

# 氧化膜/InGaAsP 界面物理性质的研究

陈克铭 仇兰华 陈维德

(中国科学院半导体研究所)

1981年12月28日收到

## 提 要

本文用  $\phi 550$  AES 和 ESCA 能谱仪与离子溅射相结合方法, 研究阳极和  $\text{SiO}_2$  氧化膜与 n 型  $\langle 100 \rangle$  晶向 InGaAsP 界面区的组分和各种氧化物的剖面分布. 测量了氧化膜的参数. 实验结果表明: 采用合适的化学腐蚀和阳极氧化条件, 可获得绝缘性较好及界面晶体缺陷和界面态密度较少的氧化膜. 但在未经化学腐蚀的样品中组分及各种氧化物的深度分布是不均匀的, 并可分为四个层. 还给出不同层中 GaLMM, As3d, In3d 和 P2p 的结合能值, 其中 III 族元素的母体效应比较显著. 同样也可得到 InGaAsP 上  $\text{SiO}_2$  氧化膜的绝大部分区域是纯  $\text{SiO}_2$ , 而化学腐蚀只能减少过渡区宽度和增大界面陡度, 但在过渡区内仍存在  $\text{Ga}_2\text{O}_3$ ,  $\text{In}_2\text{O}_3$  和  $\text{P}_2\text{O}_5$ .

## 一、引 言

InGaAsP 是制作激光二极管, 场效应晶体管和太阳能电池等的重要半导体材料. 因为它具有很高的电子迁移率和饱和速度及高温的稳定性, 今后在电子器件制造中将发挥越来越大的作用. 不管从器件制作和表面钝化, 还是从研究界面微观结构角度来看, 探讨氧化膜/InGaAsP 界面区的化学组分, 各种氧化物分布与氧化膜的绝缘性和化学稳定性的关系等问题, 特别是对 MISFET 是当前十分迫切的研究课题. 另一方面氧化膜/GaAs 界面态问题似乎已成为不可克服的困难. 而氧化膜/InP 界面态问题, 原则上已基本解决, 至于这两者组合成四元化合物将会出现什么问题, 这也是本文要回答的问题之一.

Law<sup>[1]</sup> 利用含有铵 0.1 的二元磷酸溶液成功地在 InGaAsP 上生长均匀的阳极氧化膜. 但是对阳极氧化膜与 InGaAsP 界面的微观结构未进行研究.

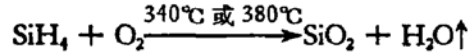
本文利用  $\phi 550$  型 AES 和 ESCA 与离子溅射相结合方法, 研究了 n 型 InGaAsP  $\langle 100 \rangle$  面上低温淀积  $\text{SiO}_2$  氧化膜和阳极氧化膜与本体 InGaAsP 界面区的光电子能谱 (ESCA) 随深度的变化, 及其各种氧化物和俄歇信号 (AES) 的深度分布. 同时用椭圆偏振光测厚仪, 测定了两种氧化膜的厚度和折射率, 还测定了击穿电场强度和介电常数.

## 二、样品制备

实验中所使用的 n 型  $\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x\text{As}_y\text{P}_{1-y}$   $\langle 100 \rangle$  晶向的外延片, 其浓度为  $1 \times 10^{17} \text{cm}^{-3}$ , 迁移率约  $4000 \text{cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$ .  $x$  为 0.24,  $y$  为 0.53.

### 1. 热氧化膜的生长

经清洁处理及化学腐蚀后的 InGaAsP 外延片,用硅烷热分解方法淀积 SiO<sub>2</sub> 膜,时间 0.5—1 分钟,温度分别为 340°C 和 380°C,其反应式如下



获得经化学腐蚀后外延片生长的氧化膜和未经腐蚀外延片生长的 SiO<sub>2</sub> 氧化膜。

### 2. 阳极氧化膜的生长

所用的氧化溶液为酒石酸 (C<sub>4</sub>H<sub>6</sub>O<sub>6</sub>):H<sub>2</sub>O = 3g:100ml, 待其完全溶解后倒入约 4ml 氨水(25—28%)使pH值为 6, 再倒入 200ml 的丙二醇。将处理好的样片在恒流 4mA/cm<sup>2</sup> 下进行氧化。当样品电压达到 45V (或 90V) 时,取出样品用去离子水冲洗干净得到两种厚度的氧化膜。

## 三、氧化膜性能的测定

我们对阳极氧化膜和热氧化膜用图示仪测定击穿电场强度,用 TP-77 型椭圆偏振光测厚仪测出消光角度,经微机处理机计算得到氧化膜特性。现将部分样品的氧化膜参数列于表 1 中。

表 1

氧化膜类型	膜的厚度 (Å)	膜的折射率	击穿电场强度 (V/cm)	介电常数
阳极氧化膜(未腐蚀)	436	1.88	6—7×10 <sup>6</sup>	3.53
	782	1.74		3.03
阳极氧化膜(经腐蚀)	684	1.68	8—9×10 <sup>6</sup>	2.82
	635	1.65		2.72
SiO <sub>2</sub> 氧化膜(未腐蚀)	552	1.57	7×10 <sup>6</sup>	2.46
SiO <sub>2</sub> 氧化膜(经腐蚀)	798	1.45	7—8×10 <sup>6</sup>	2.10
	984	1.47		2.16

从测量结果看出,阳极氧化膜的折射率比 SiO<sub>2</sub> 氧化膜的折射率大,而我们所生长的 SiO<sub>2</sub> 氧化膜的折射率比在 Si 上生长的 SiO<sub>2</sub> 氧化膜的折射率大,而经腐蚀的样品生长的氧化膜折射率比未经腐蚀的样品的氧化膜折射率小。这表明,我们所生长的 SiO<sub>2</sub> 氧化膜包含 III 族和 V 族元素的氧化物。

## 四、氧化膜与 InGaAsP 界面区的 AES 和 ESCA 能谱分析结果及其分析讨论

用 φ550 型 AES 和 ESCA 能谱仪和氩离子溅射剥离相结合办法,研究氧化膜/InGaAsP 界面区的 AES 组分和 ESCA 能峰随深度变化及各种氧化物的深度分布。在深度分析中 Ar 作溅射气体,离子枪工作电压 2keV,离子束流 2.8μA,电子束的电压 3keV,其束流为 5μA。

### 1. 阳极氧化膜的 AES 和 ESCA 能谱分析

未经化学腐蚀的 InGaAsP 片上的阳极氧化膜的 ESCA 能谱和各种氧化物随深度的变化示于图 1—5 (a) 之中, 而经稀盐酸溶液化学腐蚀的 InGaAsP 片上的阳极氧化膜的 ESCA 能谱随深度变化和氧化物的深度分布示于图 1—5 (b) 之中。

图 1 表示 InGaAsP 片上阳极氧化膜的 ESCA 能峰强度, 峰值和形状随深度的变化。从图 1(a) 可知, 在氧化膜表面和头两分钟观察到能量为 191.5eV 的能峰, 在第 3 分钟时该峰值移到 192.5eV, 到第 10 分钟开始出现能量为 187eV 的峰, 并且它的强度随深度而不断增大, 相反 192.5eV 的能峰强度不断减少, 到第 21 分钟时消失, 25 分钟时 187eV 的能峰移到 186eV 位置, 即 InGaAsP 本体(简称本体)中 GaLMM 的峰值, 而 191.5—192.5eV 是  $Ga_2O_3$  的 GaLMM 的能峰。同样从图 1(b) (经化学腐蚀)可看出, 表面和头两分钟观察到 191.3eV 能峰, 在第 3 分钟它的能峰位移到 192.5eV, 其强度一直保持到第 12 分钟, 到第 13 分钟在低能端出现小鼓包, 第 14 分钟这个鼓包成为 186eV 的小伴峰, 到第 16 分钟时, 192.5eV 的峰消失, 只留下 186eV 峰。

图 2 表示 InGaAsP 片上阳极氧化膜的 As3d (ESCA) 能峰的强度和形状随深度的变化。从图 2(a) 可知, 在表面上和头两分钟未观察到 As3d 的能峰, 第 3 分钟出现能量

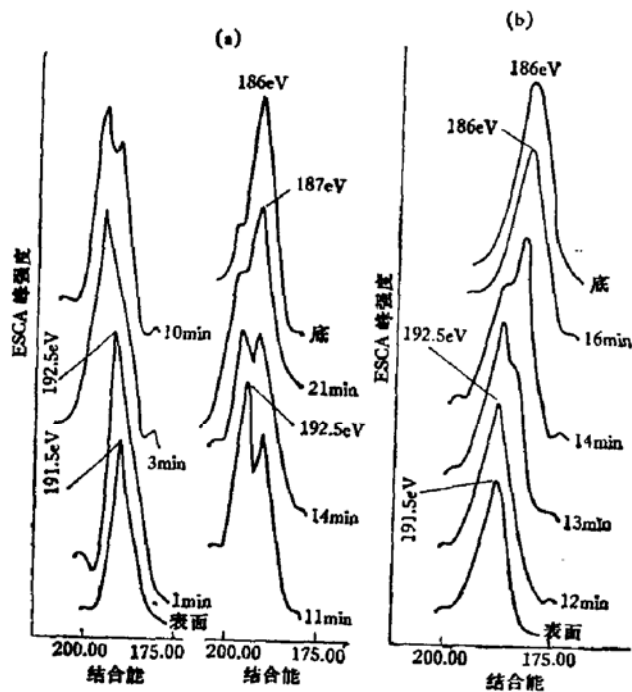


图 1 不同深度下阳极氧化膜/InGaAsP 界面区中 GaLMM 的 ESCA 能峰及其变化

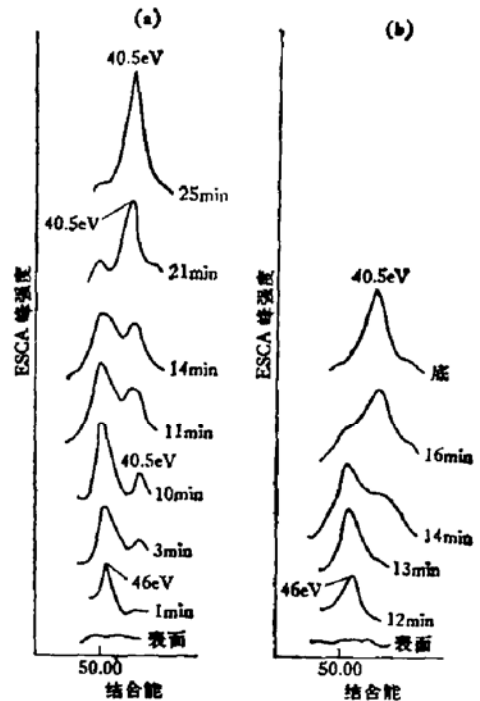


图 2 不同深度下阳极氧化膜/InGaAsP 界面区中 As3d 的 ESCA 能峰及其变化

为 46eV 的峰, 并伴随着能量为 40.5eV 的小峰, 随着深度加深, 前者的强度减弱, 后者进一步增强, 在第 21 分钟时 46eV 的峰消失, 只留下 40.5eV 的能峰, 即 InGaAsP 本体的 As3d 能峰。从图 2(b) 可看出, 同样在表面及其附近未观察到 46eV 的能峰, 而在第 3 分钟时才观察到该能峰, 它也一直保持到第 12 分钟, 第 13 分钟在低能端才开始出现鼓包, 第 14 分钟 46eV 能峰减少, 而鼓包变为 40.5eV 的能峰, 即本体的 As3d 峰, 而 46eV 是  $As_2O_3$  的 As3d 的能峰。到第 16 分钟时 46eV 峰消失, 留下 40.5eV 峰。

图 3 表示 InGaAsP 片上阳极氧化膜中 P 的 2p ESCA 能峰高度和形状随深度的变化。从图 3(a) 可知,在第 11 分钟时我们才观察到氧化膜中 P 的能量为 135eV 能峰,随着深度加深出现 128eV 的能峰,该峰的强度不断增大,而 135eV 能峰强度不断减少,直到第 25 分钟它消失,只保留增大了的 128eV 能峰。从图 3(b) 可看出,在表面和头两分钟没观察到氧化膜中 P 的能峰,在第 3 分钟时观察到能量为 135eV 的能峰,该峰的强度一直保持到第 12 分钟,到 13 分钟时该峰的低能端出现鼓包,而第 14 分钟该鼓包构成能量为 128eV 的小能峰,同样在第 16 分钟时 135eV 能峰消失,只保留 128eV 的能峰,即本体 P 的 2p 能峰,而 135eV 是 P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 的 P(2p) 能峰。

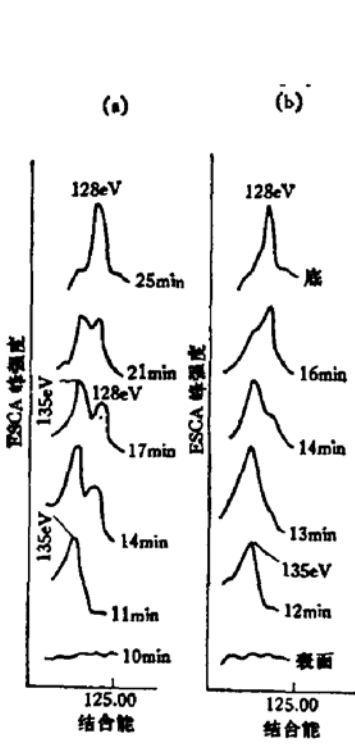


图 3 不同深度下阳极氧化膜/InGaAsP 界面区中 P 的 2p 的 ESCA 能峰及其变化

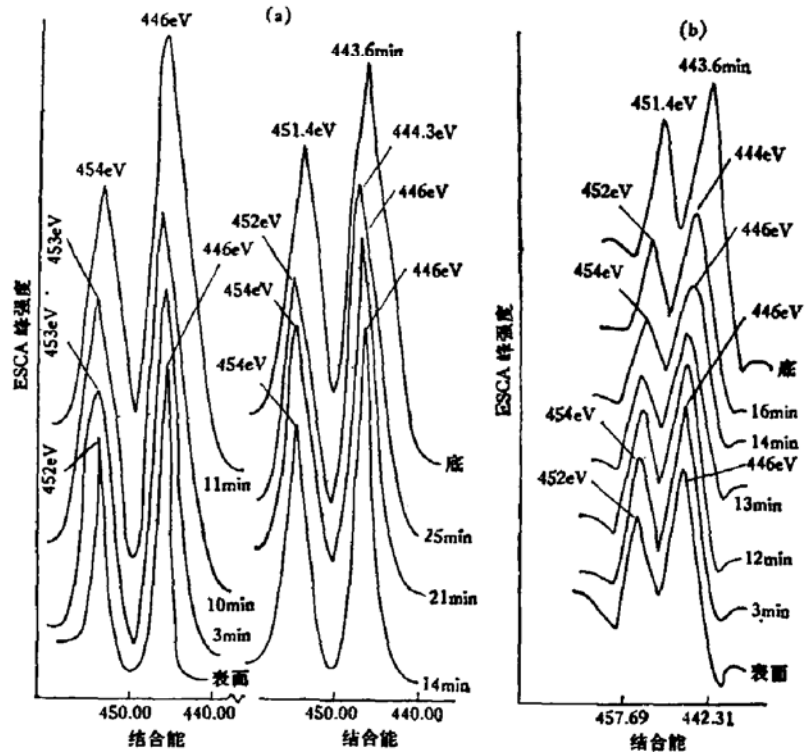


图 4 不同深度下阳极氧化膜/InGaAsP 界面区中 In3d<sub>3/2</sub> 和 In3d<sub>5/2</sub> ESCA 能峰位移状况

图 4 表示 InGaAsP 片上阳极氧化膜中 In3d<sub>3/2</sub> 和 In3d<sub>5/2</sub> 双峰的能量位移状况随深度关系。从图 4(a) 可知,在氧化膜表面和头两分钟时 In3d<sub>3/2</sub> 和 In3d<sub>5/2</sub> 的能峰位置分别为 452eV 和 446eV,从第 3 分钟到第 11 分钟它们的能峰位置分别为 453eV 和 446eV,从第 12 分钟到 21 分钟这些峰值分别为 454eV 和 446eV,从第 22 分钟到 25 分钟分别为 452eV 和 444.3eV,最后它们分别为 451.4eV 和 443.6eV,即本体的能峰值。上述 In3d 的能量位移标志着 In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的形成。

图 5 表示 InGaAsP 片上阳极氧化膜中所形成的各种氧化物的深度分布。该图依据文献 [2, 3] 的方法,按照在均匀半导体中所观察到的 ESCA 的谱峰强度,与 X 射线光通量和在给定光子能量和一定原子能级的光离化截面下某一母体中所给定元素的原子密度成比例,并且随着深度加深而指数下降的规律,通过测量在同样实验条件下同一样品过渡区内谱峰强度,可得到代表某一元素和它的氧化物的谱峰 A 和 B 的单位体积内 A 的和 B

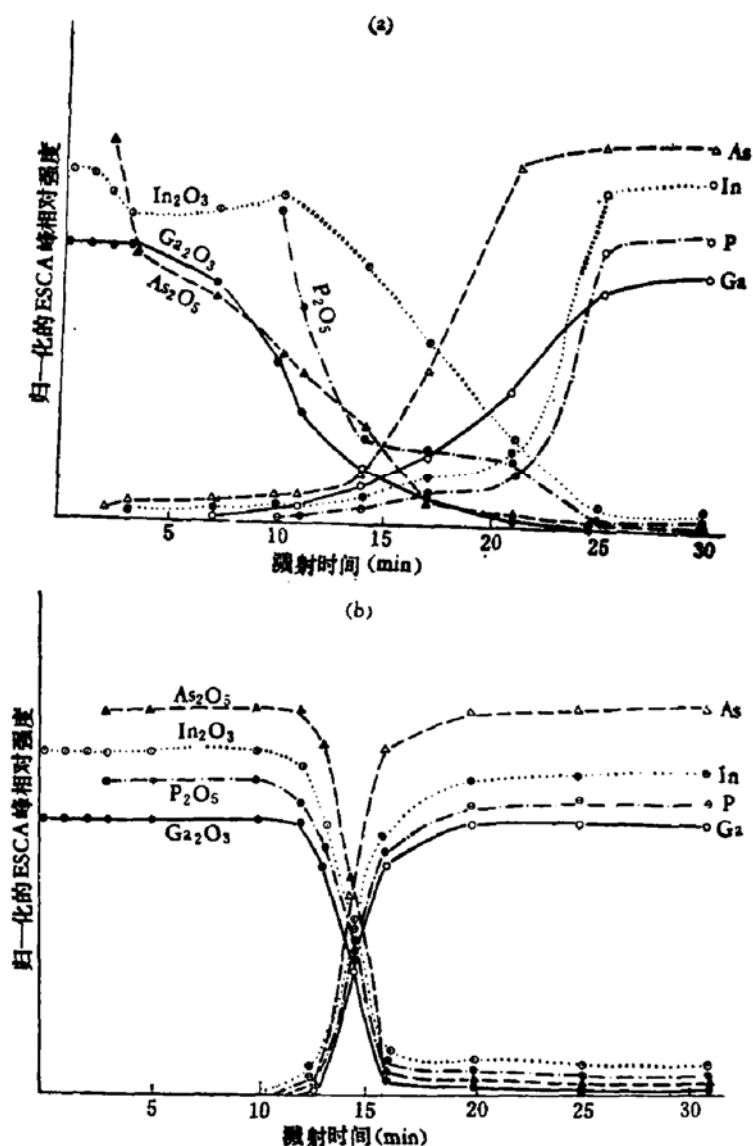


图5 阳极氧化膜中  $\text{Ga}_2\text{O}_3$ ,  $\text{As}_2\text{O}_3$ ,  $\text{In}_2\text{O}_3$  和  $\text{P}_2\text{O}_5$  的深度分布

的原子数比值。这样我们就可画出  $\text{Ga}_2\text{O}_3$ ,  $\text{As}_2\text{O}_3$ ,  $\text{In}_2\text{O}_3$  和  $\text{P}_2\text{O}_5$  分别与  $\text{InGaAsP}$  的  $\text{GaLMM}$ ,  $\text{As}3d$ ,  $\text{In}3d$  和  $\text{P}2p$  的归一化谱峰相对强度随深度分布图(图5)。从图5(a)看出,在膜的表面层中首先存在  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  和  $\text{In}_2\text{O}_3$ , 其中  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  的  $\text{GaLMM}$  的结合能为  $191.5\text{eV}$ , 而  $\text{In}_2\text{O}_3$  的  $\text{In}3d_{3/2}$  和  $\text{In}3d_{5/2}$  分别为  $452\text{eV}$  和  $446\text{eV}$ , 紧跟着就出现由  $\text{Ga}_2\text{O}_3$ ,  $\text{In}_2\text{O}_3$  和  $\text{As}_2\text{O}_3$  组成的氧化层, 其中  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  的  $\text{GaLMM}$  的结合能为  $192.5\text{eV}$ ,  $\text{In}_2\text{O}_3$  的  $\text{In}3d_{3/2}$  和  $\text{In}3d_{5/2}$  分别为  $453\text{eV}$  和  $446\text{eV}$ , 而  $\text{As}_2\text{O}_3$  的  $\text{As}3d$  的结合能为  $46\text{eV}$ , 随着深度加深到第11分钟(约  $192\text{\AA}$ )就是  $\text{Ga}_2\text{O}_3$ ,  $\text{In}_2\text{O}_3$ ,  $\text{As}_2\text{O}_3$  和  $\text{P}_2\text{O}_5$  四种氧化物的氧化层, 这是比较厚的一层, 层内  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  的  $\text{GaLMM}$  和  $\text{As}_2\text{O}_3$  的  $\text{As}3d$  的结合能同上, 而  $\text{In}_2\text{O}_3$  的  $\text{In}3d_{3/2}$  和  $\text{In}3d_{5/2}$  分别为  $454\text{eV}$  和  $446\text{eV}$ ,  $\text{P}_2\text{O}_5$  的  $\text{P}2p$  的结合能为  $135\text{eV}$ , 接着这层的就是由  $\text{In}_2\text{O}_3$  和  $\text{P}_2\text{O}_5$  组成的内层。这里的  $\text{P}_2\text{O}_5$  的  $\text{P}2p$  结合能同上, 而  $\text{In}_2\text{O}_3$  的  $\text{In}3d_{3/2}$  和  $\text{In}3d_{5/2}$  的结合能分别为  $452\text{eV}$  和  $444.3\text{eV}$ , 同时最后只有  $\text{P}_2\text{O}_5$  和  $\text{In}_2\text{O}_3$  在界面处会合。现将我们上述所得到的在几种氧化物组成的母体中几个主要原子能级的结合能列于表2之中。

表 2

母体类型	GaLMM(eV)	As3d(eV)	In3d <sub>5/2</sub> (eV)	In3d <sub>3/2</sub> (eV)	P2p(eV)
InGaAsP	186	40.5	443.6	451.4	128
In <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 和 Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	191.5	—	446	452	—
Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , In <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 和 As <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	192.5	46	446	453	—
Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , In <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , As <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 和 P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	192.5	46	446	454	135
In <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 和 P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	—	—	446	452	135
Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	191*	—	—	—	—
As <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	—	46*	—	—	—
In <sub>2</sub> O <sub>3</sub>			444.3 <sup>++</sup>	452 <sup>++</sup>	—
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>				—	135.4 <sup>++</sup>

\* 文献[3], ++ 文献[4].

同样从图 5(b) 可知, 经化学腐蚀的 InGaAsP 上阳极氧化膜中各种氧化物的深度分布显然不同于未经化学腐蚀的. 虽然这种氧化膜的表面层亦是由 In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和 Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 组成, 但是余下很厚一层全是由 Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, As<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和 P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 四种氧化物组成. 同时这种氧化膜与 InGaAsP 本体交界面是十分陡直的, 而且这四种氧化物同时在界面处会合一起. 这样分布就产生较少的晶体缺陷, 有利于降低界面态密度.

在 InGaAsP 片上阳极氧化膜中 ESCA 分析中我们所得到的 Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的 GaLMM 的结合能, As<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的 As3d 的结合能与文献[5]一致, 而 P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 的 P(2p) 的结合能和 In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的 In3d 结合能亦与文献[3, 6]基本一致. 从我们的实验结果(表 2)看出, As<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的 As(3d) 和 P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 的 P(2p) 的结合能在不同氧化物所组成的母体中基本不变, 但是 Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的 GaLMM 和 In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的 In3d (特别是 3d<sub>5/2</sub>) 的母体效应 (Matrix effect) 比较显著.

实验结果还表明, 未经化学腐蚀的 InGaAsP 片上阳极氧化膜的组成状况比较复杂, 它可分为四个层次: 第一层(表面层)为 Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和 In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 第二层为 Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和 As<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 第三层为 Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, As<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和 P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, 第四层为 In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和 P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, 同时最后只有 In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和 P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 两种氧化物与 InGaAsP 交界面处会合. 这种氧化膜的内侧缺少 Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和 As<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的现象进一步表明, 我们在文献[3]中所论证的 InP 和 GaAs 的阳极氧化机理不同, 即 Ga 和 As 往表面扩散而形成 Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和 As<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 而 InP 是氧向体内运动, 并与 In 和 P 相互作用而在内部形成 In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和 P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. 氧化膜的表面区也有 In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 可能是由 InGaAsP 片上早已有了自然氧化物 In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 所以它的结合能也比较低些.

经化学腐蚀的 InGaAsP 片上阳极氧化膜(除表面区外)绝大部分区域都由四种氧化

物组成,并四种氧化物一起在与 InGaAsP 交界面处会合. 这是由于化学腐蚀去除了大部分的自然氧化物,在氧化过程中  $P_2O_5$  比较早形成,再由于  $P_2O_5$  的形成热比较大,扩散势垒较高,它就阻止 Ga 和 As 通过氧化物往表面的运动, Ga 和 As 的进一步氧化亦靠氧往体内运动进行. 因此上述两种(GaAs, InP)氧化机理根本不同的材料所组成的混晶体(InGaAsP) 亦可获得满意的氧化膜.

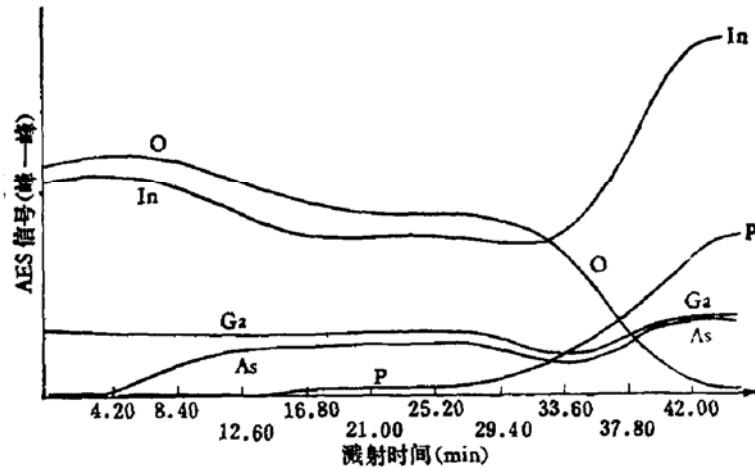


图 6 阳极氧化膜/InGaAsP 界面区各组分的深度分布

现在我们再考察一下未经化学腐蚀的 InGaAsP 阳极氧化膜的各组分的深度分布. 从图 6 可知,在膜的表面区内未观察到 As 和 P 的组分,在交界面附近 Ga 和 As 组分分布出现马鞍形. 这一结果与 ESCA 分析中所得到的氧化膜内侧出现缺少  $Ga_2O_3$  和  $As_2O_3$  的小区域的结果一致. 这些结果都是由于两种氧化机理根本不同的材料所组成混晶体的反映. 而经化学腐蚀的 InGaAsP 的各组分分布的剖面图基本上(除马鞍形外)与图 6 一致,只不过其交界面更陡而已. 总之 AES 分析结果进一步证实了上述讨论.

## 2. $SiO_2$ 氧化膜的 AES 和 ESCA 能谱分析

InGaAsP 片上  $SiO_2$  氧化膜的 AES 和 ESCA 能谱随深度的变化分别示于图 7 和图 8. 从图 7 看出,对 798 Å 厚的  $SiO_2$  氧化膜的绝大部分区域中未观察到 Ga, In, As 和 P 元素及其氧化物的存在. 同时  $SiO_2$  中的 Si 几乎就等于 Si 元素的能谱高度. 这些都说明

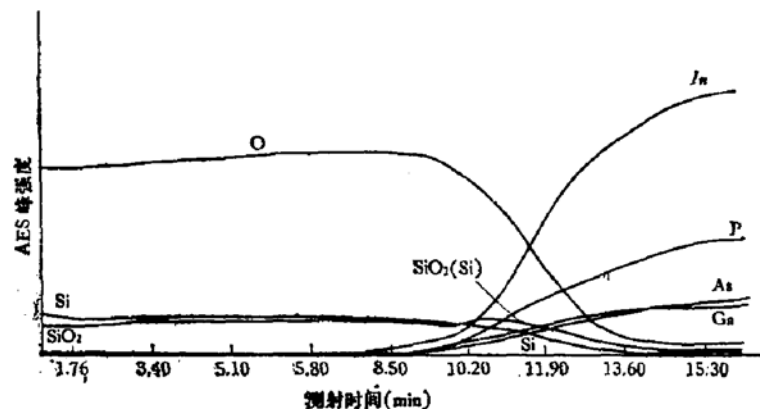


图 7 热氧化膜/InGaAsP 界面区各组分与溅射时间关系的剖面图

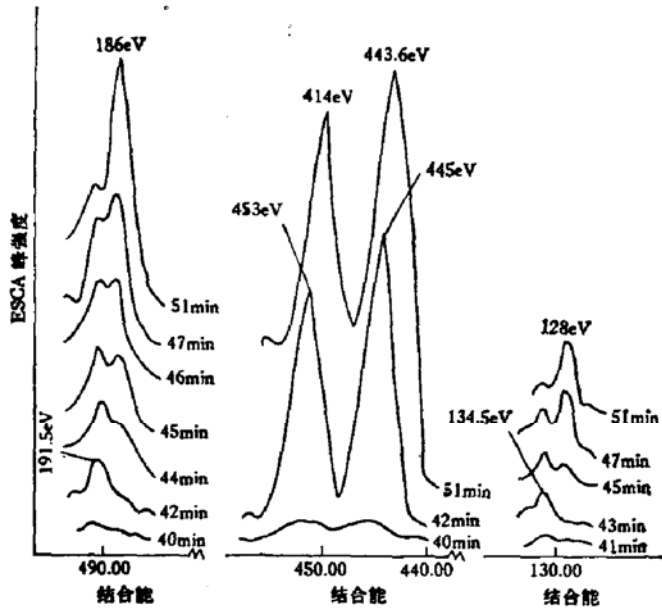


图 8 不同深度下热氧化膜/InGaAsP 过渡区中 Ga, In 和 P 的 ESCA 峰的变化

明,绝大部分区域是纯  $\text{SiO}_2$  区. 按文献 [3, 7] 计算过渡区宽度的方法,这个样品的过渡区宽度约为  $200\text{--}250 \text{ \AA}$ . 另一方面从同一样品的过渡区 ESCA 能谱随深度变化可知,即使经过化学腐蚀的 InGaAsP 样品在同样离子枪电压和束流及这里所用  $5 \times 5 \text{ mm}$  扫描条件下,从表面到第 40 分钟(约  $580 \text{ \AA}$ )的厚度内只观察到  $\text{SiO}_2$  的 ESCA 能峰,其峰值为  $103.5 \text{ eV}$ . 此后我们观察到  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  的能峰,其峰值为  $191.5 \text{ eV}$ . 其强度随深度加深而减少,并伴随着本体  $\text{Ga}3d$  ( $186 \text{ eV}$ ) 能峰,其强度随深度增加而加大,同时也观察到  $\text{P}_2\text{O}_5$  的能峰,其峰值为  $134 \text{ eV}$ , 它的强度随深度增大而减弱,并伴随着本体  $\text{P}(2p)$  ( $128.5 \text{ eV}$ ) 能峰,这个本体的  $\text{P}(2p)$  峰强度随深度而增强. 此外我们还观察到  $\text{In}_2\text{O}_3$  的  $\text{In}3d_{3/2}$  和  $\text{In}3d_{5/2}$  的能峰. 其位移后的  $\text{In}3d_{3/2}$  和  $\text{In}3d_{5/2}$  值分别为  $453 \text{ eV}$  和  $444 \text{ eV}$ . 特别是  $\text{In}3d_{3/2}$  的位移量比较显著,它与本体  $\text{In}3d_{3/2}$  的差值大于  $1 \text{ eV}$  以上. 到第 50 分钟时,  $\text{In}3d_{3/2}$  和  $\text{In}3d_{5/2}$  的结合能分别为  $451.5 \text{ eV}$  和  $443.6 \text{ eV}$  即 InGaAsP 本体的值. 但是还应当指出,不管样片经化学腐蚀与否,在过渡区内都未观察到 As 的氧化物的存在. 所观察到 Ga, In 和 P 的氧化物几乎分布在整个过渡区内. 同时在过渡区内 AES 深度分布中还观察到  $\text{SiO}_2$  中 Si 和元素 Si 的 AES 峰的高度有差别,也就是  $\text{SiO}_2$  中 Si 的峰高度比元素 Si 峰高. 但是经化学腐蚀的样品的过渡区比较薄,界面也比较陡.

因此化学腐蚀只能使过渡区减薄和界面变陡,而未能去除  $\text{SiO}_2$  氧化膜/InGaAsP 界面过渡区内的 Ga 的, In 的, P 的氧化物. 由于在过渡区内这些氧化物的存在,可能导致过渡区内  $\text{SiO}_2$  中 Si 的 AES 峰高度比元素 Si 的高的结果. 而在我们所制备的样品中未观察到 As 的氧化物,一种是由于 As 氧化物有高的挥发性,在样品受热过程中挥发,另一可能是在低温沉积条件下只形成很薄的 As 氧化物<sup>[8]</sup>, 在我们剥离速率下观察不到.

从实验结果表明,进一步减小过渡区宽度和尽可能地消除 III 族氧化物特别是  $\text{In}_2\text{O}_3$ , 是  $\text{SiO}_2$  氧化膜实用化的重要问题.



## 五、结 束 语

1. 对于四元化合物 InGaAsP, 采用合适的化学腐蚀和阳极氧化条件, 可获得组分和各种氧化物分布均匀的氧化膜(除表面外), 它具有绝缘性较好和尽可能少的界面晶体缺陷和界面态密度. 这样 InGaAsP 材料与 InP 一样可能成为 MIS 场效应晶体管的电子材料.

2. 在我们的实验中给出 InGaAsP 的阳极氧化膜中四种氧化物的分布, 而在未经化学腐蚀的样品中它们是不均匀分布的, 并可分为四个层次;  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  和  $\text{In}_2\text{O}_3$ ;  $\text{Ga}_2\text{O}_3$ ,  $\text{In}_2\text{O}_3$  和  $\text{As}_2\text{O}_3$ ;  $\text{Ga}_2\text{O}_3$ ,  $\text{In}_2\text{O}_3$ ,  $\text{As}_2\text{O}_3$  和  $\text{P}_2\text{O}_5$ ;  $\text{In}_2\text{O}_3$  和  $\text{P}_2\text{O}_5$ . 同时还给出在不同层次氧化物的氧化膜中 GaLMM, As3d, In3d 和 P(2p) 的结合能数值(见表 2).

3. 我们还获得 InGaAsP 上氧化膜的氧化物母体中 III 族元素的母体效应比较显著. 这从 III 族和 V 族原子结构来看也是可理解的.

4. 未经化学腐蚀的 InGaAsP 上阳极氧化膜的 AES 深度分布中近界面区出现 Ga 和 As 分布的凹坑, 和 ESCA 分析中氧化膜的内侧出现缺少  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  和  $\text{As}_2\text{O}_3$  状况都进一步表明, InP 与 GaAs 的氧化机理是不同的.

5. 在经化学腐蚀的 InGaAsP 片上阳极氧化膜中各种氧化物(除近表面外)的均匀分布表明, 较早形成  $\text{P}_2\text{O}_5$  氧化物有较高扩散势垒, 有利于阻止 Ga 和 As 穿过氧化物到表面并形成氧化物.

6. 经过和未经过化学腐蚀的 InGaAsP 片的  $\text{SiO}_2$  氧化膜的 AES 组分和 ESCA 各种氧化物的深度分布表明, 这两种氧化膜的绝大部分区域是纯  $\text{SiO}_2$ , 其过渡区的宽度分别为 200 Å 和 250 Å.

7. 化学腐蚀可减少 InGaAsP 的  $\text{SiO}_2$  氧化膜的过渡区的宽度, 和增加界面区的陡度. 而同时还存在  $\text{Ga}_2\text{O}_3$ ,  $\text{In}_2\text{O}_3$  和  $\text{P}_2\text{O}_5$  三种氧化物. 然而在已经和未经化学腐蚀的样品中, 即使沉积温度为 340°C 在过渡区中也没观察到  $\text{As}_2\text{O}_3$  存在.

本工作得到朱龙德、余觉觉、王维明、崔玉德、虞嘉峰、王津海等同志帮助特此致谢.

## 参 考 文 献

- [1] H. D. Law, *Appl. Phys. Lett.*, **37**, 68(1980).
- [2] P. A. Breege, et al., *J. Electrochem. Soc.*, **127**, 1061(1980).
- [3] 陈克铭等, 半导体学报, **3**, 3, (1982).
- [4] P. Pianetta, et al., *Phys. Rev.*, **B18**, 2792(1978).
- [5] Yusuka, Mizokawa et al., *J. Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, **14**, 129(1978).
- [6] L. L. Kazmerski et al., *J. Vac. Sci., and Technol.*, **17**, 1061(1980).
- [7] C. R. Helms et al., Device Research Conf. Paper IV-a-b (1977).
- [8] D. N. Butcher and B. J. Sealy, *Electron Lett.*, **13**, 558(1977); *J. Electrochem. Soc.*, **109**, 733 (1962); L. W. Wilmsen, K. W. Kee and K. M. Geib, *J. Vac. Sci. Technol.*, **16**, 1434(1979).

## Studies on the Physical Properties of Oxidized Films/InGaAsP Interfaces

Chen Keming, Qiu Lanhua and Chen Weide  
(*Institute of Semiconductors, Academia Sinica*)

### Abstract

The composition and compositional profiles of anodic and thermal oxidized films/InGaAsP interface region are investigated by using  $\phi$  550 Auger/ESCA system in combination with ion sputtering. The parameters of oxidized films are measured. Experimental results show that if chemical etching and oxidation conditions are suitable, it is possible to obtain oxidized films with better insulation, lower interface lattice defects and lower interface state density. However, in the case of samples not chemically etched, the composition and the depth distribution of different oxides are not uniform. These films are noted to be consisted of four layers. The binding energies of GaLMM, In3d and P2p in these layers are given and it is observed that among them the matrix effect of III element is obvious. The results also show that most of the regions of thermal oxidized films on InGaAsP are pure SiO<sub>2</sub> and that chemical etching can only reduce the thickness of the transition region and increase the interface gradient while Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> are still present.