

GaAs(100)表面氧化的 XPS 研究

任殿胜^{a b *}, 王 为^a, 李雨辰^b, 严如岳^b

(a. 天津大学化工学院, 天津 300072; b. 中国电子科技集团公司第四十六研究所, 天津 300192)

摘 要: 用 X 射线光电子能谱仪(XPS)研究了砷化镓(GaAs)晶片在空气中的热氧化和在紫外光-臭氧激发下的氧化反应. 分析了氧化层中的微观化学构成、表面化学计量比以及表面氧化层的厚度等. 研究表明, 两种氧化方法的氧化过程不同, 在砷化镓表面形成的氧化膜的厚度以及组成也不同, 热氧化下氧化层主要由 Ga_2O_3 、 As_2O_3 、 As_2O_5 以及少量元素 As 组成, 而且表面明显富镓, 紫外光激发下生成的氧化物主要为 Ga_2O_3 和 As_2O_3 , 镓砷比与本体一致. 讨论了可能的反应机理, 紫外光不仅将氧分子激发为激发态氧原子, 增加了氧的反应活性, 同时也激发了 GaAs 材料的价电子, 使其更容易被氧化.

关键词: XPS; 砷化镓; 表面氧化

中图分类号: TN304.2; O647 文献标识码: A

Studies of Oxidation on GaAs(100) Surface by XPS

Ren Diansheng^{a b *}, Wang Wei^a, Li Yuchen^b, Yan Ruyue^b

(a. School of Chemical Engineering and Technology, Tianjin University, Tianjin 300072;

b. Tianjin Electronic Materials Institute, P. O. Box 55, Tianjin 300192)

Abstract X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) was used to study two different oxidation treatments on the GaAs(100) surface—the thermal oxidation in the air, and the ultraviolet-light oxidation in the UV-ozone. A series of properties including the oxide composition, chemical states, the surface Ga/As atomic ratio and the thickness of the oxide layer grown on GaAs surface were compared. The results indicate that the oxide composition, the surface Ga/As atomic ratio and the thickness of the oxide layer oxide on GaAs surface are different for different oxidation methods. The oxides on GaAs surface grown by thermal oxidation in the air are composed of Ga_2O_3 , As_2O_5 , As_2O_3 and elemental As; and the Ga/As atomic ratio is drifted off the stoichiometry far away. The Ga/As atomic ratio of oxide layer on GaAs surface is increases with the thickness of oxide. However, the oxides on GaAs surface grown by UV-ozone are made up of only Ga_2O_3 and As_2O_3 , As_2O_5 and elemental As are not detected, the Ga/As atomic ratio is close to unity. The thickness of oxide layer on GaAs can be controlled by the UV exposing time. The mechanism of oxidation of GaAs is also discussed. The UV-light radiation not only causes the oxygen molecular excited forming atomic oxygen, but also induces the valence electrons of the GaAs excited from the valence band, and then the reactivity of Ga and As atom increase, and they can easily react with the excited atomic oxygen at the same reactive velocity.

Keywords XPS, GaAs, Surface oxidation

1 引言

砷化镓(GaAs)是重要的化合物半导体材料,具有 Si、Ge 等单质半导体所没有的独特的半导体特性——高的电子迁移率和禁带宽度,是微波、毫米波器件的理想材料^[1],在国防及卫星通讯领域有极其重要的作用.但由于砷化镓是二元化合物,其表面的自然氧化层不仅不能像 Si 那样形成对表面的保护作用,反而引入太多的表面态,使费米能级钉扎,大大限制了砷化镓器件的发展^[2,3].由于二氧化硅在硅 MOS 器件中的成功,人们希望在 GaAs 器件中也能获得类似的 MOS 结构.因此,近 20 年来,人们尝试了热氧化、阳极氧化、溶液氧化等多种砷化镓表面氧化方法,但由于这些氧化层的都不能得到理想的化学计量比,而且阳极氧化和溶液氧化还会造成基底结构的破坏,至今无法满足实际应用^[4,5].此外,对表面氧化机理以及砷化镓表面氧化层的微观构成也有较大争论^[6-9].

本工作尝试了用紫外光激发臭氧氧化方法对砷化镓表面的氧化技术,并用 X 射线光电子能谱仪(XPS)研究了氧化层的表面微观化学构成、表面化学计量比以及表面氧化层的厚度等,与砷化镓表面自然氧化层及热氧化得到的氧化层作了对比,探讨了反应机理.

2 实验

砷化镓晶片均为晶向为(100)的非掺杂半绝缘单晶抛光片(SI-GaAs).所有的试样均取自同一晶片的相邻区域.

样品处理步骤均为:丙酮中超声 3 min 去油;10% HCl 溶液刻蚀 1 min;去离子水冲洗;氮气吹干;然后进行空气氧化和紫外光氧化.

紫外光-臭氧氧化在自制的反应装置中进行,紫外光源为低压汞灯,样品表面距离光源 3 cm,分别反应 30 和 60 min,迅速放入 XPS 预抽室抽真空,然后进行 XPS 分析.

X 射线光电子能谱仪为美国 PHI 公司的 PHI-5300 ESCA 系统.真空度优于 0.1 μPa, Al Kα 射线(1486.6 eV);功率为 250 W,窄扫描通能为 35.75 eV;以 Ga3d 和 As3d 光电子峰作为化学价态以及含量计算的依据;结合能标用 GaAs 本体的 As3d(41.1 eV)为基准进行校正.数据处理用专用的 PHI 软件包处理.

3 表面镓砷比及氧化层厚度测定原理

3.1 表面镓砷比

XPS 的定量分析研究是当代能谱学研究的重要课题.对于均匀样品所测谱峰的信号强度为^[9,10]:

$$I = nf\sigma\theta y\lambda AT \quad (1)$$

式中, I 为光电子谱峰强度; n 为原子浓度; f 为 X 射线光通量; σ 为光电截面; θ 为角度校正因子; y 为光电子产率; λ 为光电子平均自由程; A 为样品有效面积; T 为检测效率.

假如式(1)中 f 、 σ 、 θ 、 y 、 λ 、 A 和 T 已知,则由实验测得的 I 就可计算出被测元素的浓度 n .但是要测定 f 、 θ 、 y 、 T 是相当困难的.因此,由式(1)计算被测元素的绝对浓度也是相当复杂的.

本研究中,由于是要求确定砷化镓表面的 Ga/As 比,不需要测定各元素的绝对浓度.因此,根据式(1)可以写出如下方程:

$$\frac{n_{\text{Ga}}}{n_{\text{As}}} = \frac{I_{\text{Ga}}(f\sigma\theta y\lambda AT)_{\text{As}}}{I_{\text{As}}(f\sigma\theta y\lambda AT)_{\text{Ga}}} \quad (2)$$

将 $(f\sigma\theta y\lambda AT)$ 定义为灵敏度因子 S , 则式(2)写为:

$$\frac{n_{\text{Ga}}}{n_{\text{As}}} = \frac{I_{\text{Ga}}/S_{\text{Ga}}}{I_{\text{As}}/S_{\text{As}}} \quad (3)$$

同一次实验中 f 和 A 保持不变, θ 、 y 、 λ 和 T 与光电子动能有关.因此,选择两种元素的动能相近的光电子谱峰分析,则原子浓度相对比值的误差较小.本研究选用能量非常接近的 Ga3d、As3d(采用 Al Kα 和 MgKα 射线时,动能分别为 1466 和 1446 eV)进行分析,采用实测的灵敏度因子进行计算,既保证了两种元素的信号来源于同一深度的区域,又使结果更加准确、可靠.

3.2 氧化层厚度测量

在 X 射线光电子能谱中光电子峰的信号强度与表面膜的厚度有如下关系^[6]:

$$\frac{I_s}{I_b} = \frac{1 - \exp(-d/\lambda \cos\theta)}{\exp(-d/\lambda \cos\theta)} \quad (4)$$

式中, I_s 和 I_b 分别为表面膜层和基体的光电子信号强度; d 为膜的厚度; λ 为光电子非弹性散射平均自由程; θ 为光电子相对于样品表面的发射角.

在已知信号强度下,由上式可以求得厚度 d :

$$d = \lambda \cos\theta \ln(I_s/I_b + 1) \quad (5)$$

对于本研究中 GaAs 表面的氧化层厚度,在已知表面氧化层信号强度的情况下,即可由上式求得.以镓的氧化物为基准, Ga3d 光电子的非弹性散射平均自

由程为 $2.7 \text{ nm}^{[11]}$, 实验中光电子的发射角为 45° , 于是, 氧化层的厚度为:

$$d = 1.9 \ln(I_s/I_b + 1) \quad (6)$$

4 结果与讨论

由图 1 可以看出, 砷化镓表面在经过 HCl 处理后, 在进行氧化反应前并没有明显的氧化物存在(图 1A); 空气中热氧化后在谱图的高结合能端都出现明显的信号, 说明表面生成了氧化物(图 1B), 将该样品的 Ga3d 和 As3d 的 XPS 谱图进行分解拟合(见图 2), 可以看出, 空气中热氧化后, 砷化镓表面氧化层主要由 Ga_2O_3 、 As_2O_3 、 As_2O_5 以及少量元素 As 组成. 除掉表面自然氧化层的砷化镓样品经过紫外光-臭氧氧化 30 min 后(图 1C), 出现明显的 Ga_2O_3 和 As_2O_3 , 而没有检测到 As_2O_5 以及元素 As; 而将紫外光-臭氧处理时间增加到 60 min 后(图 1D), 氧化物的种类没有发生变化, 但对应的氧化物的信号明显增强.

XPS 分析结果列于表 1. 按照式(3)及式(6)计算获得的. 可以看出, 在 HCl 处理后, 表面没有了氧化物, 镓砷比为 1.01, 基本为砷化镓本体的化学计量比. 而经空气氧化后, 生成了多种氧化物, 表面明显富镓, 镓砷比达到 1.67, 氧化层厚度也较厚, 为 20.1 \AA (图 1B). 说明空气热氧化过程中 Ga 更易与氧反应, 发生所谓的择优反应, 使 Ga 向表面富集.

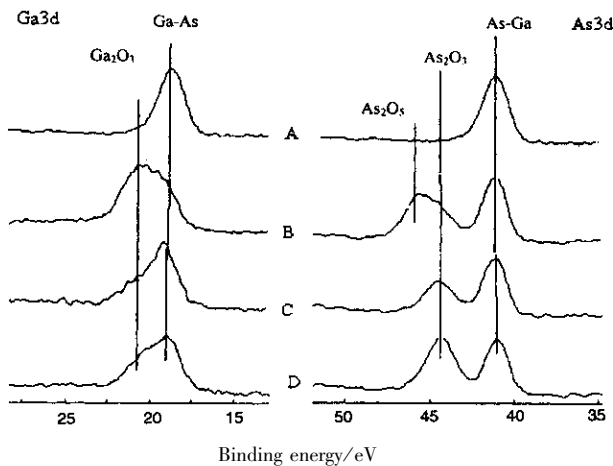


图 1 经不同方法处理后砷化镓晶片表面的 Ga3d 和 As3d 的 XPS 谱图

A: HCl 刻蚀后(氧化反应前); B: 空气热氧化;
C、D 分别为紫外光-臭氧氧化 30 和 60 min.

Fig. 1 Ga3d and As3d spectra for (100) GaAs surface prepared

A. HCl etched (before oxidation); B. air oxide;
C, D. HCl etched + UV-ozone 30 and 60 min.

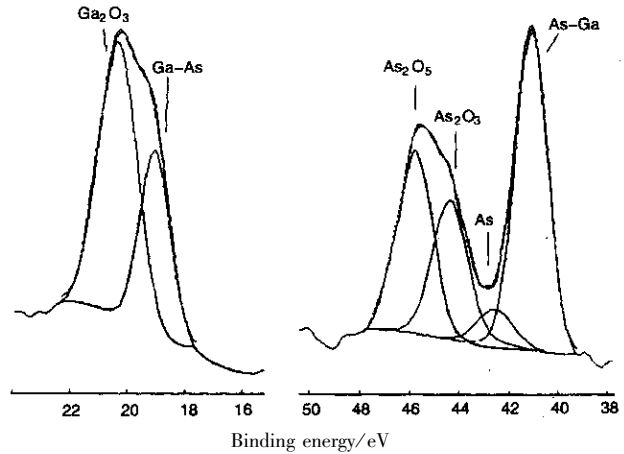
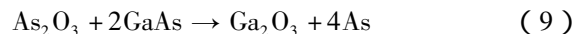
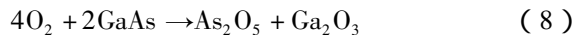
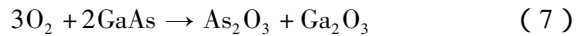


图 2 GaAs 热氧化表面 Ga3d 和 As3d 的分解拟合图

Fig. 2 Ga3d and As3d curve-fit spectra of air-oxide on the GaAs surface

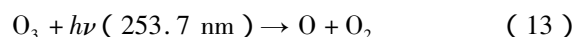
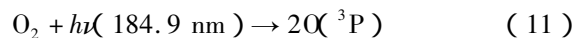
用紫外光-臭氧对砷化镓表面处理后, 表面镓砷比保持恒定, 而氧化层厚度却随氧化时间的增加而增厚, 由 30 min 时的 5.1 \AA 变为 60 min 时的 10.7 \AA . 以上结果说明在紫外光-臭氧体系中, 砷化镓的两个组成元素的氧化反应程度基本相同, 使表面氧化层中的化学计量比保持与基体的一致性.

用以下机理可以解释上述实验结果. 在大气中砷化镓表面的热氧化是热力学过程^[12], 反应产物遵循热力学平衡体系. 一般认为会发生如下反应:



因此, 在这种条件下, 空气中的氧首先与砷化镓反应生成 Ga_2O_3 和 As_2O_3 , 由于二者的生成热分别为 -1089.095 和 $-656.888 \text{ kJ/mol}^{[13]}$, 因此, 反应优先生成 Ga_2O_3 . 此外, As_2O_3 会进一步与本体砷化镓反应, 生成 Ga_2O_3 和单质砷. 而且由于 As_2O_3 和 As_2O_5 具有挥发性, 部分氧化砷会脱离砷化镓表面, 从而使这种砷化镓表面出现镓富集的现象.

而在紫外光-臭氧氧化体系中, 低压汞灯主要产生两种波长的光, 分别为 189.4 和 253.7 nm , 这两种光会与 O_2 发生如下反应^[14]:



即第一种波长的光首先与 O_2 作用生成臭氧(O_3), 第二种波长的光使 O_3 发生分解, 产生原子氧, 这种原子氧具有极大的活性, 同时对砷化镓的组成元素

表 1 不同处理方法得到的 GaAs 表面的 XPS 测量结果

Table 1 Composition of oxide on GaAs surface treated with different methods

Samples	Compounds	Binding energy/eV		Ga/As atomic ratio	Oxide thickness/Å
		Ga3d	As3d		
HCl etched	GaAs	19.1	41.1	1.00	0.0
Air - oxide	GaAs	19.1	41.1	1.67	20.1
	Ga ₂ O ₃	20.4	—		
	As ₂ O ₃	—	44.4		
	As ₂ O ₅	—	45.8		
	As ⁰	—	42.6		
30 min , UV/ozone	GaAs	19.1	41.1	1.01	5.1
	Ga ₂ O ₃	20.5	—		
	As ₂ O ₃	—	44.3		
60 min , UV/ozone	GaAs	19.1	41.1	0.99	10.7
	Ga ₂ O ₃	20.5	—		
	As ₂ O ₃	—	44.3		

进行氧化反应,此外,紫外光在激发氧分子的同时,还有可能激发砷化镓中 Ga 和 As 两种原子的价电子,使其更容易被氧化,因此,两种原子的反应速度几乎相同,没有发生择优反应.因此,在这种条件下镓和砷的氧化物含量几乎相同,表面氧化层中的镓砷比也就保持了与本体砷化镓的一致性,而且随着反应时间的延长,原子氧会进一步与 GaAs 发生反应,使氧化层厚度增加.

总之,砷化镓在空气中的热氧化与在紫外光激发下的氧化反应有很大差别,前者为基态化学反应,生成的化合物取决于产物的热力学稳定性;而后者为光化学过程(激发态化学),紫外光同时增强了 Ga 和 As 两种原子的反应活性,反应过程受活性组分的浓度所控制,因而生成的氧化物浓度相同.

由以上研究可看出,砷化镓在空气中的氧化,主要形成 Ga₂O₃、As₂O₃、As₂O₅ 以及少量元素 As,而且表面明显富镓,镓砷比远偏离理想的化学计量比.而在紫外光-臭氧氧化体系中,砷化镓表面生成的氧化物主要为 Ga₂O₃ 和 As₂O₃,没有明显的 As₂O₅ 和元素 As,而且表面镓砷比与本体保持一致,为理想的计量比;同时,表面氧化层的厚度可以通过反应时间进行控制.因此,这种表面处理方法在砷化镓晶片加工以及器件制作工艺中,有较大的应用价值.

参 考 文 献

[1] Li Xiaobai (李效白). GaAs FET and GaAs IC(砷化镓微波功率场效应晶体管及其集成电路), Beijing(北京):

Science Press(科学出版社),1998. 66

[2] Hollinger G, Skheyta-Kabbani R M Gendry. *Phys. Rev. B*, 1994, **49**:11159

[3] Flinn B J, McIntyre N S. *Surf. Interface Anal.*, 1990, **15**: 19

[4] Kang M G, Sa S H, Park H H, Suh K S, Oh K H. *Thin Solid Film*, 1997, **308-309**:643

[5] Berkovits V L, Lovova T V, Ulin V P. *Vacuum*, 2000, **57**:201

[6] Hong M, Kortan A R, Kwo J, et al. *J. Vac. Sci. Technol. B*, 2000, **18**:1688

[7] Surdu-Bob C C, Saied S O, Sullivan J L. *Appl. Surf. Sci.*, 2001, **183**:126

[8] Ren Diansheng(任殿胜), Hua Qingheng(华庆恒), et al. *Chin. J. Chem. Phys.*(化学物理学报), 1997, **10**:272

[9] Liu Shihong(刘世宏), Wang Danhang(王当愨), Pan Chenghuang(潘承璜). *Analysis by X-ray Photoelectron Spectroscopy*(X射线光电子能谱分析), Beijing(北京): Science Press(科学出版社), 1988. 121

[10] Qi Shangkui(齐尚奎), Lu jinjun(吕晋军), et al. *Chin. J. Chem. Phys.*(化学物理学报), 2001, **14**:459

[11] Tanuma S, Powell C J, Penn D R. *Surf. Interface Anal.*, 1991, **17**:927

[12] Schwartz G P. *Thin Solid Films*, 1983, **103**:3

[13] Ye Dalun(叶大伦), Hu Jianhua(胡建华), *Handbooks of Practical Inorganic Chemistry*(实用无机化学手册), Beijing(北京): Metallurgy Industry Press(冶金工业出版社), 2002. 93

[14] Besland M P, Louis P, Robach Y, et al. *Appl. Surf. Sci.*, 1992, **56-58**:846