

## PROCESO DE DIFUSION PARA LA OBTENCION DE DIODOS EMISORES DE LUZ (DEL) CON EMISION EN EL RANGO VISIBLE DEL ESPECTRO

Elena Vigil y Domingo Jacob

Laboratorio de Investigaciones de Electrónica del Estado Sólido (LIEES), U.N.

### ABSTRACT

Great interest exists at the present time in the technology of light emitting p-n junctions due to their application in optoelectronic devices.

The obtention of red and orange light emitting junctions for the first time in Cuba is described in this paper. These were obtained by Zn diffusions in  $GaAs_xP_{1-x}$  and GaP respectively.

Diffusion parameters and their incidence in the characteristics of the diffused samples are analyzed. Particular attention is paid

to junction depth which is of great importance in surface emitting light emitting diodes (L.E.D.). The dependence of junction depth on diffusion temperature and time is determined. This allows its control in the diffusion process.

The electrical and optical characteristics of the obtained devices are given.

### RESUMEN

La tecnología de la obtención de junturas p-n emisoras de luz en el visible presenta gran interés actualmente debido a la creciente utilización de dispositivos optoelectrónicos que se basan en las mismas.

En el presente trabajo se describe la obtención por primera vez en Cuba de junturas p-n que emiten luz roja y naranja. Estas han sido obtenidas mediante la difusión de Zn en  $GaAs_xP_{1-x}$  y GaP respectivamente.

Se analizan los distintos parámetros de la difusión y su incidencia en las características de las muestras difundidas, en particular la profundidad de la juntura, parámetro de suma importancia para los diodos emisores de luz (DEL) que emiten por la superficie. Para las condiciones de difusión utilizadas se determina la dependencia de esta profundidad con el tiempo y la temperatura, lo que permite el control de la misma en el proceso.

Se presentan las características eléctricas y ópticas de los dispositivos obtenidos.

## INTRODUCCION

El diodo emisor de luz (DEL) es uno de los dispositivos semiconductores más sencillos. La luz es emitida cuando la juntura se polariza en directa, inyectándose portadores minoritarios a ambos lados de ella que al recombinarse radiativamente lo hacen con desprendimiento de fotones.

Uno de los métodos más utilizados para la producción de diodos emisores de luz (DEL) lo constituye el método de obtención de junturas p-n por difusión de un dopante tipo p (Zn) en un sustrato tipo n (los III-V y sus soluciones sólidas) en un ampulla sellada bajo vacío a una temperatura entre 650 y 900°C y un tiempo variable desde unos minutos hasta varias horas.

La coloración de la radiación emitida está determinada por la banda prohibida del material básico utilizado para la construcción del dispositivo, así como por la presencia de impurezas. En la difusión se utiliza el GaAs para obtener diodos infrarrojos, mientras con GaP se obtienen emisores verdes (o de menor frecuencia que el verde). Entre las soluciones sólidas el  $\text{GaAs}_x\text{P}_{1-x}$  puede emitir en un rango variable dentro del visible dependiendo de la proporción de As y P; la x debe tener tal valor que se obtenga preferiblemente un material de banda directa necesario para una mayor eficiencia.

Las características de la juntura obtenida depende del mecanismo

de difusión imperante, el que a su vez está determinado por la fuente utilizada.

En el GaP se utilizan fuentes de Zn,  $\text{Zn P}_2$ , GaP-Zn, etc. (1, 2 y 3) y en el  $\text{GaAs}_x\text{P}_{1-x}$  se utilizan  $\text{As}_2\text{Zn}$ , GaAs-Zn y GaP-Zn (3). Con fuente de Zn solo, la difusión es más rápida que si hay presencia de As o P (4), debido a que los mecanismos de difusión son diferentes en uno y otro caso. Estos mecanismos determinan también la regularidad del frente de difusión. Así se obtienen junturas más planas y menos profundas con la presencia de As o de P(1).

Otros factores que contribuyen a obtener juntura p-n-plana lo son la temperatura y tiempo de difusión, así como la calidad de los sustratos. Temperaturas superiores a 900°C y tiempo de varias horas tienden a producir junturas irregulares. Mientras más alta es la temperatura menos debe ser el tiempo de difusión para obtener junturas regulares.

En el presente trabajo se describe el proceso desarrollado para las difusiones de Zn en el GaP y  $\text{GaAs}_x\text{P}_{1-x}$  tipo n con el fin de obtener junturas p-n electroluminiscentes en el rango visible, se obtienen las relaciones existentes entre la profundidad de la juntura y el tiempo y temperatura de difusión y se analiza la influencia del proceso tecnológico en las características de los DEL obtenidos.

## DESARROLLO EXPERIMENTAL

La difusión escogida es la de fuente de Zn puro en sustrato de GaP

y  $GaAs_xP_{1-x}$  tipo n.

La orientación de ambos tipos de sustratos es la (100) y están depados con Te con concentraciones en el rango de  $10^{17} \text{ cm}^{-3}$ . El  $GaAs_{0,6}P_{0,4}$  es una capa epitaxial crecida por EFL sobre un sustrato de GaAs. El ámpula de cuarzo posee un volumen entre 15 y 20  $\text{cm}^3$  en la generalidad de los casos. La cantidad de Zn colocada dentro del ámpula es de 5mg por cada  $10\text{cm}^3$  de volumen del ámpula. Esta es colocada de forma tal dentro del horno que todos los sustratos quedan siempre ubicados en la zona de temperatura constante.

Las características particulares de cada proceso de difusión se muestran en las tablas 1 y 2.

DIFUSIONES EN FOSFURO DE GALIO

DIFUSION	T°K	$\frac{1}{T} \times 10^5 (\text{°K})^{-1}$	t (min)	$\sqrt{t} (\text{min})^{1/2}$	$X_j (\mu\text{m})$	N	$X_j / t^{1/2}$
DPO	1148	87,12	171	13,1	51	22	3,9
DP1	1133	88,26	130	11,4	29	20	2,5
DP2	1148	87,12	95	9,8	36	23	3,6
DP3	1140	87,72	120	10,9	49	18	4,5
DP4	1146	87,26	30	5,5	30	12	5,5
DP5	1163	85,98	10	3,3	39	14	11,8

$X_j$  = Profundidad de la junta  
N = número de mediciones de  $X_j$  realizadas.

Tabla 1

DIFUSION	T°K	$\frac{1}{T} \times 10^5 (\text{°K})^{-1}$	t (min)	$\sqrt{t} (\text{min})^{1/2}$	$X_j (\mu\text{m})$	N	$X_j / t^{1/2} (\mu\text{m}/\text{min}^{1/2})$
DPA-3	1140	87,72	120	10,9	59	22	5,4
DPA-4	1146	87,26	30	5,5	30	21	5,5
DPA-5	1163	85,98	10	3,3	17	48	5,2

$X_j$  = Profundidad de la junta  
N = número de mediciones de  $X_j$  realizadas

Tabla 2

Para revelar la junta se clivan pequeñas partes del sustrato donde se ha efectuado la difusión y se atacan durante 15 seg en una mezcla de  $1 \text{ H}_2\text{O}_2$ ;  $1 \text{ HF}$ ;  $10 \text{ H}_2\text{O}$  si se trata del  $GaAs_xP_{1-x}$  y una mezcla de  $1 \text{ H}_2\text{O}_2$ ;  $1 \text{ HF}$  si se trata de GaP; bajo fuerte iluminación.

Las muestras atacadas son observadas al microscopio y producto del ataque diferenciado en una y otra zona se detecta una línea divisoria que corre paralela a la superficie (Fig. 1).

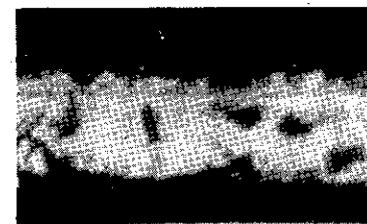


Fig. 1 Línea de la junta revelada por ataque químico

Otro método utilizado para la detección de la juntura consiste en polarizar en directa al diodo y observar la radiación emitida por los bordes. La zona de emisión aparece como una línea brillante cuando se observa al microscopio y permite también, determinar la profundidad y regularidad de la juntura (Fig. 2).

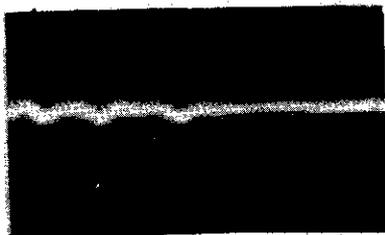


Fig. 2 Línea de la emisión que reproduce la línea de la juntura

La característica volt-ampérica se obtuvo en la pantalla de un osciloscopio utilizando un caractereógrafo.

Se determinó el espectro de emisión de los dispositivos utilizando un monocromador ZMR-3. Los DEL eran alimentados por pulsos y la detección se hizo utilizando fotomultiplicador acoplado a un osciloscopio.

Para la determinación de la eficiencia cuántica se utilizó un fotodiodo de silicio de 1cm de diámetro, de manera que recogiera prácticamente toda la luz del DEL en contacto con él. Este fotodiodo de silicio estaba calibrado para luz de  $\lambda = 8500 \text{ \AA}$  y determinando su ca

racterística espectral se extendió el rango de calibración a otras longitudes de onda.

## RESULTADOS Y DISCUSION

### A. Profundidad y regularidad de las junturas.

Los resultados de las profundidades de junturas obtenidos se muestran en las tablas 1 y 2. Los valores de profundidad cubren desde unos 20 hasta 70  $\mu\text{m}$ . Fue observado al microscopio que la zona de emisión, cuando se polariza el diodo en directa, coincide perfectamente con la línea obtenida por ataque químico para revelado de la misma, demostrándose la equivalencia de ambos métodos para detectar la juntura y determinar su profundidad.

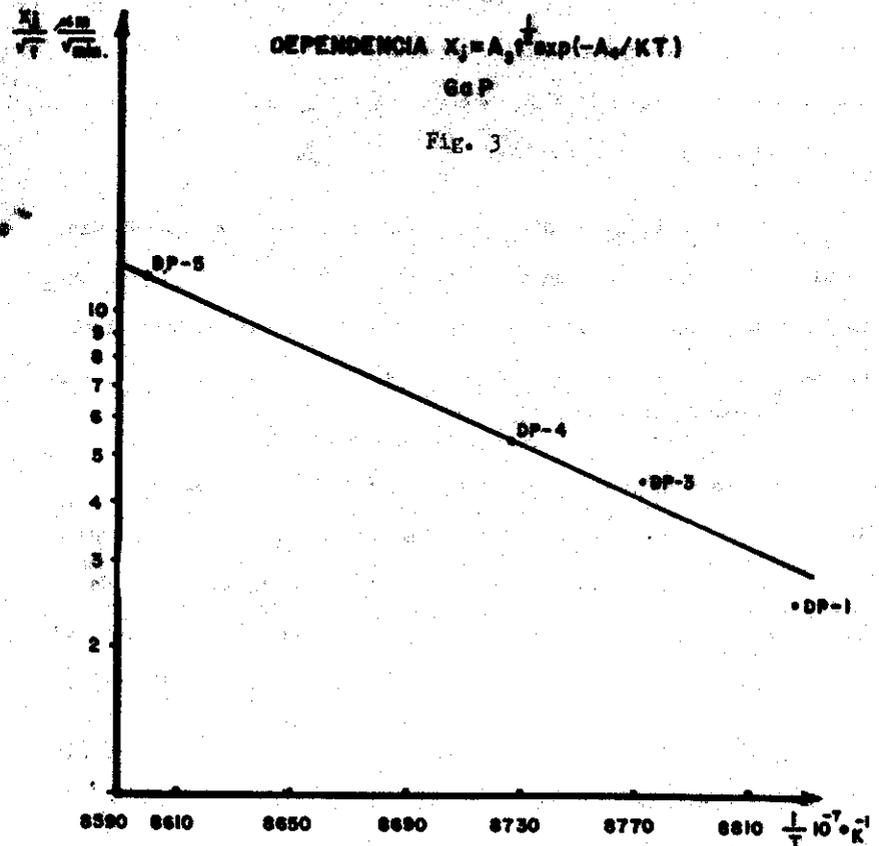
En el  $\text{GaAs}_{0,6}\text{P}_{0,4}$  las difusiones con tiempo mayores que 90 min. resultaron deterioradas, en el mejor de los casos (la No. 3) se obtuvo juntura (observada por revelado) pero no se obtuvo emisión luminosa. En el GaP los tiempos y temperaturas utilizados en todos los casos sí formaron juntura.

Las junturas resultaron relativamente planas. En el  $\text{GaAs}_{0,6}\text{P}_{0,4}$  las junturas resultaron muy irregulares en las difusiones de tiempo largo y alta temperatura (difusión 3 y 4) y más regular en la de tiempo corto (difusión 5). En el GaP, idénticamente la regularidad estuvo en concordancia con el tiempo y la temperatura de difusión.

De los resultados obtenidos se puede concluir que en el rango alto de temperaturas utilizado no se pueden utilizar tiempos mayores que 30 min si se desea obtener junturas más o menos regulares.

En la figura 3 se muestra el cumplimiento de la relación:

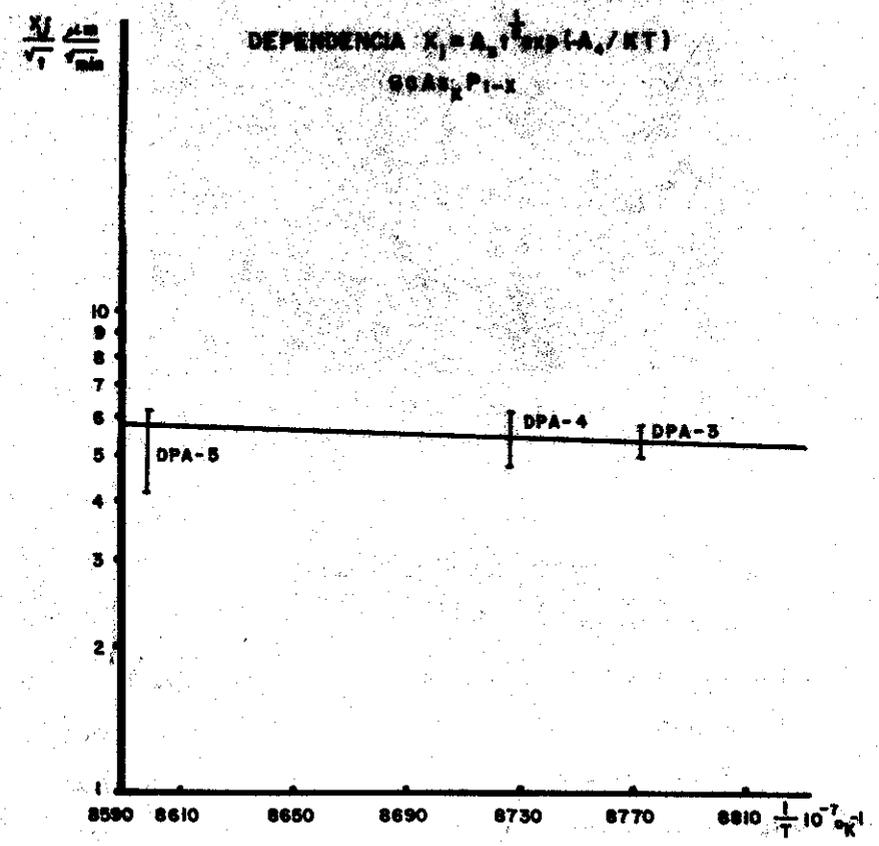
$x_j = A_3 t^{1/2} \exp(-A_1/KT)$  para el GaP. Se observa en esta figura el cumplimiento de la ley con un valor de  $A_1 = 5,43 \text{ eV}$  y un valor de  $A_3 = 232 \text{ cm/h}^{1/2}$ . Estos valores dependen del mecanismo de difusión dominante, el que a su vez está determinado por las condiciones tecnológicas y la fuente utilizada en la difusión (5). Para difusión utilizando Zn elemental como fuente, este valor no aparece reportado anteriormente.



Para el Ga As<sub>0,6</sub> P<sub>0,4</sub> la dependencia obtenida es presentada en la

figura 4 donde el valor calculado de  $A_1$  es de  $0,034 \text{ eV}$  y el de  $A_3 = 0,0065 \text{ cm/h}^{1/2}$ .

Fig. 4



B. Característica volt-amperica

En la figura 5 se observa una curva volt-amperica típica. La resistencia resulta alta debido a la ausencia de contacto metálico.

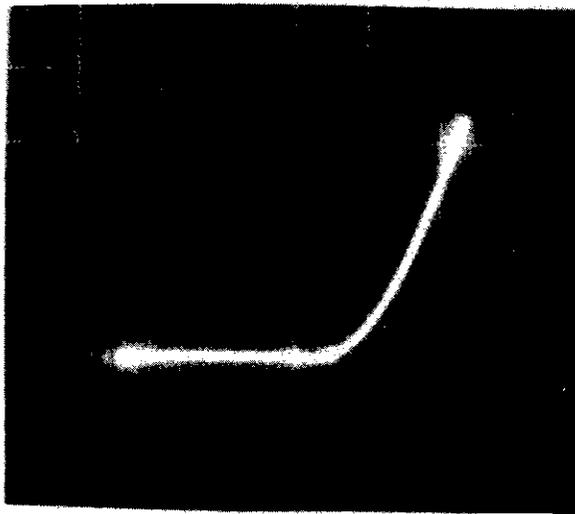


Fig. 5 Característica volt-ampérica de diodos de  $\text{GaAs}_{0,6}\text{P}_{0,4}$ . Eje y, 10 ma/div., eje x, 2 V/div.

Solamente las difusiones en  $\text{GaAs}_{0,6}\text{P}_{0,4}$  en las cuales la profundidad de la juntura resultó mayor que  $60\ \mu\text{m}$  no produjeron juntura p-n. Esto se atribuye a que las concentraciones de aceptores y donores se igualan en la zona de composición variable de la capa epitaxial. En lo que respecta a la característica volt-ampérica no existen diferencias entre las difusiones con distintas profundidades.

### C. Emisión espectral

Diodos de  $\text{GaAs}_{0,6}\text{P}_{0,4}$ .

De acuerdo a la composición del material tipo n de estos diodos, deberían emitir en el rango de  $6450$  a  $6650\ \text{\AA}$ . Sin embargo, el espectro analizado a partir de la emisión por el borde arrojó que los diferentes diodos emitían en el rango de  $6650$  a  $6750\ \text{\AA}$ . Este corrimiento, así como las diferencias entre unos y otros diodos se estima se deben a la absorción que sufre la luz en el propio dispositivo. El semiancho espectral resultó de  $200\ \text{\AA}$  como promedio.

Diodos de PGa.

Estos diodos presentaron emisión desde el rojo hasta el verde, o sea, desde  $5456\ \text{\AA}$  hasta  $6900\ \text{\AA}$ .

La emisión verde corresponde a transiciones banda-banda y la amarilla y roja a niveles dentro de la banda prohibida ocasionadas por impurezas. Es conocido que el complejo Zn-O da un nivel de impurezas que origina emisión roja en el PGa.

### D. Eficiencia

Se determinó la eficiencia cuántica externa de los diodos de  $\text{GaAs}_{0,6}\text{P}_{0,4}$ . Dada la profundidad de la juntura que presentaban los diodos obtenidos,  $30$  y  $17\ \mu\text{m}$  para las difusiones 4 y 5 respectivamente, no fue posible determinar la eficiencia de emisión superficial. La eficiencia de la emisión por un borde resultó de  $0,007\%$  y  $0,0015\%$  para las difusiones 5 y 4 respectivamente, para una densidad de co-

fuente de  $10 \text{ amp/cm}^2$ . La mayor eficiencia de la difusión es atribuible a que el tiempo de difusión fue menor, por lo que la capa epitaxial debe haber resultado menos dañada durante la difusión.

#### CONCLUSIONES

Se ha realizado un estudio de la difusión de Zn con fuente de Zn puro en sustratos de  $\text{GaAs}_{0.6}\text{P}_{0.4}$  y de GaP, por primera vez en el país, obteniéndose junturas p-n electroluminiscentes que emiten luz roja y naranja respectivamente y encontrándose que para estas condiciones se cumple la relación  $I_j = A_3 t^k \exp(-A_4/kT)$  con un valor de  $A_3 = 0.0065 \text{ cm/h}^k$  y de  $A_4 = 0.0344 \text{ eV}$  para el  $\text{GaAs}_{0.6}\text{P}_{0.4}$  y un valor de  $A_3 = 232 \text{ cm/h}^k$  y  $A_4 = 5.43 \text{ eV}$  para el GaP.

Se ha determinado la profundidad de la juntura utilizando la técnica de revelado de la juntura p-n por ataque químico en GaP y  $\text{GaAs}_x\text{P}_{1-x}$  y comparándose la línea revelada con el borde de la zona de emisión (zona activa); se encontró coincidencia completa entre ambas, pudiéndose utilizar uno u otro método para la determinación de la profundidad de la juntura.

Los resultados de eficiencia cuántica externa y análisis espectral demuestran que la luz sufre absorción considerable en el propio dispositivo. Para dispositivos emisores de superficie y no de borde, deberán disminuirse el tiempo y la temperatura de acuerdo con las dependencias de estos parámetros de la profundidad de la juntura que

han sido determinadas en el presente trabajo.

#### BIBLIOGRAFIA

1. A. E. Widmer y H. Fehlan *Solid State Electronic*, 14, 423 (1971).
2. E. Nebauer, *Phys Stat. Sol (a)*, 49, 249 (1978).
3. Yuichi Ono y Kazuhiro Kurata, *Japanese Journal of Applied Physics*, 11, 55 (1972).
4. H. B. Stoneham, J. F. Gibbons, *Journal of Applied Physics*, 48, 5086 (1977).
5. C. J. Nuese, *Solid State Electronics*, 2, 735 (1966).