

FOTOLUMINISCENCIA DE PELICULAS EPITAXIALES DE GaAs OBTENIDAS A PARTIR DE
TRIMETILGALIO Y ARSENICO ELEMENTAL

R. Peña Sierra, A. Escobosa.
Sección de Electrónica del Estado Sólido
Departamento de Ingeniería Eléctrica
Centro de Investigación y de Estudios Avanzados del
Instituto Politécnico Nacional
Apdo Postal 14-740, 07000 México, D. F.

Se reportan mediciones de fotoluminiscencia en películas epitaxiales de GaAs crecidas con trimetilgalio y arsénico metálico. A 10 K se identificaron tres tipos de recombinación. La recombinación banda a banda a 1.51 eV, la transición banda de conducción - carbono aceptor a 1.49 eV y la réplica fonónica de esta última a 1.45 eV. La comparación entre las magnitudes relativas de las emisiones, así como el examen de la estructura de las mismas se ha utilizado para optimizar los parámetros de crecimiento y por lo tanto para reducir la concentración de carbono que se incorpora en las capas epitaxiales. Además no se detectó ningún otro tipo de impureza presente en las capas.

INTRODUCCION

El proceso organometálico para el depósito epitaxial de películas semiconductoras (MOCVD) se ha convertido en una de las técnicas más populares para la realización de estructuras a base de compuestos III-V, como son diodos laser, transistores de alta frecuencia o superredes.

Una de las principales desventajas de esta técnica es el empleo de arsina, que es un gas de toxicidad extrema /1/. La máxima concentración permitida en un área de trabajo es de 0.05 ppm. Existen compuestos de arsénico con menor grado de toxicidad, como se muestra en la tabla 1. En esta se pueden comparar diferentes compuestos, mediante el valor LC₅₀, que se definió como la dosis con la cual mueren el 50 % de las ratas expuestas durante cuatro horas.

1.- Arsina	40 ppm
2.- Dimetilarsina	130 ppm
3.- T-butilararsina	75 ppm
4.- Dietilhidruro de arsénico	300 ppm
5.- Trimetilarsénico	>20000 ppm

Tabla 1. Valores de toxicidad LC₅₀ para diferentes fuentes de arsénico.

Sin embargo, además de ser un precursor de arsénico, a la arsina se le atribuye un papel importante al reducir la con-

centración de carbono en las películas epitaxiales /2/. El carbono es una impureza anfótera en GaAs y su presencia en GaAs da lugar a material altamente compensado y de baja movilidad. Este elemento está presente en grandes cantidades en los compuestos precursores, sin embargo estos generalmente dan lugar a productos volátiles muy estables como metano o etano, y tan solo una pequeña parte se puede incorporar a la red cristalina del semiconductor. En algunos casos la concentración de carbono en las películas puede ser lo suficientemente alta como para influir negativamente en sus propiedades.

La arsina puede generar hidrógeno atómico durante su pirólisis, el cual reacciona vigorosamente con los radicales orgánicos favoreciendo la formación de compuestos estables y reduciendo de esta forma la incorporación de carbono a las películas depositadas.

La substitución de arsina en el proceso organometálico por otros compuestos da lugar a un incremento en la incorporación residual de carbono. Si estos producen hidrógeno atómico al descomponerse se puede reducir dicha concentración, pero la toxicidad no disminuye apreciablemente. El compuesto que mejores resultados ha dado, es la T-Butilararsina (TBA), sin embargo en la tabla 1 podemos observar que éste es casi tan tóxico como la arsina.

Si se utilizan compuestos no hidrogenados como el trimetilarsénico se incrementa aún más la concentración de carbono debido a la aportación del elemento proveniente de sus propios radicales orgánicos.

Siendo el arsénico un subproducto de las reacciones del proceso, su aplicación como precursor será la de menor peligro, ya que siempre se deberán tomar precauciones para su manejo. Sin embargo es necesario reducir al mínimo la incorporación de carbono por medio de la optimización de los parámetros del proceso.

Una técnica útil que nos permite identificar la presencia del carbono es la fotoluminiscencia a baja temperatura. En el presente trabajo se describe el auxilio de esta técnica para reducir la incorporación de este elemento en la obtención de películas de GaAs.

ARREGLO EXPERIMENTAL

Las películas epitaxiales se depositaron sobre sustratos semiaislantes impurificados con cromo, a partir de trimetilgalio y arsénico metálico por el proceso descrito en /3,4/. Las temperaturas de crecimiento variaron entre 500°C y 800°. La relación entre As y TMGa se controló por medio de la temperatura de la fuente de arsénico. Se realizó la caracterización básica de las capas consistente en morfología, espesor, resistividad y concentración de portadores. El mejor valor de movilidad obtenido fue de 8800 cm²/Vs, que es considerablemente menor al valor de 25000 cm²/Vs, que se puede obtener fácilmente usando arsina bajo condiciones similares.

Las mediciones de fotoluminiscencia se realizaron de la manera convencional. Para bajar la temperatura se cuenta con dos sistemas: Un crióstato de nitrógeno líquido que permite bajar hasta 77 K y un sistema de refrigeración a base de helio en el cuál se puede llegar hasta 10 K. Se emplearon un monocromador de longitud focal de 60 cm, y un fotomultiplicador con cátodo de GaAs para la detección de la señal. Para eliminar el ruido se utilizó la técnica de detección de fase.

La excitación de la muestra se realizó por medio de un laser de He-Ne de 632.8 nm y 5 mW el cuál se enfocó a través de la lente de colimación.

El crióstato de nitrógeno líquido permitía la introducción de varias muestras simultáneamente, mientras que en el sistema de refrigeración solo se puede introducir una sola muestra. En el primer caso siempre se realizó una medición sobre una película con parámetros conocidos para ajustar los parámetros del equipo. En el caso de las mediciones a 10 K no fue posible hacerlo cada vez, y se optimizó el ajuste al inicio de cada sesión de experimentos, tratando de mantener los ajustes con la menor variación.

El sistema de refrigeración de helio permite bajar la temperatura a 10 K en un tiempo de 30 minutos, mientras que para hacerlo en el crióstato eran necesarios alrededor de 60 minutos. El primero requería de aproximadamente media hora para llegar a temperatura ambiente de nuevo, mientras que en el segundo caso eran necesarias varias horas para poder cargar muestras de nuevo. Sin embargo dada la capacidad del portamuestras se podían introducir hasta 20 muestras en un solo ciclo.

No se realizó ninguna preparación en especial de las muestras. Algunas de ellas se introdujeron poco tiempo después de su obtención, mientras que otras se caracterizaron varios meses después, por lo que es posible la presencia de óxidos superficiales en algunas de ellas.

RESULTADOS

La figura 1 muestra espectros típicos obtenidos a 10 K. En estos se pueden identificar claramente las transiciones debidas a excitón libre a 1.51 eV, excitón ligado a átomo de carbono (1.49 eV) y la réplica fonónica de esta última (1.45 eV) /5,6/. En las muestras analizadas no se encontró ningún otro tipo de emisión que pudiese ser identificado.

En la figura 2 podemos observar varios espectros de una misma muestra a diferentes temperaturas. Es interesante notar la evolución de los picos de emisión, y poder verificar que la emisión de baja energía a 77 K es la asociada al carbono.

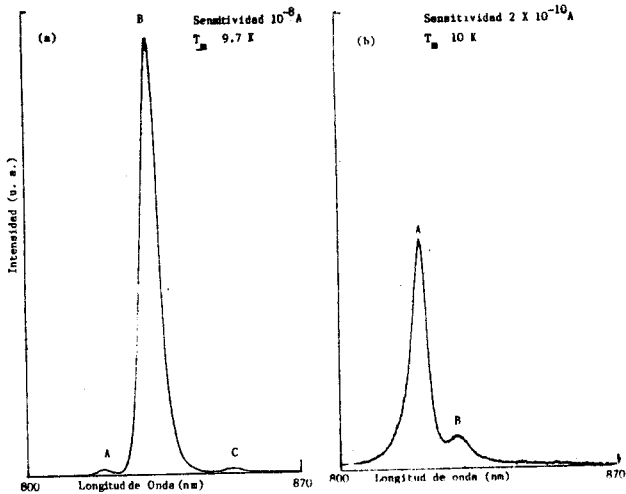


Fig. 1.- Espectros típicos a 10 K. a) Espectro de una muestra tipo p crecida a 661°C con una relación V/III=1. b) Espectro de una muestra tipo n crecida a 676°C con una relación V/III=6.5.

De la misma manera las intensidades relativas de los picos permiten evaluar cualitativamente la incorporación de carbono al material epitaxial. En la figura 3, se muestran espectros de varias películas obtenidas a diferentes temperaturas de depósito donde la emisión debida al carbono disminuye al aumentar esta última. También se demuestra que la medición a 77 K es suficiente para evaluar este comportamiento.

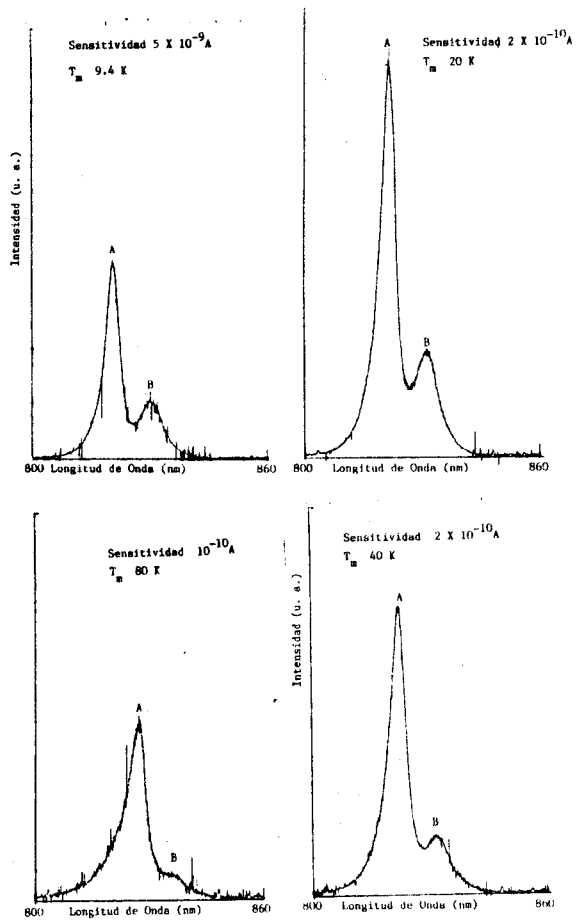


Fig. 2.- Espectro de fotoluminiscencia a diferentes temperaturas en una muestra de GaAs tipo n crecida a 676°C y una relación V/III de 2.5.

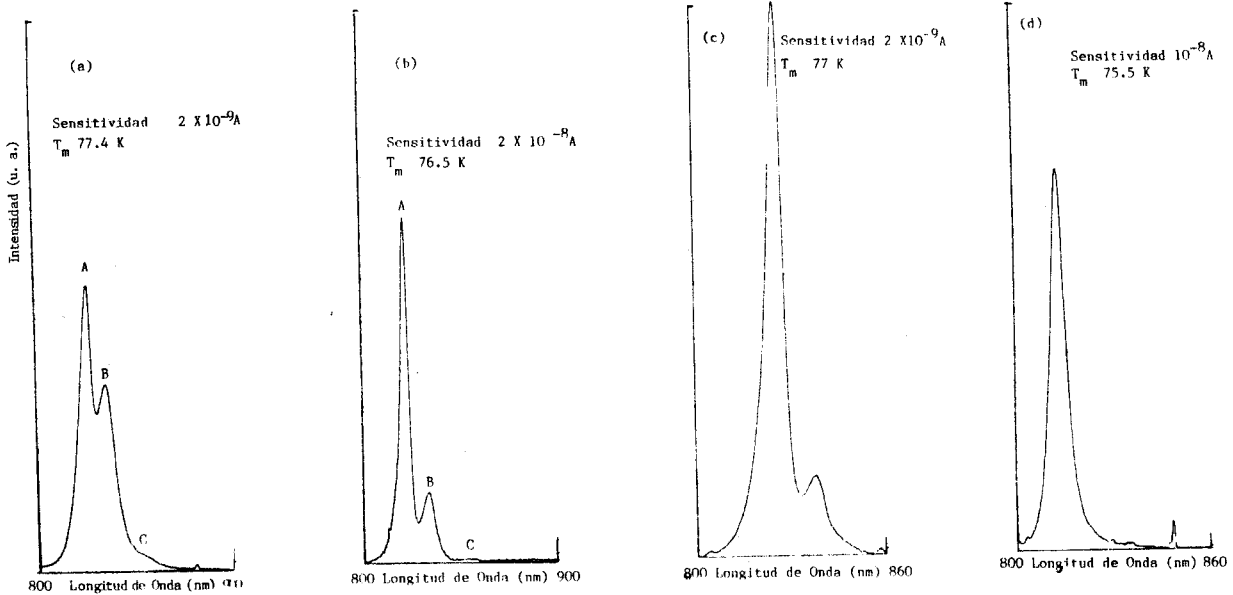


Fig. 3.- Espectros de fotoluminiscencia a 77 K en muestras crecidas a diferentes temperaturas. a) 558°C, b) 600°C, c) 653°C y d) 712°C.

Si bien, la concentración de carbono disminuye al incrementar temperatura de obtención de las muestras, existen otros parámetros que también se ven afectados por ésta, como la concentración residual de portadores. Esta dependencia se observa en la figura 4 y aumenta a valores muy altos arriba de 700°C, por lo que no se puede reducir la incorporación del elemento solo variando la temperatura, sino que se requiere hacer un estudio mas detallado, observando la influencia de los demás parámetros que afectan el proceso epitaxial, como la presión parcial de arsénico, las razones de suministro de reactivos o la velocidad de flujo del gas portador.

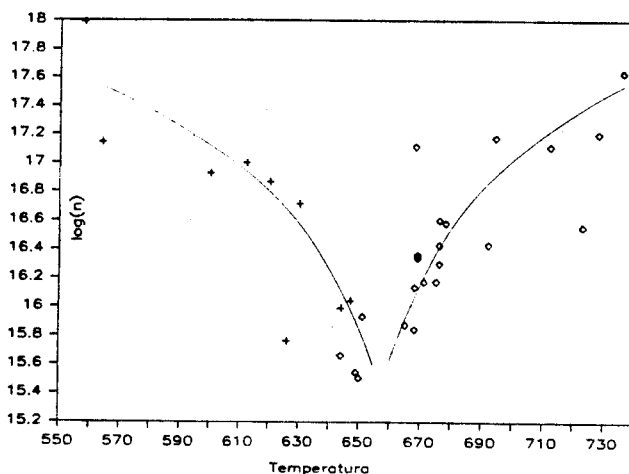


Fig. 4.- Comportamiento de la concentración de portadores en función de la temperatura de crecimiento en películas epitaxiales de GaAs usando TMG y arsénico metálico.

CONCLUSIONES

Por medio de mediciones de fotoluminiscencia se pudo corroborar la presencia de carbono en películas epitaxiales de GaAs depositadas por la técnica MOCVD. Las mediciones a 10 K identifican a este elemento mientras que no se encontró la presencia de otras impurezas, probablemente presentes, en el material.

Las mediciones a 10 K y el comportamiento de los espectros en función de la temperatura permiten identificar la emisión secundaria observada a 77 K como proveniente del carbono. La caracterización a temperatura de nitrógeno líquido es particularmente útil dado que es mas económica que la realizada a 10 K.

Los espectros a 77 K indican que hay mayor cantidad de carbono cuando la temperatura de depósito de las muestras disminuye. Sin embargo el aumento de la temperatura de obtención arriba de 650°C va asociado con un incremento de la densidad residual de portadores, por lo que no es suficiente la variación de la temperatura de obtención de las películas para optimizar este parámetro. Sin embargo la fotoluminiscencia es particularmente útil para conocer los mecanismos de incorporación de esta impureza y puede auxiliar en la modificación y optimización de los procesos.

AGRADECIMIENTOS

Los autores quieren agradecer la colaboración de M. Galván-Arellano por el auxilio en la realización de las mediciones. Asimismo la cooperación de la sección de Metrología del Departamento de Ingeniería Eléctrica del CINVESTAV, por la facilitación del equipo de bajas temperaturas.

BIBLIOGRAFIA

- 1.- CVD News, (Boletín de CVD Inc, Morton Thiokol Inc.) Vol. 2, No 16, Nov. 1988.
- 2.- G.B. Stringfellow, J. Electron. Mater. 17 (1988) 327.
- 3.- A. Escobosa, J.G. Castro-Zavala, R. Peña, A. Tinoco Z., Memorias del VII Congreso Nacional de Física de Superficies e Interfaces, Morelia Mich. Septiembre de 1987.
- 4.- R. Peña Sierra, A. Escobosa, Memorias del V Seminario Nacional de Física Electrónica, México, D.F., Ago 1987.
- 5.- T. F. Kuech, E. Veuhoff, J. Cryst. Growth. 68 (1984) 148.
- 6.- T. Kamiya, E. Wagner, J. Appl. Phys. 47 (1976) 3219.