

Respuesta Fotoluminiscente observada en muestras de InP y GaAs no dopadas y dopadas Cr y S

Photoluminescent response observed in undoped and Cr and S doped InP and GaAs samples

J. Jacome Mejia¹, S. E. Zambrano¹, F. Racedo Niebles²

1. Universidad de la Guajira, Centro de Investigaciones, Guajira-Colombia
2. Prog. Física, Grupo GEOEL, Universidad del Atlántico, Barranquilla- Colombia
E-mail: fran@mail.uniatlantico.edu.co

Recibido: 29/06/2020

Aceptado: 25/09/2020

Cite this article as: J. Jacome, S. E. Zambrano, F. Racedo
"Respuesta Fotoluminiscente observada en muestras de InP y GaAs
no dopadas y dopadas Cr y S",
Prospectiva, Vol 19, N° 1, 2021.

<http://doi.org/10.15665/rp.v19i1.2439>

RESUMEN

En este trabajo se analizaron muestras semiconductoras de GaAs y InP dopadas y no dopadas con un equipo de mapeamiento rápido por fotoluminiscencia a temperatura ambiente. Las muestras fueron crecidas por la técnica LEC, con la técnica fotoluminiscente se obtuvieron imágenes y espectros de línea para analizar los parámetros de caracterización tales como: longitud de onda e intensidad del pico máximo, ancho espectral a la mitad de la altura máxima (FWHM) y la señal integrada para todas las muestras. El espectro del GaAs no dopado mostró dos picos alrededor de 1,426 eV y otro en 1,36 eV, el cual corresponde a un defecto superficial originado por el proceso de oxidación de esta. El espectro del GaAs:Cr muestra un pico alrededor de 1,437 eV, no presenta zona de defectos al ser tratado químicamente, debido a la presencia del Cr en el GaAs que origina un nivel aceptor profundo situado en 0,63 eV por debajo de la banda de conducción. El espectro del InP:S presenta un pico alrededor de 1,375 eV y cuando fue tratado químicamente reflejó dos picos: con acetona de 1,380 eV y ácido sulfúrico de 1,392 eV. Estos picos nos muestran la calidad cristalina que presentan estas muestras semiconductoras permitiendo la fabricación de dispositivos optoelectrónico tales como: láseres, microchip y detectores.

Palabras claves: fotoluminiscencia, mapeamiento, FWHM, señal integrada, aceptor, LEC.

ABSTRACT

In this work semiconductor sample of GaAs and InP doped and non-doped with a fast-mapping equipment by photoluminescence at room temperature. The samples were grown by the LEC technique, with the photoluminescent technique the images were obtained and line spectrum to analyze characterization parameters such as: wavelength and intensity of the maximum, wide spectral in the middle of the maximum height (FWHM) and the integrated signal for all the samples. The spectrum of the not doped GaAs showed 2 peaks around 1,426 eV and another in 1,36 eV, which corresponds to superficial defect originated by the oxidation process of itself. The spectrum of the GaAs:Cr showed us a peak around 1,437, it did not present any defect zone when treated chemically due to the presence of the Cr in the GaAs that originates an acceptor deep level located in 0,63 eV and under the conduction band. The spectrum of the InP:S showed a peak around the 1,375 eV and when it was treated chemically showed 2 peaks: 1,380eV with acetone and 1,392 eV with sulfuric acid. These peaks show us the crystalline quality that these semiconductor samples present, allowing the manufacture of optoelectronic devices such as: lasers, microchips and detectors.

Keywords: photoluminescence, mapping, FWHM, integrated signal, acceptor, LEC.

1. INTRODUCCIÓN

El estudio experimental en materiales semiconductores aporta información sobre propiedades estructurales y electrónicas entre otras potencialmente utilizables por los experimentalistas para el desarrollo, crecimiento y fabricación de nuevos materiales y dispositivos más eficientes. En electrónica y optoelectrónica, los materiales utilizados pueden ser simples o compuestos. Estos últimos pueden ser binarios, ternarios y cuaternarios, entre otros. Para la fabricación de dispositivos electrónicos, son muy utilizados los elementos del grupo IV de la tabla periódica, entre ellos el germanio y el silicio; y para dispositivos optoelectrónicos están los compuestos binarios, ternarios, etc, de los grupos III y V o II y VI. Dentro de estos compuestos binarios, formados por los grupos III y V de la tabla periódica se encuentra el Arseniuro de Galio (GaAs) y el Fosforo de Indio (InP). El GaAs desde hace muchos años es uno de los materiales más usado en la industria de los semiconductores. Su brecha de energía es directa y la alta movilidad de los electrones lleva a muchas aplicaciones diferentes donde están involucradas tanto la velocidad de los electrones como la luz, ya sea en el rango visible como en el infrarrojo. Hay muchas razones por las cuales el GaAs se ha utilizado exitosamente en la industria electrónica, se mencionan algunas de ellas: Este material semiconductor posee la propiedad de amplificar las señales electrónicas con muy pocas pérdidas de energía y con mayor rendimiento energético que el silicio (el GaAs transmite el 65% de la energía que recibe y el silicio el 40%). Además es muy poco sensible a las radiaciones cósmicas [1]. Dos de las razones por las cuales el GaAs posee mejor desempeño que el Si en altas frecuencias son que su brecha de energía es directa y la movilidad de los electrones es aproximadamente 5 veces mayor que la del silicio [1].

El InP es un material importante para dispositivos optoelectrónicos de longitud de onda larga tales como diodo laser (LDs), diodos infrarrojos emisores de luz (LEDs) y fotodiodos (PDs). También es un material prometedor para HEMTs de alta frecuencia, transistores bipolares de heterounión (HBTs) y circuitos integrados optoelectrónicos (OEICs). Dispositivos con alto rendimiento y fiabilidad requieren sustratos InP con baja densidad de defectos y alta homogeneidad eléctrica [2]; así mismo se da en la fabricación de celdas solares de alto rendimiento y de transistores de alta potencia para mayores frecuencias, del orden de los GHz, que son usados en telefonía digital y microondas [3]. Varios son los autores que han abordado investigaciones en torno a los materiales semiconductores a través de la técnica de la fotoluminiscencia. En

la búsqueda de nuevos defectos que afectan a los dispositivos electrónicos y optoelectrónicos, se realizó un estudio por fotoluminiscencia del efecto de la impurificación en la formación de defectos para el GaAs dopado, la causa es la introducción de las impurezas, las cuales pueden producir un desorden estructural y contribuir a la formación de esos nuevos defectos. Se utilizó el modelo de Hopfield para el análisis de los espectros de PL [4]. Por otro lado, una investigación sobre el dopaje in situ durante el crecimiento de los nanos cables semiconductores III-V, principalmente para aplicaciones fotovoltaicas presentó un crecimiento donde los nanos cables se caracterizaron usando diversas técnicas, que incluyen fotoluminiscencia, microscopía electrónica de transmisión y mediciones eléctricas de nano hilos en contacto. Se estudiaron diferentes materiales III-V, materiales binarios tales como InP y GaAs, y materiales ternarios tales como $Gax In_{1-x}P$ [5].

Sin embargo se descubrió una metodología para la fabricación de un diodo Schottky tipo planar de GaAs su desarrollo representa un primer acercamiento en el entendimiento de las técnicas de micro fabricación y las características tecnológicas del diodo necesarias para la fabricación de dispositivos electrónicos enfocados a la generación y detección de señales para aplicaciones en Terahertz [6].

2. MARCO TEÓRICO

La fotoluminiscencia consiste en la emisión espontanea de la luz de una muestra que ha sido excitada por una fuente lumínica tal como un láser. Un electrón de la banda de valencia ‘salta’ a la banda de conducción. En ese momento, tendremos un electrón que puede desplazarse libremente por la red cristalina, y un hueco. Los huecos son niveles energéticos disponibles en la banda de valencia, debido a electrones que han saltado a la banda de conducción. Por tanto, la existencia de un hueco denota la existencia de un átomo cargado positivamente. Cabe resaltar, que un hueco no es un ente físico como un electrón; simplemente es un estado energético que indica que un átomo tiene estados energéticos disponibles en su capa de valencia y está cargado positivamente. En el caso de que exista un campo eléctrico, los portadores de carga se desplazarán por la red cristalina, generando una corriente eléctrica. A su vez, los electrones y los huecos se pueden recombinar, volviendo al estado energético inicial. Es importante destacar que los electrones tienden a ocupar los estados energéticos disponibles en la banda de conducción que tienen menor energía. En cambio, los huecos corresponden a los niveles energéticos disponibles en la banda de valencia, que tienen mayor energía [7]. En particular, es un modelo parabólico para portadores de carga, en ella da información sobre las trayectorias de recombinación radiativas de los pares electrón – hueco fotoexcitados. Por ser una técnica no-destructiva y de alta resolución resulta ser muy poderosa para analizar las propiedades intrínsecas y extrínsecas de un semiconductor. Además, la técnica de PL requiere solo pequeñas cantidades de material para la caracterización óptica, sin requerir de un tratamiento adicional sobre la muestra [8]. Asumiendo que la eficiencia cuántica interna es 1, la rata de generación de portadores sigue la ley de Beer [9].

$$G(z, \hbar\omega_{exc}) = [1 - \mathfrak{R}(\hbar\omega_{exc})]\alpha(\hbar\omega_{exc})F(0)\exp[-\alpha(\hbar\omega_{exc})z] \quad (1)$$

Donde z es la coordenada normal a la superficie de la muestra, $\mathfrak{R}(\hbar\omega_{exc})$ es la reflectividad, $F(0)$ es el flujo de fotones incidente, $F(0)\exp(-\alpha z)$ el flujo de fotones en el material y $\alpha(\hbar\omega_{exc})$ es el coeficiente de absorción, con $\hbar\omega_{exc}$ la energía de la fuente excitatriz [8].

La fotoluminiscencia es proporcional al número de pares creados y para que la PL sea efectiva, $\alpha(\hbar\omega_{exc})$ debe tener un valor considerablemente alto. Esto se consigue cuando $\hbar\omega_{exc} > E_g$; Es decir para energías de excitación mayores que la brecha de energía del material [8].

3. METODOLOGÍA

Para el avance del artículo se inició el levantamiento bibliográfico de cada uno de los temas relacionado con el trabajo; aspectos tales como el mapeamiento por fotoluminiscencia, semiconductores, manejo del equipo RPM2000. Para revisión bibliográfica está apoyada en libros, artículos publicados, internet, tesis de grado.

Para la obtención de los resultados, las muestras estudiadas, fueron crecidas en la empresa Aixtron de Alemania. Se realizó inicialmente un proceso de limpieza en las muestras semiconductoras con acetona en alcohol 50/50 y ácido sulfúrico diluido al 50% [10]. Partiendo de la teoría de la fotoluminiscencia se utilizó el equipo RPM2000 para caracterizar los substratos semiconductores de GaAs y InP dopados y no dopados que garanticen un compuesto de buena calidad para su aplicabilidad con la tecnología. Como consecuencia la metodología será teórica- practica.

3.1 Sistema de Fotoluminiscencia

El equipo mapeamiento rápido por fotoluminiscencia (RPM 2000), es un sistema integrado de mapeo rápido, no destructivo, que mapea obleas de aleaciones semiconductoras a temperatura ambiente. Este equipo se encuentra en los laboratorios de la Universidad de la Guajira (Colombia).

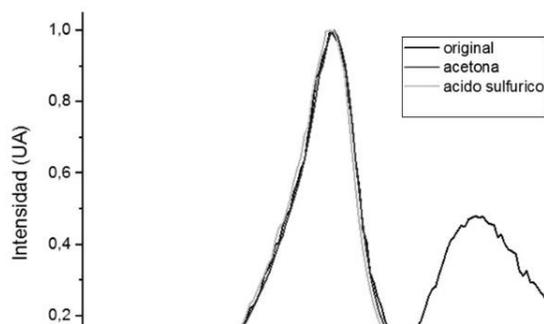
Para la obtención de los mapas y espectros de línea se utilizó: un láser de estado sólido (línea 405 nm), un monocromador y una cámara de difracción compacta (CCD) de Si (350 nm – 1100 nm).

4. ANÁLISIS Y RESULTADOS

Los resultados obtenidos se lograron realizando sobre las muestras un ataque químico, este proceso se realizó para remover el óxido superficial debido a que estas estuvieron almacenadas y sometidas al medio ambiente durante un periodo de tres años de manera que, la respuesta luminiscente nos permite obtener los espectros originales o por el contrario alguna variación en ello. Como fuente de excitación se utilizó un láser de estado sólido cuya potencia fue de 10mW aplicado a todas las muestras. La herramienta computacional que se manejó para los ajustes de los espectros fue el programa OriginPro 2016, que permitió normalizar cada espectro y sus resultados se compararon entre sí, para verificar el pico de máxima energía.

4.1 Espectro de Línea del GaAs sin Dopar

Figura 1. Espectro de línea de GaAs sin dopar
Figure 1. Non-doped GaAs line spectrum



En la figura 1, se presentan los espectros de fotoluminiscencia a temperatura ambiente (300 ⁰K) para el GaAs sin dopar. La muestra original refleja un pico alrededor de 868,9 nm equivalente a energía de 1,426 eV y un ancho espectral a mitad de la altura máxima (FWHM) de 19,2 nm. Además, se observa otro pico ubicado aproximadamente a 908 nm (1,36 eV) lo cual corresponde a un defecto superficial dado por el proceso oxidado de la misma. Este proceso de oxidación se presentó porque la muestra estuvo almacenada durante tres años por lo tanto otros picos con similares características han sido hallados para la muestra de: GaAs:Si en 1,37 eV [11], en GaAs:Zn en 1,368 eV [12] y en GaAs:Cd en 1,368 eV [12]. El proceso que se hizo con la acetona y el ácido sulfúrico genero un decapado químico para remover totalmente las impurezas y óxidos presentes en esta muestra. Los resultados de los espectros que se obtienen al aplicar estos solventes son: pico con acetona que se ubicó a 870 nm correspondiente a energía de 1,424 eV y ancho espectral a mitad de la altura máxima (FWHM) de 19,4 nm. Este espectro mantuvo un margen leve de diferencia con el espectro original obteniendo 0,002 eV y para el ácido sulfúrico se ubica a 869 nm equivalente a energía de 1,426 eV con ancho espectral a mitad de la altura máxima (FWHM) de 19,7 nm. La variación de energía entre el espectro del ácido sulfúrico y el espectro original fue de 0,0001 eV, notándose que el ataque químico determina un pico de más alta energía sin defectos con respecto al original. El substrato de GaAs sin dopar cuando es sometido a tratamiento químico de H₂SO₄ ofrece mayor intensidad de emisión excitónica, comparado cuando la muestra está sin tratamiento químico previo [13].

4.2 Mapa de PL

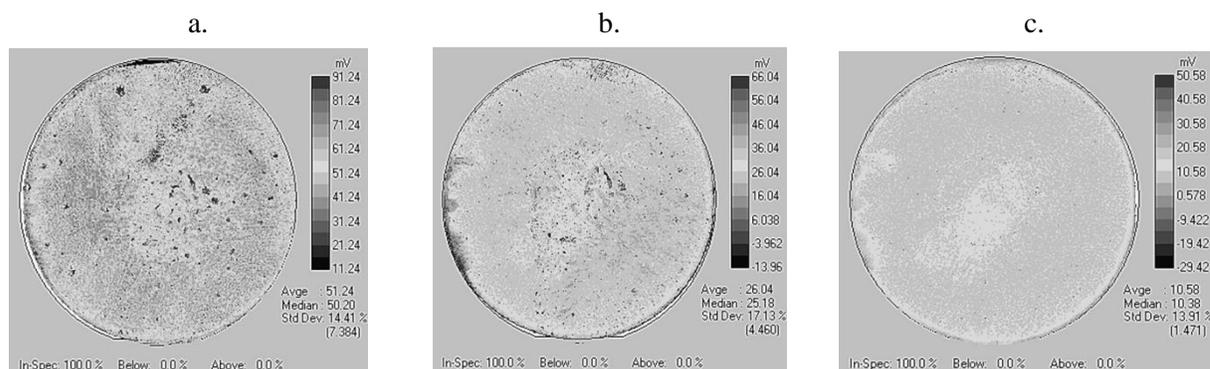
Para cada una de las muestras se hicieron comparaciones de los mapas de PL en forma original, limpieza con acetona y ataque químico con ácido sulfúrico, con el fin de analizar la homogeneidad de la muestra. El diámetro de la muestra escaneada fue de 50 mm en este caso.

Figura 2. Mapeo por PL aplicado al GaAs sin dopar.

a. Muestra original, b. Muestra limpiada con acetona, c. Muestra limpiada con ácido sulfúrico

Figure 2. Mapping by PL applied to non-doped GaAs.

a. Original sample, b. Sample cleaned with acetone, c. Sample cleaned with sulfuric acid.

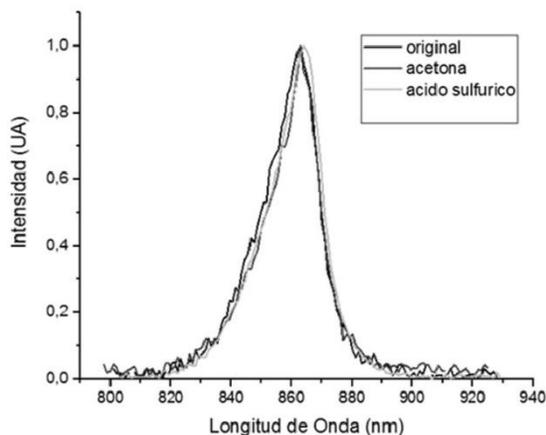


En la figura 2, muestran pequeñas variaciones porcentuales en las desviaciones estándares. La muestra original tiene un valor de 14,41%, el proceso de limpieza con acetona es de 17,13% y el ataque químico con ácido sulfúrico es de 13,91%. Se observa uniformidad en toda el área de mapeo debido que el 86,09% de datos están estrechamente relacionado con respecto a la media en el tratamiento químico con H_2SO_4 , mientras que en la muestra original y pasando por la limpieza con acetona presento desviaciones en pequeñas zonas de los bordes y algunas en el centro de la muestra. Es posible que estas alteraciones se presenten en las muestras por estar expuesta al ambiente por esta razón, se forma una capa de óxido superficial que fue removida al aplicar el ataque químico, siendo mejor en el ácido sulfúrico.

4.3 Espectro de Línea del GaAs:Cr

Figura 3. Espectro de línea de GaAs:Cr

Figure 3. GaAs:Cr line spectrum



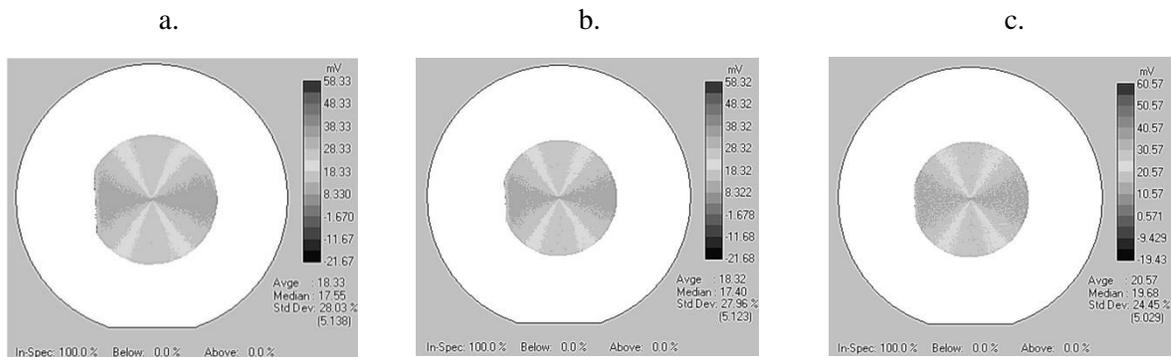
En la figura 3, se observa que no hay zona de defectos en el espectro original. Se aplicó la limpieza con acetona y luego por el ataque químico con ácido sulfúrico, asimismo paso por el proceso de medición por fotoluminiscencia reproduciendo espectros con las características del espectro original. Según Mendez, B, la presencia del Cr en el GaAs origina un nivel aceptor profundo situado en 0,63 eV por debajo de la banda de conducción. Además el Cr ocupa la posición atómica del Ga y juega un papel muy importante en la obtención del GaAs como semiaislante [14]. El espectro de la muestra original presento un pico de 862 nm y el ancho espectral a mitad de la altura máxima (FWHM) de 19,3 nm. El tratamiento químico reflejo dos picos: con acetona de 862,9 nm y ancho espectral a mitad de la altura máxima (FWHM) de 18,3 nm y con ácido sulfúrico de 863,9 nm y ancho espectral a mitad de la altura máxima (FWHM) de 18,7nm. Estos espectros presentan transiciones libre a ligado, por lo que el semiconductor es portador de impureza aceptoras. Koschel, W.H. y otros sostienen que el GaAs semiaislante generalmente se produce mediante el dopaje con Cr, dando lugar a centros aceptores pocos profundos en el intervalo de la banda prohibida, los cuales pueden compensar los niveles donadores superficiales debido a impurezas residuales [15].

4.4 Mapa de PL

El diámetro de la muestra escaneada fue de 20 mm.

Figura 4. Mapeo por PL aplicado al GaAs dopado con Cr
a. Muestra original, b. Muestra limpiada con Acetona, c. Muestra limpiada con ácido sulfúrico

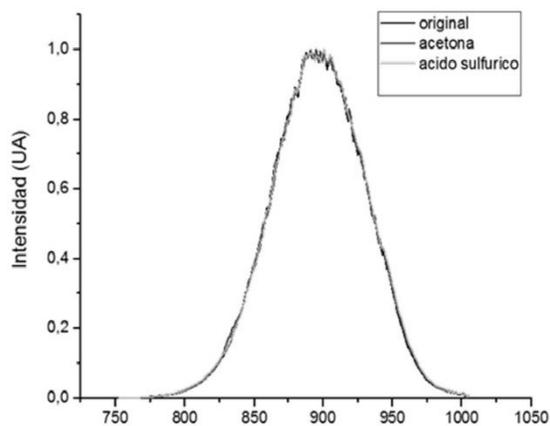
Figure 4. Mapping by PL applied to GaAs doped with Cr
a. Original sample, b. Sample cleaned with acetone, c. Sample cleaned with sulfuric acid.



En la figura 4, se observa que la muestra de GaAs dopada con Cr se comporta como un semiaislante que impide el deterioro de la muestra ocasionado por el medio ambiente o el ataque químico.

4.5 Espectro de Línea del InP:S

Figura 5. Espectro de línea de InP:S
Figure 5. InP:S line spectrum



En la figura 5, se observa que no hay presencia de defectos en la muestra original. Se realizó la limpieza respectiva con acetona y ácido sulfúrico sin mostrar cambio alguno. El espectro de la muestra original presento un pico de 900,8 nm y ancho espectral a mitad de la altura máxima (FWHM) de 81,7 nm. El tratamiento químico reflejo dos picos: con acetona de 897,8 nm y ancho espectral a mitad de la altura máxima (FWHM) de 81,3 nm y ácido sulfúrico de 889,9 nm y ancho espectral a mitad de la altura máxima (FWHM) de 81,6 nm. Estos espectros se desplazan hacia longitudes de ondas más cortas causando un fenómeno llamado efecto Moss-Burstein. Este efecto es aquel proceso de brecha aparente de la banda de un semiconductor aumenta a medida que el borde de absorción se desplaza a energías más altas como resultado de algunos estados cercanos a la banda de conducción poblado [16].

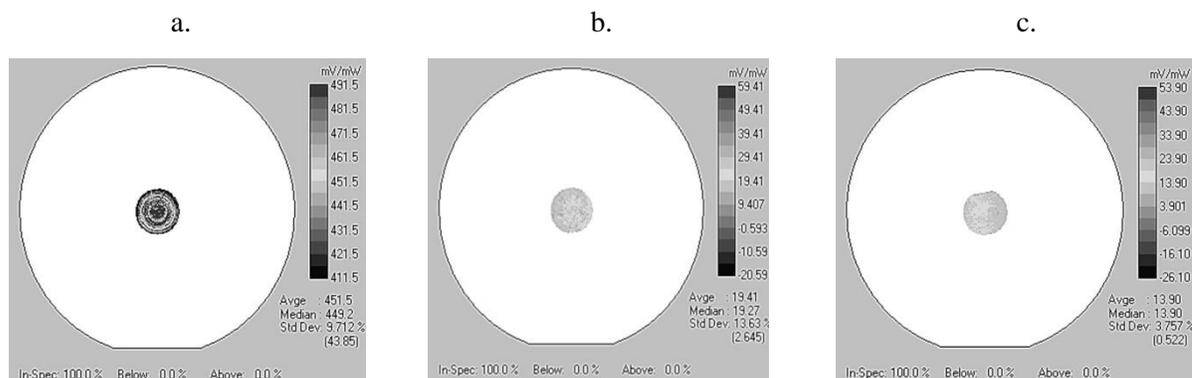
El azufre es un elemento tal, que reemplaza P unido al InP lo cual proporciona un electrón libre adicional [5]. Por lo tanto, la muestra es de tipo n, este semiconductor dopado presenta transición de un electrón entre un estado libre a uno ligado que corresponde a nivel donador para la banda de valencia. Los espectros de PL mencionados anteriormente tienen equivalencias en energías de 1,375 eV, 1,380 eV y 1,392 eV. Las energías del pico de PL son relativamente altas ocasionado por el dopaje con azufre a diferencia del InP sin dopar mencionado en la literatura con un gap de 1,35 eV.

4.6 Mapa de PL

El diámetro de la muestra escaneada fue de 8 mm.

Figura 6. Mapeo por PL aplicado al InP dopado con S
a. muestra original, b. muestra limpiada con acetona, c. muestra limpiada con ácido sulfúrico.

Figure 6. Mapping by PL applied to Inp doped with S
a. Original sample, b. Sample cleaned with acetone, c. Sample cleaned with sulfuric acid.



En la figura 6. Se observa que la muestra original presenta alteraciones en el centro y en la periferia notándose inhomogeneidad en la superficie de la muestra, cuando se aplicó el proceso de limpieza con acetona y el tratamiento químico con ácido sulfúrico la superficie se homogenizó, debido a que la limpieza removió, la humedad, el carbono y el oxígeno que se formó creando capas de óxido superficial en la muestra.

5. CONCLUSIONES

- Se encontró en el GaAs sin dopar un defecto por óxido e impureza de pico 908 nm equivalentes a 1,36 eV que fue removido totalmente del material por solución química, específicamente con acetona y ácido sulfúrico dando un aumento de energía sin defectos con respecto a la muestra original. Los mapas de fotoluminiscencia presentaron una alta homogeneidad cuando las muestras son sometidas a un ataque químico de acetona y con ácido sulfúrico.
- Los espectros de PL de la muestra InP:S, presentan un ligero aumento de energía ocasionado por el dopaje con azufre, lo que hace que determina su alta movilidad y su elevada velocidad de arrastre de portadores que sirven para aplicaciones de alta frecuencia y dispositivos optoelectrónico. En la fabricación de dispositivos tales como los diodos Schottky basados en GaAs encuentran aplicaciones en diseños de RF donde su conmutación rápida, bajas caídas de voltaje directo y baja capacitancia, los hacen útiles para detectores e interruptores de muestreo y retención.

REFERENCIAS

- [1] M. De los Ríos, (2002) *Estudio de la formación de defectos y colas de banda en muestras envejecidas de GaAs:Ge y AlGaAs:Sn por medio de la técnica de fotoluminiscencia*. Tesis pregrado, Universidad del Quindío.
- [2] Z. Xiaolong., Z. Youwen, & S. Niefeng, “Study on the perfection of in situ P-injection synthesis LEC-InP single crystals”, *Journal of Crystal Growth.*, 264 (1), 17-20, 2003.
- [3] K. Murata., H. Sano, Fukuyama. T. Kosugi., M. Nakamura., H. Sugahara., M. Tokumit-su., & T. Enoki, “InP-based IC technologies”, *Thin Solid Films.* 515, 4313–4320, 2007.
- [4] D. Cortés., G. Fonthal., M. De los Ríos., & H. Ariza, “Estudio por fotoluminiscencia del efecto de la impurificación en la formación de defectos para el GaAs dopado”, *Revista Colombiana de Física.* 43 (2), 532-535, 2011.
- [5] J. Wallentin, (2013) *Doping of semiconductor nanowires*. Doctoral thesis, Lund University.
- [6] E. Lugo., L. Rodríguez., L. Díaz, & D. Valdez, “Fabricación de diodo Schottky basado en GaAs para aplicaciones THz”, CNIES. TEL22, 1-5, 2015.
- [7] J. Leñero, “Materiales semiconductores y diagramas de bandas de energía”. En: *Fundamentos de la electrónica y los semiconductores*, editorial UCA, 15-22.
- [8] G. Fonthal, (2001) *Estudio de la Impurificación de capas Epitaxiales de GaAs y AlGaAs en el rango de leve hasta fuerte dopaje, por medio de fotoluminiscencia y fotorreflectancia*. Tesis Doctoral, Universidad del Quindío.
- [9] L. Pavesi, and M. Guzzi, *Appl Phys.* 75 (10), 4779, 1994.
- [10] F. Racedo, (2000) *Crecimiento Epitaxial Selectivo de Estructuras Semiconductoras III-V*. Tesis Doctoral, Universidad Católica, Rio de Janeiro Brasil.
- [11] N. H. Ky, and FK. Reinhart, *Appl Phys* 83 718, 1998.

- [12] Williams, E. W and Bebb, B, *Semiconductors and Semimetals*, New York, Editorial Willardson, 1972, p 368.
- [13] C. Vargas., J. Agudelo, & D. G. Espinosa, “Estudios por fotoluminiscencia y Fotorreflectancia de Substratos de GaAs con y sin Tratamiento Químico”, *Revista Colombiana de Física*. 36 (2), 1-4, 2004.
- [14] B. Mendez, (2002) *Estudio de la Naturaleza y Distribución de Defectos en Obleas de GaAs Mediante Técnicas de Inyecciones de Haces*. Tesis Doctoral, Universidad Complutense de Madrid.
- [15] W.H. Koschel., S.G. Bishop, & B.D. McCombe, “Photoluminescence from deep Centers in GaAs”, *Research Laboratory Washington, D.C. 20375, U.S.A.* 19 521-524, 1976.
- [16] X. Wang, (2013) *Growth and Characterization of Polycrystalline Indium Phosphide on Silicon*. Master of Science Thesis, Royal Institute of Technology (KTH), Kista, Stockholm, Sweden.