲和层应力, 半导体学报(待发表).
- [19] H. Kressel and J. K. Butler, *Semiconductor Lasers & Heterojunction LEDs*, Academic Press, New York, 1977, p. 306.
- [20] C. T. Lynch, *Handbook of Material Science*, V. I., CRC Press, Cleveland, 1974.
- [21] [日]饭田修一等编, 张质贤等译, 物理学常用数表, 科学出版社, 1979.

Studies of Native Oxides of GaAs

Liu Hongdu, Chen Weixi and Feng Zhechuan

(Department of Physics, Peking University)

Abstract

Anodic and thermal oxidation of GaAs are studied and the X-ray diffraction spectra, infrared absorption spectra, refractive indices, expansion coefficients and Young's moduli of the native oxide of GaAs are given. These results show that the native oxide of GaAs can be applied to planar optical devices and integrated optics with GaAs as-a substrate, and that the stress and photo-elastic effect must be considered in the case of utilizing thermal exide films.