

Crecimiento y caracterización de antimonuro de galio

J.A. GODINES, F. DE ANDA

*Sección de Electrónica del Estado Sólido
Departamento de Ingeniería Eléctrica, CINVESTAV-IPN
Apartado postal 14-740, México, D.F.*

A. DE ITA DE LA TORRE

*Area de Ciencia de Materiales
Universidad Autónoma Metropolitana-Azcapotzalco
Av. San Pablo No. 180, Col. Reynosa, 02200 México, D.F.*

D. RÍOS-JARA, L. BAÑOS Y A. CANALES

*Instituto de Investigación en Materiales
Universidad Nacional Autónoma de México
Apartado Postal 70-360, 04510 México, D.F.*

Recibido el 26 de marzo de 1992; aceptado el 11 de junio de 1992

RESUMEN. Se describen los procedimientos y métodos desarrollados para obtener lingotes monocristalinos de GaSb mediante la técnica de Czochralski y se presentan los resultados obtenidos en cuanto a densidad de dislocaciones reveladas químicamente, además de la concentración y movilidad de portadores de carga.

ABSTRACT. We describe the procedures and methods developed in order to grow monocrystalline lingots of GaSb using the Czochralski technique. The measured etch pit density and the concentration and mobility of charge carriers of the grown crystals are also given.

PACS: 81.10.F; 72.80.E

1. INTRODUCCIÓN

La posibilidad de utilizar el GaSb como sustrato en la fabricación de láseres para comunicaciones ópticas a muy largas distancias, hizo resurgir el interés en la preparación de lingotes de buena calidad cristalina de este material [1].

Se sabe que el crecimiento de GaSb mediante la técnica de Czochralski presenta principalmente dos problemas [2,3]. Uno es la fácil formación de escoria, películas de óxidos superficiales en el fundido, que dificulta el establecimiento de un buen contacto entre la semilla y el fundido al iniciar el crecimiento, esta escoria puede luego generar policristales debido a la nucleación parásita. La composición química de los óxidos que cubren al fundido no ha sido determinada con certeza, pero cálculos termodinámicos señalan que la escoria está formada de Ga_2O_3 [4]. El otro problema es la frecuente generación de maclas durante el crecimiento, debido a gradientes pronunciados de temperatura en la interfaz sólido-líquido [3].

Para solucionar dichos problemas se han propuesto las siguientes técnicas:

1. Técnica de doble crisol [5].
2. Encapsulamiento líquido con una mezcla de NaCl-KCl [3].
3. Encapsulamiento líquido con una mezcla de B_2O_3 - Na_3AlF_6 [6].
4. Crecimiento en atmósfera de H_2 [7].

El objetivo del presente trabajo fue lograr la fabricación de lingotes monocristalinos de GaSb de características reproducibles y susceptibles de ser usados para la elaboración de substratos de epitaxia. Para esto intentamos las técnicas 2, 3 y 4 con algunas modificaciones.

Una diferencia entre este trabajo y otros reportados (con excepción del señalado con la Ref. [14]) es que en lugar de usar radiofrecuencia para calentar el fundido, utilizamos un horno eléctrico cuyo efecto es el de disminuir los gradientes de temperatura en el sistema de crecimiento.

2. CONDICIONES EXPERIMENTALES DE CRECIMIENTO

El crecimiento con encapsulado de NaCl-KCl se intentó utilizando una proporción 1/1 en peso. Los resultados mostraron que la escoria no desaparece, sino que se segrega hacia las orillas del crisol, lo que permite realizar crecimientos. Sin embargo, el control del diámetro se hace muy difícil y la probabilidad de formación de maclas aumenta. Además, debido a la alta presión de vapor de la mezcla, se forman rápidamente depósitos en las paredes frías del tubo de cuarzo, lo que impide la visibilidad. No fue posible el crecimiento de monocristales usando esta técnica.

En encapsulamiento con B_2O_3 puro tampoco permitió la obtención de monocristales, debido a la alta viscosidad del óxido a la temperatura de crecimiento [6]. Una descripción más completa de los intentos realizados y los resultados obtenidos se encuentra en las Refs. [8,9]. La técnica finalmente utilizada para el crecimiento de los monocristales fue la de crecimiento bajo atmósfera de H_2 .

Los crecimientos se realizaron en un sistema, construido en nuestro laboratorio, que no cuenta con sistema de control automático del diámetro. El calentamiento se realiza mediante un horno eléctrico. Una descripción detallada del sistema puede encontrarse en las Refs. [8,10].

El crisol utilizado fue fabricado de grafito de alta pureza y densidad. El H_2 de alta pureza es obtenido por difusión de H_2 tipo cromatográfico a través de una aleación de paladio-plata. El galio y antimonio usados fueron de alta pureza, 5N y 6N, respectivamente.

En cada crecimiento se utilizó una cantidad inicial de aproximadamente 0.8 gr-mol del compuesto más un exceso de 1% en peso de antimonio para compensar por la diferencia en velocidades de evaporación [11].

La síntesis del compuesto se realiza en el mismo sistema de crecimiento. Para limpiar los materiales y para evitar la presencia de escoria se usa el siguiente procedimiento: El Ga, en estado sólido, se introduce en la cámara de crecimiento y se recoce por un período típico de 4 horas a $700^\circ C$, lo que es suficiente para eliminar la escoria de la superficie,

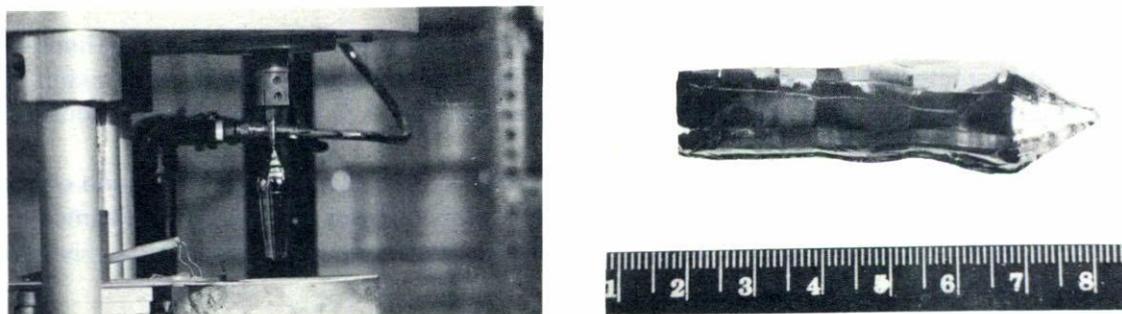


FIGURA 1. Fotografías de dos lingotes que se crecieron durante este trabajo. Uno de ellos se muestra aún suspendido al eje de tiramiento.

si es que ésta existe. El Sb se limpia con HCl concentrado a 35°C durante 15 min, se enjuaga con alcohol isopropílico, se seca con flujo de N_2 y finalmente se introduce en el crisol que ya contiene el Ga. Antes de iniciar los calentamientos se efectúan dos barridos de la cámara con hidrógeno, (ciclos vacío-flujo de H_2) y posteriormente se deja fluir el hidrógeno durante cuatro horas. Una vez fundido el compuesto se espera una hora para que el líquido se homogenice y se ajusta la temperatura para iniciar el crecimiento. Este procedimiento asegura que el fundido esté libre de escoria.

Al inicio de todos los crecimientos se aplicó la técnica de formación de cuellos [8] con el fin de disminuir la propagación de defectos de la semilla al lingote. Los cuellos crecieron a una velocidad de tiramiento de 0.3 cm/hr , con un diámetro de $1.5\text{-}2.0\text{ mm}$ y un largo de $1.0\text{-}1.5\text{ cm}$. Para aumentar el diámetro del cristal se reduce la temperatura del sistema a una velocidad de 0.2°C/hr . Una vez alcanzado el diámetro deseado se detiene el enfriamiento. Los cristales crecieron con diámetros de $1.5\text{ a }2.5\text{ cm}$ y longitudes de 6 cm en promedio. La velocidad de tiramiento se fijó en 1.3 cm/hr y la velocidad de giro en 20 rpm . Estas condiciones son parecidas a las reportadas en otros trabajos [2,3,5-7]. En la Fig. 1 se muestran fotografías de dos lingotes típicos obtenidos con este procedimiento.

3. CARACTERIZACIÓN

3.1 Propiedades cristalográficas

La monocristalinidad del material obtenido se verificó mediante difracción de rayos X usando el método de *back-Laue* y mediante ataques químicos que revelan fronteras de grano en el GaSb.

Los primeros lingotes crecieron a partir de semillas policristalinas, por lo que se desconocía la orientación de los primeros lingotes monocristalinos obtenidos. Para fabricar semillas monocristalinas con las orientaciones usuales, así como para cortar los lingotes y producir obleas de orientación precisa, pusimos a punto un antiguo método de orientación óptica [11], que consiste en observar las figuras que se forman al reflejar luz sobre una superficie del cristal convenientemente tratada. Estas figuras se conocen como reflectogramas.

El fundamento de este método óptico es que si se ataca anisótricamente con una solución química adecuada o algún otro método la superficie del cristal, se producen figuras formadas generalmente por caras correspondientes a bajos índices de Miller. Si se hace incidir un rayo de luz sobre esta superficie y la luz reflejada por las caras de las figuras de superficie se intercepta con una pantalla perpendicular al rayo incidente, se forman sobre la pantalla manchas de luz que tienen la simetría de las figuras formadas en la superficie del cristal y por lo tanto son características de la orientación cristalográfica de la superficie atacada. Una descripción más completa del método puede encontrarse en las Refs. [11,12,17].

Comparado con el método *back-Laue*, este método de orientación ofrece la misma exactitud, es más barato, rápido y menos riesgoso para el operador. La desventaja del método es que para cada nuevo material hay que encontrar una solución química adecuada para preparar la superficie a orientar.

La preparación de la superficie es crítica para aplicar el método óptico de orientación. En la literatura tan sólo encontramos una forma de preparación de GaSb [12], que consiste en la disolución y recristalización controlada en Ga a altas temperaturas. Para aplicar este método se requiere de un montaje especial, el proceso es largo y requiere de un control estricto de la temperatura, lo que dificulta y hace compleja su aplicación, eliminando en cierta manera las ventajas que ofrece la determinación por medios ópticos de la orientación sobre la determinación con rayos X. Por tal motivo, decidimos desarrollar una solución química que permitiera una preparación rápida y fácil de las superficies de GaSb para utilizar los métodos ópticos de orientación.

Encontramos que una solución de 4 g de CuCl en 100 ml de HCl, aplicada a temperatura de 50°C durante diferentes tiempos dependiendo de la orientación, permite detectar la orientación del GaSb con precisión comparable a la de los rayos X. La diferencia en los tiempos de ataque químico según la orientación de la superficie es consecuencia misma de la anisotropía en la velocidad de ataque de la solución; el tiempo óptimo para delinear mejor las figuras de superficie es entonces diferente para cada orientación. En las Figs. 2-4 se muestran las metalografías obtenidas con el reactivo mencionado y en las Figs. 5-7 se presentan los reflectogramas obtenidos, por reflexión de un rayo láser de He-Ne de 5 mW, sobre GaSb orientado en las direcciones (100), (111) y (110). La exactitud de la orientación se comprobó con rayos X en un difractómetro de *back-Laue* y se detectaron desviaciones menores a 0.5 grados.

La densidad de defectos es un parámetro importante para calificar la calidad del material obtenido. Generalmente se reporta la densidad de defectos revelados mediante un ataque químico determinado. En el caso de GaSb se han usado diferentes soluciones químicas para revelar defectos y los resultados reportados se encuentran en el intervalo de 10^1 - 10^4 defectos/cm². En este trabajo utilizamos una solución de Br-metanol al 1.5%

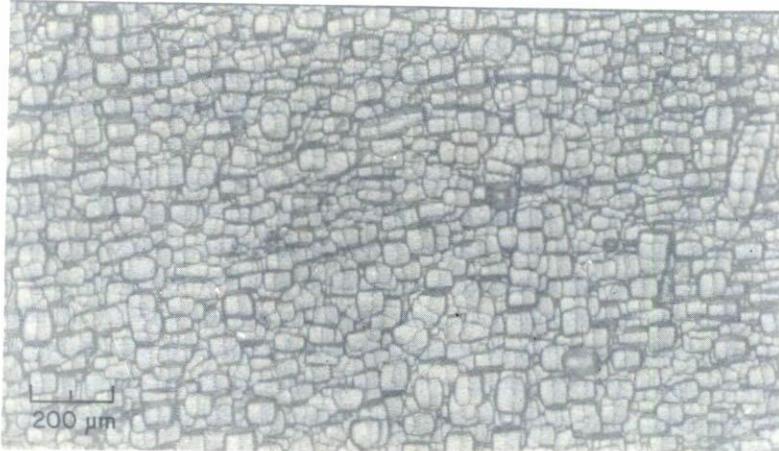


FIGURA 2. Metalografía de una superficie (100) de GaSb después del tratamiento con la solución de CuCl:HCl.

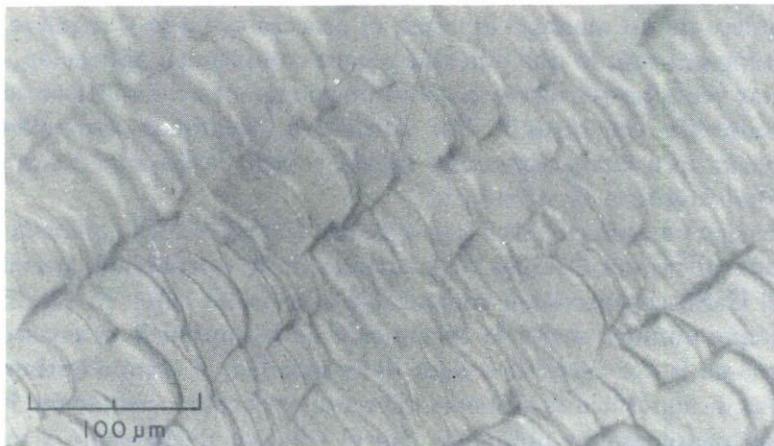


FIGURA 3. Metalografía de una superficie (110) de GaSb después del tratamiento con la solución de CuCl:HCl.

aplicada a temperatura ambiente durante 5 a 10 minutos. En la Fig. 8 se muestra una fotografía de los defectos revelados en el material después de eliminar el daño mecánico superficial mediante ataques químicos anisotrópicos; la densidad de dislocaciones contada se encuentra en el intervalo de $10^2-10^3 \text{ cm}^{-2}$.

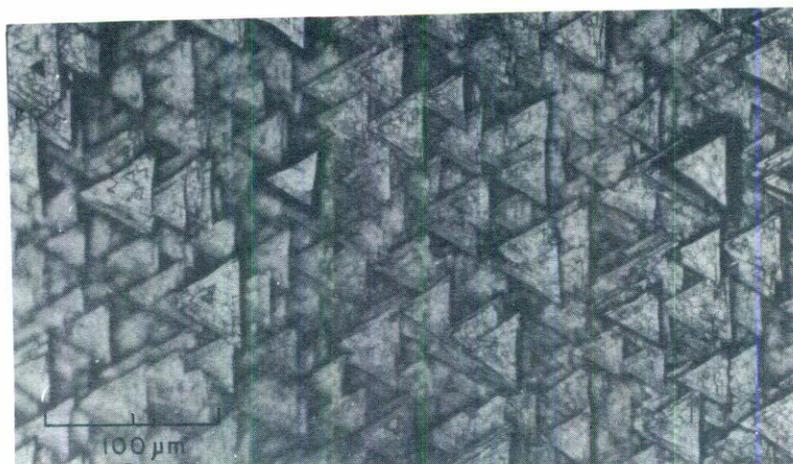


FIGURA 4. Metalografía de una superficie (111) de GaSb después del tratamiento con la solución de CuCl:HCl.



FIGURA 5. Reflectograma obtenido con la superficie de la Fig. 2 (orientación (100)).

3.2 Propiedades eléctricas

El GaSb que creció sin impurificación internacional muestra siempre una conductividad tipo P; este hecho es bien conocido [2]. Se hicieron medidas de efecto Hall, mediante la técnica de van der Pauw [16], para determinar la movilidad y la concentración de portadores libres del material obtenido. Los resultados aparecen en la Tabla I, donde



FIGURA 6. Reflectograma obtenido con la superficie de la Fig. 3 (orientación (110)).

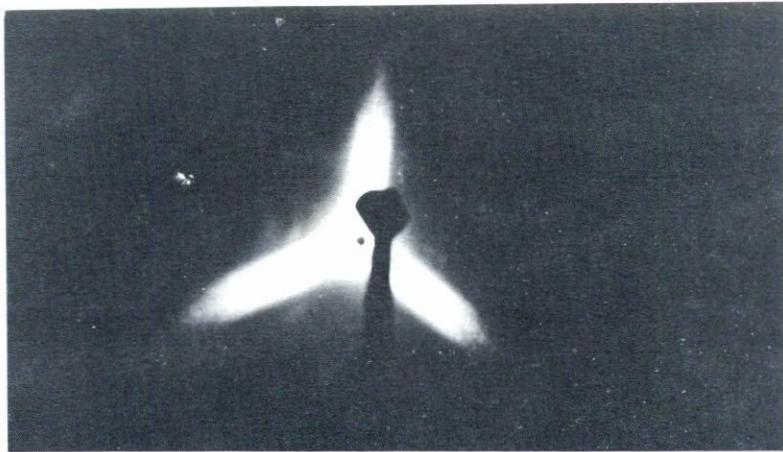


FIGURA 7. Reflectograma obtenido con la superficie de la Fig. 4 (orientación (111)).

se comparan además con otros resultados reportados para GaSb que creció mediante la misma técnica.

Podemos observar que nuestros resultados son comparables a los obtenidos en otros laboratorios. Los primeros lingotes presentan valores diferentes debido a que crecieron bajo diferentes condiciones que las actuales.

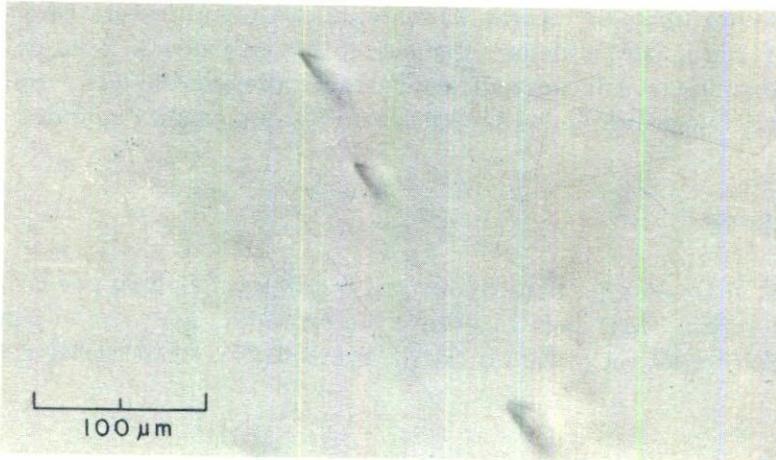


FIGURA 8. Defectos revelados mediante una solución de 1% Br-metanol después de eliminar el daño mecánico superficial. La densidad de defectos medida se encuentra en el intervalo de 10^2 - 10^3 cm^{-2} .

TABLA I. Comparación entre las características eléctricas del material obtenido en este trabajo y las reportadas por otros laboratorios.

Concentración de portadores (huecos/ cm^3)	Movilidad de Hall ($\text{cm}^2/\text{V-s}$)	Temperatura K	Referencia (Año de publicación)
2×10^{16}	2740	77	2 (1962)
$1-1.5 \times 10^{17}$	690-740	300	3 (1980)
$1.3-2.1 \times 10^{17}$	675-760	300	13 (1964)
1.22×10^{17}	700	300	7 (1982)
1.66×10^{16}	2960	77	"
1.06×10^{17}	790	300	"
1.67×10^{16}	3028	77	"
1.2×10^{17}	676-739	300	14 (1987)
$10^{17} - 10^{18}$	600	300	15 (1989)
2.3×10^{18}	280	300	CINVESTAV Jul. 1990
1.9×10^{18}	300	77	"
1.5×10^{17}	650	300	" Sept. 1990
2.3×10^{16}	2595	77	"
1.3×10^{17}	718	300	" Sept. 1990
1.3×10^{17}	561	300	" Ene. 1990
1.8×10^{16}	2216	77	"
1.6×10^{17}	592	300	" Feb. 1991
2.2×10^{16}	2220	77	"
4.8×10^{16}	3148	77	" Nov. 1991
1.5×10^{17}	555	300	"

4. CONCLUSIONES

Se puso a punto un procedimiento que permite el crecimiento de monocristales de GaSb a partir de fundidos libres de escoria. El material obtenido presenta características que, a nuestro juicio, son iguales o mejores que las reportadas hasta la fecha usando la misma técnica. Se desarrolló una solución química de ataque preferencial que permite determinar la orientación cristalográfica de las superficies de GaSb mediante métodos ópticos.

AGRADECIMIENTOS

Agradecemos al Dr. Ramón Peña Sierra y al Ing. Miguel Galván por las mediciones de efecto Hall y a la Srita. Ma. de la Luz Pérez por su valioso apoyo en el laboratorio. Este trabajo se realizó con el apoyo del CONACYT, proyecto No. P123CCOT884139.

REFERENCIAS

1. R.A. Laudise, *J. of Crystal Growth* **65** (1983) 3.
2. W.P. Allred, "Compound Semiconductors", Eds. R.K. Willardson y H.L. Goering, Reinhold New York (1962), Vol. 1, Cap. 22, p. 189.
3. S. Miyazawa, S. Kondo, M. Naganuma, *J. of Crystal. Growth* **49** (1980) 670.
4. K.B. McAfee Jr., D.M. Gay, R.S. Hozack, R.A. Laudise, G. Schwartz, W.A. Sunder, *J. of Crystal Growth* **76** (1986) 263.
5. W.P. Allred, R.A. Bate, *J. of Electrochem. Soc.* **108** (1961) 258.
6. A. Katsui, C. Uemura, *Japan J. of Applied Phys.* **19** (1981) L-318.
7. B. Cockayne, V.W. Steward, G.T. Brown, W.R. MacEwan, M.L. Young, S.J. Courtney, *J. of Crystal Growth* **58** (1982) 267.
8. J.A. Godines. Tesis de Maestría. "Crecimiento de cristales de GaSb mediante la técnica de tiramiento o Czochralski", ESFM-IPN (1991).
9. J.A. Godines, F. de Anda, *Memorias del V Seminario Anual de Física Electrónica (Semiconductores)*, p. 2 (Agosto 1989).
10. J.A. Godines, F. de Anda, Reporte Técnico: Serie Amarilla No. 111, Ing. Eléctrica, CINVESTAV-IPN, (1991).
11. W.R. Runyan, *Semiconductor measurement and instrumentation*, Texas Instrument Electronic Series. McGraw-Hill (1975).
12. J.W. Faust, Jr., A. Sagar, H.F. John, *J. of the Electrochem. Soc.* **109** (1962) 824.
13. Y.J. Van der Meulen, *Solid State Electron.* **7** (1989) 767.
14. F. Moravec, Y. Tomm. *Crystal. Res. Technol.* **22** (1987) 30.
15. J.P. Garandet, T. Duffar, J.J. Favier, *J. Cryst. Growth.* **96** (1989) 888.
16. L.J. van der Pauw, *Philips Res. Repts.* **13** (1958) 1.
17. G.H. Schwuttke, *J. of the Electrochem. Soc.* **106** (1959) 315.