

Dispersión Raman, XTEM y AFM de películas epitaxiales de GaAs crecidas en ambiente de hidrógeno atómico

F. Silva-Andrade, F. Chávez, T. Prutskij, A. Ilinskii
Instituto de Ciencias de la Benemérita Universidad Autónoma de Puebla

Y. E. Bravo-García,
Facultad de Ciencias de la Electrónica, BUAP

A. Cantarero
Instituto de Ciencia de los Materiales, Universidad de Valencia, España

S. Molina
Ingeniería Química de la Universidad de Cádiz, España

Se creció una serie de películas homoepitaxiales de GaAs empleando la técnica de transporte de vapor a corta distancia (CSVT) con hidrógeno atómico. Los espectros de dispersión Raman muestran que las películas sin impurificación, cumplen las reglas de selección para monocristales mientras que las dopadas con germanio, muestran la presencia de fonones LO y TO del GaAs y una señal en 304.3 cm^{-1} . Mediante patrones de difracción por microscopía electrónica de transmisión (XTEM) se observa una estructura cristalina tipo "mosaico". Se presentan además imágenes de la morfología superficial obtenidas por microscopía de fuerza atómica (AFM).

We have grown a series of homoepitaxial GaAs layers using the close space vapor transport (CSVT) technique and atomic hydrogen. The Raman spectra shows that undoped films follow the selection rules for single crystals while the germanium doped films, shows the LO and TO phonons from GaAs, and additional frequency located at 304.3 cm^{-1} . By means of X-ray diffraction patterns of transmission electronic microscopy (XTEM), a "mosaic" type lattice was observed. Images of the morphology obtained by atomic force microscopy (AFM) are also presented.

Keywords: Hidrógeno atómico; GaAs; Dispersión Raman

1. Introducción

El propósito del presente trabajo es presentar resultados obtenidos del análisis de películas de GaAs, crecidas epitaxialmente por la técnica de transporte en fase vapor a corta distancia (CSVT) empleando al hidrógeno atómico como agente reactante, para mostrar la factibilidad de emplear fuentes sólidas de material para formar compuestos hidrúridos y favorecer el crecimiento de compuestos semiconductores en fase vapor.

La técnica de crecimiento por CSVT [1], es una técnica que involucra una reacción química reversible para llevar a cabo en crecimiento epitaxial a partir de una fase gaseosa. Para el crecimiento de GaAs comúnmente se emplea al agua como agente reactante, con temperaturas moderadas ($600\text{-}800 \text{ }^\circ\text{C}$) y en ambiente de hidrógeno se produce una reacción química en la superficie del GaAs formando compuestos volátiles de Ga_2O [2, 3]. El transporte de los compuestos volátiles de la superficie de la fuente a la superficie del sustrato se lleva a cabo por el gradiente en concentración de estos compuestos generado por una diferencia en temperaturas entre la fuente y el sustrato. El arsénico migra al sustrato por el bajo valor del calor de sublimación (102 cal/g) o la alta presión de vapor. El uso de esta técnica de crecimiento empleando vapor de agua como agente de transporte ha permitido estudiar y conocer las limitaciones tecnológicas para la manufactura de dispositivos semiconductores tales como diodos de unión p-

n y transistores de efecto de campo (FET) en compuestos semiconductores III-V [4, 5] crecidos sobre sustratos tipo-p y celdas solares en compuestos II-IV [6, 7]. La principal limitante que se ha encontrado para la obtención de dispositivos semiconductores eficientes es la incorporación de impurezas residuales con concentraciones de portadores mayoritarios a 300 K en un rango variable entre $10^{15}\text{-}10^{18} \text{ cm}^{-3}$ [8, 9] creciendo películas con conductividad tipo-n, aun empleando fuentes de material tipo-p. La alta concentración de impurezas residuales incorporadas no intencionalmente y la baja presión de vapor de los óxidos tipo-p, hace que el crecimiento de películas de GaAs tipo-p sea muy difícil; por esta razón se ha investigado el uso de otros agentes de transporte como el ZnCl_2 [10], el HCl [11];

Se ha observado también el efecto de pasivación de niveles energéticos de impurezas residuales incorporadas desde diferentes sistemas de crecimiento para la generación de campos eléctricos interconstruidos [12] y recientemente el uso del hidrógeno atómico como agente reactante para crecer GaAs [13, 14]. La formación "in situ" de compuestos hidrúridos como el galano (GaH_3), el alano (AlH_3) o la arsina (AsH_3) usando fuentes sólidas e hidrógeno atómico y su posible inestabilidad química con variaciones de temperatura, forma una reacción química reversible que genera el crecimiento de compuestos semiconductores.

La búsqueda de un sistema de crecimiento epitaxial de bajo costo, que permita el control de la incorporación de impurezas residuales, que genere esos compuestos volátiles

“in situ” para llevar a cabo la reacción química reversible y que transporte el material, nos permite: 1. proponer el uso del hidrógeno atómico en reactores de crecimiento en fase vapor, pero sin emplear compuestos metal-orgánicos y 2. direccionar el flujo de compuestos volátiles (hídridos) hacia el sustrato, sin emplear condiciones de ultra alto vacío.

Se presentan resultados preliminares de cristalinidad en las películas crecidas mediante el análisis de espectros de dispersión Raman, se analiza la superficie mediante microscopía de fuerza atómica y se determina que la apariencia semi-especular corresponde a la rugosidad o a la no homogeneidad del crecimiento epitaxial. Empleando microscopía electrónica de transmisión (XTEM) se muestra la estructura cristalina en la superficie de la película crecida, pero en regiones cercanas a la interfase se presenta una estructura cristalina desorientada por lo que el cristal crecido presenta una estructura tipo mosaico.

2. Detalles Experimentales

2.a) GaAs sin impurificar

Para el crecimiento de las películas en ambiente de hidrógeno atómico se empleó como material fuente al GaAs semi-aislante, sin impurificar, con una resistividad de $6-10 \times 10^7$ Ohm-cm y orientación cristalográfica (100); los sustratos empleados fueron del mismo tipo se sometieron a un proceso de limpieza típico con solventes y un ataque químico. Para la determinación del espesor promedio crecido se realizó una cuantificación del material por ganancia en peso antes y después del proceso. Para el crecimiento de las películas en ambiente de hidrógeno atómico, se empleó el arreglo experimental antes reportado [13]; como separador entre la fuente y el sustrato se empleó un anillo de cuarzo de 1mm de espesor; la temperatura del filamento de tungsteno que genera el hidrógeno atómico se fijó en 2100 °C, la temperatura en la fuente fue de 870 °C y la razón de crecimiento se estimó en aproximadamente 2 $\mu\text{m}/\text{min}$. Se empleó un hygómetro Panametrics MMS3 para monitorear la concentración de oxígeno residual en el hidrógeno molecular que pasa a través del filamento caliente, encontrando 13 partes por millón a una razón de flujo de 425 cm^3/min , la presión dentro del reactor se mantuvo por debajo de la presión atmosférica a 100 cmHg. Se crecieron películas con espesores mayores que 50 micras.

Para las mediciones Raman se empleó un doble espectrómetro DILOR modelo XY-800, las rendijas de entrada y salida se mantuvieron en 100 μm , las rendijas intermedias se mantuvieron en 200 μm , se empleó la línea 514.5 nm de un laser de argón LEXEL 95-3 y se empleó una densidad de potencia de 50 mW focalizando el haz luminoso en aproximadamente 500 μm de diámetro. Todas las mediciones de dispersión Raman fueron realizadas a temperatura ambiente.

Para la determinación de los patrones de difracción electrónica se empleó un microscopio electrónico de transmisión (XTEM) de alta resolución, se prepararon las

muestras clivando las películas para formar las “balsas”, realizar el erosionado iónico y formar las cuñas en las películas crecidas. Para la obtención del patrón de difracción se utilizó un voltaje de aceleración de 120 kV.

2.b) GaAs dopado con germanio.

Para el crecimiento en ambiente de hidrógeno atómico de películas dopadas, se empleó como fuente de material películas de GaAs dopadas con germanio (crecidas con un espesor aproximado de 60 μm), por epitaxia en fase líquida (LPE) sobre sustratos de GaAs semi-aislante, sin impurificar, con resistividad de $6-10 \times 10^7$ Ohm-cm y orientación cristalográfica (100); el dopamiento de estas películas fue del orden de 10^{18} cm^{-3} .

Los sustratos empleados para el crecimiento en ambiente de hidrógeno atómico fueron del mismo tipo y también se sometieron a un proceso de limpieza y ataque químico. El arreglo experimental y las condiciones de crecimiento empleadas fueron muy similares, con una variante en la separación entre la fuente y el sustrato que fue de aproximadamente 10 micras; dicha separación se realizó mediante un ataque químico en un área selectiva de la fuente, con la única finalidad de favorecer el transporte del germanio de la fuente al sustrato. Los espesores crecidos fueron alrededor de 6 micras, a una razón de crecimiento de 2 $\mu\text{m}/\text{min}$.

De mediciones fotoluminiscencia a 10 K [15], se observó la incorporación del Ge en la película; de mediciones eléctricas por el método de punta caliente se determinó una conductividad tipo-p.

3. Resultados

3.a) GaAs sin impurificar.

El GaAs es un semiconductor polar con estructura cristalina tipo zinc-blenda, de acuerdo al grupo espacial que corresponde, la teoría de grupos predice un triple modo degenerado con simetría F₂; sin embargo para el GaAs la degeneración de este modo aparece dividido como un doble modo transverso (TO) y un modo longitudinal (LO) con frecuencias alrededor de 269 y 292 cm^{-1} respectivamente [16].

Para las mediciones de efecto Raman se empleó la notación de Porto [17]. La determinación de los espectros Raman se realizaron para los dos tipos de polarización de la luz incidente, polarizaciones cruzadas y paralelas. Se empleó un cristal de $\frac{1}{2} \lambda$ para variar el estado de polarización de la luz incidente, rotando el cristal de 0 a 45 grados (en el eje óptico del cristal). Se analizaron los sustratos monocristalinos de GaAs sin impurificar y se verificó el cumplimiento de las reglas de selección para el monocristal de GaAs [18], donde para polarizaciones cruzadas están permitidas las frecuencias fonónicas LO, pero está prohibido el fonón TO. En la Fig. 1 se muestra un espectro del sustrato de GaAs con superficie especular y se

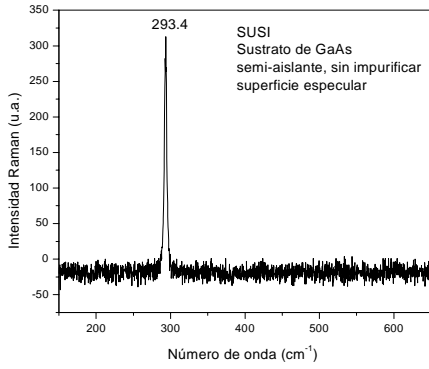


Figura 1. Dispersión Raman de un sustrato especular de GaAs.

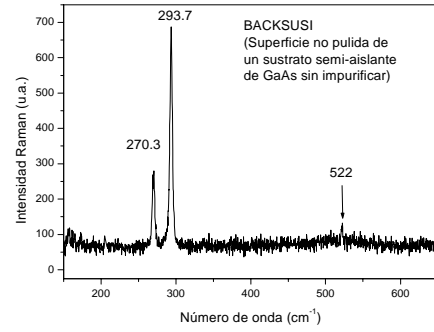


Figura 2. Dispersión Raman de la superficie rugosa de un sustrato de GaAs.

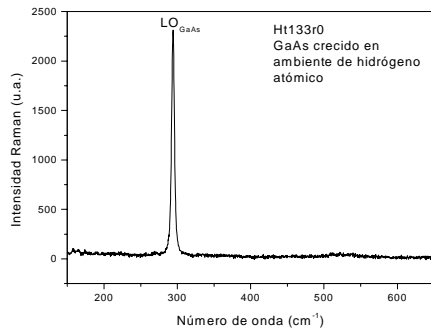


Figura 3. Dispersión Raman de una película de GaAs crecida con hidrógeno atómico.

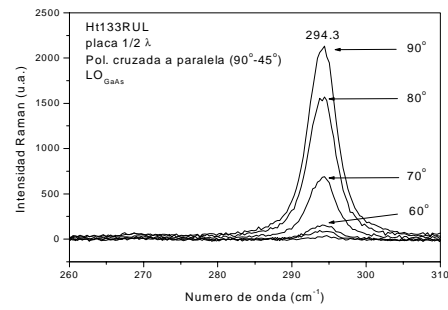


Figura 4. Dispersión Raman polarizado en la película crecida con hidrógeno atómico.

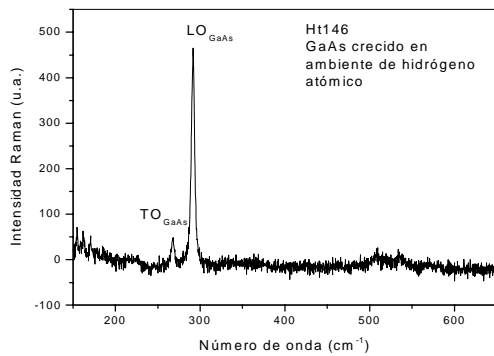


Figura 5. Dispersión Raman en una película con mayor rugosidad.

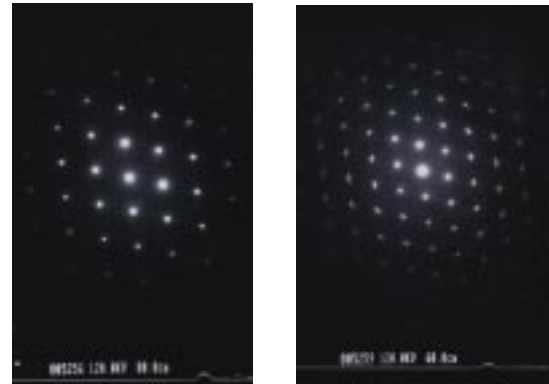


Figura 6. Patrón de difracción por XTEM de la película de GaAs crecida con hidrógeno atómico.

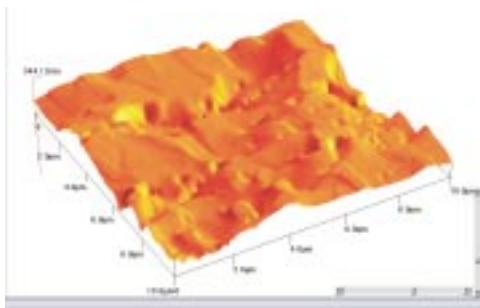


Figura 7. Morfología de la región cercana al anillo separador.

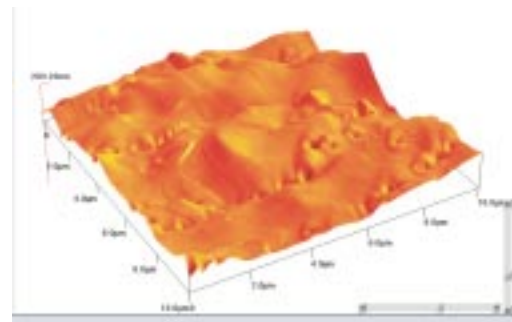


Figura 8. Morfología de la región intermedia.

compara en la Fig. 2 con la superficie rugosa del mismo sustrato, donde se incrementa la intensidad de la luz dispersada, se incrementa la intensidad del fonón LO_{GaAs} y aparece la componente fonónica TO_{GaAs} que para un monocristal y para polarizaciones paralelas debería estar prohibido.

Una pequeña señal de frecuencias aparece en 522 cm^{-1} y corresponde al segundo orden de resonancia.

En la Fig. 3 se muestra el espectro Raman de la película Ht133, crecidas en ambiente de hidrógeno atómico (espesor de 62.4 micras), la frecuencia dominante que aparece corresponde al fonón LO_{GaAs} y cambiando el estado de polarización de la luz incidente se observa (Fig. 4) que tanto el LO como el TO están prohibidos.

Por otro lado en la Fig. 5 se muestra el espectro de dispersión Raman de la película Ht146, crecida bajo las mismas condiciones pero con un espesor de 23 micras; además de la presencia del LO aparece la componente TO, lo cual indica que para espesores pequeños en la película crecida se presenta una mayor rugosidad o una desviación en la estructura cristalina generada por un crecimiento por nucleaciones o islas, lo anterior muy probablemente debido al efecto que tiene el perfil de temperatura a que se somete la fuente (una fuente de calentamiento puntual), efecto que disminuye mientras mayor sea el espesor.

En la Fig. 6 se muestra un patrón de difracción electrónica de la película Ht133, donde el patrón de difracción (izquierda) corresponde a la superficie de la película crecida y presenta una estructura cristalina, sin embargo al analizar regiones cercanas a la interfase (sustrato-película) se presenta una estructura cristalina desviada (derecha), lo cual viene a reforzar el hecho de considerar un espesor crítico de la película para obtener una superficie monocristalina. Debido a las particularidades de la técnica de crecimiento, continuamos con el análisis del material para identificar el origen, evolución y transición de la película a la fase cristalina.

Analizando la morfología superficial de las películas crecidas mediante microscopía de fuerza atómica, se puede observar que la morfología cambia considerablemente si se analizan tres puntos representativos donde es evidente la variación de temperatura por influencia de la fuente de calentamiento puntual. En la Fig. 7 se muestra la morfología superficial de la película con regiones a temperatura presumiblemente más baja (región cercana al anillo separador); la morfología corresponde a un crecimiento tipo "terrazas", correspondiendo al lado del fondo a la región de más baja temperatura.

La Fig. 8 muestra una región de crecimiento a más alta temperatura, la morfología superficial se presenta también como terrazas, pero estas están más suavizadas; la rugosidad que presentan las regiones más homogéneas es de 30-46 nm.

Por otro lado en la Fig. 9 se presenta la morfología de una región de más alta temperatura de crecimiento, la morfología tipo terrazas ahora se presenta muy suavizada y la rugosidad en la superficie de las regiones más homogéneas se reduce de manera considerable.

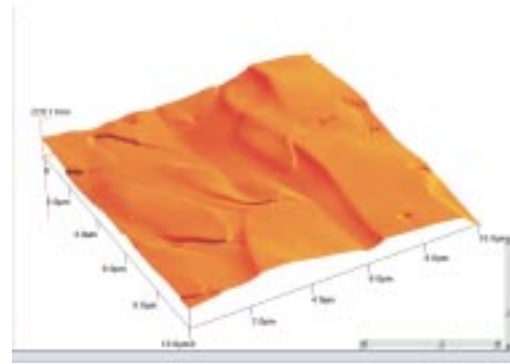


Figura 9. Morfología de la región con mayor temperatura.

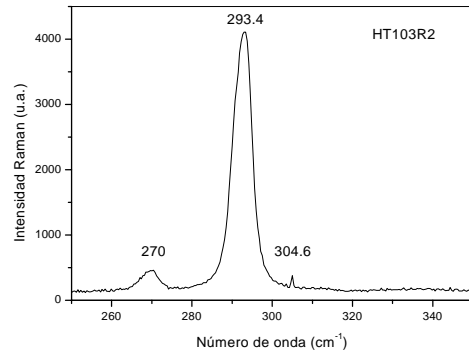


Figura 10. Dispersión Raman de la película crecida y dopada con germanio.

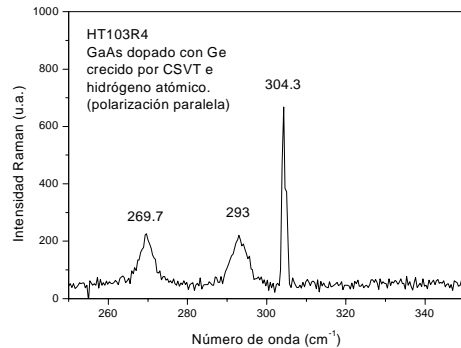


Figura 11. Dispersión Raman con polarización paralela de la luz incidente en la película dopada con germanio.

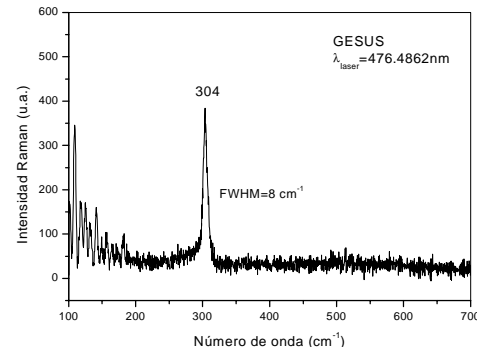


Figura 12. Dispersión Raman de un sustrato de germanio.

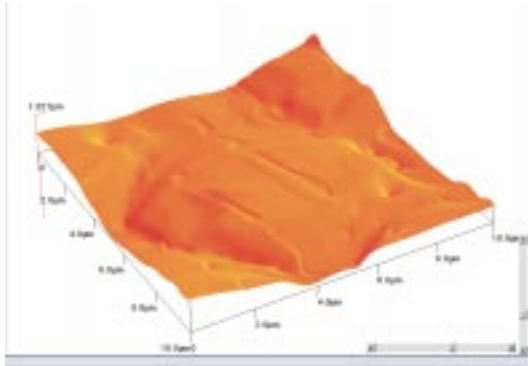


Figura 13. Morfología superficial de la película crecida y dopada con germanio.

Cabe mencionar que las tres morfologías anteriores fueron obtenidas en línea recta, del borde del crecimiento (región cercana al anillo separador, con temperatura presumiblemente menor) al centro de la película (región que se encuentra alineada con el filamento caliente, con temperatura presumiblemente mayor).

3.b) GaAs dopado con Ge

La dispersión de la luz en GaAs dopado con germanio se ha estudiado por el potencial que tiene el Ge de incorporarse como una impureza anfotérica en los compuestos semiconductores III-V al emplear diferentes métodos de crecimiento. Para el caso particular de crecimientos con conductividad tipo-p, a elevadas concentraciones (mayor que 10^{18} cm^{-3}) se ha estudiado ampliamente el acoplamiento plasmón-fonón encontrando un acoplamiento de doble modo [16] similar a las frecuencias fonónicas TO y LO del GaAs semi-aislante. Lo anterior justifica la existencia de procesos que violan las reglas de selección Raman (ancho de línea y corrimientos de frecuencia); ya que dichos procesos inducen a la no conservación del vector de onda por la dispersión elástica de los portadores fotoexcitados (huecos) con impurezas ionizadas.

Para la obtención de los espectros Raman se empleó el sistema y condiciones antes descritas, pero la línea del láser de argón empleada fue de 476.48 nm. La Fig. 10 muestra el espectro de dispersión Raman (con polarización cruzada) de la película Ht103 crecida en ambiente de hidrógeno atómico, se observa la frecuencia fonónica del LO_{GaAs} , la aparición de la componente TO_{GaAs} que viola la conservación del vector de onda por la incorporación del germanio en la red y una tercera frecuencia fonónica en 304 cm^{-1} que corresponde al germanio cristalino; la aparición de esta tercera frecuencia indica la formación de una nueva fase por nucleaciones de germanio.

En la Fig. 11 se muestra el espectro de la misma muestra pero con polarización paralela, aunque disminuyen las intensidades fonónicas, no se cumplen sin embargo las reglas de selección Raman.

Para comparación se muestra en la Fig. 12 un espectro de dispersión Raman de un sustrato cristalino de germanio. Se

continúa con el análisis del mecanismo de violación de las reglas de selección para proveer una adecuada interpretación de los resultados.

En la Fig. 13 se muestra la morfología superficial de la película crecida, comparando esta morfología con la de la Fig. 8 se puede inferir que la componente TO_{GaAs} es mínima por lo que la violación de las reglas de selección Raman se relacionan al proceso de incorporación del germanio en GaAs con esta técnica de crecimiento.

4. Conclusiones

Se creció una serie de películas de GaAs sin impurificar y dopadas con germanio mediante el transporte químico en fase vapor empleando hidrógeno atómico como reactante. Los espectros de dispersión Raman indican que se cumplen las reglas de selección Raman en las películas crecidas sin impurificación, lo cual indica la existencia de cristalinidad en la superficie analizada; sin embargo los patrones de difracción electrónica indican que para las regiones cercanas a la interfase u origen del crecimiento, se forma una estructura cristalina desviada, lo cual lleva a la consideración de un espesor crítico de la película crecida para la manufactura de dispositivos optoelectrónicos. Las mediciones de morfología superficial indican una variación de la rugosidad, la cual disminuye en regiones con más alta temperatura de crecimiento. En los espectros Raman de películas dopadas con germanio, no se cumplen las reglas de selección y dado que aparece una fase cristalina de germanio, se requiere de un análisis más detallado (mediante el uso de otras técnicas de caracterización) para la correcta interpretación de los resultados.

Agradecimientos

Trabajo apoyado por el CONACYT, proyecto J28353A y por el fondo solidario Fortuna.

Referencias

- [1] P. Robinson, RCA Rev. **21**, 574 (1963), F. H. Nicoll, J. Electrochem. Soc. **110**, 1165 (1963).
- [2] P. Robinson, RCA Rev. **21**, 574 (1963).
- [3] G. E. Gottlieb, J. F. Corboy, RCA Rev. **24**, 585 (1963).
- [4] J. Mimila-Arroyo, G. Navarro, G. Pérez and R. Castanedo short notes
- [5] J. Mimila-Arroyo, R. Castanedo, F. Chávez, R. González, G. Navarro, and A. Reynoso Appl. Phys. Lett. **51**, 2004 (1987).
- [6] F. Buch, A. Fahrenbruch, and H. Bube J. Appl. Phys. **48**, 1596 (1977).
- [7] A. Yoshikawa, S. Yoshihara, H. Kasai, and M. Nishimaki Appl. Phys Lett. **37**, 7328 (1980).
- [8] J. Mimila-Arroyo, L. Kratena, F. Chávez, and F. de Anda Solid State Comm. **49**, 939 (1984).
- [9] F. Chávez, D. Villegas, J. Mimila-Arroyo Mater. Res. Soc. Symp. Proc. **37**, 135 (1985).
- [10] P. A. Hoss, L. A. Murray, J. J. Rivera J. Electrochem. Soc. **115**, 553 (1968).
- [11] G. O. Ladd, Jr, D. L. Feucht Metall. Trans. **1**, 609 (1970).

- [12] J. Luyo-Alvarado, M. Meléndez-Lira, M. López-López, and S. Goto *Journal of Vacuum Science and technology B* **19**, 495 (2001).
- [13] F. Silva-Andrade, F. Chávez, and E. Gómez *J. Appl. Phys.* **76**, . 1946 (1994).
- [14] E. Gómez, R. Silva, F. Silva-Andrade and J. M. Gracia-Jiménez *Rev. Mex. Fís.* **43**, 785(1997).
- [15] Manuscrito en preparación.
- [16] R. A. Muñoz- Hernández, S. Jiménez-Sandoval, and G. Torres-Delgado *J. Appl. Phys.* **80**, 2388 (1996).
- [17] T. C. Damen, S. P. S. Porto, and T. Bell *Phys. Rev.* **142**, 570 (1966).
- [18] P. Yu and M. Cardona “Optical Characterization of semiconductors” Springer Verlag, Berlín-Tokyo (1995).