

IMPURIFICACION CON CARBONO DE PELICULAS EPITAXIALES DE GaAs

R. Peña-Sierra y A. Escobosa

Centro de Investigación y de Estudios Avanzados del I.P.N.
Apdo. Postal 14-740 07000, México, D. F.

Sección de Electrónica del Estado Sólido
Departamento de Ingeniería Eléctrica

RESUMEN

Se crecieron películas epitaxiales de GaAs por MOCVD usando como precursores trimetilgalio y arsénico sólido. Se logró controlar la impurificación tipo p en el rango de 10^{16} a 10^{20} cm^{-3} , modificando la actividad de hidrógeno en la mezcla $\text{H}_2\text{-N}_2$ que se usa como gas portador.

INTRODUCCION

El uso de carbono como impurificante en GaAs en lugar de Zinc o de Berilio es muy importante debido al pequeño valor de su coeficiente de difusión [1] y porque no presenta efectos de memoria como en el caso de Zinc. El carbono se incorpora como impureza residual en el proceso de depósito químico en fase vapor a base de organometálicos (MOCVD), pero puede ser controlada a concentraciones muy pequeñas [2]. Para concentraciones altas pueden alcanzarse valores del orden de 10^{21} cm^{-3} .

En procesos alternativos para reemplazar a la arsina, la concentración límite inferior de carbono alcanzada hasta el momento es del orden de 10^{15} cm^{-3} y se presenta como un reto igualar el valor límite inferior del proceso MOCVD-arsina.

En el proceso MOCVD, la arsina desempeña un papel muy importante para la reducción de la incorporación del carbono proveniente de los radicales organometálicos [3], de modo que cuando falta hidrógeno atómico o especies del tipo AsH_x ($x < 3$) se obtiene una gran cantidad de carbono en las películas.

Además de la arsina, la presencia de hidrógeno en el gas portador es muy importante para el crecimiento de películas epitaxiales de GaAs. Se demostró en un reporte de crecimiento de GaAs por MOCVD [4] que pueden obtenerse altas concentraciones de carbono usando únicamente trimetilgalio (TMG) y arsénico. En

otro reporte, el mismo autor [5], indica que puede controlarse la incorporación de carbono introduciendo hidrógeno en el sistema. Existen otros procesos alternativos para introducir carbono en películas epitaxiales de GaAs, en general con el uso de compuestos organometálicos de arsénico se obtienen películas tipo p con alta concentración de portadores.

En un reporte previo [6] se ha descrito el uso de TMG y arsénico para el crecimiento de películas epitaxiales de GaAs. Con ese sistema se obtienen películas epitaxiales tipo p ó tipo n con una concentración mínima de portadores del orden de 10^{15} cm^{-3} . Las películas resultan con un cierto grado de compensación y se piensa que la impureza aceptora es carbono proveniente de la ruptura térmica parcial del TMG debido a la ausencia de hidrógeno atómico. Para este proceso y otros que usan compuestos organometálicos de arsénico, existen dos posibilidades para la recombinación de los radicales $[\text{CH}_3]$, la recombinación directa entre ellos o bien usando el hidrógeno y a la superficie de GaAs como intermediarios [7]. Estas dos formas deben presentarse en nuestro proceso y la velocidad con la que transcurran influirá en la concentración de carbono que se incorpore en las películas.

Para demostrar la utilidad del proceso descrito en la impurificación de películas epitaxiales de GaAs con carbono y la influencia del hidrógeno en las etapas de recombinación de los radicales $[\text{CH}_3]$, en este trabajo reportamos la impurificación controlada de películas epitaxiales de GaAs cambiando únicamente la presión parcial del hidrógeno en la mezcla (H_2+N_2) usada como gas portador.

PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL.

Las películas epitaxiales de GaAs fueron depositadas en el sistema descrito en [6], los precursores utilizados fueron trimetilgalio y arsénico sólido. Los parámetros de crecimiento están en la Tabla I, en la que se especifican los flujos utilizados (Φ). El control de los flujos se hizo a través de controladores de flujo de masa electrónicos. Como sustratos se usaron obleas de GaAs semiaislantes con orientación (100).

TABLA I. Condiciones Experimentales Utilizadas para los Crecimientos de Películas de GaAs Impurificadas con Carbono.

T_m	T_{as}	Φ total = $\Phi(H_2) + \Phi(N_2)$	Φ TMG (-14°C)
660°	560° C	3.8 lpm	4 ccm

Las propiedades eléctricas de las películas de GaAs se midieron utilizando la técnica de Van der Paw. Los contactos óhmicos se hicieron con Indio aleándolo a 450° C por 3 minutos en una atmósfera de Nitrógeno. Se realizaron mediciones de fotoluminiscencia a baja temperatura (10 K) utilizando un refrigerador de ciclo cerrado y usando un láser de He-Ne como fuente de excitación.

RESULTADOS

En el sistema MOCVD utilizado, cuando se usa exclusivamente Hidrógeno como gas portador, se obtienen películas epitaxiales tipo p ó tipo n para un amplio rango de condiciones experimentales. Manteniendo constantes la velocidad de flujo y la relación V/III, al aumentar la temperatura de crecimiento se observa que las películas epitaxiales cambian de tipo p a tipo n alrededor de los 650° C. Para las películas epitaxiales reportadas en este trabajo las temperaturas de muestra y de arsénico fueron de $T_m = 680^\circ\text{C}$ y $T_{as} = 570^\circ\text{C}$ respectivamente, para estas condiciones y usando Hidrógeno solamente se obtienen películas tipo n con una concentración de portadores de 10^{18} cm^{-3} , al introducir Nitrógeno, las películas cambian a tipo p.

Cuando se utiliza la mezcla $N_2 + H_2$ como gas portador, en la medida que el porcentaje de hidrógeno disminuye, se encuentra que la razón de crecimiento de las películas disminuye de la manera en que se indica en la figura 1. Los trazos continuos en esta figura y las siguientes sólo indican la tendencia de los comportamientos.

Para el caso de la concentración de portadores, se encuentra que esta aumenta a niveles del orden de 10^{20} cm^{-3} cuando el porcentaje de hidrógeno en el

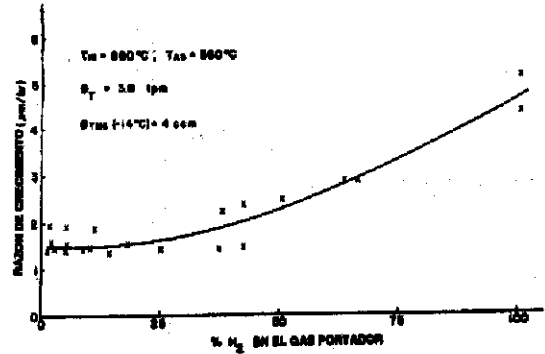


Figura 1.- Comportamiento de la razón de crecimiento contra el porcentaje de hidrógeno en el gas portador.

gas portador es menor al 10% como se observa en la figura 2, de la misma manera, cuando la concentración de portadores aumenta a los niveles mencionados, la movilidad de Hall se reduce notablemente como se observa en la figura 3.

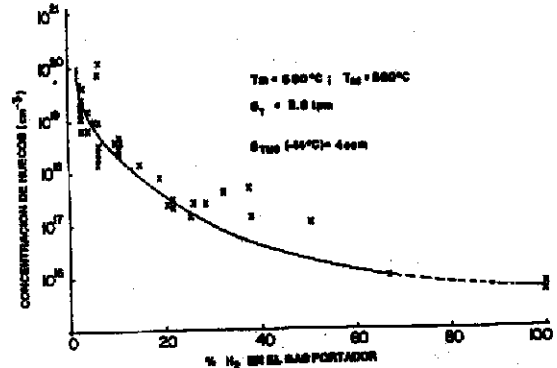


Figura 2.- Comportamiento de la concentración de huecos en función del porcentaje de Nitrógeno en películas de GaAs.

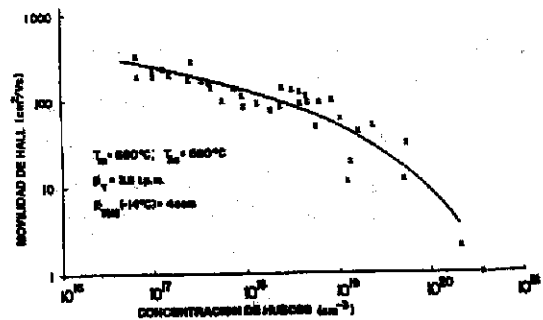


Figura 3.- Dependencia de la movilidad de huecos en función de la concentración de portadores en las películas epitaxiales de GaAs.

En las mediciones de fotoluminiscencia efectuadas en las muestras, se observa la predominancia que va adquiriendo la transición asociada al carbono como impureza aceptora en la medida en que se incrementa su concentración. En la figura 4 se

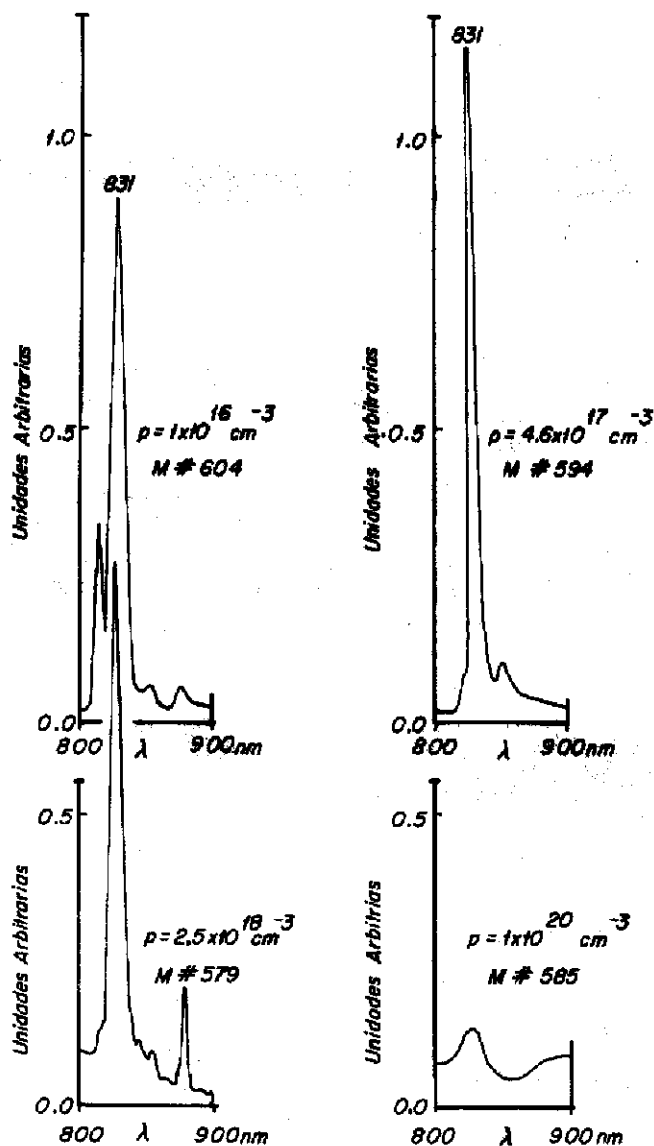


Figura 4.- Comportamiento de la respuesta de fotoluminiscencia a 10K para muestras de GaAs con diferentes concentraciones de portadores.

incluyen algunos espectros en muestras con diferentes niveles de concentración de portadores.

DISCUSION DE RESULTADOS.

Cuando se utiliza exclusivamente hidrógeno como gas portador, la razón de crecimiento de las películas está determinada por la cantidad de TMG alimentada a la zona de crecimiento. Para las condiciones de crecimiento utilizadas en este trabajo la razón de crecimiento sin Nitrógeno fue de $8 \mu\text{m/hr.}$, al introducir N_2 en el gas portador se observa una reducción gradual hasta alcanzar un valor de $1.5 \mu\text{m/hr.}$ Este

comportamiento puede ser explicado por la reducción en la eficiencia del proceso de ruptura de la molécula de TMG en una atmósfera rica en nitrógeno. La vía más probable para la recombinación de radicales $[\text{CH}_3]$ de la molécula de TMG en ausencia de hidrógeno es la interacción directa entre los mismos radicales. Cuando se introduce N_2 , se reduce la posibilidad de recombinación entre radicales y se reduce la eficiencia de ruptura de moléculas de TMG y se reduce también el número de moléculas parcialmente rotas que se difunden hacia la superficie y por lo tanto disminuye la razón de crecimiento.

El proceso descrito anteriormente está relacionado al incremento en la concentración de huecos. Para la condición de ausencia de N_2 el límite inferior de la concentración de huecos es de 10^{15} cm^{-3} , al introducir N_2 la eficiencia de ruptura de TMG disminuye y más especies del tipo $\text{Ga}(\text{CH}_3)_x$ se difunden hacia la superficie. Sobre este aspecto hay varios estudios que demuestran que el hidrógeno se adsorbe disociativamente en la superficie de GaAs. Este último proceso ocurre con eficiencia muy baja pero influye en la neutralización de los radicales metilo para formar metano (CH_4). Al introducir N_2 , la recombinación de radicales metilo tiene una menor probabilidad de modo que la incorporación de carbono aumenta y por ello se obtienen concentraciones de huecos tan altas como 10^{20} cm^{-3} como se ve en la figura 2.

Los altos niveles de concentración de huecos alcanzados, se reflejan en los valores de movilidad medidos. En trabajos donde se reporta la impurificación con carbono, se obtienen valores mínimos de $40 \text{ cm}^2/\text{V-seg}$ para la movilidad de huecos, nosotros hemos medido valores tan bajos como $1 \text{ cm}^2/\text{V-seg}$ cuando se tiene aproximadamente 2% de H_2 en el gas portador. Estos valores tan pequeños pueden asociarse a la mala cristalinidad que se tiene en esas condiciones, puesto que en algunos casos se han obtenido películas policristalinas para esa proporción de hidrógeno.

Con las mediciones de fotoluminiscencia hemos seguido la evolución de la transición donador-aceptor para el arseniuro de galio. En ausencia de N_2 , el espectro de fotoluminiscencia muestra dos regiones características, la correspondiente a energías altas (820 nm), está ligada a transiciones debidas a excitones ligados a impurezas, la otra región se localiza a energías menores (832 nm) y es donde se observan las transiciones donador-aceptor, es en esta región donde se localiza la señal de recombinación radiativa a través de los niveles aceptores que introduce el carbono. En las muestras crecidas con N_2 se observa en los espectros de luminiscencia, que a medida que aumenta la concentración de carbono domina la señal a 832 nm hasta que virtualmente desaparece al alcanzarse concentraciones del orden de 10^{20} cm^{-3} .

CONCLUSIONES

Los resultados que se incluyen en este trabajo demuestran la utilidad del proceso de crecimiento para obtener películas epitaxiales de GaAs impurificadas con carbono. Se obtienen películas epitaxiales tipo p con concentraciones de huecos tan altas como 10^{20} cm⁻³ de manera reproducible y con la particularidad de que no se requiere de un impurificante adicional dentro del proceso MOCVD. En general las películas epitaxiales resultan con apariencia especular, cuando el porcentaje de hidrógeno en la mezcla se reduce a valores menores al 2% se tienen problemas con la morfología, observándose cierto grado de policristalinidad lo cual puede asociarse a los valores tan bajos de la movilidad de huecos.

AGRADECIMIENTOS

Los autores manifiestan su agradecimiento por la colaboración de M. Galván-Arellano en la realización de los crecimientos y la caracterización de las películas epitaxiales.

BIBLIOGRAFIA

1. B.T. Cunningham et.al., Appl. Phys. Letters, 55 (1989) 687.
2. A.P. Roth et.al., J. Appl. Phys., 54 (1983) 5350.
3. J. van de Ven et.al., J. Appl. Phys., 60 (1986) 1648.
4. E. Tokumitsu et.al., J. Appl. Phys., 55 (1984) 3163.
5. E. Tokumitsu et.al., Jap. J. Appl. Phys. 24 (1985) 1189.
6. R. Peña-Sierra, J.G. Castro-Zavala y A. Escobosa J. Cryst. Growth, 107 (1991) 337.
7. M.E. Pemble et.al., J. Cryst-Growth, 107 (1991) 37.