

FOTOLUMINISCENCIA A BAJA TEMPERATURA EN CAPAS EPITAXIALES DE GaAs Y GaAlAs CRECIDAS POR MO-CVD

R. Peña-Sierra y A. Escobosa

Sección de Electrónica del Estado Sólido
Departamento de Ingeniería Eléctrica
Centro de Investigación y de Estudios Avanzados del I.P.N.

Apdo. Postal 14-740, 07000 México, D.F.

Resumen:

En este trabajo se reportan algunas de las características de películas epitaxiales de GaAs y GaAlAs crecidas por MO-CVD utilizando arsénico metálico. La respuesta de fotoluminiscencia a 10 K se utilizó para determinar la concentración de aluminio.

En películas tipo n impurificadas con silicio y con una concentración de electrones del orden de $10E17 \text{ cm}^{-3}$ se localizó un nivel a 1.32 eV, por las características de la respuesta de fotoluminiscencia y su comportamiento de acuerdo al contenido de aluminio, esta recombinación radiativa puede ser generada por un complejo asociado a vacancias de Galio - impurezas de Silicio en sitios de Galio.

Introducción

El uso de dispositivos a base de $\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x\text{As}$ ha mantenido el interés por el estudio de sus diversas propiedades en los últimos años. En la actualidad esto ha recibido un fuerte impulso por la disponibilidad de precursores organometálicos (MO) y su uso en técnicas como depósito químico en fase vapor (CVD), depósito por haces moleculares (MBE) o epitaxia por capas atómicas (ALE). Con estas técnicas y los compuestos organometálicos ha sido posible sintetizar GaAs y GaAlAs a temperaturas relativamente bajas y de muy buena calidad, por estas razones procesos como, el depósito de películas epitaxiales por MO-CVD y MOMBE están compitiendo ventajosamente con técnicas ya establecidas como la de epitaxia en fase líquida (LPE) y la de epitaxia en fase vapor (VPE).

A pesar de ello, aún quedan problemas por resolver como el de la peligrosidad de algunos precursores necesarios en los procesos, tal es el caso de la arsina. Para reemplazar a éste último compuesto se han utilizado otros precursores menos tóxicos y también se han propuesto nuevos procesos que evitan su uso. En esa línea hemos desarrollado una variante de la técnica MO-CVD para preparar semiconductores de la familia III-V a base de arsénico metálico (1), con este proceso se han crecido películas epitaxiales de GaAs y GaAlAs utilizando trimetilgalio (TMGa), trimetilalu-

minio (TMAI), dimetilaluminio hidruro (DMAIH) y arsénico metálico.

En este trabajo se presentan algunos resultados obtenidos de la caracterización de las películas epitaxiales y se discuten resultados de las mediciones de fotoluminiscencia a baja temperatura realizadas en las mismas.

Con objeto de interpretar algunos de los resultados, es conveniente tener presentes algunas propiedades de la aleación $\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x\text{As}$. En ésta es posible modular el ancho de su banda prohibida de manera casi lineal, modificando el contenido de aluminio, desde el valor que posee el GaAs (1.42 eV) hasta el de AlAs (2.17 eV).

En el rango de composición de aluminio que va de $x = 0$ hasta $x \sim 0.4$, la aleación conserva la estructura de bandas directas del GaAs y para valores mayores a $x = 0.4$ la estructura cambia a bandas indirectas, en ésta última región el estudio del material ha recibido poca atención.

La estructura de bandas del GaAs se presenta en la figura 1, puesto que la aleación GaAlAs cristaliza en la misma estructura que el GaAs, es de esperarse que la forma de las bandas no se modifique radicalmente. Esto puede comprobarse en la figura 2, donde se representa la posición relativa de los diferentes mínimos de las bandas de conducción y de valencia en función del contenido de aluminio (x). Cuando $x \sim 0.4$ los mínimos de la banda de conducción en las direcciones X y L

comienzan influir en la misma medida que el mínimo relativo a la dirección Γ , para valores mayores, el mínimo en X domina preferentemente en los mecanismos de transporte.

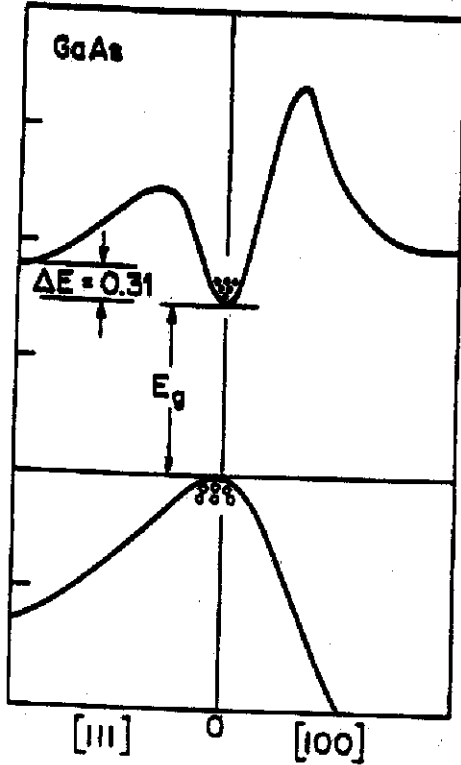


Figura 1.

Esquema de la estructura de bandas del GaAs a 300 K [4].

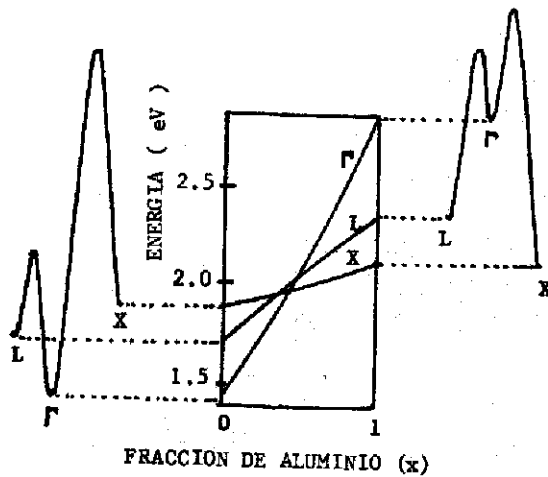


Figura.2.

Evolución de los mínimos en la banda de conducción del GaAlAs en función de la proporción de Aluminio [5].

Existen diferentes impurificantes para GaAs y GaAlAs, para material tipo p se utiliza comunmente Zn, para tipo n se utilizan Si, Sn ó Te. Con los niveles aceptores no existe mayor problema puesto

que el máximo en la mayor banda de valencia del GaAlAs no se modifica al cambiar la proporción de aluminio.

Lo contrario ocurre con los impurificantes tipo n, con ellos se presentan varios fenómenos relacionados tanto al nivel de concentración de impurezas como al contenido de aluminio. Por ejemplo, cuando la aleación tiene aluminio entre 20 y 40% se observa una disminución neta en la concentración de portadores como se ilustra en la figura 3. Esto ocurre independientemente de la técnica utilizada en la preparación de las películas.

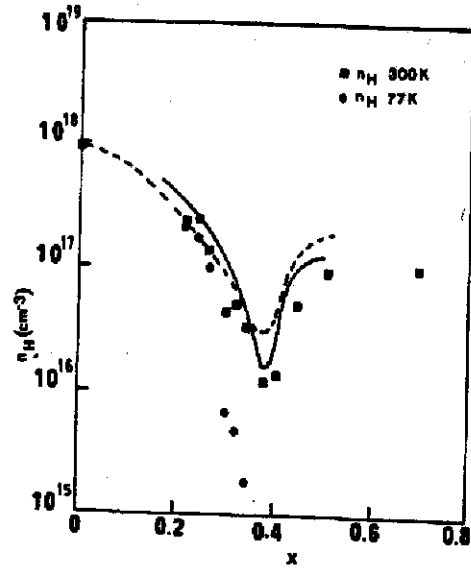


Figura.3.

Comportamiento de la concentración de portadores del GaAlAs en función de la proporción de aluminio en la aleación [6].

Este fenómeno se explica parcialmente por la presencia del "nivel" profundo DX [2], se encuentra que la concentración de este nivel es equivalente a la concentración de impurezas donadoras, la presencia del nivel DX explica también la fotoconductividad persistente que se observa en esta aleación. El nivel DX se ha medido en muestras con un contenido de aluminio mayor al 10%, supuestamente se ha medido por fotoluminiscencia [3] y se le asocia el nivel situado a 700 meV por debajo de la banda de conducción.

Procedimiento Experimental

Las películas epitaxiales de GaAs y GaAlAs fueron crecidas en el sistema MO-CVD a presión atmosférica reportado anteriormente [1]. Se utilizaron temperaturas de crecimiento en el rango de 750 °C a 850 °C, como precursores de Ga, Al y As se usaron TMGa, TMAI, DMAIH y arsénico

metálico. Como sustratos se usaron obleas de GaAs impurificadas con Cr. El gas portador utilizado fue H₂ purificado con una celda de paladio, los organometálicos se introdujeron por burbujeo de H₂ a través de las botellas que los contienen, controlando los flujos vía controladores de flujo de masa electrónicos.

La determinación de movilidad y concentración de portadores se hizo por la técnica de Van der Paw, las mediciones de fotoluminiscencia se realizaron de manera convencional usando un amplificador Lock-in. La temperatura en la muestra, para las mediciones de fotoluminiscencia, se controló con un sistema de ciclo cerrado de Helio que permite variarla de 10K hasta 300K. Se usó un monocromador de 60 cm de longitud focal y un tubo fotomultiplicador con respuesta del tipo S1. La excitación en la muestra se realizó usando láseres de He-Ne que tienen emisión en 632.8 nm y 543 nm y una potencia nominal de 5 mW y 2 mW respectivamente.

Resultados Experimentales

El sistema OM-CVD utilizado para crecer las películas permite modificar con facilidad las condiciones de crecimiento. Para el caso de GaAlAs es necesario cuidar con detalle las condiciones de humedad y extremar la limpieza en todas las etapas de los procesos. Todos esos factores influyen determinadamente en las características resultantes de las películas epitaxiales como la morfología, movilidad y concentración de portadores. Para las películas epitaxiales de GaAlAs la concentración de portadores varió de 1.0E17 hasta 1.0E18 cm⁻³ y la movilidad de portadores de 600 hasta 2000 cm²/V-seg. a temperatura ambiente.

Un espectro de luminiscencia típico a 10K para una película epitaxial de GaAlAs con $x = 0.3$ sin impurificar se muestra en la figura 4, en éste pueden observarse las transiciones que ocurren tanto en la película de GaAlAs como en la capa colchón de GaAs. Para la película de GaAlAs, en la región de altas energías, la transición indicada por A corresponde a la recombinación a través de excitones ligados, la transición B se debe a la recombinación donador-aceptor. Para la región de bajas energías se observan las transiciones en la capa colchón de GaAs, la señal C es nuevamente la recombinación debida a excitones ligados y la señal D ha sido identificada como la recombinación a través del nivel aceptor de carbono. Para la mayoría de los casos, no se observan transiciones adicionales a las mencionadas.

El contenido de aluminio en las películas de GaAlAs fue calculado a través de la energía donde se da la transición por excitones ligados. En la

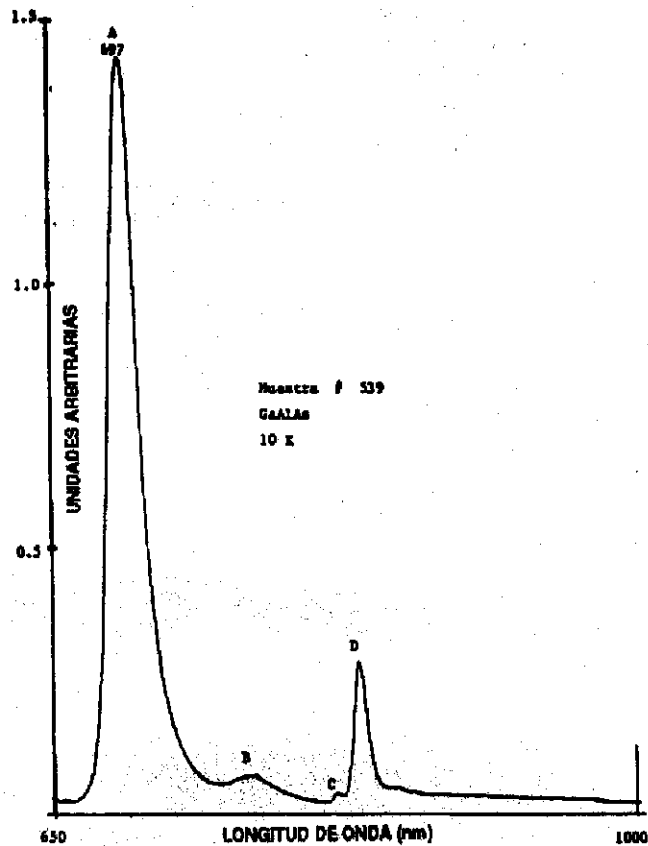


Figura 4.

Espectro típico de fotoluminiscencia a 10K en una muestra de GaAlAs crecida sobre GaAs.

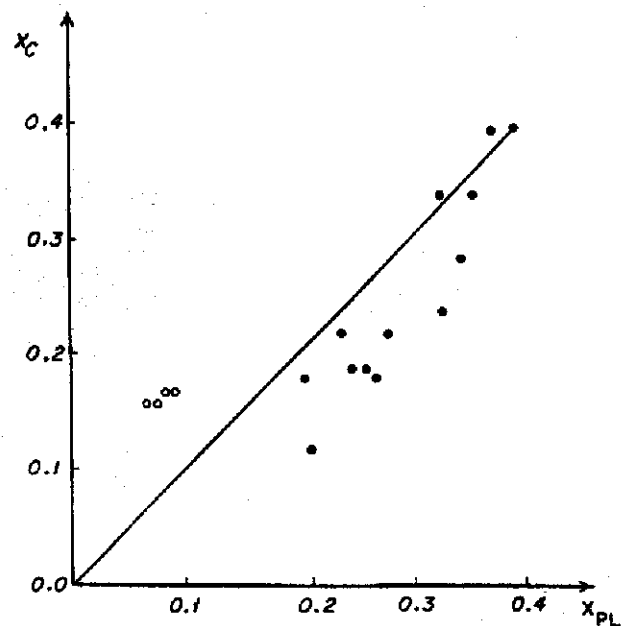


Figura 5.

Concentración de aluminio (TMA1) en la mezcla en fase vapor (X_c) contra la proporción de aluminio en las películas de GaAlAs (X_{pl}).

figura 5 se representa la concentración de aluminio en la mezcla de entrada (x_0) contra la concentración de aluminio medida por fotoluminiscencia (x_p).

Durante los estudios realizados para controlar la incorporación de impurezas donadoras, en los espectros de luminiscencia se detectó una transición muy amplia alrededor de los 900 nm. Al analizarla cuidadosamente, se encontró un comportamiento asociado al contenido de aluminio en las películas epitaxiales, esto se demuestra en la figura 6.

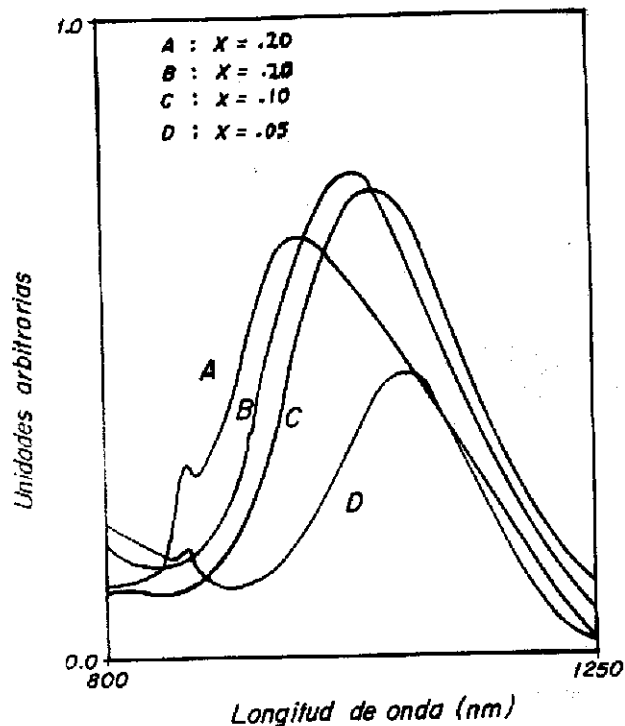


Figura 6.

Señal de fotoluminiscencia a 1.32 eV en las muestras de GaAlAs impurificadas con Silicio.

Discusión de Resultados

Del espectro de luminiscencia mostrado en la figura 4, la transición (A) asociada a excitones ligados tiene relación con la concentración de portadores y a la calidad cristalográfica del material, el ancho medio de esa respuesta varía desde 20 meV hasta 50 meV. en este valor se manifiesta también la naturaleza propia de la aleación. La señal indicada por B está relacionada al nivel aceptor que introduce el carbono, de acuerdo a la afinidad química del aluminio con el carbono se esperaría que la concentración de éste último se incrementará al aumentar la concentración de aluminio, aunque resta por medir la concentración de

carbono en las muestras, este comportamiento no se ha podido correlacionar con las mediciones de fotoluminiscencia.

La figura 5 representa de alguna manera la eficiencia de incorporación del aluminio en el sistema de crecimiento utilizado. Los círculos llenos corresponden a una serie de experimentos realizados con un flujo total de 3 lpm y temperaturas de 750 °C, se observa que la concentración de aluminio en fase vapor es menor que la medida en la película. Los datos representados por los círculos huecos, corresponden a películas crecidas a flujos de hidrógeno mayores (8 lpm) y temperaturas mayores a 800 °C, en esta región la concentración de aluminio es mayor en la capa crecida que en fase vapor, una posible explicación a esto es que a temperaturas altas la tendencia del galio a evaporarse es mayor que para el aluminio. Por observación directa en el sistema de crecimiento, a temperaturas altas el trimetilgalio (TMG) tiende a descomponerse mucho antes de la zona de crecimiento, que el trimetilaluminio (TMAI), debido a que este último es térmicamente más estable.

Las temperaturas y flujos utilizados en los crecimientos fueron determinados experimentalmente y son aquellos que permiten obtener las mejores características en el sistema utilizado. Como puede verse las temperaturas son relativamente altas y se hace necesario reducirlas para hacerlas compatibles a las temperaturas en que se consiguen los mejores resultados con GaAs, que son del orden de 650 °C. Las películas de GaAlAs crecidas a temperaturas del orden de 750 °C o menores son de muy alta resistividad, esto lo asociamos a la naturaleza del enlace Aluminio-Carbono en la molécula de TMAI. Con objeto de reducir la influencia de este enlace, se realizaron crecimientos con DMAIH, la molécula de este compuesto contiene un enlace aluminio-hidrógeno que puede ayudar a reducir la incorporación de carbono en las películas. Una desventaja es que este compuesto tiene silicio en concentración mayor a 1.0 ppm como principal impureza residual, en los espectros de fotoluminiscencia de las películas crecidas con este compuesto se detecta una señal amplia e intensa alrededor de 1.32 eV, su comportamiento en función del contenido de aluminio en GaAlAs se indica en la figura 6. Esa emisión aparentemente es generada por un nivel profundo, en la literatura hay poca información en relación a estos niveles, sobre todo que hayan sido medidos por fotoluminiscencia. En GaAlAs se ha reportado la presencia de un nivel denominado autoactivado (SA) al que se le relaciona a vacancias de galio, la señal de fotoluminiscencia de ese nivel está centrado en 1.26 eV, para GaAlAs se reportan niveles a 1.28 eV y a 1.18 eV, éste último

asociado al nivel DX. El nivel que aparece a 1.28 eV se le ha asociado a un complejo formado por Silicio en sitios Galio y vacancias de Galio. Para verificar la presencia del silicio en el DMAIH se creció GaAs usando este compuesto de aluminio como impurificante de silicio, un espectro de fotoluminiscencia típico obtenido en esas muestras se presenta en la figura 7, donde puede obser-

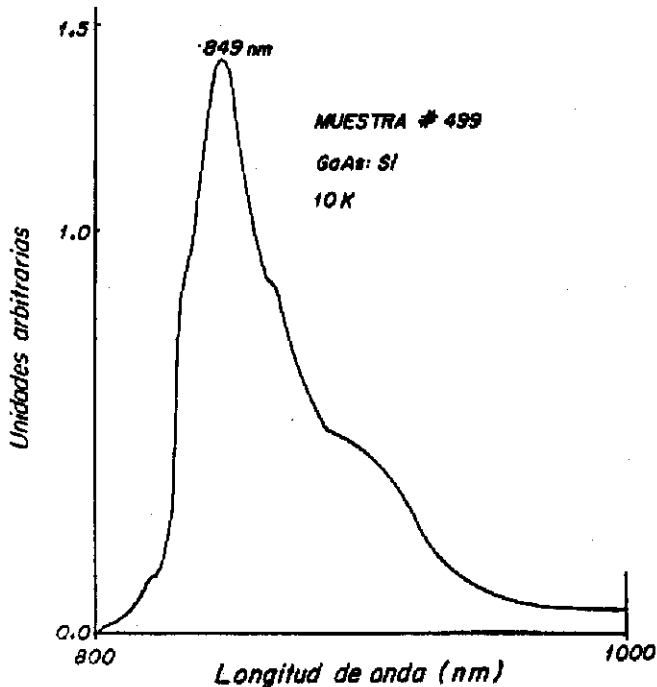


Figura 7.

Espectro de fotoluminiscencia a 10K en una muestra de GaAs impurificada con Silicio.

vase la transición generada por silicio en GaAlAs. Este resultado permite utilizar la hipótesis de la presencia del complejo $\text{Si}_{\text{As}} - \text{V}_{\text{Ga}}$. El comportamiento de la señal, en la medida que se incrementa la proporción de aluminio en las películas, coincide con la variación del ancho de banda de la aleación.

Conclusiones

Las películas epitaxiales de GaAs y GaAlAs crecidas en el sistema MO-CVD a base de arsénico metálico han resultado con buenas características optoelectrónicas. La incorporación de aluminio desde la fase vapor depende de la temperatura de crecimiento y de la magnitud del flujo portador.

De los espectros de fotoluminiscencia en muestras sin impurificar señalan al Si y al C como únicas impurezas presentes en el material en concentraciones apreciables. Cuando se impurifica con Si, en los espectros de fotoluminiscencia de GaAs

y GaAlAs se observa una transición asociada a un complejo silicio-vacancia de galio. Esta emisión es dependiente de la concentración de aluminio y se desplaza a energías menores para cuando el ancho de banda aumenta con la concentración de aluminio.

AGRADECIMIENTOS

Los autores manifiestan su agradecimiento por la colaboración de M. Galván-Arellano en la realización de los crecimientos y la caracterización de las películas epitaxiales.