

Análisis por fotoluminiscencia del $\text{GaAs}_{1-x}\text{P}_x$: p y $\text{GaAs}:p$ tratados térmicamente con Si_3N_4 como encapsulante.

E. Vigil, M. Gutiérrez y M. Mestre
U.C.T. LIEES, Universidad de La Habana

RESUMEN

Se estudia, utilizando la técnica de fotoluminiscencia, los efectos que pueden originar las condiciones de atmósfera, tiempo y temperatura propias del proceso de difusión de impurezas de Zn en un sistema semicerrado para muestras homogéneas de $\text{GaAs}:p$ y $\text{GaAs}_{1-x}\text{P}_x:p$, cuyas superficies son protegidas con una capa de Si_3N_4 . En todas las muestras sometidas a condiciones de temperatura y atmósfera durante el tiempo de difusión, se observó un aumento de la luminiscencia. Esto puede explicarse por una disminución de los defectos que constituyen centros de recombinación no radiativa con el tratamiento térmico.

En las muestras de $\text{GaAs}_{1-x}\text{P}_x:p$ estudiadas a 77°K , se observó un pico de fotoluminiscencia en $1,296\text{eV}$ con el tratamiento térmico cuyo origen se discute. De los espectros fotoluminiscentes a 300°K y 77°K de las muestras de $\text{GaAs}:p$ fue estudiado además el comportamiento del parámetro de colas y de la longitud de difusión de los electrones antes y después del tratamiento térmico mencionado, encontrándose que no varía su valor.

INTRODUCCIÓN

El $\text{GaAs}_{1-x}\text{P}_x:p$ es una solución sólida que para $x < 0,45$ a temperatura ambiente se convierte en un semiconductor de Gap directo, cuyo valor energético le permite emitir luz visible al ser excitado. Estas propiedades han posibilitado que este material sea ampliamente utilizado en la fabricación de diodos emisores de luz (D.E.L.). Estos dispositivos se obtienen

formando la juntura por difusión de Zn en una capa epitaxial de conductividad "n" para lo cual es necesario la creación de un alto vacío en ampulla sellada. Dado lo costoso y complejo de este método se ha propuesto un sistema semicerrado para la obtención de DEL de $\text{GaAs}_{1-x}\text{P}_x$: p y GaAs : p sin necesidad de ampulla sellada al vacío difundiendo el Zn a través de una capa de Si_3N_4 /1/. Esta capa evita la difusión hacia el exterior de $\text{GaAs}_{1-x}\text{P}_x$:p /2/ o GaAs :p /3/.

El objeto de esta investigación es estudiar, utilizando la técnica de fotoluminiscencia los efectos que pueden originar las condiciones de atmósfera, tiempo y temperatura que son utilizadas en el proceso de difusión en sistema semicerrado de impurezas aceptoras (Zn) a través del Si_3N_4 , para las muestras de $\text{GaAs}_{1-x}\text{P}_x$:p y de GaAs :p.

DESARROLLO EXPERIMENTAL

Se depositó Si_3N_4 sobre tres obleas, una de GaAs :p y dos de $\text{GaAs}_{1-x}\text{P}_x$:p (A y B). Posteriormente fue dividida cada oblea en dos partes dejándose una de las mitades de cada parte sin tratar térmicamente. O sea se obtuvieron dos muestras por cada oblea. De cada muestra y temperatura se obtuvieron dos espectros de fotoluminiscencia que se promediaron para la elaboración de los resultados.

Para el análisis espectral de la radiación de fotoluminiscencia se utilizó el sistema que se muestra en la figura 1, el cual cuenta con un monocromador de red DMR-2, con un fotomultiplicador FEU-62 acoplado a la salida y cuya señal es alimentada a un sistema de detección sincrónica para eliminar el ruido y hacer posible su registro. Como fuente de excitación se utilizaron, un láser de He-Ne de 5mW para las muestras de GaAs :p, y una lámpara de tungsteno con atmósfera de halógeno y filtro de solución acuosa de SO_4Cu_2 para las muestras de $\text{GaAs}_{1-x}\text{P}_x$:p.

DISCUSIÓN Y CONCLUSIONES

Los espectros de GaAs :p resultaron típicos con un solo máximo /4/, /5/ y /6/. En la tabla I se resumen los valores de la intensidad relativa, I_r , del máximo de la señal fotoluminiscente de todas las muestras estudiadas y su valor energético, $h\nu$. Además para las muestras de GaAs :p se dan la concentración, $p(\text{cm}^{-3})$, el semiancho espectral, $\Delta\lambda_{1/2}(\text{nm})$, la longitud de difusión de los electrones, $L_n(\mu\text{m})$ y el parámetro de colas, $E_0(\text{meV})$.

Los espectros obtenidos para el GaAs :p a 330°K y 77°K experimentaron un aumento de I_r con el tratamiento térmico como se observa en la tabla I. Esto puede explicarse por la disminución de los defectos nativos con el tratamiento térmico ya que las muestras fueron sometidas a una temperatura inferior a 750°C estando recubiertas con una capa de Si_3N_4 , lo que impide

que varíe sensiblemente la concentración de Zn. Además la constancia de la concentración se reafirma experimentalmente por el hecho de que la variación del valor energético del máximo de emisión de una muestra a otra a la misma temperatura, se mantiene constante. Para las muestras de GaAs:p se hallaron E_0 y L_n . A partir de la expresión de la dependencia espectral de la intensidad de fotoluminiscencia dada por /7/:

$$I(h) \sim (h\gamma)^2 \exp(-h\gamma/kT) \frac{\alpha(h\gamma)}{(\alpha(h\gamma) + \alpha_0) (\alpha(h\gamma) + L^{-1})} \quad (1)$$

se hallaron E_0 y L_n del ajuste, utilizando mínimos cuadrados, de las laderas de altas y bajas energías respectivamente /8/; donde α_0 es el coeficiente de absorción de la luz excitante en el GaAs.

Los valores calculados de E_0 y L_n pueden considerarse constantes ya que las variaciones que experimentan están dentro del error del método empleado. La no variación de L_n implica la no variación del tiempo total de recombinación de los portadores, t_T , ya que: $L_n = (Dn t_T)^{1/2}$; siendo el coeficiente de difusión de los portadores minoritarios en el GaAs:p, /9/:

$Dn = 1,13 \times 10^5 p^{-0,176} \text{ cm}^2/\text{seg}$; luego tomando los valores de p y L_n de la tabla I obtenemos: $t_T = 1,4 \times 10^{-9} \text{ seg}$.

Se conoce que:

$$\frac{1}{t_T} = \frac{1}{t_r} + \frac{1}{t_{nr}} \quad (2)$$

donde t_r es el tiempo de recombinación de los portadores que lo hacen radiativamente y t_{nr} el de los que se combinan no radiativamente.

Para la concentración $p = 1,05 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ de las muestras estudiadas de GaAs:p, CASEY /7/ da un valor de $t_r = 1,3 \times 10^{-9} \text{ seg}$. O sea $t_T \approx t_r$ para las muestras estudiadas, por lo que de la expresión (2) se deduce que no puede ser $t_{nr} \ll t_r$. Por otra parte la no variación de t_T con el tratamiento térmico indica que $t_{nr} \gg t_r$ o sea, que las variaciones de t_{nr} que ocurren como consecuencia de la variación de la concentración de centros de recombinación no radiativa producto del tratamiento térmico, no influyen sustancialmente en el valor de t_T y por tanto L_n se mantiene constante, aunque sí disminuye la eficiencia del proceso fotoluminiscente.

El aumento del valor de I_r con el tratamiento térmico es también evidente en las muestras de GaAs_{1-x}P_x:p como se observa en la tabla I.

Además en estas muestras el máximo se corre hacia las bajas energías con el tratamiento térmico, contrario al caso de las muestras de GaAs:p donde no hay variación, como puede verse de la comparación de las figuras 6 y 7. Esto indica una variación de la concentración de impurezas y está acorde con experiencias anteriores que demuestran que el Zn difunde más fácilmente en el GaAs_{1-x}P_x:p que en el GaAs:p /10/. Por otra parte, si varía, debe ser

en el sentido de disminuir en la intersección del $\text{GaAs}_{1-x}\text{P}_x$:P con el Si_3N_4 dado que el tratamiento térmico constituye un proceso de difusión donde se mantiene constante el número total de impurezas. Como el corrimiento que se produce al disminuir la concentración es hacia las altas energías, en este caso debe haber un peso fuerte de la transición donador-aceptor /11/. No obstante, es muy probable que el máximo principal que se observa sea debido a la superposición de más de una transición, como puede ser banda-banda, banda-aceptor y donador-aceptor; predominando esta última. Dada la posición del máximo y el ancho espectral de uno y otro pico es posible que no se resuelvan.

Los espectros de fotoluminiscencia de $\text{GaAs}_{1-x}\text{P}_x$:P con y sin tratamiento térmico fueron obtenidos para 77°K y se muestran en las figuras 6 y 7 respectivamente, los valores energéticos del máximo de emisión tienen una incertidumbre cercada a los 3meV . De su comparación se observa que con el tratamiento térmico desaparece el pico en $1,643\text{eV}$. Este pico no aparece en la literatura consultada, el que desaparezca con el tratamiento térmico hace pensar que pudiera tratarse de un defecto constituido por átomos de Zn asociados a defectos estructurales. Además se observa que en la muestra que sufrió tratamiento térmico aparecen emisiones más fuertes en el rango de $1,65\text{eV}$ a $1,85\text{eV}$; esto es importante por cuanto implica que aumenta también la absorción e implicaría una disminución de la eficiencia de extracción de cualquier fenómeno luminiscente.

Al analizar la zona de bajas energías para las muestras de $\text{GaAs}_{1-x}\text{P}_x$:P se observó un máximo de emisión de $1,296\text{eV}$ en la muestra con tratamiento térmico que debe ser el mismo observado y no identificado por Metz y Fritz /12/. Esto implica que con el tratamiento térmico se ha creado un centro de recombinación radiativa para una menor energía. Las transiciones que originan este máximo pudieran disminuir la eficiencia de recombinación en el rojo de los DEL fabricados difundiendo a través del Si_3N_4 /2/.

A pesar de que los fenómenos anteriores (disminución de la eficiencia de extracción en el rango $1,65 - 1,85\text{eV}$ y la creación de un centro de recombinación radiativa en $1,296\text{eV}$) conspiran contra la I_r de la radiación fundamental emitida, el efecto neto es un aumento de la misma; por lo que la disminución de la concentración de centros de recombinación no radiativa es más notable que los anteriores. Dada la I_r de los máximos correspondientes a la transición fundamental ($1,922\text{eV}$) y el de $1,643\text{eV}$, no puede ser sólo la desaparición o disminución de los centros responsables de esta última transición lo que origine el aumento de la T_r y tiene que estar involucrado otro centro de recombinación no radiativa.

En resumen, fueron observados cambios en los espectros de fotoluminiscencia de las muestras con tratamiento térmico, que tienden a perjudicar la emisión de estos. Pero el resultado neto, dada la disminución de defectos

nativos no identificados en la literatura pero cuyo efecto ha sido ya observado /13/ y /12/, es un aumento de la luminiscencia de las muestras estudiadas.

BIBLIOGRAFÍA

1. Vigil, E.
18 Dic. 1980, solicitud 35391 Oficina Cubana de Patentes.
2. Vigil, E.; L.C. Hernández; R. Espinosa
Rev. Cub. de Fis. Vol. 1, No. 2 (1981).
3. Lidow, S. et al.
J. Appl. Phys., 49, 5213 (1978).
4. Vilms, J.; and W.E. Spicer
J. Appl. Phys., vol. 36, p.2815 (1965).
5. Hayres, J.R. and N.G. Nilsson
7th Int. Conf. Phys Semiconductors, Paris.
6. Vigil, E. y M. García
250 Aniv. U.H. (1977).
7. Casey, H.C. Jr. and F. Stern
J. App.Phys, No. 47, p631 (1976).
8. Gutiérrez, M.
Trab. de Diploma, U.H. (1984).
9. Sze, S.M. and J.C. Irving
Sol. St. Electron, 11, p599 (1968).
10. Chang, L.L.
Sol. St. Electron, 7, p.853 (1964).
11. Bodargus, E.H. and H.B. Bebb
Phys. Rev., vol. 179, p.993 (1968).
12. Metz, S. and W. Fritz
Inst. Phys. Conf., Ser., No. 33A, Chap.2 (1977).
13. Hwang, C.J.
J. of Appl. Phys., vol. 40, No. 9 (1969).