

339642

P.- 34.863

RCA 55.361



MEMORIA DESCRIPTIVA

para solicitar

P A T E N T E D E I N V E N C I O N 13 FEB. 1968

en

E S P A Ñ A

por VEINTE años

a nombre de RADIO CORPORATION OF AMERICA, entidad norteamericana, establecida en 30 Rockefeller Plaza, Nueva York, N.Y., Estados Unidos de América, por:

"UN METODO DE HACER UNA UNION PN EN UN DISPOSITIVO SEMICONDUCTOR QUE TENGA UNA PRIMERA SUPERFICIE DE ARSENIURO DE GALIO SUSTANCIALMENTE MONOCRISTALINO".

\*\*\*\*\*

Este invento se refiere en general a dispositivos semiconductores y, más particularmente, a una unión PN mejorada y a un método nuevo para hacerlo. La unión PN mejorada y el método nuevo para su fabricación son particularmente útiles para obtener diodos de laser mejorados del tipo GaAs (arseniuro de galio).

Se ha propuesto hacer el diodo de laser GaAs mediante depósito, desde la fase de vaporización, de una capa epitaxial de GaAs de un tipo de conductividad en una oblea GaAs de un tipo de conductividad opuesta, habiendo sido la

5

10



5 oblea cortada de un cristal único que puede ser un cristal  
obtenido por crecimiento en bote o un cristal de crecimien  
to Czochralski. Te (telurio), que es el impregnador de ti-  
po N deseado para GaAs, debe encontrarse presente en la --  
10 oblea de tipo N en una concentración de  $4 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$  aproxi-  
madamente, pero al punto de fusión de GaAs la solubilidad  
de saturación de Te en GaAs es relativamente baja. En con-  
secuencia, la introducción de ésta gran concentración del  
impregnante Te en una fusión de GaAs durante el crecimiento  
15 del cristal tiende a causar defectos en la malla de cristal  
del cristal GaAs impregnado que resulta. Por esto resulta  
difícil lograr cristales GaAs debidamente impregnados, en  
cristales de crecimiento de bote o de crecimiento Czochralski,  
que contengan a la vez requisitos de una gran impregnación  
y una calidad cristalina alta, los cuales requisitos son -  
necesarios para que un diodo laser sea eficiente. Es por -  
ello que menos de un 10% de los diodos laser del tipo GaAs  
hechos por método conocido en el arte, empleando obleas --  
cortadas de cristales obtenidos por crecimiento en bote o  
20 por crecimiento Czochralski, sean satisfactorios.

En una exposición sucinta, la unión PN mejorada se -  
forma entre capas epitaxiales de crecimiento sucesivo de -  
tipo P y de tipo N con gran impregnación, y desde la fase  
líquida, en un substrato GaAs que puede comprender una es-  
25 tructura monocristalina de calidad corriente. La capa epi-  
taxial de tipo N se deposita en el substrato mediante la -  
aplicación de una solución previamente calentada al subs-  
trato, la cual solución comprende Ga (galio), GaAs y Te, -  
y dejándose que la solución se enfríe en el substrato. Se-  
mejantemente, la capa epitaxial de tipo P se deposita so--  
30



bre una superficie que se ha limpiado de la capa epitaxial de tipo N con una solución previamente calentada, que comprende Ga, GaAs y Zn (zinc), y se le deja enfriar.

5 La unión mejorada PN y el método novedoso para hacer la se describen detalladamente a continuación y en relación con los dibujos que se acompañan, en los cuales:

La FIGURA 1 es un dibujo esquemático de un aparato - útil en aplicación de éste invento,

10 Las FIGURAS 2 a 5 son vistas frontales en elevación de regiones impregnadas de GaAs, que indican los pasos sucesivos de éste nuevo método para fabricar una unión mejorada de tipo PN, y

15 La FIGURA 6 es una vista en perspectiva, parcialmente esquemática, de un diodo laser hecho por el nuevo método y conectado a una fuente de voltaje.

La unión mejorada PN, según se utiliza en un diodo - laser GaAs mejorado 8 que se indica en la FIGURA 6, por ejemplo, es producido por el nuevo método de formar regiones de tipo P y de tipo N de gran impregnación y de excelente formación cristalina, mediante epitaxia de fase líquida. Se -  
20 obtiene ventaja del hecho que la solubilidad de saturación de Te en GaAs es alta en las temperaturas relativamente bajas empleadas para el crecimiento epitaxial de un sistema de fase líquida.

25 Refiriéndonos ahora a la FIGURA 1 de los dibujos, en la misma se indica un aparato para hacer la unión mejorada PN. Un substrato de material semiconductor, en la forma de una oblea 10, es dispuesto firmemente en el piso 12 de un bote 14 por cualquier medio adecuado, tal como una grampa  
30 16. La oblea 10 puede ser lo mismo de tipo N, de tipo P o

23 MAYA



5 de GaAs intrínsecamente, teniendo un espesor de 0,051 mm aproximadamente y superficies opuestas principales de 0,323 milímetros cuadrados aproximadamente. El bote 14 es hecho de material refractario que es químicamente inerte relativamente, tal como grafito u otro semejante.

10 El bote 14 se inserta en un horno de tubo refractario 18, tal como un tubo de cuarzo, y medios de calentamiento, tal como un alambre espiral 20, es colocado alrededor del tubo 18 para calentar a éste último eléctricamente de manera bien conocida en el arte. Una corriente de gas no oxidante, tal como hidrógeno, helio, nitrógeno o mezclas de los mismos, se hace pasar a través del tubo horno 18 de modo que las reacciones se produzcan dentro del mismo en un ambiente no oxidante.

15 Se desea obtener mediante crecimiento una capa 22 epitaxial de tipo N de gran impregnación y con una alta calidad cristalina sobre la superficie superior 24 de la oblea 10. Con este propósito, la superficie 24, preferentemente un plano de cristal (100) o (111), de la oblea 10 se limpia amolándola, puliéndola o grabándola por cualquier medio adecuado. Por ejemplo, la superficie 24 puede ser amolada con una substancia abrasiva, tal como  $Al_2O_3$  o carburo de silicio, pulida con hipoclorito de sodio y una tela de seda, y grabada con aguafuerte adecuada.

20  
25 Se utiliza una mezcla compuesta de 8 gramos de Ga, 1.2 gramos de GaAs y 4 miligramos de Te, adaptada para formar la solución 26 cuando es fundida. Esta mezcla se calienta en el bote 14 a una temperatura entre los 880°C y 920°C mientras el horno de tubo 18 es inclinado de modo que la solución 26 esté fuera de contacto con la oblea 10.



5 Cuando la solución 26 llega a una temperatura entre los 880°C y 920°C, la mezcla se funde y el tubo es inclinado (en el sentido del reloj mirando a la FIGURA 1) de modo que la solución 26 es dispuesta sobre la superficie superior principal 24 de la oblea 10. Entonces se interrumpe el calentamiento del tubo horno 18 y se deja enfriar la solución 26 hasta una temperatura de 400°C aproximadamente. Se puede emplear un termómetro de par termoelectrónico (que no se muestra) para indicar la temperatura de la solución 26. Durante este período de enfriamiento (920°C a 400°C), GaAs se disuelve inicialmente con la solución 26 desde la superficie 24 y después se cristaliza desde la solución 26 para formar una capa 22, según se indica en la FIGURA 2, de tipo N de crecimiento epitaxial.

15 Después que la solución 26 se ha enfriado a una temperatura de 400°C aproximadamente, el tubo horno 18 se vuelve a su posición original, según se indica en la FIGURA 1, quitándose el sobrante de la solución 26 de la oblea 10 y dejando en la misma la capa 22, de tipo N de GaAs monocristalino impregnado con Te, que fué depositada epitaxialmente. El número de átomos donantes Te en la capa 22 que ha sido así formada, es del orden de  $10^{18} \text{ cm}^{-3}$ . Si la superficie 24 de la oblea 10 es de 0,323 milímetros cuadrados, la capa 22 de tipo N de GaAs impregnado y cristalizado inicialmente de la solución 26 (con los componentes en las cantidades especificadas) en la oblea 10 es de -- 0,102 mm de espesor aproximadamente.

25 Si se desea hacer un diodo laser del tipo indicado en la FIGURA 6, la superficie principal 24 de la oblea GaAs 10 debe ser el plano de cristal GaAs (100) o

339642



(111) porque las capas que habrán de ser formadas por crecimiento en la misma podrán entonces ser tajadas en ángulos rectos para proveer planos de espejo paralelos. Se ha observado que aún cuando la estructura de cristal de la oblea monocristalina 10 puede ser de una calidad ordinaria, la capa epitaxial 22 formada por crecimiento en el plano (100) o (111) de la superficie 24 de la oblea 10, es sin embargo de una calidad cristalina muy alta y contiene la impregnación requerida para su empleo en un diodo laser, según se explicará más adelante.

La superficie superior 30 de la capa 22 se frota con un limpiador "teflon" y se lava en ácido clorhídrico concentrado e hirviendo. La superficie 30 es entonces amolada hasta que el espesor de la capa 22 sea entre 0,064 a 0,089 mm. La superficie 30 es entonces pulida y grabada por cualquier medio adecuado según, como por ejemplo, se describió en relación con la superficie 24.

Ahora se desea depositar una capa de tipo P 32 (FIGURA 3) de GaAs en la superficie limpia 30 por el método mejorado. Para éste fin se calienta una mezcla de componentes en las proporciones de 8 gramos de Ga, 1.8 gramos de GaAs y como 0.5 gramos de Zn, para formar una solución fundida, según se describió para la solución 26, en el bote 14. Cuando la solución alcanza una temperatura de entre 910°C a 950°C, el tubo horno 18 es inclinado (en el sentido del reloj mirando a la FIGURA 1) de modo que la solución cubra la superficie 30 de la capa 22. Entonces se interrumpe el calentamiento del tubo 18 y se deja enfriar la solución hasta 400°C aproximadamente. A los 400°C, más o menos, el tubo horno 18 es vuelto a su posición original según se



muestra en la FIGURA 1. Durante el enfriamiento de la solución (de 950°C a 400°C) la capa monocristalina 32 altamente impregnada y de excelente calidad cristalina se deposita con un espesor de 0,102 mm aproximadamente. La superficie superior 34 de la capa 32 es entonces limpiada, amolada, pulida y grabada, según se describió en relación con la superficie 30 de la capa 22.

Depositando primero la capa 22 de tipo N y depositando después la capa 32 de tipo P sobre la superficie limpia 30 de la capa 22 de tipo N, la superficie original 30 resulta ser una unión PN entre las capas 22 y 32. La superficie 30 es considerada como la unión mecánica PN entre las capas 22 y 32. Sin embargo, para hacer un diodo laser eficiente se ha comprobado que es deseable hacer una post-difusión de las capas 22 y 32 para inter-difundir el Zn de la capa 32 de tipo P en la capa 22 de tipo N. Esto se logra con el calentamiento de las capas 22 y 32 a entre 900°C y 975°C durante un período de entre  $\frac{1}{2}$  a 4 horas. Durante éste tiempo el Zn de la capa 32 se difunde hacia la capa 22 para formar una unión PN 36 (FIGURA 4) desplazada a una distancia de 2 micrones aproximadamente de la unión mecánica 30. No obstante, durante el período de inter-difusión por calor ninguna cantidad substancial de Te se difunde desde la capa de tipo N 22 hacia la capa 32 de tipo P.

Ahora se amola y se pule la capa 32 de tipo P hasta que su espesor sea de entre 0,013 mm y 0,025 con los objetivos que se indicarán seguidamente. La oblea de sustrato 10 es quitada, como mediante corte o rebajadura, y la capa 22 es amolada a un espesor de 0,076 mm aproximadamente, de modo que el espesor total de las capas 22 y 32 combinadas

339642



sea de 0,102 mm aproximadamente.

5 En la fabricación de un diodo laser, si la oblea de substrato 10 es del mismo tipo de conductividad de la capa 22 y la oblea 10 es impregnada suficientemente, la oblea no tiene que ser sacada porque puede formar parte del contacto eléctrico a la capa 22. En cambio, si la oblea de substrato 10 es de un tipo de conductividad opuesta al de la capa 22, la oblea tiene que ser sacada porque forma una unión PN con la capa 22 que es influida opuestamente con respecto a la unión PN 36.

10 Las superficies principales expuestas de las capas recubiertas 22 y 32 son entonces metalizadas. Esto se puede lograr por evaporación de Sn (estaño) sobre una superficie principal 38 (FIGURA 5) calentada (550°C) y recubierta de la capa 22. Las superficies principales de las capas 22 y 32 se cubren con níquel, como con una solución de níquel sin electrodos, y después se cubre con oro, como con una solución de oro sin electrodos, proveyéndose una recapa de metal 40 en la superficie principal 38 de la capa 22 y una recapa de metal 42 en la superficie principal recubierta 44 de la capa 32.

15 El diodo laser mejorado 8 (FIGURA 6) de características excelentes de operación puede obtenerse tejando el dispositivo semiconductor de la FIGURA 5 por el plano (110) para obtener superficies de espejo paralelas 32 y 54. Las superficies 52 y 54 son perpendiculares a la unión PN 36. Las superficies paralelas 52 y 54 pueden ser separadas a una distancia de entre 0,254 y 1,270 mm.

20 Las superficies paralelas y opuestas 56 y 58 del dispositivo 8, perpendiculares a las superficies de espejo

30  
339642



23

52 y 54, son aserradas y se les hace asperezas de modo que no funcionen como espejos. Las superficies 56 y 58 pueden estar separadas preferentemente de 0,076 a 0,127 mm.

5 Cuando una fuente de voltaje 60 es aplicada entre las recapas de metal 40 y 42 sobre las cubiertas 22 y 32, respectivamente, de modo que la corriente fluya a través del diodo 8, luz coherente en la región infrarroja (8500 Å aproximadamente) es emitida (según se indica por la flecha 62) desde la unión PN 36, si la corriente a través del diodo 8 es suficientemente alta y si la temperatura del diodo es adecuada. A la temperatura de nitrógeno líquido, los diodos laser hechos por el nuevo método exhibieron potencialidad laser de entrada de menos de 1000 amperes/cm. A la temperatura ambiente, sin embargo, los diodos laser hechos por el nuevo método exhibieron potencialidad de entrada de aproximadamente  $\frac{1}{2}$  de la de los diodos laser hechos por medios conocidos en el arte.

10 La operación mejorada del diodo laser 8 hecho por el nuevo método se cree que se debe al hecho de que la solubilidad de saturación del Te en una solución GaAs-Ga es alta a las temperaturas relativamente bajas (880°C-920°C) empleadas en el crecimiento epitaxial de la capa 22 de tipo N desde la fase líquida. La concentración deseada de Te de aproximadamente  $4 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$  es muy inferior a la solubilidad de saturación en la solución a esta temperatura. Por lo tanto, la introducción de esta relativamente alta concentración de Te en GaAs durante el crecimiento epitaxial desde la fase líquida no tiende a causar trastornos en la formación de la malla de cristal de GaAs. En cambio, al punto de fundición de GaAs (1250°C), a manera de contraste,

30  
339642

13 FEB 1967



5  
10  
15  
la solubilidad de saturación de Te es relativamente baja y la introducción de concentraciones altas de Te desde la fase de vaporización tiende a ser asociada con la formación de defectos en la malla de cristal. En consecuencia las uniones PN formadas por las regiones de tipo N y de tipo P depositadas sucesivamente desde la fase líquida de soluciones, son superiores a aquellas obtenidas por medios conocidos en el arte, métodos de fase de vaporización y reúnen a la vez los requisitos de una gran impregnación y una calidad cristalina alta. Por ello, substancialmente todos los diodos laser GaAs hechos por el método nuevo son lasers aceptables de alta calidad, en contraste con menos del 10% de los diodos laser hechos por los mencionados métodos anteriores.

15  
La presente solicitud que corresponde a la presentada en Estados Unidos de América con fecha 25 de Abril de 1966 bajo el número 544.934, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

N O T A

20  
Los puntos de invención propia y nueva que se presentan para que sean objeto de la presente solicitud de Patente de Invención en España, por VEINTE años, son los siguientes:

25  
1.- Un método de hacer una unión PN en un dispositivo semiconductor que tenga una primera superficie de arseniuro de galio sustancialmente monocristalino, caracterizado por los pasos de formar mediante crecimiento en dicha primera superficie una primera capa epitaxial de GaAs de tipo N impregnada con Te por

339642



5 aplicación a dicha superficie de una primera solución pre-  
 viamente calentada y que comprende Ga, GaAs y Te y enfrián-  
 dose dicha primera solución para que cristalice y así for-  
 mar con la misma dicha primera capa, formándose de este mo-  
 do una región de tipo N, y formándose por crecimiento sobre  
 dicha primera capa una segunda capa epitaxial de GaAs im-  
 pregnada Zn por aplicación a dicha primera capa de una se-  
 gunda solución previamente calentada comprendiendo Ga, GaAs,  
 10 y Zn y enfriándose dicha segunda solución para cristalizar  
 la y así formar de la misma la dicha segunda capa, formán-  
 dose así una región de tipo P y una primera unión PN con -  
 dicha región de tipo N.

15 2.- Un método de hacer una unión PN según se define  
 en la reivindicación 1, caracterizado además por el paso -  
 adicional de calentar las dichas primera y segunda capas -  
 epitaxiales para difundir parte de dicho Zn desde la segun-  
 da capa a la primera capa, formándose así una segunda unión  
 PN separada de dicha primera unión.

20 3.- Un método de hacer una unión PN según se define  
 en la reivindicación 1, en el cual dicha primera capa es -  
 lo mismo un plano (100) o (111) del cristal, y dicha prime-  
 ra capa es limpiada, pulida y grabada antes de formarse --  
 por crecimiento en la misma la segunda capa.

25 4.- Un método de hacer una unión PN según se define  
 en la reivindicación 1, en el cual dicha primera solución  
 es aplicada a dicha primera superficie a una temperatura -  
 de entre 880°C y 920°C y quitándose la de dicha primera su-  
 perficie cuando la dicha primera solución se enfría a 400°C  
 aproximadamente, y en el cual dicha segunda solución es --  
 30 aplicada a una superficie que se ha limpiado de dicha pri-

339642



mera capa a una temperatura de entre 910°C y 950°C, y quitándosela de dicha primera capa cuando la dicha segunda solución se enfria a 400°C aproximadamente.

5.- Un método de hacer una unión PN según se define en la reivindicación 1, en el cual dicha primera solución es formada con una mezcla de Ga, GaAs, y Te en las proporciones de 8:1.2:0.004, por peso, respectivamente, y dicha segunda solución es formada con una mezcla de Ga, GaAs, y Zn en las proporciones 8:1.8:0.5, por peso, respectivamente.

6.- Un método de hacer una unión PN según se define en la reivindicación 4, comprendiendo el paso adicional de calentar las dichas primera y segunda capas epitaxiales a una temperatura de entre 900°C y 975°C por un período de  $\frac{1}{2}$  a 4 horas y así formar otra unión PN separada de la dicha primera unión PN.

7.- Un método de hacer una unión PN según se define en la reivindicación 4, en el cual dicha primera solución es formada con una mezcla de Ga, GaAs y Te en las proporciones de 8:1.2:0.004, por peso, respectivamente, y dicha segunda solución es formada con una mezcla de Ga, GaAs, y Zn en las proporciones de 8:1.8:0.5, por peso, respectivamente.

8.- Un método de hacer una unión PN en un dispositivo semiconductor que tenga una primera superficie de arseniuro de galio sustancialmente monocristalino.

Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede representado en el dibujo que se acompaña y para los fines

339642



que se han especificado.

La presente Memoria consta de trece hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid,

P.A.

22 ABR 1967

*Alfonso de E...*  
Alfonso de E...  
Por...

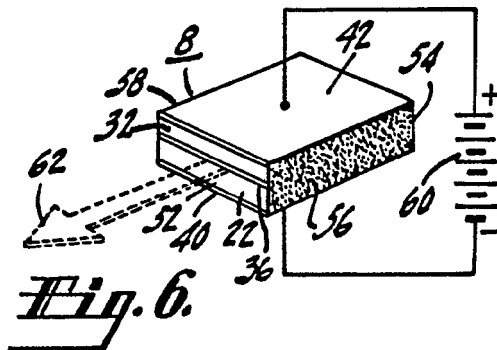
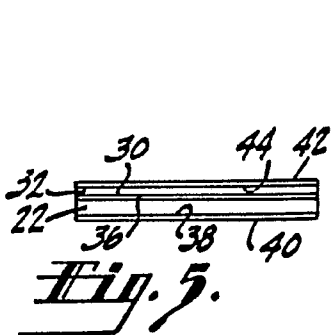
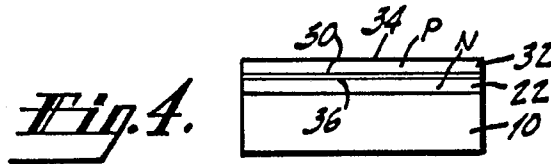
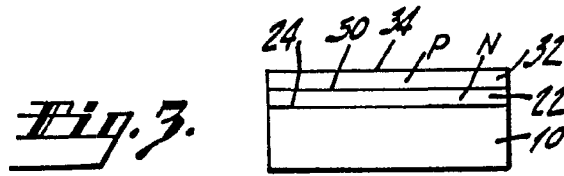
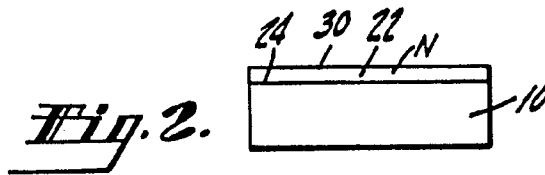
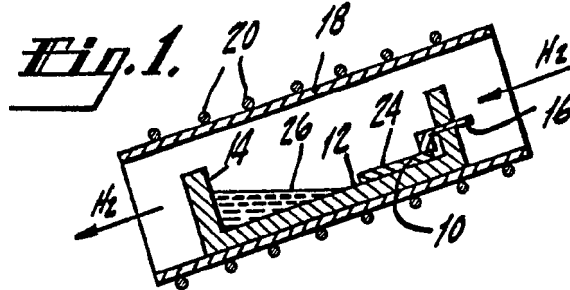
5

MLG.

339642

339642

339642



Radio Corporation of America  
*[Handwritten signature]*