

IMPUREZAS RESIDUALES EN PELICULAS EPITAXIALES DE ARSENIURO DE GALIO CREADAS POR LA TECNICA CSVT.

R.Castanedo, C. Grattepain+, C. Grattepain\* y J. Mimila-Arroyo

Ingeniería Eléctrica. CIEA-IPN.  
Apdo. Postal 14-740, 07000 México.D.F.  
+CNRS LPS Meudon Francia.  
\*Thomson CSF, LCR Orsay Francia.

Se estudió por SIMS (Secondary Ion Spectroscopy) de alta resolución el contenido de impurezas residuales en películas epitaxiales de GaAs creadas por la técnica de transporte en fase vapor a corta distancia (CSVt). Los resultados muestran que para Cr, Fe, Mn, Mg y Si, las películas epitaxiales tienen una concentración de estas impurezas, menor que el encontrado en el material fuente. Para C y O su concentración es equivalente. Estos resultados indican que se puede obtener GaAs de alta pureza por epitaxia CSVt, mismo que puede utilizarse como películas colchón y otras aplicaciones en dispositivos electrónicos.

INTRODUCCION

La fabricación de dispositivos discretos e integrados a base de arseniuro de galio, para su uso en circuitos de microondas, lógicas de alta velocidad y otras aplicaciones de electrónica rápida, está bien probada [1,2]. La estructura básica de todas estas aplicaciones es el transistor metal-semiconductor de efecto de campo (MES-FET). Aún cuando su funcionamiento y realización experimental han sido mejorados significativamente todavía presenta varios y fuertes problemas, uno de éstos es el voltaje de umbral, su fluctuación de dispositivo a dispositivo en la misma oblea y aún en un mismo circuito integrado de bajo nivel de integración, restringe la calidad y funcionamiento de estos circuitos, su velocidad y escala de integración, así como su rendimiento (yield) de producción. Las variaciones en voltaje de umbral han sido cuidadosa y profundamente estudiadas, este es afectado por diversos factores en general dependientes de la calidad del sustrato tales como dislocaciones, homogeneidad del grado de compensación a través de la oblea, uniformidad de la concentración de portadores y espesor de la capa activa, entre otros. Por lo tanto en la estructura del MES-FET, la calidad de la capa activa es de gran importancia y en consecuencia la técnica a través de la cual se obtiene lo es también. Implantación iónica y/o epitaxia son las técnicas usadas comúnmente para obtener tales películas, las obtenidas por implantación iónica han resultado ser las

que tienen mejor uniformidad en el espesor y en la concentración de portadores libres, así como una excelente reproducibilidad de oblea a oblea y de corrida a corrida. Sin embargo, las películas activas obtenidas por esta técnica mediante implantación directa de las impurezas donadoras en un sustrato aislante de GaAs, tienen una alta concentración de impurezas residuales profundas y poco profundas, generalmente en una concentración superior a  $10^{16} \text{cm}^{-3}$ , lo cual afecta fuertemente las propiedades de transporte eléctrico. Los mejores resultados, en cuanto a características de transistores MES-FET, hasta ahora reportados, se han obtenido utilizando un proceso híbrido el cual involucra un paso adicional antes de la implantación iónica, en ese paso se crece epitaxialmente una película colchón con el menor contenido de impurezas posible y a continuación, sobre esta película se efectúa la implantación. Desafortunadamente, todas las técnicas confiables de epitaxia de GaAs que permiten obtener esta película colchón son caras y requieren de un tiempo de crecimiento muy prolongado. Por lo tanto, sería deseable tener una técnica de epitaxia sin las desventajas antes citadas y que permita obtener tales películas de transición, cuyo espesor está entre 2-8  $\mu\text{m}$ . La técnica de CSVt es simple y barata y la razón de crecimiento epitaxial, bajo ciertas condiciones termodinámicas, es tal que el crecimiento de las anteriormente descritas películas de transición, no requiere de tiempos de crecimiento prolongados, estos pueden ser típicamente del orden de 5-10

minutos [3].

Una descripción detallada de los aspectos fenomenológicos que en ella intervienen se pueden ver en [4,5], pero fundamentalmente requiere como insumos materiales, el sustrato y el material que se desea crecer, éste debe estar en forma sólida, ya sea monocristal, poli-cristal o polvo sinterizado ó no y la técnica consiste en colocar el material fuente y sustrato frente a frente separados una pequeña distancia, el espacio entre ellos se llena con un gas, mismo que va a participar activamente en el proceso de epitaxia. El transporte del material a ser crecido epitaxialmente desde la fuente hasta la superficie del sustrato, tiene lugar mediante un conjunto de reacciones químicas que ocurren en la superficie de la fuente, en la fase gaseosa y en la superficie del sustrato, cuando se calientan simultáneamente ambos materiales pero a temperaturas diferentes. De lo anterior se observa que el proceso integral de epitaxia depende únicamente de tres parámetros experimentales: las temperaturas de la fuente y del sustrato y la presión parcial del gas transportador. La sencillez de CSVT es evidente.

Por otro lado, en el caso del GaAs el proceso de crecimiento epitaxial por CSVT así como las leyes que lo gobiernan se conocen satisfactoriamente, también las propiedades de transporte eléctrico, de fotoluminiscencia y de defectos profundos del GaAs epitaxial obtenido por esta técnica [3,6]. Sin embargo, pocos estudios se han realizado en lo que se trata el problema del contenido de impurezas residuales en este material. Se sabe que para esta técnica de epitaxia, como para las otras actualmente disponibles, la pureza del material obtenido depende de: i) la pureza de los materiales y gases que se utilizan durante la epitaxia. ii) del proceso de transporte mismo, y iii) de la limpieza del reactor utilizado. Como en el caso de arseniuro de galio se puede conseguir fácilmente material masivo con bajos niveles de concentración de impurezas [7] utilizable como fuente, es de esperarse que si se utiliza un reactor adecuado, podría obtenerse GaAs de la pureza adecuada para ciertas aplicaciones. Así en este trabajo se presenta un estudio detallado de la concentración de impurezas residuales contenidas en GaAs epitaxial crecido por CSVT, usando la técnica de SIMS de alta resolución. El estudio fue diseñado de forma tal que permitiera establecer si el proceso de epitaxia mejora, conserva o degrada la pureza del material utilizado como fuente.

## METODOLOGIA DE MEDICION

Considerando que el objetivo principal de este estudio es establecer de manera confiable si los tres factores i, ii y iii citados en la sección anterior, cuya intervención es obligada e inevitable en el proceso completo de obtención de una película epitaxial, mejoran, conservan o degradan la pureza respecto a la que tiene el material utilizado como fuente, se procedió simplemente a comparar la concentración de impurezas en las películas crecidas con las contenidas en el material fuente, hecha esta comparación en forma tal que no hubiese duda sobre la validez de la evaluación. Para ello se escogió la técnica de SIMS [7] como herramienta de medición y a continuación se planteó la posibilidad de tener prácticamente en paralelo la medición del contenido de impurezas en una película epitaxial obtenida por CSVT y el contenido correspondiente del GaAs que se había utilizado como fuente. Todo esto sin que hubiese cambio de muestra en la cámara y portamuestras del equipo SIMS y en consecuencia evitando todos los problemas de posicionamiento idéntico de la muestra y de todos los ajustes críticos de lentes, necesarios al SIMS de alta resolución. Para evitar los problemas anteriores se procedió a preparar películas epitaxiales de GaAs de la siguiente manera: A partir de una oblea de GaAs suficientemente grande se obtuvieron por clivado dos pedazos de GaAs de igual tamaño, una de estas mitades de oblea se utilizó como material fuente y la otra como sustrato y se creció una película epitaxial. Evidentemente, mediante este procedimiento, el material crecido se originó de un material fuente con las mismas concentraciones de impurezas que el sustrato sobre el cual se efectuó el crecimiento, sin considerar las variaciones de esas concentraciones que pudiera haber de un punto a otro en la oblea original, esto se describe gráficamente en la Fig. 1. Parece razonable suponer que en la película epitaxial, se encontrarán impurezas contenidas en la fuente más aquellas incorporadas por el proceso integral de epitaxia. Entonces si a continuación se efectúa por SIMS un perfil de impurezas que barra continuamente, la película epitaxial, la interfaz película-sustrato y el sustrato penetrando suficientemente en este último, y finalmente se compara el nivel o valor de la concentración de cada impureza estudiada en la película respecto a la del sustrato, que es el valor de la concentración de las impurezas en el material fuente, se habrá alcanzado el objetivo planteado. Es necesario señalar que mediante este procedimiento, no es necesario tener una

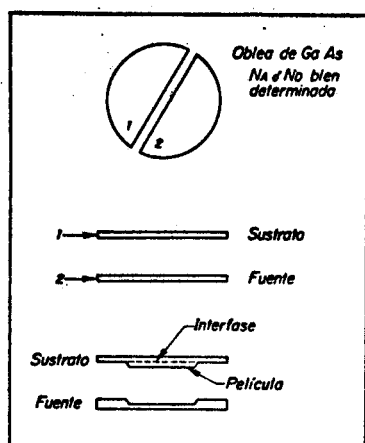


FIG. 1. PROCEDIMIENTO EN LA OBTENCIÓN DE LOS MATERIALES FUENTE Y SUBSTRATO, PARA PODER ESTUDIAR CONTENIDO DE IMPUREZAS RESIDUALES EN ELLOS SOBRE LA MISMA MUESTRA.

medición cuantitativa del contenido de cada impureza estudiada puesto que lo que interesa aquí inicialmente, es únicamente determinar si se conservó o modificó el contenido de impurezas en la película epitaxial respecto del material fuente.

Conforme a lo descrito anteriormente, al efectuar por SIMS el perfil de impurezas, una de las tres situaciones siguientes podría presentarse para cada impureza estudiada: a) que el contenido de la impureza en cuestión tenga el mismo valor en la película que en el material fuente (sustrato), lo que daría lugar a un perfil como el marcado con (a) en la figura 2, esto podría significar que el proceso de crecimiento completo transportó todas las impurezas de esta especie química, contenidas en el material fuente y que probablemente la adición de esta impureza por el proceso de epitaxia y por el reactor es menor comparado con el contenido por la fuente. b) que el perfil muestre un menor contenido de impurezas en la película que en el sustrato, perfil (b) en la misma Fig. 2, lo cual podría significar que el mecanismo de transporte de masa que ocurre en esta técnica de CSVT, no transporta este elemento químico y que el reactor tampoco agrega una cantidad significativa de esta impureza a la película y la tercera situación sería, c) que el perfil de la impureza en la película mostrara una mayor concentración de impurezas en la película que en la fuente (sustrato), perfil (c) en la Fig. 2., en esta situación se puede concluir que el proceso y el reactor producen una incorporación de esta impureza mayor que la contenida en la fuente. Por este procedimiento se consideró que se puede probar aceptablemente, la capacidad de la técnica de CSVT para mejorar, man-

tener o degradar la pureza del GaAs que con ella se obtiene respecto a la pureza del material de partida.

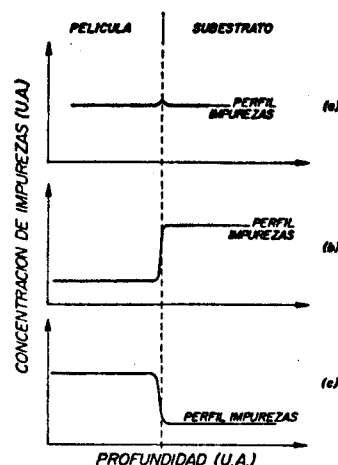


FIG. 2. PERFILES PROBABLES DE OBTENERSE EN EL ANÁLISIS DE LAS IMPUREZAS PRESENTES EN LA PELÍCULA Y SUBSTRATO.

#### PREPARACION DE MUESTRAS Y MEDICION

El reactor utilizado para la preparación de las películas epitaxiales así como el procedimiento seguido se han descrito anteriormente [3, 4], las temperaturas de crecimiento se variaron entre 850 y 600°C. Las muestras utilizadas se adquirieron a diferentes proveedores comerciales conteniendo diferentes impurezas, y otras sin impurezas agregadas intencionalmente, todas de orientación (100). La orientación es un aspecto importante, pues es ampliamente conocida la dependencia de la incorporación de impurezas en función de la orientación. Los perfiles de impurezas fueron efectuados con un equipo CAMECA IMS-3F usando como iones primarios  $C_1^+$  ó  $O_2^+$  según las impurezas a detectar, se puso particular atención a la resolución en masa bajo la cual se efectuaron los perfiles, para el caso de algunas impurezas ésta fue mayor a 4400 para evitar la interferencia nociva de otros iones vecinos.

#### RESULTADOS

La Fig. 3 muestra los perfiles obtenidos en diferentes muestras para la concentración de oxígeno a través de la capa epitaxial y el sustrato, de esta figura es claro que el contenido de oxígeno en la capa mantiene un valor muy cercano al del sustrato (esto es en el material fuente), este resultado es interesante debido a que fue usado vapor de agua como gas transportador. Lo que significaría que el proceso mismo del transporte del material, el cual incluye reacciones con el vapor de agua y la cámara del reactor, no

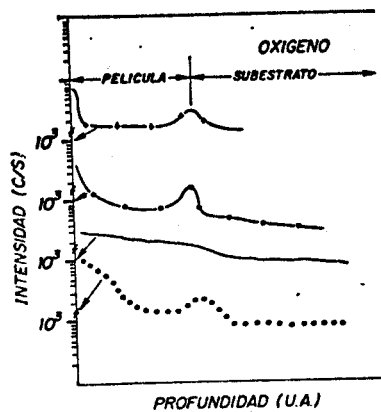


FIG. 3. PERFILES OBTENIDOS DE OXIGENO (O) EN DIFERENTES MUESTRAS A TRAVES DE LA CAPA EPITAXIAL Y SUBSTRATO.

incrementan el contenido de oxígeno en la capa y entonces el ahí encontrado probablemente provenga del material fuente. En la misma figura, también se observa una concentración mayor de oxígeno presente en la superficie, esto es de esperarse debido que la muestra antes de ser introducida al sistema SIMS, está en contacto con la atmósfera y el oxígeno fácilmente se adhiere a la superficie. En la Fig.4 se muestran los perfiles correspondientes al carbón, en ella se observa el mismo comportamiento para esta impureza que el discutido previamente para oxígeno y la conclusión es similar; el proceso epitaxial por CSVT no incrementa el contenido de carbono en la capa respecto a la concentración encontrada en el material fuente (substrato).

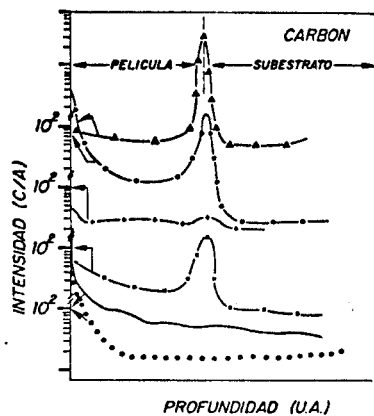


FIG. 4. PERFILES OBTENIDOS PARA CARBON (C) EN DIFERENTES MUESTRAS A TRAVES DE LA CAPA EPITAXIAL Y SUBSTRATO.

Las figs.5 y 6 muestran los perfiles para los casos de Fe y Mg de ellos se tiene que el contenido de estas impurezas en

las capas epitaxiales es al menos medio orden de magnitud menor que en el material fuente. Esto significa que el Fe y Mg no son fácilmente transportados por CSVT cuando se usa vapor de agua como gas transportador resultando en este caso un efecto de purificación del material crecido, una vez más, respecto al material usado como fuente.

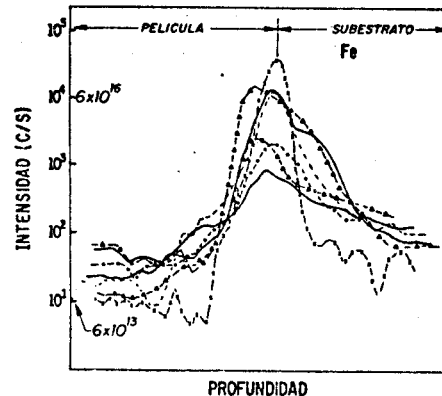


FIG. 5. PERFILES OBTENIDOS PARA FIERRO (Fe) EN DIFERENTES MUESTRAS A TRAVES DE LA CAPA EPITAXIAL Y SUBSTRATO.

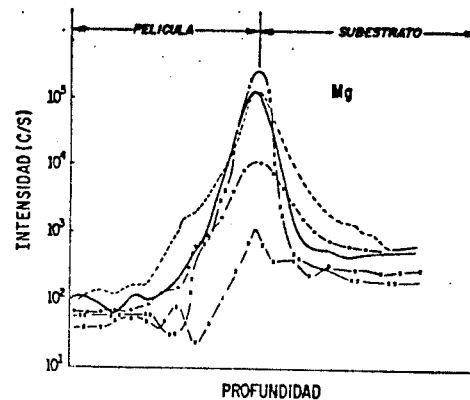


FIG. 6. PERFILES OBTENIDOS PARA MAGNESIO (Mg) EN DIFERENTES MUESTRAS A TRAVES DE LA CAPA EPITAXIAL Y SUBSTRATO.

En la Fig. 7 se presentan los perfiles obtenidos para el caso de Cr, se ve que el contenido de esta impureza en la capa epitaxial es ligeramente menor que en el material fuente (substrato). La Fig. 8 muestra sus perfiles para capas crecidas a temperatura de substrato de 650°C desde una oblea de GaAs no impurificada intencionalmente sobre un substrato semi-aislante impurificado con Cr, de esta figura se constata una transición abrupta, en el contenido de Cr entre la película y

el sustrato, en la cual se tiene una concentración de esta impureza en un valor de tres órdenes de magnitud menor que en el sustrato, sin acumulación de cromo en la interfaz capa-sustrato.

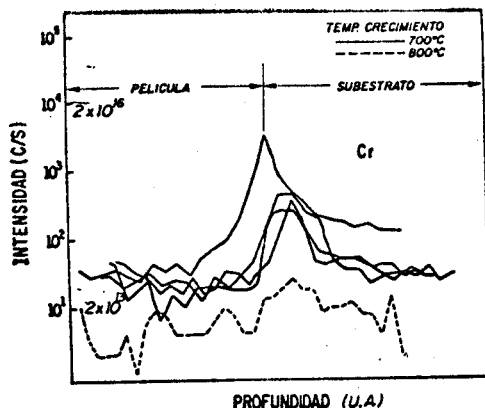


FIG. 7. PERFILES OBTENIDOS PARA CROMO (Cr) EN DIFERENTES MUESTRAS A TRAVÉS DE LA CAPA EPITAXIAL Y SUBSTRATO.

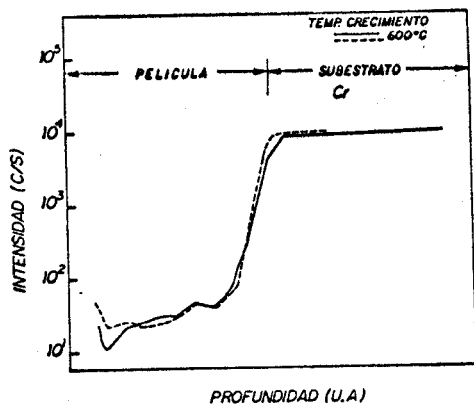


FIG. 8. PERFILES OBTENIDOS EN PELÍCULAS EPITAXIALES CRECIDAS A 650°C, DESDE UNA FUENTE DE GÁS NO IMPURIFICADA INTENCIONALMENTE SOBRE UN SUBSTRATO SEMIISLANTE IMPURIFICADO CON CROMO (Cr).

Finalmente en la Fig. 9 se tienen los perfiles de impurezas obtenida para silicio, en este caso es claro, que hay una menor concentración en la capa en la región cercana a la interfaz capa-sustrato. El perfil A de la misma figura corresponde a una capa crecida como se describió antes pero utilizando una oblea que contiene una concentración de Si de  $2 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$  y la concentración de Si donde inicia la capa es aproximadamente un orden y medio de magnitud menor que en el sustrato y por lo tanto que en el material fuente. En este caso se constata un efecto de purificación importante. Esto es aparentemente confirmado por todos los otros perfiles de la misma figura. Este

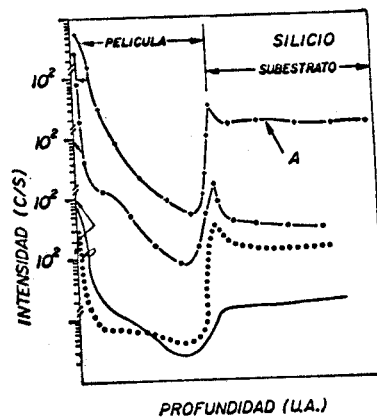


FIG. 9. PERFILES OBTENIDOS PARA SILICIO (Si), A TRAVÉS DE LA PELÍCULA EPITAXIAL Y SUBSTRATO. PERFIL "A" SE OBTUVO A PARTIR DE UNA FUENTE DE GÁS IMPURIFICADA CON SILICIO ( $N \cdot 2 \times 10^{17}$ ).

efecto podría ser usado para hacer una purificación local del material, donde la capa activa de algún dispositivo estaría situada. Sin embargo se requiere una confirmación más clara. A lo anterior se puede agregar que para el caso de las impurezas cuyo contenido se pudo determinar cuantitativamente, es decir, Cr, Fe, y Si el contenido de estas impurezas en las películas es semejante al reportado para películas crecidas por las técnicas clásicas y bien desarrolladas tal como OMCVD [9], como se muestra en la fig.10.

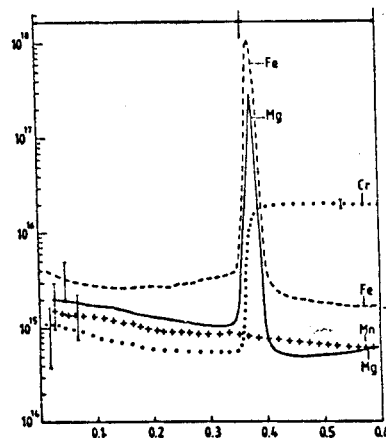


FIG. 10. PERFILES DE IMPUREZAS OBTENIDOS EN PELÍCULA EPITAXIAL CRECIDA POR OMCVD.

Por otro lado, algunas interfaces películas-sustrato muestran una alta concentración de impurezas, esto generalmente se asocia a deficiente preparación (limpieza y decapado) de los materiales fuente y sustrato por lo que podría esperarse eliminarlo.

## CONCLUSION

En conclusión, se ha establecido que en el crecimiento de películas epitaxiales por CSVT la pureza del material fuente es mantenida en cuanto al contenido residual de las impurezas C y O, para Fe y Mg la pureza se mejora, disminuyendo el contenido de estas impurezas en aproximadamente medio orden de magnitud y para el caso de la impureza silicio se constata un fuerte efecto de purificación. Por otro lado dado que, comercialmente se puede adquirir sin ningún problema GaAs policristalino de muy alta pureza, en base a este estudio, es razonable suponer que la técnica de CSVT puede proporcionar películas pasivas y activas para dispositivos electrónicos.

## AGRADECIMIENTOS

Agradecemos al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología de México (CONACyT) y a la Organización de Estados Americanos por el apoyo económico brindado, y también damos las gracias a la Sra Norma Díaz por su cooperación en el trabajo de mecanografiado.

## REFERENCIAS

1. James V. Di Lorenzo, Deen D. Khandelwal. GaAs FET Principles and Technology. ARTECH HOUSE; INC.
2. Alta Frecuencia, Vol.55 (1986). Special ISSUE DEVOTED to GaAs discrete and Ic. Devices.
3. R. Castanedo y J. Mimila-Arroyo. Niveles profundos en películas epitaxiales de GaAs obtenidas por CSVT detectadas por DLTS (reporte Técnico #59, serie amarilla. Depto. de Ingeniería Eléctrica, CINVESTAV-IPN).
4. F. Chávez: Tesis de Maestría. CINVESTAV-IPN.
5. F. Chávez, J. Mimila-Arroyo, F. Baily and J.C. Bourgoïn. J. Appl. Phys. 54(11), November 1983. pp.6646-6651.
6. J. Mimila-Arroyo, R. Legros, J.C. Bourgoïn and F. Chávez. J. Appl. Phys. 58 (9), November 1, 1985, pp. 3652-3654.
7. H.M. Hobgood, Graeme W. Eldridge, Donovan L. Barret and R. Noel Thomas. IEEE Transactions on Elec.Devices Vol. ED-28, #2.Feb.1981 pp.140-148.
8. M. Grasserbauer and G. Stingeder, Trends in analytical chemistry, Vol.3, # 5, 1984, pp.133-139.
9. A.M. Huber, G. Morillot and M Bonnet. Appl. Phys. Lett. 41(7), October 1, 1982, pp.638-640.