

Estudio de la cinética de oxidación de GaAs(100) a presión atmosférica mediante Espectroscopia de Electrones Auger

M. C. G. PASSEGGI (H),^{1,*} R. KOROPECKI,¹ J. FERRÓN,¹ B. MOLINAS² Y G. M. GUADALUPI²

(1) INTEC (CONICET-UNIVERSIDAD NACIONAL DEL LITORAL), GÜEMES 3450-(3000) SANTA FE-ARGENTINA

(2) CENTRO RICERCHÉ VENEZIA-ENIRISORSE SPA, VIA DELLE INDUSTRIE 39-(30175) PORTO MARGHERA (VE)-ITALIA
e-mail: mpggih@intec.unl.edu.ar

En este trabajo se estudia a través de Espectroscopia de Electrones Auger (EEA) y de perfiles de concentraciones en profundidad por bombardeo con iones de Ar^+ , la evolución de una muestra de GaAs(100) tipo "Epi-ready" a presión atmosférica. Además, con propósitos comparativos se estudia la evolución de muestras de GaAs(100) preparadas bajo dos procesos conocidos de pre-tratamiento químico. Los resultados muestran que la señal de oxígeno para la superficie "Epi-ready" evoluciona durante un tiempo de 5 meses. El incremento en la intensidad de la señal de oxígeno va acompañado por un corrimiento de un frente de oxidación a medida que se incrementa la exposición. Este comportamiento puede observarse mediante indicadores obtenidos a partir del estudio de la forma de línea de los espectros Auger de baja energía de GaAs. Por otro lado, la muestra "Epi-ready" presenta una capa de óxido superficial previo a la exposición al aire, y las muestras pre-tratadas muestran en la superficie una señal intensa de As.

The tendency of GaAs surface preparation for electronic purposes is currently the construction of "Epi-ready" surfaces. These surfaces are thought to be used for epitaxial growth without any pre-treatment before deposition. However, it is found that these surfaces evolve in time, having then limited life. In this work we study, through Auger electron spectroscopy and Ar^+ ion depth profiling the time evolution in air of a GaAs(100) "Epi-ready" wafer. For comparison purposes we also study the evolution of a couple of GaAs(100) surfaces prepared under usual chemical pre-treatments. Our results show that the oxygen signal near the surface, for the "Epi-ready" one, evolves during times as long as 5 months. The increase of the oxygen signal is accompanied by the shift of an oxidation front as the air exposure increases. This behaviour can be observed from indicators obtained through the study of the low energy Auger line shape spectra. On the other hand, the "Epi-ready" sample shows, previous to the air exposure, a surface oxide layer, and the etched samples show a larger As signal at the surface.

Introducción

El proceso de oxidación de GaAs es un tema extensamente estudiado tanto por su interés básico,^{1,2} actualmente centrado en áreas tales como la pasivación, el encapsulamiento y el enmascaramiento, como así también, por su enorme potencial tecnológico,^{3,4} debido al uso extensivo de películas de óxidos en dispositivos electrónicos MIS (Metal-Aislador-Semiconductor).

Recientemente ha cobrado interés la preparación de superficies de GaAs tipo "Epi-ready", que son utilizadas, sin tratamiento previo a la deposición, para crecimiento epitaxial. Estas superficies tienen un tiempo de vida limitado dado que evolucionan con el tiempo, en consecuencia, luego de su preparación deben ser rigurosamente empaquetadas, bajo atmósfera de nitrógeno, en recipientes limpios y herméticos.

En este trabajo se estudia la evolución de una muestra de GaAs(100) tipo "Epi-ready" a presión atmosférica, una vez extraída de su empaquetamiento, usando Espectroscopia de Electrones Auger (EEA) y perfiles de concentraciones en profundidad por bombardeo con iones de Ar^+ . Además, con propósitos comparativos se estudia la evolución de muestras de GaAs(100) preparadas bajo dos procesos conocidos de pre-tratamiento químico.

Esquema Experimental

Las mediciones se realizaron en un equipo comercial de análisis de superficies (PHI 590A) con una presión base en la cámara de ultra alto vacío (UHV) en el rango de 10^{-10} Torr. Se adquirieron los espectros Auger en primera derivada de las transiciones $M_{4,5}VV$ de As (30 eV), $M_3M_{4,5}M_{4,5}$ y $M_2M_{4,5}M_{4,5}$ de Ga (48-52

* Autor a quién debe dirigirse la correspondencia.

eV) y KLL de O (509 eV). Para ello se utilizó un analizador cilíndrico tipo espejo de paso simple (SCMA) con una resolución de 0.6% y una modulación pico a pico de 4 eV. La energía y corriente de los electrones primarios fue de 1.3 keV y 1.4 μA , respectivamente; para la obtención de los perfiles de concentraciones en profundidad, se utilizaron iones de Ar^+ , con energía y densidad de corriente de 1 keV y 0.8 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$, respectivamente, a fin de producir la erosión iónica (sputtering).

En este trabajo se utilizó una oblea comercial tipo "Epi-ready" (M. C. P. Wafer Technology) de GaAs(100) no dopada ($\rho > 10^7 \Omega\text{cm}$). La misma se retiró del empaquetamiento y fue cortada en muestras más pequeñas, bajo atmósfera de Ar. Los experimentos se realizaron sobre tres series de muestras. De las correspondientes a la primera serie, una se midió inmediatamente (exposición al aire de 0 seg.), mientras que las restantes se expusieron al aire, midiéndoselas a distintos tiempos de exposición. Las correspondientes a las otras dos series fueron sometidas a los dos procesos de pretratamiento químico, que se detallan a continuación:

Proceso 1: (a) desengrasado: (1) en acetona (pureza analítica), ultrasonido durante 5 minutos; (2) en metanol, ultrasonido durante 5 minutos; (3) 5 minutos de enjuague en H_2O (18 M Ω) bajo flujo.

(b) eliminar el óxido nativo: (1) ataque durante 1 minuto con $\text{NH}_4\text{OH}:\text{H}_2\text{O}_2:\text{H}_2\text{O}$, proporciones: 3.5:1.25:170; (2) ídem (a.3).

(c) eliminar un eventual daño mecánico: (1) ataque durante 2 minutos, a una temperatura de 60 °C con $\text{H}_2\text{SO}_4:\text{H}_2\text{O}_2:\text{H}_2\text{O}$, proporciones: 10:1:1; (2) ídem (a.3); (3) secado con argón.

Proceso 2: (1) ataque durante 3 minutos, a temperatura ambiente con $\text{H}_2\text{SO}_4:\text{H}_2\text{O}_2:\text{H}_2\text{O}$, proporciones: 3:1:1; (2) lavado: agua destilada, de-ionizada; (3) secado: argón.

Los procesos se efectuaron en forma simultánea. Una vez finalizados, una muestra procedente de cada uno se introdujo inmediatamente en la cámara de experimentación del espectrómetro, reservando las muestras restantes de cada proceso para mediciones posteriores con distintos tiempos de exposición al aire.

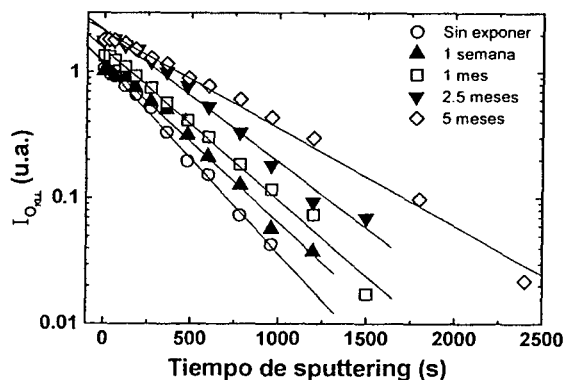


Figura 1: Concentración de oxígeno incorporado en función del tiempo de sputtering para distintos tiempos de exposición al aire.

Resultados y discusión

En la fig.1 se muestra en escala semilogarítmica el comportamiento de la concentración de oxígeno en función del tiempo de sputtering, para distintos tiempos de exposición al aire. La concentración de oxígeno se obtuvo en unidades arbitrarias a partir de la altura pico a pico de la señal correspondiente a la transición O_{KLL} , normalizada respecto a la altura del pico de Ga₄₈₋₅₂ limpio, obtenida al finalizar el proceso de sputtering para cada muestra. Las condiciones de sputtering fueron controladas cuidadosamente en cada medición, con el fin de obtener la mayor repetibilidad posible en la velocidad de decaído, en consecuencia, el tiempo de sputtering puede ser considerado como una medida de la profundidad, en unidades arbitrarias. Se observa que las curvas pueden ser ajustadas mediante exponenciales decrecientes del tipo:

$$I_{\text{O}} = A(T)e^{-t/\tau} \quad (1)$$

donde $A(T)$ es la amplitud de la señal de oxígeno en la superficie, función del tiempo T de exposición, t el tiempo de sputtering y τ un parámetro de penetración.

Si bien no se conocen las velocidades de erosión por sputtering para las condiciones de este trabajo, la densidad de corriente de iones puede considerarse pequeña, por lo cual es razonable esperar que una parte importante de la variación de la señal de oxígeno en función del decaído se deba al hecho de tener una longitud de penetración comparable o mayor que el espesor de la capa oxidada. Si la misma fuese una película superficial con concentración de

oxígeno uniforme y espesor d , resultaría un perfil del tipo:

$$I_0 = A[1 - e^{-(d-at)/\lambda}] \quad (2)$$

donde a es la velocidad de sputtering y λ la profundidad de escape. Este no es el tipo de comportamiento que se observa en la fig.1. Por otro lado, el parámetro τ (Ec.1) depende de la exposición, por tanto se puede afirmar que la concentración de oxígeno sigue un perfil dependiente de la profundidad y del tiempo de exposición.

Si la profundidad de escape fuese pequeña comparada con el espesor de la película oxidada, es razonable esperar que las curvas de la fig.1 reflejen el comportamiento funcional del perfil de concentración en profundidad, esto es, que la concentración de oxígeno responda a una ley del tipo de la Ec.1. Por otro lado, si esta es la ecuación que rige la concentración de oxígeno en profundidad, los perfiles de la señal Auger deben seguir también una ley como la mostrada en la fig.1, independientemente del valor de la profundidad de escape, debido a que si el perfil real viene dado por:

$$I_0^* = Ae^{-x/\tau} \quad (3)$$

la señal integrada, medida a un tiempo de sputtering t debería ser:

$$I_0(t) = \int Ae^{-(x+at)/\tau} e^{-x/\lambda} dx = Be^{-t/\tau} \quad (4)$$

En consecuencia, las curvas mostradas en la fig.1 son consistentes con perfiles exponenciales de concentración de oxígeno (Ec.1), con parámetros de penetración τ dependientes del tiempo de exposición T .

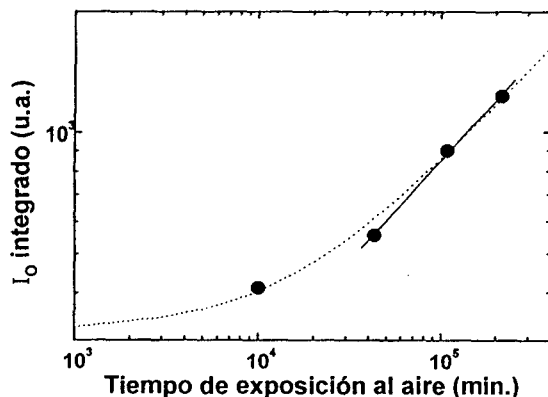


Figura 2: Cantidad total de oxígeno incorporado (integración de los perfiles de la fig.1) en función del tiempo de exposición al aire.

En la fig.2 se muestra, en un gráfico log-log, la evolución de la cantidad total de oxígeno incorporado en función del tiempo de exposición. Los valores se obtuvieron integrando los perfiles de la fig.1. Se observa que, para tiempos grandes de exposición (superiores a 1 mes), el contenido total de oxígeno aumenta obedeciendo una ley tipo potencial. El exponente obtenido para el ajuste de la curva de la fig.2 es 0.5 (línea llena), lo cual sugiere que el oxígeno se incorpora al material siguiendo un proceso de tipo difusivo. Para tiempos menores, los valores se apartan de la línea de ajuste, sin embargo, si se considera un corrimiento en la coordenada de origen, el conjunto total de datos también se ajusta con una función del tipo potencial de exponente 0.5:

$$I_0(\text{integrado}) = (T_0 + At)^{0.5} \quad (5)$$

como se observa en línea de puntos en la fig.2.

Para evaluar la concentración de oxígeno incorporado en forma reactiva (es decir, ligado químicamente a átomos de Ga), se puede usar como indicador la posición del mínimo del pico asociado a la transición Auger $M_2M_{4,5}M_{4,5}$ (Ga_{52}) de Ga, que resulta ser 52 eV para el Ga no-oxidado y ~48 eV para el Ga oxidado.⁵

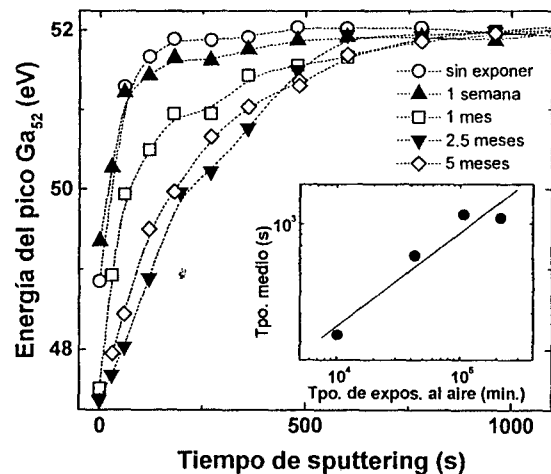


Figura 3: Posición en energía del pico de Ga_{52} en función del tiempo de sputtering para distintos tiempos de exposición al aire.

En la fig.3 se muestra la dependencia de la posición del pico de Ga_{52} en función del tiempo de sputtering para distintos tiempos de exposición al aire. Se observa que durante el proceso de erosión por sputtering, la energía del pico de Ga alcanza el valor de 52 eV más rápidamente en el caso de las muestras menos

expuestas. Las curvas de la fig.3 pueden interpretarse como perfiles en profundidad de Ga no oxidado, que muestran el avance de un frente de oxidación durante la exposición al aire.

Para cuantificar el avance del frente de oxidación, se evaluaron por integración los tiempos medios de bombardeo para obtener un pico de Ga no oxidado, los mismos se grafican en función del tiempo de exposición al aire (figura insertada en la fig.3 en escala doble logarítmica). A pesar que se observa una gran dispersión en la determinación de la posición del pico de Ga_{52} , debido tanto a la resolución del espectrómetro como a efectos de carga de la muestra (la posición puede tomar diferentes valores dependiendo de la forma en que la misma esté montada), el exponente inferido en el ajuste con una función potencial (línea llena en la gráfica insertada en la fig.3) es 0.41, próximo al valor 0.5 encontrado para la evolución del oxígeno total.

Otro indicador para evaluar la cinética de incorporación reactiva de oxígeno es la relación entre los picos asociados a las transiciones Auger $M_{2,3}M_{4,5}M_{4,5}$ (Ga_{52}) y $M_{3,4}M_{4,5}M_{4,5}$ (Ga_{48}) de Ga.⁵ Esta relación es aproximadamente 1.05 para el Ga limpio y disminuye cuando aumenta la concentración de oxígeno ligado a átomos de Ga.

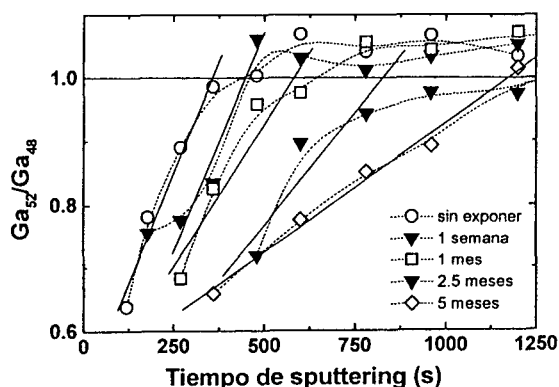


Figura 4: Relación Ga_{52}/Ga_{48} en función del tiempo de sputtering para distintos tiempos de exposición al aire.

En la fig.4 se muestra dicha relación en función del tiempo de sputtering, para distintas exposiciones. Se observa que las curvas presentan un frente de crecimiento rápido (que avanza en profundidad durante la exposición al aire), y luego se estabilizan a un valor constante de 1.05. Este valor se alcanza más rápidamente en el caso de las muestras menos expuestas. Para

evaluar el avance del frente de oxidación, se realizaron ajustes lineales de la zona de crecimiento rápido (líneas rectas en la fig.4), y se consideró el tiempo de sputtering para el cual dicho ajuste alcanza el valor 1 como indicador de la posición del frente de oxidación.

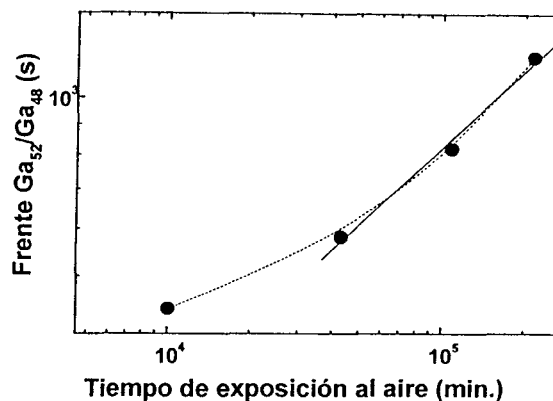


Figura 5: Evolución del frente de oxidación en función del tiempo de exposición al aire.

En la fig.5 se muestra en gráfico doble logarítmico, la evolución del frente de oxidación (tiempo de sputtering para el cual se alcanza el valor 1 en la fig.4) en función del tiempo de exposición al aire. Nuevamente el comportamiento para grandes exposiciones se ajusta con una función potencial con exponente 0.44, muy cercano al valor 0.5 correspondiente al oxígeno total. Más aún, la cantidad total de oxígeno (evaluada por integración) guarda una relación lineal con la posición del frente de oxidación. Este resultado se expone en la fig.6, se debe hacer notar que en la misma se incluye el punto correspondiente a la muestra no expuesta.

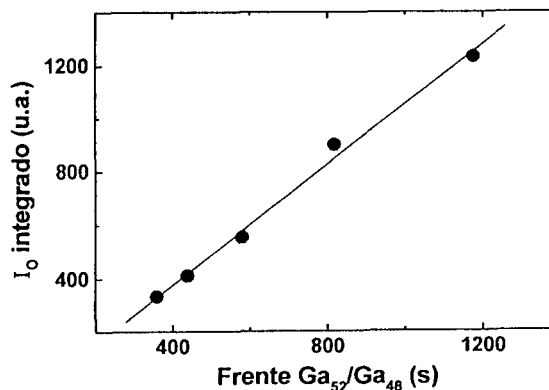


Figura 6: Cantidad total de oxígeno incorporado (integración de los perfiles de la fig.1) en función de la evolución del frente de oxidación.

De los resultados anteriores se puede inferir que la muestra tipo "Epi-ready" presenta una capa inicial de óxido. Al exponerla al aire, la concentración de oxígeno adopta un perfil en profundidad exponencial que avanza siguiendo una ley de tipo difusiva. Estos resultados pueden explicarse en forma cualitativa en términos de los mecanismos usualmente aceptados para el proceso de oxidación. En materiales monocristalinos tales como el Si,⁶ la molécula de oxígeno no es capaz de penetrar la superficie y debe disociarse generando oxígeno atómico, que luego penetra siguiendo un proceso difusivo. En el proceso de disociación interviene un electrón proveniente de átomos de Si del seno del material. Este electrón debe atravesar una capa de óxido antes de interactuar con el oxígeno molecular. Dado que la resistividad del óxido es muy grande, el mecanismo de transporte electrónico disponible para tiempos grandes es el efecto túnel,⁶ cuya probabilidad de ocurrencia disminuye exponencialmente con el espesor de la barrera. Si los tiempos característicos de la reacción química de oxidación son mayores que los propios de la difusión, el oxígeno atómico difundirá a través de la capa de óxido hasta encontrar algún átomo no oxidado, y se combinará. En este caso el proceso difusivo es el limitante por ser más lento, de manera que aparece un frente abrupto de oxidación que avanza. Cuando el espesor de la capa de óxido aumenta, se incrementa el ancho de la barrera que tiene que atravesar el electrón, y por tanto disminuye rápidamente la disociación de oxígeno en la superficie. Este proceso, en el caso del Si, produce la pasivación cuando la capa de óxido tiene pocas monocapas de espesor.⁶ Si el proceso más lento es el difusivo, el perfil de concentración de oxígeno debe ser plano, ya que la reacción química se agota dentro de la capa oxidada. De manera que si la fuente de oxígeno atómico permaneciera constante, debería esperarse que la posición de la interfase (abrupta en este caso) siga una ley de tipo potencial con exponente 0.5, característica de la difusión plana.

Los resultados para GaAs presentados en este trabajo, sin embargo, muestran que el perfil de concentración de oxígeno no es plano sino que decae exponencialmente, a pesar que la cantidad total de oxígeno incorporado y el avance del frente de oxidación siguen un proceso difusivo.

No se observa la pasivación en tiempos tan largos como cinco meses de exposición al aire. Este comportamiento sugiere que la escala temporal en que ocurre el proceso de reacción química guarda una relación diferente que la del proceso difusivo que tiene lugar durante la oxidación de Si. En la fig.1 se observa que la señal de oxígeno crece en forma monótona cerca de la superficie. Teniendo en cuenta que la cantidad de oxígeno químicamente ligado al Ga es proporcional a la cantidad total de oxígeno incorporado (fig.6), se puede inferir que la reacción química no se agota en la capa oxidada, por tanto el proceso más lento debe ser la reacción química y no la difusión, a diferencia del caso del Si, de modo que el oxígeno atómico sigue un proceso difusivo, pero no reacciona inmediatamente. De esta manera en la capa oxidada no se agota la fuente de electrones, aún cuando las características del entorno de los átomos no oxidados cambia, y por tanto cambia la dinámica del proceso de generación de oxígeno atómico.

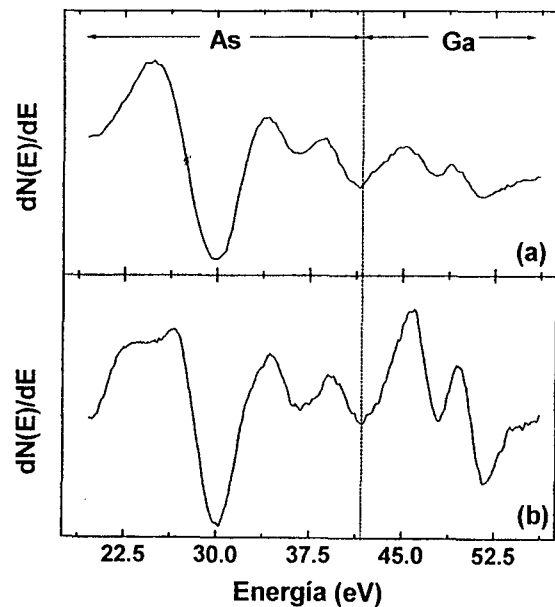


Figura 7: Espectros Auger; (a) muestra de GaAs tratado con el proceso 1, (b) muestra de GaAs tratado con el proceso IBA.⁷

En la fig.7 se muestran los espectros Auger de una muestra de GaAs (a) tratada químicamente con el proceso 1 para eliminar el óxido, y de otra (b) cuya superficie fue limpiada mediante el método IBA (Ion Bombardment and Annealing),⁷ proceso iterativo de erosión iónica y reconstrucción térmica en vacío. El espectro de la muestra tratada químicamente presenta un

exceso notable de As en la superficie. Un comportamiento idéntico se observa en las muestras sometidas al proceso 2. Esto indica que los procesos de tratamiento químico son selectivos eliminando más eficientemente el Ga, o bien provocan la segregación de As a la superficie.

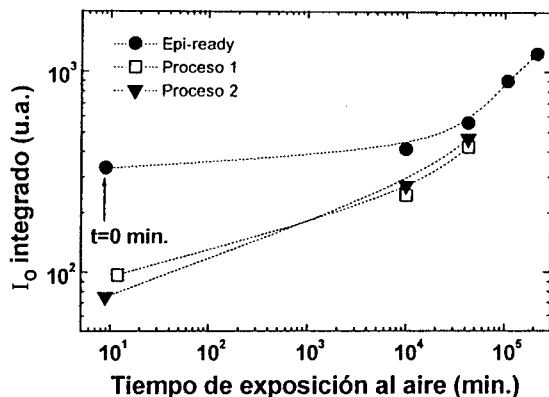


Figura 8: Cantidad total de oxígeno incorporado sobre las muestras "Epi-ready" (●) (integración de los perfiles de la fig. 1) y tratadas con los procesos 1 (□) y 2 (▼) en función del tiempo de exposición al aire.

Durante la exposición al aire, el comportamiento de las muestras sometidas a los procesos químicos para eliminar la capa de óxido es similar al de la muestra "Epi-ready", en el sentido que los perfiles en profundidad de oxígeno decaen exponencialmente, y además los indicadores de incorporación reactiva son similares a los que se observan en las figs. 3, 4 y 6. Sin embargo, como puede verse en la fig. 8, la cantidad total de oxígeno en la superficie es mucho menor que la que se observa inicialmente para la muestra "Epi-ready" (el punto correspondiente a $t=0$ para la muestra "Epi-ready" se muestra artificialmente en la gráfica en escala log-log). Además, la evolución de la concentración total de oxígeno no sigue una función potencial con exponente 0.5 como podría esperarse de un comportamiento gobernado por un proceso de difusión plana. Este comportamiento podría estar relacionado por un lado con la existencia de C, cuya incorporación en la superficie compite con la del O especialmente en las primeras etapas de exposición, y por otro lado

con el defecto de Ga en la superficie, mencionado anteriormente.

Conclusiones

De los resultados experimentales se puede inferir que:

(a) Tanto en las muestras sometidas a tratamientos químicos como en la muestra del tipo "Epi-ready", el oxígeno penetra siguiendo un perfil tipo decaimiento exponencial, cuyo coeficiente de penetración τ aumenta con el tiempo de exposición. La concentración de oxígeno superficial aumenta en forma monótona, y no se observa la pasivación aún para tiempos de exposición mayores de un mes. La concentración de oxígeno químicamente ligado al Ga es proporcional a la concentración total de oxígeno incorporado, y el frente de oxidación penetra hasta una profundidad que se incrementa a mayores tiempos de exposición al aire.

(b) Mientras que la muestra "Epi-ready" presenta una capa inicial de óxido, y la incorporación de oxígeno sigue un proceso difusivo, las sometidas a pre-tratamiento químico no siguen inicialmente un proceso de este tipo, y presentan un exceso de As en la superficie.

(c) Estos resultados sugieren que el proceso de penetración de oxígeno es más rápido que el de reacción química, lo que resulta en la presencia persistente de fuentes de electrones cerca de la superficie (en contraste con el caso del Si) que induce la disociación del oxígeno molecular, evitando la pasivación.

Referencias

- 1- F. Bartels y W. Mönch, Surf. Sci. **143**, 315 (1984).
- 2- M. C. G. Passeggi, Jr., I. Vaquila y J. Ferrón, Surf. Interf. Anal. **20**, 761 (1993).
- 3- J. R. Brews, W. Fichtner, E. H. Nicollion y S. M. Sze, IEEE Electron Device Lett. **1**, 2 (1980).
- 4- C. W. Wilmsem, J. Vac. Sci. Technol. **19**, 279 (1981).
- 5- M. Alonso y F. Soria, Surf. Sci. **182**, 531 (1987).
- 6- E. A. Irene, CRC Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences **14** (2), 175 (1988) y referencias citadas en la misma.
- 7- M. C. G. Passeggi (h), Tesis Doctoral, Universidad Nacional de Rosario (1997).