

锗的阳极氧化

彭少麒 姚杰 許志良

(物理系)

摘要

本文描述了对n-型锗进行阳极氧化的实验方法,得到了均匀的各种不同厚度的 GeO_2 薄膜,采用了二种电解液:(1)醋酐65c.c.加上无水醋酸鉍在醋酐中的饱和溶液5c.c.;(2)醋酐500c.c.加上21mg $LiNO_3$,实验证明采用后者得到較好的薄膜。

膜的厚度测量是用光的干涉法得出。

文章还叙述了阳极电位与时间的关系,氧化层厚度与时间的关系等规律,指出用这种方法可进行Ge扩散层中杂质浓度分布的研究,用适宜的条件,可以生长非常均匀的厚度达1000 \AA 以上的薄膜。

一 引言

金属的阳极氧化,已进行了大量而广泛的研究工作,并应用于电子工业之中^[1]。由于半导体技术的发展,近年来半导体的阳极氧化也受到很大的重视,已有的工作包括Si^{[2][3]}、Ge^[4]、 I_n Sb^[5]等重要的半导体材料。对Ge的工作,主要是研究了生长均匀和具有相当厚度的氧化膜的电化学条件,也有一些关于氧化锗薄膜物理性质的研究工作^[6]。

本工作的中心目的是为了要利用阳极氧化去层来研究Ge薄层中的杂质浓度分布(例如扩散分布),已研究了在Ge表面上实现可控制地均匀地去层的阳极氧化条件,并开始应用于测量扩散层杂质分布^[7]。

二 氧化薄膜形成的电化学分析

Ge的阳极氧化可以看作是电解液中的氧离子与Ge片上失去电子的Ge离子结合成二氧化锗分子。氧化膜的一些主要性质,可以由电解参数(例如总电流密度,阳极电位随时间的增长率等)来估计。某时刻的氧化膜厚度可以写成:

本文于1965年6月30日收到。

$$x_i = x_0 + dx = x_0 + \beta q_f \quad (1)$$

q_f 为单位有效电荷密度(能形成氧化膜的)。β 为单位面积上通过单位有效电荷氧化膜增长的厚度。假若氧化物的成份和结构不变, 则 β 可认为是一个常数, 并且可以根据二氧化锗的数据来进行计算(取 GeO_2 的密度 $4.28g/cm^3$, 分子量 104) 因为四个单位有效电荷与一个失去电子的 Ge 原子结合成一个 GeO_2 分子, 故

$$\beta = \frac{\text{一个 } GeO_2 \text{ 分子体积}}{4 \times \text{单位电荷} \times \text{单位面积}} = \frac{104}{4 \times 1.6 \times 10^{-19} \times 4.28 \times 6.02 \times 10^{23}}$$

$$= 6.35 \times 10^{-5} \text{ cm/库仑}.$$

这时, 形成的电场

$$E_d = \frac{dv}{dx} = \frac{dv}{\beta dq_f} \quad (2)$$

式中的 v 是跨于膜的电压, dv 为电压的增量, dq_f 是形成这些膜而通过的有效电荷。 E_d 是形成氧化膜的电场强度。

其实, 并不是所有的电流都能形成氧化膜, 故定义一个氧化电流效率:

$$\epsilon = i_f / I \quad (3)$$

其中 i_f 是形成氧化的电流密度, I 是总电流密度。联合(1)、(2)、(3)式可以得到:

$$E_d = \left(\frac{1}{\beta \epsilon I} \right) \frac{dv}{dt} \quad (4)$$

$$x_i = x_0 + \epsilon \beta I t \quad (5)$$

显然, 若以 X_i 表示某一时刻阳极 Ge 被氧化了的深度(它与形成的氧化膜厚度不相等)。也应有如下的关系:

$$X_i = X_0 + \beta' \epsilon I t \quad (6)$$

其中 β' 应为在单位面积上通过单位有效电荷后, Ge 阳极被氧化的深度, 可由 Ge 的密度及原子价估计出来

$$\beta' = \frac{1}{4 \times 4.42 \times 10^{22} \times 1.6 \times 10^{-19}} = 3.5 \times 10^{-5} \text{ 厘米/库仑}$$

在我们的实验中, 应用恒流源, 即 I 可以看作作为常数。假设在某一电解区间内 ϵ 、 $\frac{dv}{dt}$ 都是一个常数, 则可得到 E_d 为常数, 膜厚的增加与时间为线性关系。我们的实验中, 只有在一定的电解区间内, 这两个假定才能成立。在这样的电解区间内, 我们可以对 ϵ 和 E_d 作出估计。当然实际上在其中我们还假定了电压的增加是由于膜厚的增加, 并非已经氧化了的膜有任何变化。假设在此区间内氧化膜的电阻

率 ρ_{OX} 不变, 則可由欧姆定律决定:

$$\rho_{OX} = E_a / I \quad (7)$$

三 实 验

图 1 表示实验装置的方块图。恒定电流源和高输入阻抗的电子管电压表装成一个仪器。

恒流源是应用五极管的板流特性, 在使用的流量及时间范围内, 电流变化不超过 $\pm 2\%$ 。高输入阻抗电压表应用桥式电路, 并应用板极输入, 提高输入阻抗 (大于 $30M\Omega$)

电解池: 阳极在电解液中仅暴露出被氧化的鎢表面, 其他部分由真空黑漆掩蔽, 样品与引出线可以应用低熔点合金形成欧姆接触, 也可以用鎢丝探针直接接触其侧面。阴极与测量电极都用铂制成。

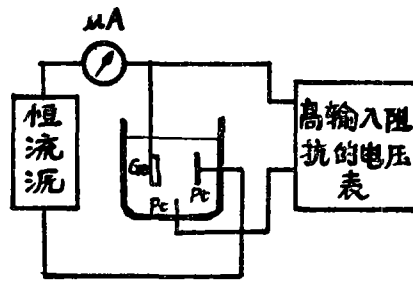


图 1

曾經用两种不同的电解液: (1) 醋酐 65cc 加上无水醋酸鈉在醋酐中的饱和溶液 5c, c; (2) 醋酐 500c, c 加上 21mg 硝酸鋰。第 (2) 种电解液的结果较好。去层厚度的测量是这样进行的: 将样品用真空黑漆部分掩蔽, 进行氧化, 然后用 10% NaOH 将氧化层洗去, 用甲苯把真空黑漆洗掉, 則 Ge 片表面上形成了一个台阶, (图 2 A) 应用空气膜在鈉光下的干涉测量中干涉条纹的位移 (图 2 B) 而定出去层厚度:

$$d = \frac{\lambda}{2} \frac{b}{a} \quad (8)$$

测量誤差約 $\pm 10\%$ 。

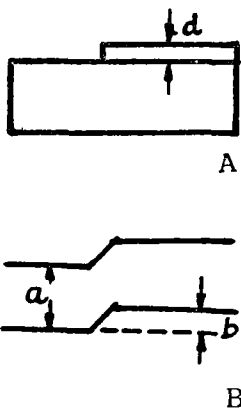


图 2

四 实 验 结 果

1. 对于所有情况, 阳极电位与时间的关系出现不同的几个区間, 即不同斜率的区間, 以及最后电压不再增加, 而在某一范围内起伏, 或出现“爬行”现象。(见图 3)

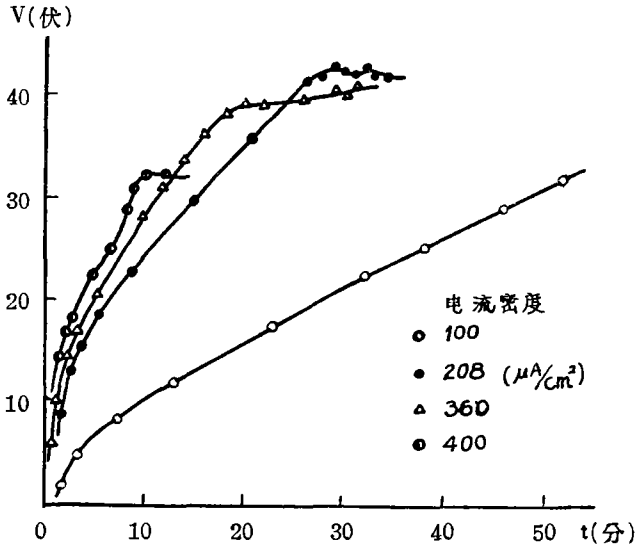


图3 不同电流密度时, 电压与时间的关系

2. 在不同的电流密度下, 上述各区间是不同的, 在出现起伏以前的线性区间的斜率随电流密度增大而增大。

电流密度愈大, 出现起伏的时间愈早。相应的终止阳极电压也愈低(图3)

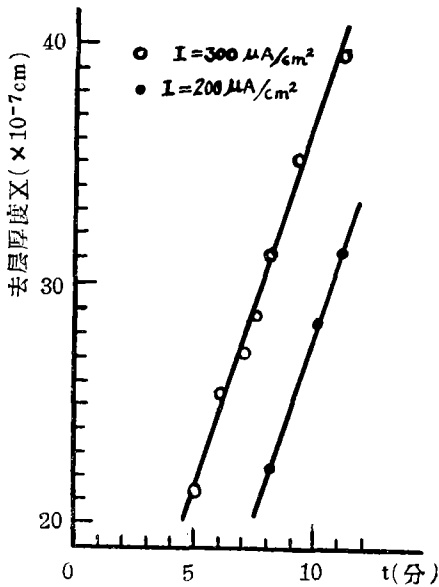


图4 不同电流密度时, Ge的去层厚度与时间的关系

3. 相应图4的几种样品, 最后长成的薄膜颜色, 随电流密度增大依次为: (1)均匀的金黄色, (2)黄绿色(局部桔黄), (3)紫蓝色(不均匀), (4)棕紫色(不均匀)。参考空气膜干涉颜色可见电流密度愈大, 最后所能形成的氧化膜愈薄。

4. 对应于v-t的线性区间, 进行去层厚度测量, 证明有线性关系 $X \sim t$ (见图3图4) 去层厚度在 200~400 Å 的范围内, 薄膜颜色变化由淡黄→棕黄→棕紫→紫蓝色过渡。由图4和

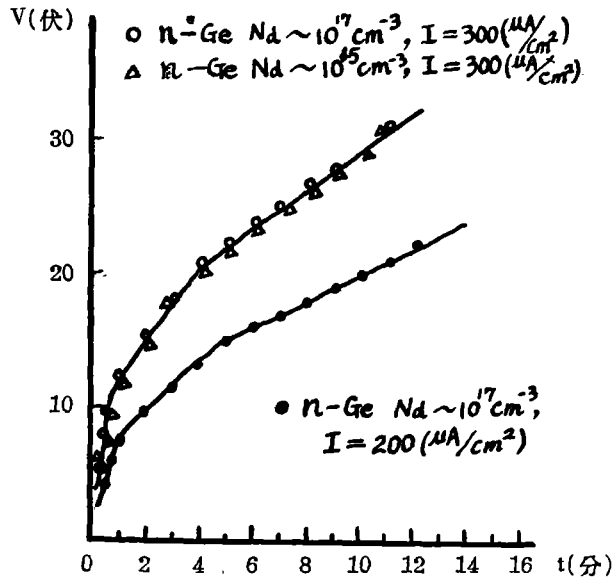


图 5 不同电流密度, 不同掺杂时, 电压与时间的关系

图 5 可估计出在该电解时间内对于 $N_d = 10^{17} \text{cm}^{-3}$ 的 n 型锗, 有:

$I (\mu\text{a}/\text{cm}^2)$	ϵ	$E_d (\text{v}/\text{cm})$	$\rho_{Ox} (\Omega\text{-cm})$
200	0.71	2.4×10^6	1.2×10^{10}
300	0.48	2.7×10^6	9×10^{10}

在计算时, 采用 $\beta = 6.35 \times 10^{-5}$ 厘米/库仑。

5. 在线性区内进行氧化去层后表面与原来表面的平行性良好。这除了形成氧化膜有均匀的干涉颜色可作证明以外, 图 6 也是一个证明。图 6 是一个样品部分掩蔽经四次相同的条件 ($I = 200 \mu\text{a}/\text{cm}^2, t = 8$ 分钟) 氧化后形成阶梯在钠光下摄得的干涉条纹图样。两组干涉条纹的平行性良好, 证明多次氧化后的表面与原来表面的平行性是好的。

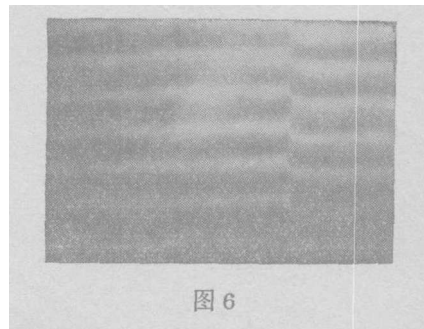


图 6

6. 实验结果还表明, 对 n 型 Ge 的施主浓度在相当大的范围内, 对于阳极氧化过程没有明显的影响。从图 5 可见 $N_d = 10^{17}$ 和 $N_d = 10^{15} \text{cm}^{-3}$ 的两种样品在相同电解条件下 $v-t$ 曲线是重合的。

7. 应用低的电流密度 (如小于 $100\mu\text{a}/\text{cm}^2$) 和較長時間氧化, 生长很均匀的相当厚的 (大于 1000Å) GeO_2 薄层是可以的。

五 結 論

应用上述电解液通过对电流密度、氧化时间的控制, 以及参考薄膜的干涉颜色, 在 $200-400\text{Å}$ 范围内, 可达到均匀定量去层的目的。以此手段进行 Ge 扩散层中杂质浓度分布的研究是适宜的, 并且得到了初步的结果⁽⁷⁾。其次, 若选择合适的較低电流密度和較長時間氧化, 在 Ge 上生长一层有相当厚度 (1000Å 以上) 的非常均匀的氧化膜已经实现了。

至于实验结果中的 $v-t$ 曲线出现起伏及“爬行”部分, 以及与此相联系的薄膜增长基本停止和不均匀性, 可认为是局部发热而致薄膜破坏或“击穿”的结果, 其详细机构则超出本工作的范围了。

参 考 文 献

- { 1 } 石乐和夫 电子材料 第9期 30頁 (1963)
- { 2 } P. F. Sehnidt, F. W. Miched J. Electrochem. soc. 104, 230 (1957)
- { 3 } 林緒綸等 物理学报 第20卷 第7期 643頁 (1964)
- { 4 } S. Sheff J. Electrochem. soc. 107, 338 (1960)
Robert D. Wales J. Electrochem. soc. 110, 914 (1963)
- { 5 } J. F. Dewald J. Electrochem. soc. 104, 244 (1957)
- { 6 } Shaw Elwood, R J. phys. chem. 174., 64 (1960)
- { 7 } 姚杰, 許志良, 温文德, 彭涌之, 罗汉光, 邱成发 中山大学毕业論文 (未发表)

Anodic Oxidation of Germanium

Peng Shao—chi, Yao Je, Hsu Jir—liang

Abstract

Thick uniform germanium dioxide films of controlled thickness have been grown anodically on n-type germanium. The electrolytes used were a solution of anhydrous sodium acetate in acetic anhydride or an acetic anhydride containing LiNO_3 . Good results were obtained for the anodic oxidation of germanium in an acetic anhydride containing LiNO_3 .

The results about the growth of thick uniform germanium dioxide films formed by the anodic oxidation method were discussed.