

EPITAXIA DE InP POR CSVT

J. Mimila-Arroyo, R. González, M. Galván y J. Díaz.

Centro de Investigación y Estudios Avanzados del IPN.
 Av. IPN # 2508, Apdo. Postal 14-740.
 Depto. de Ing. Eléctrica.
 México, D.F. México.

Mediante la técnica de transporte de fase vapor a corta distancia (CSVT), se crecieron películas epitaxiales de InP. El agente de transporte fue H₂O. Para temperaturas de 600-700 °C se obtuvieron velocidades de crecimiento de 0.16 µm/min. A estas películas se les estudio su morfología, fotoluminiscencia a baja temperatura y concentración de impurezas residuales por SIMS. Los resultados obtenidos muestran una excelente calidad superficial y la fotoluminiscencia a 1.7K, presenta dos transiciones: una a 1.45 eV y otra de menor intensidad a 1.332 eV. Las mediciones SIMS muestran como impureza residual dominante al azufre en una concentración de $5 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$. Estos resultados indican que es posible usar la técnica de CSVT para epitaxiar InP de buena calidad.

INTRODUCCION

Las propiedades básicas de InP fueron evaluadas en la década de los 50, pero no ha sido objeto de un estudio sistemático comparable al hecho a otros semiconductores del grupo III-V tales como al GaAs, InSb, GaP. Una de las razones de que el desarrollo del InP haya procedido lentamente (relativo al GaAs) es que el InP tiene una temperatura de evaporación congruente baja; 360° C y una presión de disociación a la temperatura de fusión, 1067° C, de 27.5 bar. Arriba de esta temperatura la presión del vapor del fósforo aumenta rápidamente, resultando un material rico en indio y pobre en fósforo inadecuado para la mayoría de las aplicaciones en dispositivos. Este daño térmico ocurre a temperaturas extremadamente bajas. Así que un gran número de técnicas han sido implementadas para minimizar estos efectos.

En la actualidad, el InP es uno de los semiconductores más estudiados debido a su alta velocidad de saturación y alto cociente entre las velocidades pico y valle en función del campo eléctrico y a su estructura de banda directa, cuyo ancho es 1.42 eV a bajas temperaturas. Lo que lo hace alternativamente atractivo para muchos dispositivos de microondas de alto desempeño eléctrico. El interés en el InP ha sido estimulado además por la necesidad de emisores y detectores ópticos en la región de 1.3 a 1.5 µm donde el funcionamiento de fibras de silca de baja pérdida es buena, además el ancho de banda prohibido esta cerca del ideal para la conversión de radiación solar a energía eléctrica lo que lo hace también un compuesto interesante desde este punto de vista. Su importancia fue primero reconocida por Hilsium y Rees ¹.

En este material, como en otros de la familia III-V, la mayoría de los dispositivos que con el se pueden elaborar requieren de películas epitaxiales crecidas sobre sustratos adecuados y con las propiedades correspondientes al dispositivo en el que intervendran. Por lo que una serie de técnicas de epitaxia se han desarrollado o trasladado desde otros materiales a éste.

Así, películas de InP se han obtenido por diferentes técnicas epitaxiales, con altas movilidades y una baja

concentración de impurezas residuales². Por epitaxia en fase vapor se han conseguido las más altas movilidades^{3,4,5,6}, en particular en LP-MOCVD^{7,8} y LP-MOVPE⁹. Sin embargo, éstas hacen intervenir equipo muy costoso, reactivos igualmente caros y en general de muy alta toxicidad, por lo que resulta interesante estudiar el proceso y características de la epitaxia de este material con técnicas más sencillas pero que permitan un control real de cada parámetro experimental que interviene en el proceso de crecimiento.

La técnica de CSVT (Close Space Vapor Transport) es sencilla y económica, en ella se puede controlar bajo ciertas condiciones, mejor que en otras técnicas las presiones parciales de los elementos constitutivos del semiconductor en la superficie de crecimiento. Con ella se ha logrado resolver algunos problemas fundamentales de otros semiconductores, lo que no fue posible hacer con otras técnicas convencionales. Esta técnica se ha probado con éxito en algunos materiales como GaAs, Si, Cd, CdTe¹⁰. A pesar de estos buenos resultados hasta ahora logrados no se había intentado crecer InP con ella. En este trabajo se reportan los primeros resultados de epitaxia de InP por CSVT.

El desarrollo de una técnica de epitaxia debe satisfacer varias exigencias entre las que se tienen un control adecuado sobre: Morfología superficial, que sea propia a proceso de tecnología planar, la razón de crecimiento, que este controlada a través de los parámetros experimentales que el reactor permite modular, tipo y concentración de defectos intrínsecos a la técnica, impurificación intencional, interfaces entre regiones de propiedades o composición diferentes limpias de defectos cristalográficos y químicos, así como otros requerimientos. A las películas crecidas para este trabajo, a las cuales se les estudio su morfología superficial, propiedades de luminiscencia y concentración de impurezas residuales.

PREPARACION DE MUESTRAS

El reactor empleado para realizar la epitaxia ha sido descrito ampliamente¹¹, sus características generales mas importantes son: opera a presión atmosférica, la atmósfera de

crecimiento es de H₂ purificado a la cual se le agregaron algunos PPM de moléculas de agua. El sustrato de InP utilizado fué de orientación (100) tipo N, impurificado con estaño en una concentración de alrededor de $2 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$, las temperaturas de crecimiento exploradas fueron 600-700°C respectivamente. Las películas crecidas tenían un espesor entre 1.5 y 2.5 μm según el tiempo de crecimiento.

RESULTADOS

El estudio de la morfología superficial, se realizó utilizando un microscopio electrónico de barrido JEOL T-20. La figura 1 muestra tres aspectos de calidad superficial, en la primera (a) se observa una textura y algunos defectos de apariencia semejante a los reportados en GaAs epitaxiado por VPE y haces moleculares, conocidos como defectos ovalados. Un mejor control de las etapas iniciales de crecimiento permitieron reducir su presencia, foto b, hasta hacerlos desaparecer totalmente, foto (c). La calidad de la superficie mostrada en (c) permite realizar cualquier proceso de litografía aún con motivos muy finos.

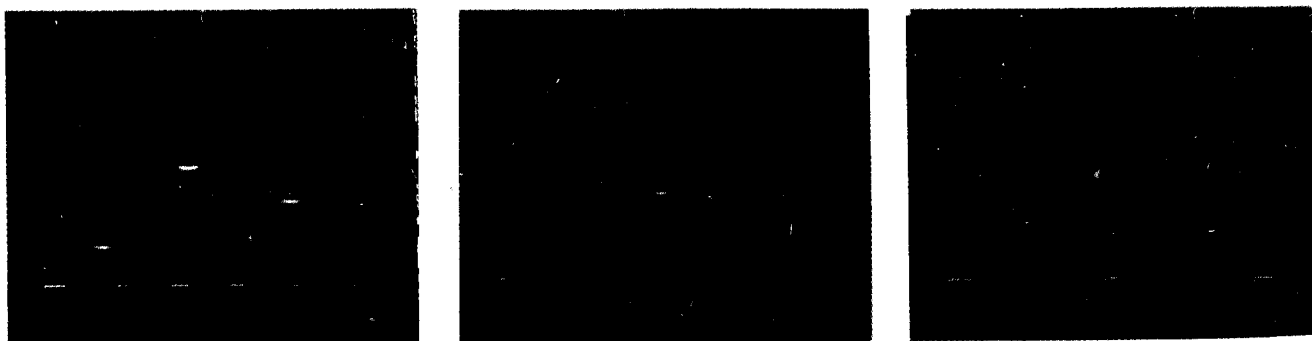


Fig. 1.- Fotografías al MEB mostrando las diferentes calidades de morfología superficial en InP-CSVT.

A estas películas, (a,b,c), se les hicieron mediciones de fotoluminiscencia a 1.7K obteniéndose típicamente espectros como el que se muestra en la figura 2. El pico principal del espectro en las diferentes muestras se encuentra entre 1.433 y 1.44eV que corresponde a una transición banda-banda. Este valor para el máximo del pico es mayor en 12.3-19.3 meV que el de la banda prohibida del InP a 1.7K (E_g : 1.4207eV), esto se debe a que el material es degenerado y el nivel de Fermi esta dentro de la banda de conducción. En realidad usando esta diferencia entre E_f y E_c y utilizando la estadística de Fermi-Dirac para materiales degenerados, se cálculo la concentración de electrones en estas películas, encontrándose 4.2 y $4.3 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ respectivamente. Valores que corresponden razonablemente con el material fuente utilizado, que como se mencionó, poseía una concentración de 2×10^{18} átomos de estaño/ cm^3 . Los valores calculados para no indican que el 20% de estaño contenido en la fuente es transportado e incorporado en la película. El otro pico a 1.332 eV podría corresponder a una recombinación donador-aceptor o banda de conducción-aceptor. Este último no se encuentra reportado en la literatura lo cual podría indicar que esta asociado a un defecto intrínscico a la técnica, aunque se ha reportado un pico alrededor de esa energía debido replica fonónica de excitón ligado carbón-aceptor¹². Su energía 1.33eV lo coloca aproximadamente a 90 meV abajo de la banda de conducción o arriba de la banda de valencia según sea donador o aceptor. Sin embargo es necesario una caracterización más exhaustiva para concluir algo sobre su origen. También se le hizo

fotoluminiscencia al sustrato obteniéndose el espectro que se muestra en la figura 3, en él se observa un solo pico demasiado ancho y sin una estructura bien definida, cuyo ancho medio (FWHM) es 68.2 meV, que comparado con el FWHM de la película, 45.3 meV, es mayor. Lo que significa que la calidad cristalográfica de la película es superior a la del sustrato.

En estas muestras se hicieron perfiles de concentración de impurezas utilizando un equipo SIMS CAMECA 4f. La Figura 4 muestra un perfil típico, en el que se dan las concentraciones absolutas de H, C, O, Si y S. En este perfil los picos pronunciados en las concentraciones para cada uno de los elementos mencionados corresponden a la interfase película sustrato y la abscisa o profundidad igual a cero corresponde a la superficie de la película. Del perfil se concluye que todas las impurezas¹³ estan a una concentración muy baja a excepción del H y S. El papel de H en las propiedades de los semiconductores es objeto de un gran interés, se ha establecido su papel pasivador de algunas impurezas, el S es un donador poco profundo y en estas

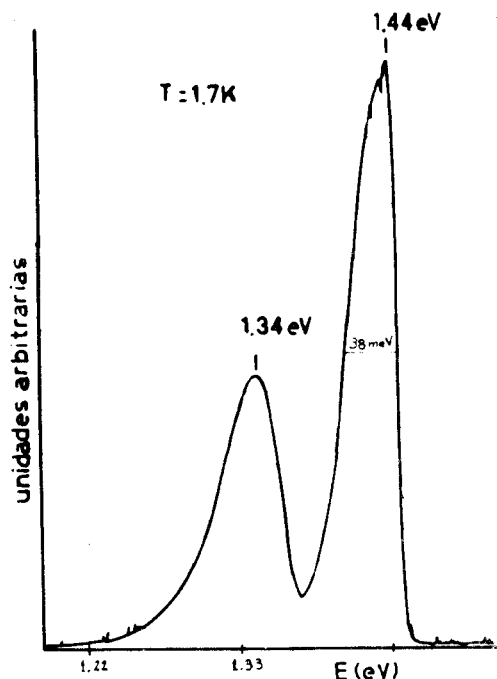


Fig. 2.- Espectro de luminiscencia de InP-CSVT crecido sobre InP como material fuente impurificado con Sn: $2 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$.

muestras parece ser la impureza residual dominante y podría representar un obstáculo en la búsqueda de material de alta pureza, pues su concentración se encuentra alrededor de 10^{16} cm^{-3} ligeramente superior a la contenida en la fuente

indicando claramente que el proceso de crecimiento aumenta su concentración. Por otro lado la concentración de Si es extremadamente baja. Las concentraciones de H, C y O están dentro de los rangos encontrados por Gauneau ¹⁴.

CONCLUSIONES

Los resultados de la morfología superficial fotoluminiscencia concentración de impurezas residuales, indican que el InP epitaxial obtenido por CSVT tiene propiedades que corresponden a un buen material, esto permite concluir que usando material fuente (pureza adecuada) se podrían crecer películas epitaxiales de InP con las que se podrán realizar dispositivos electrónicos.

AGRADECIMIENTOS: Los autores desean expresar su agradecimiento al Sr. Gerardo Navarro A. por su valiosa cooperación en el crecimiento de las muestras.

REFERENCIAS

- [1].- C. Hilsium and H. D. Rees, *Electron. Lett.* 6, 277(1990).
- [2].- R. Chow and Young G. Chai: *Appl. Phys. Lett.* Vol. 42, No. 4, (1983)383.
- [3].- S. S. Bose, I. Szafranek, M. H. Kim and G. E. Stillman: *Appl. Phys. Lett.* Vol. 56, No. 8, (1990)752.
- [4].- P. J. Dean, M. S. Skolnick and L. L. Taylor: *J. Appl. Phys.* Vol. 55, No. 4, (1983)957.
- [5].- R. R. Saxena, J. E. Fouquet, V. M. Sardí and R. L. Moon: *Appl. Phys. Lett.* Vol. 53, No. 4, (1988)305.
- [6].- A. H. Moore, M. D. Scott, J. I. Davies, D. C. Bradley, M. M. Faktor and H. Chadzynska. *J. Crystal Growth*: Vol. 77, (1986)19.
- [7].- M. Razeghi and J. P. Duchemin: *J. of Crystal Growth* 64(1983)76.
- [8].- M. A. Di Forte-Poisson, C. Brylinski and J. P. Duchemin. *Appl. Phys. Lett.*, Vol. 46, No. 5 (1985)476.
- [9].- L. D. Zhu, K. T. Chan and J. M. Ballantyne. *Appl. Phys. Lett.* Vol. 47, No. 1 (1985)47.
- [10].- F. Bailly, G. Cohen-Solal, and J. Mimila Arroyo. *J. Electrochem. Soc.* 126(1979)1604.
- [11].- F. Chávez, J. Mimila-Arroyo, F. Bally and J. C. Bourgoin: *J. Appl. Phys.* 54(1983)6646.
- [12].- L. D. Zhu, K. T. Chan, D. K. Wagner and J. M. Ballantyne: *J. Appl. Phys.* Vol. 57, No. 12, (1985)5486.
- [13].- R. A. Street. *Solar Cells*, 30(1991)207.
- [14].- M. Gauneau, R. Chaplain, A. Rupert, M. Salvi and D. Descouts. *J. Sci. Technol. A.* 8(1990)4039.

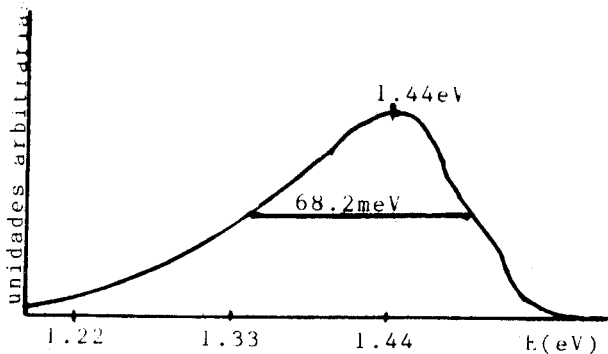


Fig. 3.- Espectro de luminiscencia del InP usado como fuente para crecer en InP de la fig. 2.

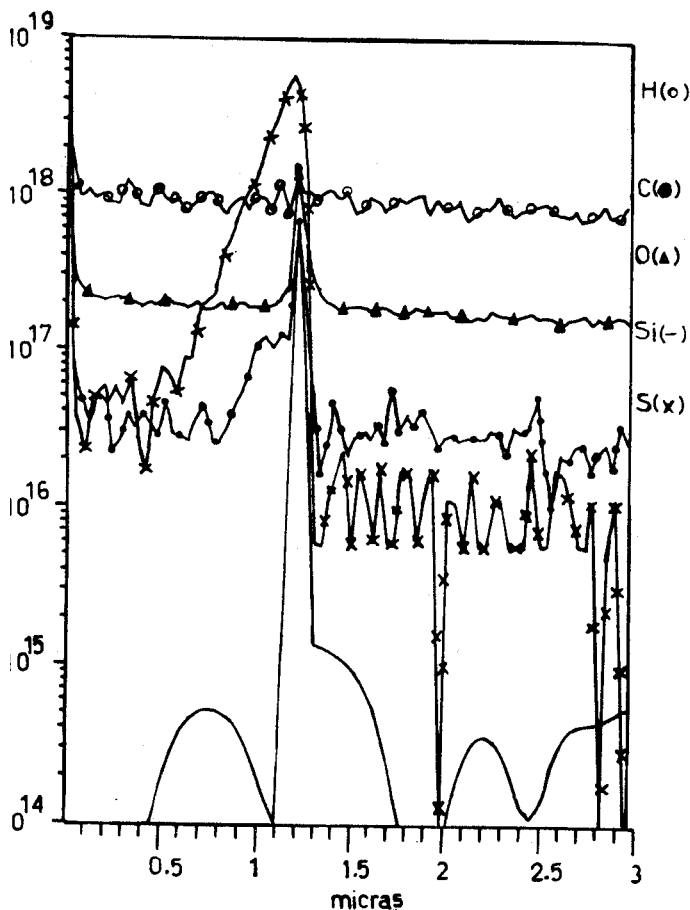


Fig. 4.- Perfil de impurezas residuales obtenido por SIMS, en películas de InP crecido por CSVT.