

EFFECTO DE LA PUREZA DE LOS GASES UTILIZADOS EN LA
OBTENCION DE SEMICONDUCTORES EN SUS PROPIEDADES

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

Centro de Investigación y Estudios Avanzados del I.P.N.
Depto. Ingeniería Eléctrica (SEES)
Apdo. Postal 14-740 C.P. 07000 México, D.F.
* Lab. Phys. Sol. CNRS-París Francia
+ L.C.R. Thomson Orsay, Francia.

Se estudió el efecto de la pureza de los gases usados en el crecimiento de materiales semiconductores, creciendo películas epitaxiales de GaAs, utilizando H₂ purificado a través de una celda de Pd y H₂ sin purificar. Mediciones (SIMS), muestran que las películas crecidas con H₂ sin purificar tienen una concentración de oxígeno mayor hasta en cuatro órdenes de magnitud, respecto a las crecidas con H₂ purificado. Este oxígeno da lugar a niveles profundos inestables bajo campo eléctrico y temperatura, que provocan variaciones en las propiedades del material, en el material crecido con H₂ puro se observa un solo nivel, completamente estable. Resultado que confirma la necesidad de tener un control real de la atmósfera en las que se preparan los materiales semiconductores.

I. INTRODUCCION

Una de las características deseables más importantes en el funcionamiento de los dispositivos semiconductores es la estabilidad, esto es, una vez que el dispositivo está bajo operación sus parámetros de funcionamiento no se modifiquen con el tiempo. En general, ésta es dependiente de la estabilidad de los materiales y de las interfaces que constituyen tales dispositivos, cuando la estabilidad no se consigue, el dispositivo o la tecnología que está en base a él, generalmente son abandonados. Esto es lo que ocurrió con las "prometedoras" celdas solares a hetero-unión de Cd-Cu_xS, donde la corriente de corto circuito decrece con el tiempo de exposición a la luz solar, debido básicamente a un problema de estequiometría del Cu_xS el que, en cualquier composición que no sea Cu₂S pierde Cu que se difunde hasta la unión y el CdS provocando la degradación [1], así como con los contactos óhmicos en CdTe tipo p, los cuales se degradan cuando no están correctamente estabilizados [2]. Actualmente hay varios casos de dispositivos en los que el problema principal es la estabilidad del material, tal es el caso de los transistores bipolares a heteroestructura con base de GaAs(p) altamente impurificado con carbon sobre un sustrato moderadamente impurificado [3], donde se observa que a medida que la impurificación con carbon aumenta, se tienen grandes diferencias en las constantes de red provocando un mal

acoplamiento en las uniones emisor base y colector-base que degrada con el tiempo el funcionamiento del dispositivo. En la fabricación de circuitos integrados (IC'S) y dispositivos discretos de alta velocidad de GaAs se requiere de capas semi-aislantes que pueden ser obtenidas por epitaxia MBE crecidas a bajas temperaturas (200°C) [4,5], desafortunadamente la estabilidad térmica de los defectos no es suficientemente buena para asegurar que la capa permanece semi-aislante después del procesamiento para hacer los IC'S. Aún cuando se pueden citar más casos de inestabilidad, en general ésta, en los materiales y dispositivos se debe a la migración de átomos, entre diversas regiones bajo el efecto de campos eléctricos y/o temperatura, o bien a la creación o propagación de defectos cristalográficos. La necesidad de modular las propiedades de los semiconductores, requiere de la incorporación controlada de impurezas específicas, lo cual se hace utilizando aquellas cuya estabilidad ha sido ampliamente probada, en los casos en que los materiales son obtenidos sin un adecuado control de las impurezas o se da lugar a que involuntariamente se incorporen algunas cuya naturaleza y estabilidad podrían escapar igualmente al control deseado, pudiendo presentarse problemas de estabilidad, no son utilizados. Una fuente frecuente de esta situación ocurre cuando en los procesos físico-químicos de obtención del material o dispositivos, se utilizan reactivos cuya pureza no está controlada. Este caso se da frecuentemente con los gases que comúnmente se utilizan. Por lo que parece interesante y necesario hacer un estudio

del efecto de la pureza de la atmósfera sobre algunas propiedades de los semiconductores. Así en este trabajo se presentan y discuten resultados de la caracterización de películas epitaxiales de GaAs crecidas utilizando H₂ de dos calidades en la atmósfera de crecimiento, purificado a través de una celda de paladio y sin purificar.

II. METODOLOGIA

Se crecieron películas de GaAs por la técnica CSVT [6,7,8] (Close Spaced Vapor Transport), en atmósfera de H₂ a presión normal, utilizando H₂O como gas transportador, las temperaturas de fuente y sustrato fueron del orden de 850°C y 750°C respectivamente, la cantidad de vapor de agua introducida en el rango de 10 a 100 ppm. Para mostrar el efecto de la pureza del H₂ gas utilizado se empleó hidrógeno purificado a través de una celda de Pd para crecer unas películas, e hidrógeno sin purificar para crecer otras. La caracterización efectuada al material así obtenido consistió en: el estudio de niveles profundos presentes mediante la técnica DLTS [9] (Deep Level Transient Spectroscopy), y perfiles de las impurezas contenidas en el material crecido y en el material fuente [8], mediante la técnica de SIMS (II). (Secondary Ion Mass Spectroscopy), utilizando un equipo CAMECA IMS-4F.

III. RESULTADOS Y ANALISIS

DLTS

MUESTRAS CRECIDAS CON HIDROGENO SIN PURIFICAR

En la fig. 1 se muestra la gráfica de Arrhenius T^2/e_n v.s. $1/T$, característica del estudio de niveles profundos por DLTS, para el material crecido utilizando H₂ sin purificar, se tienen tres rectas trazadas con línea continua, cada una de ellas indica la presencia de un nivel, de su pendiente se calcula la energía del nivel en la banda prohibida y de su intersección con la ordenada, la sección transversal de captura. Los niveles profundos presentes en estas muestras son: D₁ con una energía $E_c - E_T \approx 1.1$ eV y sección transversal de captura $\sigma_n \approx 1.4 \times 10^{-10}$ cm², D₂ con $E_c - E_T \approx .83$ eV y $\sigma_n \approx 1.34 \times 10^{13}$ cm²; y D₃ con una energía $E_c - E_T \approx .81$ eV y $\sigma_n \approx 4.8 \times 10^{-13}$ cm².

El defecto D₂ es el reportado en la literatura como EL2 [10], es un defecto donador encontrado en todo el GaAs crecido epitaxialmente en fase vapor [11] y en material masivo obtenido por las técnicas de Bridgmann y Czochralski [12,13]. En la

misma figura se presenta el mismo defecto, reportado en otros estudios [14]. El defecto D₃ también reportado [14], con la designación ELO, es un defecto asociado al oxígeno y D₁ es un nivel poco reportado cuyo origen se atribuye también al oxígeno [15].

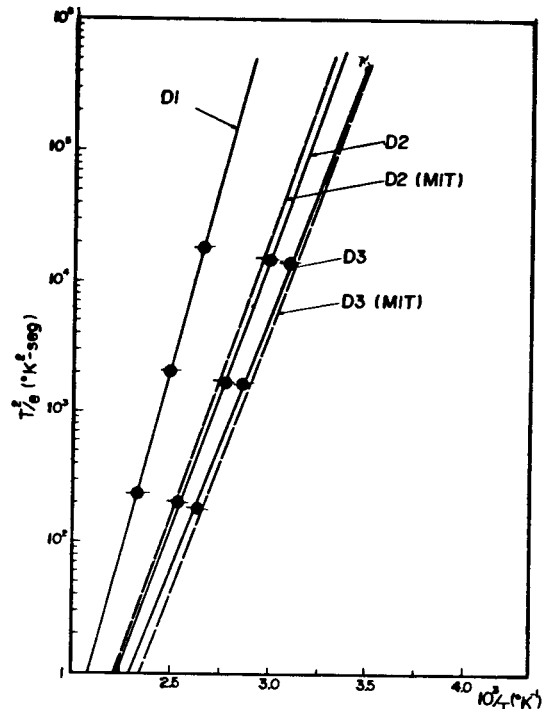


FIG. 1 PERFIL SIMS EN UNA PÉLICULA DE GaAs CRECIDA POR CSVT, UTILIZANDO EN EL CRECIMIENTO HIDROGENO PURO.

Como es sabido, la técnica de DLTS requiere de un barrido en temperatura para generar cada punto de los reportados en la fig. 1 y la polarización eléctrica de las muestras durante el mencionado barrido. En estas muestras se observó una evolución de los espectros DLTS obtenidos después de cada barrido en temperatura, en la fig. 2 se muestran varios espectros DLTS, tomados a diferentes frecuencias, de ellos se puede apreciar la evolución en la concentración de los niveles D₂ y D₃ a través de los subsecuentes barridos desde A hasta E, este resultado muestra una fuerte inestabilidad en la concentración de los defectos D₂ y D₃ bajo tratamientos térmicos y campo eléctrico aplicado a temperatura tan baja como 150°C y a duraciones tan breves como 10-15 minutos.

En la fig. 3 curva A se muestra la dependencia de la concentración de los defectos D₂ y D₃, identificados con cierta dificultad, debido a su proximidad en función de la razón de crecimiento manteniendo la temperatura de la fuente y sustrato constante, y variando la presión parcial del gas transportador PH₂O. Se tiene que la concentración de los defectos aumenta conforme se incrementa la razón de crecimiento. La curva B muestra las concentraciones

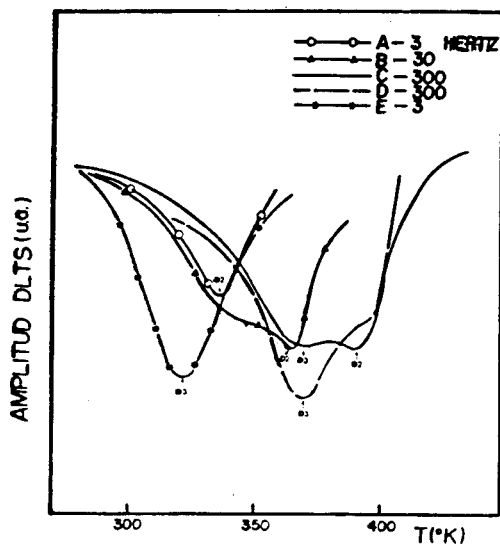


FIG. 2 PERFIL SIMS EN UNA PELICULA DE GaAs CECIDA POR CSVT, UTILIZANDO EN EL CRECIMIENTO HIDROGENO SIN PURIFICAR.

finales alcanzadas cuando la muestra fue sometida a un tratamiento térmico ($T \approx 450^\circ\text{K}$) de duración de 24-78 horas, se observa una variación en la concentración de hasta tres órdenes de magnitud. Este resultado confirma la inestabilidad en el comportamiento de estos dos niveles. Al variar otros parámetros de crecimiento como la temperatura de fuente o temperatura de sustrato, los niveles manifestaron un comportamiento similar [16].

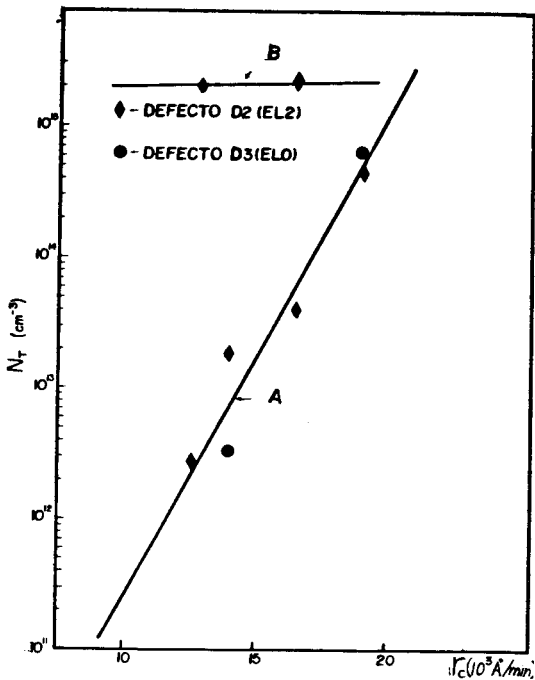


FIG. 3 GRAFICA T^2/e v.s. $1/r_c$, QUE INDICA TRES NIVELES PROFUNDOS PRESENTES EN GaAs CECIDO CON HIDROGENO SIN PURIFICAR.

EN MUESTRAS CECIDAS CON H₂ PURIFICADO

En la fig.4 se muestra el espectro DLTS obtenido en películas de GaAs crecida con hidrógeno purificado, se observa un sólo pico cuya temperatura y constante de emisión en el valor extremo del espectro corresponde al defecto D₂ (EL2) de la fig. 1. Se han estudiado muestras crecidas con diferentes parámetros de crecimiento y todos los resultados corroboran la presencia de este único nivel EL2 [17], sin que la concentración del mismo no sufra cambios cuando la muestra es sometida a calentamientos y campo eléctrico, quedando determinada su concentración únicamente por los parámetros de crecimiento.

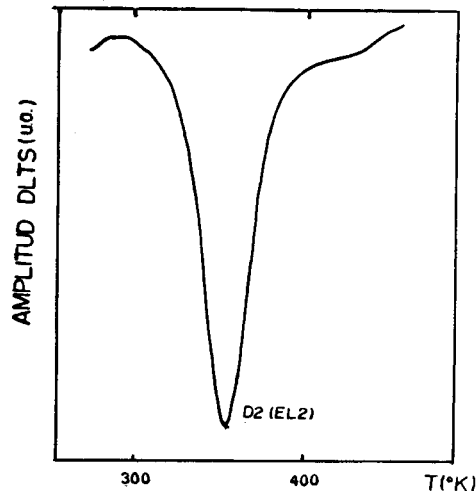


FIG. 4 ESPECTROS DLTS DONDE SE ENCUENTRA LA PRESENCIA DE LOS DEFECTOS D₂ Y D₁.

Los resultados anteriores muestran la existencia de dos materiales totalmente diferentes uno inestable en su contenido de defectos profundos y el otro estable y con una concentración controlable, adecuado para la elaboración de dispositivos. Sin embargo, la técnica de DLTS utilizada para efectuar esta caracterización junto con la falta de resultados parecidos reportados en la literatura, no permite hacer una asociación confiable del defecto que origina este comportamiento, por lo que se decidió complementar el estudio con uno de SIMS.

En la fig. 5 se presenta el perfil SIMS de las impurezas oxígeno, azufre y carbón, obtenido en la película crecida utilizando hidrógeno puro. Se ve que la concentración de carbon es la misma en la capa epitaxial que en la fuente, la concentración de azufre es mayor en la película que en la fuente posiblemente debido a contaminación del sistema de crecimiento, pero como el azufre es una impureza bien estudiada en GaAs, siendo un donador hidrogenoide ($E_c - E_d = 6$ meV) estable, el resultado más importante de este estudio está en el perfil de

concentración de oxígeno, el cual muestra que es la misma en la película que en la fuente, lo que implica que la técnica de crecimiento CSVT aún cuando utiliza H₂O (en ppm), el oxígeno presente en este vapor no se incorpora en el material crecido y aparentemente solo se transporta el oxígeno contenido en la fuente.

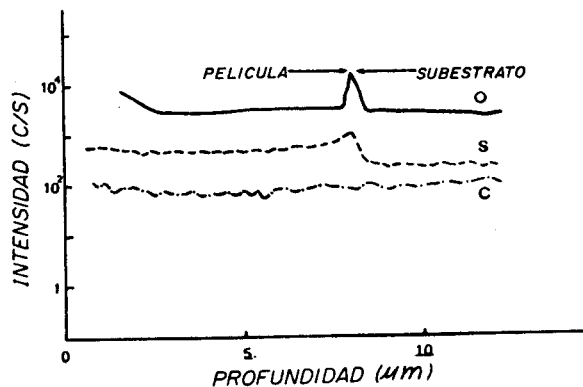


FIG. 5 CONCENTRACION DE LOS DEFECTOS D₁ Y D₂ EN FUNCION DE LA RAZON DE CRECIMIENTO, CON TEMPERATURA DE FUENTE T = 900°C Y DE SUBSTRATO T = 800°C.

En la fig. 6 se muestra el perfil SIMS correspondiente al material obtenido utilizando hidrógeno sin purificar, el resultado es muy diferente al discutido antes. El contenido de oxígeno, carbón y azufre es mayor en la película crecida que en la fuente, aproximadamente de tres a cuatro órdenes de magnitud, lo que significa que estas impurezas son aportadas por el hidrógeno no purificado, ya que las muestras estudiadas en los dos casos fueron crecidas con los mismos parámetros de crecimiento y el único cambio estuvo en la pureza del hidrógeno utilizado. De lo anterior y como el carbón es una impureza que introduce solo un nivel aceptor raso, se asocia la inestabilidad encontrada en las películas crecidas con H₂ no purificado a la cantidad de oxígeno que en este caso se incorpora al GaAs durante el crecimiento

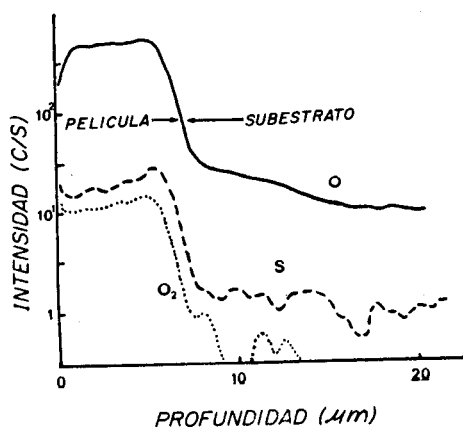


FIG. 6 ESPECTROS DLTS DE GaAs EPITAXIAL CRECIDO POR CSVT UTILIZANDO HIDROGENO PURIFICADO. SE TIENE UN SOLO NIVEL EL2.

epitaxial, oxígeno presente en la botella original conteniendo el H₂, a pesar de que la pureza es de las más elevadas ofrecidas por el fabricante. Dado que el procesamiento de materiales y dispositivos semiconductores requiere tratamientos físico-químicos en ciertas atmósferas, los resultados discutidos muestran la necesidad de tener un control real sobre el contenido de impurezas en éstas, para evitar efectos parásitos que pueden enmascarar o modificar las propiedades que bajo condiciones adecuadas de limpieza y control tendrían los materiales obtenidos.

IV. CONCLUSIONES.

El hidrógeno no purificado introduce al material crecido impurezas como: azufre, carbón y una alta cantidad de oxígeno, lo que a su vez introduce niveles profundos no intrínsecos a la técnica de crecimiento, que son inestables cuando las muestras son sometidas a tratamientos térmicos en presencia de un campo eléctrico.

Utilizando hidrógeno purificado a través de paladio, la cantidad de oxígeno, carbón y azufre introducido por el gas a la película epitaxial, es comparable a las obtenidas comúnmente por otras técnicas, y los niveles profundos presentes en éste material son propios de las técnicas en fase vapor y su comportamiento es estable.

Por lo tanto, este trabajo muestra la necesidad de utilizar en el crecimiento de materiales semiconductores, gases o reactivos de la mayor pureza para evitar problemas de incorporación no controlada de impurezas, lo que puede modificar las propiedades de los materiales así obtenidos.

AGRADECIMIENTOS.

Los autores desean agradecer al CONACYT, quien con su apoyo al proyecto "Teoría de Defectos Profundos en Películas Epitaxiales de GaAs-CSVT", hicieron posible este trabajo. Igualmente agradecen a la Sra. Norma Díaz su colaboración para elaborar el presente trabajo.

REFERENCIAS

- [1] Solar Electricity International Conference Toulouse Francia abril 1976 Cap. Celdas Solares.
- [2] Comunicación privada. Dr. Jaime Mimila-Arroyo.
- [3] TakumiYamada, Shinji Nozaki, Ryuji Miyake, Taichi Fukamachi, Junichi Shirakashi, Makoto Konagai and Takahashi. MOMBE GROWTH AND CHARACTERIZATION OF HEAVILY CARBON

- DOPED InGaAs.V Conference of MBE San Diego California (1990).
- [4] S. R. Mc Afee, W. T. Tsang and D. V. Lang, J. Appl. Phys. 52, 6165 (1981).
 - [5] V. Swammathan and W. T. Tsang, Appl. Phys. Lett 38, 347 (1981).
 - [6] F. Chávez, J. Mimila-Arroyo. J of Appl. Phys. 54(11), pp. 6646 Nov. 1983.
 - [7] R. Castanedo y J. Mimila-Arroyo. Memorias del VII Congreso Nacional de Física de Superficies e Interfaces pp 80-84.
 - [8] R. Castanedo, C. Grattpain, C. Grattpain y J. Mimila-Arroyo. Memorias del IX Congreso Nacional de Física de Superficies e Interfaces. (Por publicarse).
 - [9] D. V. Lang J of Appl. Phys. 45 pp 3023 (1974).
 - [10] A. Mircea et.al Appl. Phys. Lett. 11, pp 153 (1976).
 - [11] M. O. Watanabe, et.al Jap. J of Appl. Phys. 20, No. 6 pp. L429 (1981).
 - [12] J. Lagowski, et.al. Appl. Phys. Lett. 40 No. 4, pp. 342 (1982).
 - [13] D.E. Holmes. Appl. Phys. Lett 40, No. 1, pp 46 (1978).
 - [14] J. Lagowski, et.al Appl. Phys. Lett. 44 No.3, pp 336 (1984).
 - [15] G. S. Alesandrova. Sov. Phys. Semic. 6, No. 7, pp 117 (1973).
 - [16] R. Castanedo y J. Mimila-Arroyo, Niveles profundos presentes en GaAs crecido por la técnica CSVT. Reporte técnico No. 59 Secc. Amarilla 1987. Publicaciones Técnicas del CINVESTAV-IPN Depto. de Ingeniería Eléctrica.
 - [17] J. Mimila-Arroyo, R. Castanedo, R. Legros and J. C. Bourgoin. Antisite Formation In Vapor Phase Epitaxy of GaAs. (por publicarse).