

DEPENDENCIA DE LA RESPUESTA ÓPTICA CON EL DECAPADO QUÍMICO DE PELÍCULAS DE $Ga_{1-x}In_xAs_ySb_{1-y}$

L. Tirado-Mejía, J. Osorio, J. Segura, C. Ortiz, N. J. Gutiérrez, M. de los Ríos¹, G. Fonthal², H. Ariza-Calderón¹

¹Laboratorio de Optoelectrónica, Universidad del Quindío, Armenia

²Universidad del Zulia, Maracaibo-Venezuela

(Recibido 20 de Sep.2005; Aceptado 12 de Enr.2005; Publicado 28 de Abr. 2006)

RESUMEN

En este trabajo se estudió la tasa de decapado químico con soluciones ácidas en películas epitaxiales de $Ga_{1-x}In_xAs_ySb_{1-y}$, fabricadas por la técnica de Epitaxia en Fase Líquida, mediante la medición de los espesores a diferentes tiempos de ataque químico. Así mismo, se midió la respuesta óptica de las películas por fotoluminiscencia y se determinó su variación con el tiempo de decapado, observándose un cambio en la intensidad relativa de los picos y un corrimiento en energía asociado a la remoción de las capas más superficiales debidas a la formación de óxidos. Se realizaron pruebas en sustratos de GaSb para seleccionar el mejor material para enmascarar su superficie, lográndose determinar la razón de ataque en este sustrato.

Palabras claves: Epitaxia en Fase Líquida, Fotoluminiscencia, decapado químico.

ABSTRACT

$Ga_{1-x}In_xAs_ySb_{1-y}$ epitaxial films grown by Liquid Phase Epitaxy were etched by using an acid solution during different dipping times. The etching rate was obtained by means of thickness measurements for different wetting times. The optical response and its variation with etching were measured by photoluminescence technique. The differences in the energy position of optical response for the different etching times were associated to the removal of the most superficial oxide layers. We found a good material to cover the substrate surface to obtain the etching rate.

Keywords: Liquid Phase Epitaxy, Etched, photoluminescence.

1. INTRODUCCIÓN

El semiconductor cuaternario $Ga_{1-x}In_xAs_ySb_{1-y}$ posee amplias aplicaciones en la industria de la optoelectrónica, para la fabricación de dispositivos con respuesta en el infrarrojo [1,2]. Por ser un material cuaternario es posible variar independientemente, y en un amplio rango, los valores de la brecha de energía y del parámetro de red lo que permite utilizar para su fabricación, sustratos de diferentes materiales [3], presentando coincidencia de red. El rango de emisión del $Ga_{1-x}In_xAs_ySb_{1-y}$ fabricado sobre sustratos de GaSb, con coincidencia de red, está entre 0.35 y 0.75 eV [4,5], lo que lo hace interesante para aplicaciones en comunicaciones, ya que las fibras ópticas dopadas con flúor, presentan una muy baja atenuación en el infrarrojo cercano [6,7]. La fabricación de este material cuaternario se realiza por diferentes técnicas, siendo la epitaxia en fase líquida (EFL) una de las más atractivas por sus resultados epitaxiales y su bajo costo. En este trabajo estudiamos la variación de la respuesta óptica de las películas fabricadas por epitaxia en fase líquida, con respecto a diferentes niveles de profundidad, después de un

proceso de decapado. Se estudió la razón de decapado por medio de la evaluación del perfil de la superficie, medido luego de diferentes tiempos de ataque químico. La respuesta óptica se obtuvo por medio de fotoluminiscencia, técnica sensible a la estequiometría, calidad cristalina y densidad de estados de defectos. Para la medición de los cambios en el espesor se utilizó la perfilometría, técnica ideal para el análisis y morfometría de las superficies de las películas semiconductoras.

2. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

Para la fabricación de las muestras se utilizó un sistema de EFL convencional con bote de grafito horizontal y regleta deslizante. El crecimiento se realizó bajo una atmósfera de hidrógeno, purificado con una celda difusora de plata-paladio. Los sustratos utilizados fueron de GaSb dopados con Te, con orientación (100) y de 500 μm de espesor. La concentración de las soluciones precursoras para las muestras estudiadas, AS-4 y M-37, difieren levemente en la cantidad de As presente. Los otros parámetros de fabricación son iguales. El estudio de la influencia del decapado en las películas de GaInAsSb, se llevó a cabo haciendo, inicialmente, mediciones de FL a las muestras “*as grown*”. Luego se les realizó el decapado y se caracterizaron por FL y perfilometría, para diferentes tiempos de ataque químico.

Con el fin de definir las máscaras y procedimientos de ataque, se realizó previamente un estudio en sustratos de GaSb. El material utilizado para las máscaras fue cera de abejas, ya que es inerte a reacciones de óxido-reducción y de fácil remoción con solventes, de tal forma que no afecta la superficie. Los solventes utilizados son acetona, metanol e isopropanol. La aplicación de la cera se realiza en caliente, y se seca rápidamente con N_2 . La solución empleada para el ataque químico fue $\text{HCl}:\text{HNO}_3$ (30:1) a 4°C con agitación [8], considerando que es un agente eficiente para la eliminación de óxidos y limpieza de la superficie. Este tratamiento químico se realizó tanto en los sustratos de GaSb como en las películas de GaInAsSb. Aunque el material utilizado cumple con las exigencias requeridas para enmascarar, detectamos que para superficies rugosas la viscosidad de la cera no permite un cubrimiento total dejando zonas expuestas al ataque químico.

Los tiempos de inmersión de los monocristales de GaSb en la solución de ataque fueron de 20”, y de 1’ hasta 5’ en incrementos de 1’. Después de cada tiempo de exposición, se determinó el efecto del ataque, midiendo espesores con un perfilómetro *Dektak 8000* con punta de diamante (12.5 μm de radio). Los parámetros con los cuales se tomaron los perfiles no se variaron entre las diferentes mediciones. Para las películas semiconductoras de $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{As}_y\text{Sb}_{1-y}$ se utilizaron dos muestras diferentes AS-4 y M-37, con tiempos de ataque de 0, 20”, 70” y 190”.

Para el comportamiento óptico de las películas semiconductoras, se realizaron medidas de fotoluminiscencia a baja temperatura, en un crióstato de circuito cerrado de He, con un láser de Ar^+ y una potencia de excitación de 200 mW. Se utilizó un detector de InGaAs enfriado termoelectricamente para las mediciones de intensidad fotoluminiscente.

3. Resultados y Discusión

De los materiales propuestos para fabricar las máscaras se utilizaron parafina, silicona, cera dental, emulsión asfáltica y cera de abejas. Esta última presentó mejor adhesión, facilidad

en su manipulación, resistencia a los ácidos del ataque químico, y fácil remoción, ya que permitió recuperar, en buena parte, la calidad inicial de la sección de la película enmascarada. La velocidad del ataque químico utilizado en el semiconductor GaSb se presenta en la Tabla 1 para sustratos dopados con Te y sustratos no dopados, para diferentes tiempos de ataque. Es importante señalar que, considerando que la razón de dekapado está regida por la orientación, los sustratos utilizados en este estudio presentan la misma dirección cristalográfica (100). La razón de ataque calculada nos permite predecir que, con 20'' de ataque, es suficiente para lograr una completa remoción de óxidos, considerando que las capas de óxidos tienen espesores del orden de los nm [9] y evitando daños en su superficie. Se puede observar de la tabla 1., que la razón de ataque es mayor para en su etapa inicial, y a medida que se aumenta el tiempo de dekapado, la razón disminuye. Este comportamiento se refiere a una razón de ataque diferente para la primera capa de óxidos, que para el material GaSb.

Tabla No.1. Valores de la profundidad del dekapado debido al ataque químico con HCl:HNO₃ (30:1) a 4°C, en monocristales de GaSb sumergidos durante diferentes tiempos en la solución ácida.

Tiempo de Ataque	Profundidad (nm)					
	20''	80''	140''	200''	260''	320''
GaSb:Te (± 5 nm)	190	810	840	1085	1170	1216

Las películas cuaternarias fueron sometidas al mismo ataque químico que el utilizado en los sustratos de GaSb. En la fig. 1 se presentan los espectros de fotoluminiscencia para dos muestras diferentes AS-4 y M-37, que han sido sometidas a tiempos de ataque de 0, 20'', 70'' y 190''.

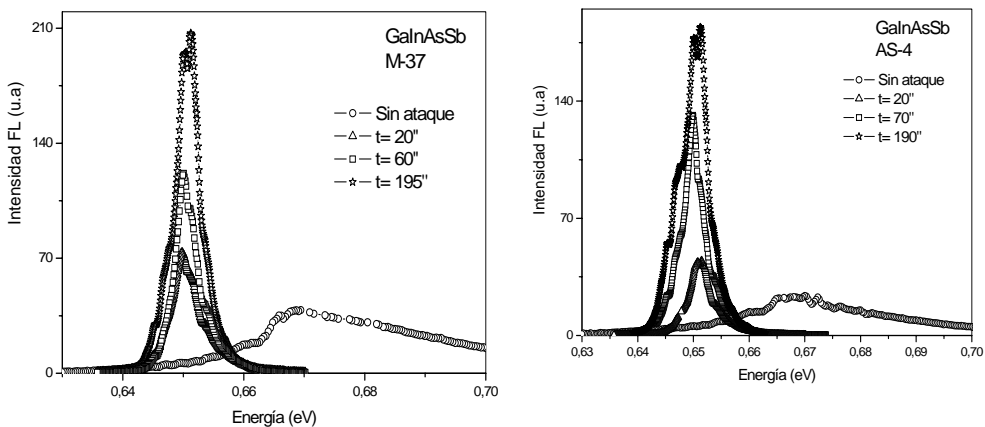


Figura No.1. Espectros de fotoluminiscencia a baja temperatura tomados a las muestras M-37 y AS-4 de GaInAsSb, para tiempos del ataque químico $t = 0, 20'', 70''$ y $110''$.

Para el primer ataque químico, tiempo de inmersión en la solución ácida de $20''$, se observa un incremento en la intensidad de la señal de fotoluminiscencia (FL), y una variación en la posición en energía de la banda de emisión, con corrimiento al rojo de 17 meV y 20 meV respectivamente. Cabe resaltar que el ancho del pico a la altura media en el espectro de las películas atacadas disminuye hasta alcanzar diferencias de un orden de magnitud con respecto a la intensidad del espectro de las películas no atacadas químicamente. Aunque la intensidad de la señal aumenta con el tiempo de ataque, la posición en energía sufre un cambio significativo sólo posterior al primer ataque.

CONCLUSIONES

El efecto del ataque químico de la superficie de películas semiconductoras, realizado durante $20''$, se manifiesta en un cambio de intensidad y en un corrimiento al rojo en la energía de la respuesta de fotoluminiscencia. El aumento del tiempo de ataque lleva a un aumento de la intensidad de emisión fotoluminiscente mientras que la posición de energía no presenta un corrimiento adicional al presentado luego del primer ataque. El fuerte cambio que experimenta la respuesta óptica de las películas de $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{As}_y\text{Sb}_{1-y}$ al someterse a decapado químico se atribuye a la remoción de una capa superficial, que podría ser de óxidos o bien, una capa con contenido de indio metálico. Luego de eliminada esta capa, no hay modificaciones sensibles en la posición en energía de la banda de emisión, y por lo tanto, podemos suponer una homogeneidad en la estequiometría de las películas.

AGRADECIMIENTOS

Este trabajo ha sido realizado con el apoyo financiero de Colciencias-BID Proy.1113-05-11441 y la Universidad del Quindío.

REFERENCIAS

- [1] C. A. Wang, H. K. Choi, S. L. Ransom, G.W. Charache, L. R. Danielson, D. M. DePoy. *Appl. Phys. Lett* **75**, 1305 (1999).
- [2] Yuan Tian, Tianming Zhou, Baolin Zhang, Hong Jiang, Yixin Jin, *Solid State Electronics* **43**, 625 (1999).
- [3] M. J. Cherng, H. R. Jen, C. A. Larsen, G. B. Stringfellow, H. Lundt, P. C. Taylor, *J. Crys. Growth* **77**, 408 (1986).
- [4] O. Madelung y M. Schulz, *Intrinsische Eigenschaften von Elementen der IV. Gruppe und III-V, II-VI und I-VII Verbindungen*. Springer Verlag, 1990.
- [5] Handbook series on Semiconductor Parameters, Edit. M. Levinshstein y S. Rumyantsev, World Scientific 2000.
- [6] E. Tournée, J. L. Lazzari, F. Pitard, C. Alibert, A. Joullié, B. Lambert, *J. Appl. Phys.* **68**, 5936 (1990).
- [7] V. A. Mishurnyi, F. de Anda, A. Yu Gorbachev, V. I. Vasil'ev, N. N. Faleev, *J. Crys. Growth* **180**, 34 (1997).
- [8] E. Papis, A. Piotrowska, E. Kamińska, K. Gojszewska, W. Jung, J. Katcki, A. Kudpa, M. Piskorski, T.T. Piotrowski, *J. Adamczewska, Vacuum* **57**, 171 (2000).
- [9] S. Zollner, M. Garriga, J. Humlíček, S. Gopalan, M. Cardona, *Phys. Rev. B* **43**, 4349 (1991).