

# Fotoluminiscencia de $\text{GaAs}_{1-x}\text{P}_x$ : influencia de la película protectora $\text{Si}_3\text{N}_4$ en la impurificación con Zn\*

J.R. Flores Villa\*\*, J.M. Gracia Jiménez, G. Martínez M.

*Departamento de Física, ICUAP,  
Apartado postal J-48, Puebla, Pue., C.P. 72000.*

E. Vigil

*Laboratorio de Investigación en Electrónica del Estado Sólido,  
Universidad de La Habana, La Habana, Cuba.*

(Recibido el 19 de abril de 1988; aceptado el 18 de julio de 1990)

**Resumen.** Se estudian las transiciones radiativas de muestras tipo *p* (Te) de monocristales de  $\text{GaAs}_{1-x}\text{P}_x$  impurificados con Zn mediante difusión térmica. Se analiza el efecto sobre los mecanismos de emisión fotoluminiscente en muestras protegidas con una película de  $\text{Si}_3\text{N}_4$  y sin dicha protección. La película de  $\text{Si}_3\text{N}_4$  incrementa los mecanismos de emisión, produciendo un efecto análogo al observado en muestras que han sido impurificadas con Zn mediante implantación iónica.

PACS: 71.55.Eq; 78.55.Cr

## 1. Introducción

Es conocido que los diodos emisores de luz de  $\text{GaAs}_{1-x}\text{P}_x$  producidos por implantación iónica de Zn para formar la región tipo *p* del diodo tienen una mayor emisión fotoluminiscente que los diodos fabricados en los que se utiliza difusión térmica de átomos de Zn [1]. Estudios anteriores en este material han probado que las causas que generan esta diferencia, entre otras, son:

La región donde ocurre la inyección en el diodo implantado es mucho mayor que la del diodo difundido [2]; la muestra difundida tiene una banda de absorción adicional abajo de la transición fundamental debida al exceso de átomos de Zn [2] y la creación de defectos originados por la difusión "hacia afuera" (out diffusion) de los átomos de As que conforman la red durante la difusión térmica [3].

La difusión de átomos de Zn en  $\text{GaAs}_{1-x}\text{P}_x$  a través de una capa protectora de  $\text{Si}_3\text{N}_4$  ha sido propuesta [3], como una forma de evitar la creación de defectos originados por la difusión hacia afuera de los átomos que forman la red. En este trabajo estudiamos la fotoluminiscencia de  $\text{GaAs}_{1-x}\text{P}_x$  con el objeto de analizar

\*Trabajo apoyado parcialmente por CONACYT y SEP (DGICSA).

\*\*Dirección actual: Preparatoria A. Calderón, Km. 2, Carretera a la Resurrección, Puebla, Pue.

el efecto de la capa protectora de  $\text{Si}_3\text{N}_4$  sobre el espectro de emisión en la región cercana a la transición fundamental para muestras con y sin película protectora.

## 2. Descripción Experimental

Las difusiones se realizaron sobre capas epitaxiales de  $\text{GaAs}_{1-x}\text{P}_x$  tipo  $n$  impurificadas con Te, crecidas por el método de epitaxia en fase de vapor sobre sustratos de GaAs y utilizando como fuente Zn-Ga [1] o Zn elemental. El parámetro de composición  $x$  del compuesto  $\text{GaAs}_{1-x}\text{P}_x$  fluctúa entre 0.36 y 0.39; teniendo, por lo tanto, una banda prohibida directa, lo cual fue verificado en el estudio experimental realizado en este trabajo. La concentración de impurezas en las muestras se determinó mediante efecto Hall, siendo ésta de  $n(\text{Te}) = 0.7\text{--}2.0 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ . La profundidad de las distintas uniones  $np$ , determinada utilizando el método de capacitancia-voltaje [4], oscila entre 1 y 2  $\mu\text{m}$ , valores que son superiores a la penetración de la luz de excitación utilizada, lo cual garantiza solamente la emisión proveniente de la zona  $p$  en los espectros analizados. Los espectros de fotoluminiscencia fueron obtenidos al colocar las muestras en el dedo frío de un sistema de refrigeración criogénica que opera en un intervalo de temperaturas de 10 a 300 K. Las muestras fueron excitadas con la línea 488 nm de un láser de Argón en régimen continuo. Como detector se utilizó un fotomultiplicador RCA 60ER. El espectro de luminiscencia fue analizado con un monocromador de rejilla (600 líneas/mm) Carl Zeiss SPM 2, con distancia focal de 400 mm. La señal fue registrada mediante la técnica *Lock-in* en un graficador XY. La rendija del monocromador fue abierta lo suficiente para tener una resolución de 0.001 eV en el intervalo de estudio.

Se analizaron un total de 3 muestras. Dos muestras procedentes de la difusión en ampulita sellada en la cual se utilizó como fuente Zn-Ga; una protegida con la capa de  $\text{Si}_3\text{N}_4$  cercana a la fuente (muestra I) y la otra sin ella, alejada de la fuente (muestra II). La tercera muestra fue sometida a la difusión en una ampulita sellada donde se utilizó Zn elemental como fuente, sin capa protectora, y cercana a la fuente (muestra III). Los parámetros experimentales que se variaron fueron la temperatura y la densidad de excitación. No se realizaron correcciones en los espectros de fotoluminiscencia, debido a que la respuesta del fotomultiplicador y monocromador es constante en la región analizada. La posición energética de los picos se determinó considerando la resolución que proporciona el sistema y sólo para líneas que presentan máximos claramente definidos, por lo que no fue necesario efectuar deconvolución en estos picos. Además, como intensidad del pico se considera a la altura relativa del mismo.

## 3. Resultados

El espectro de fotoluminiscencia para las muestras I, II y III es presentado en la Figura 1 para varias temperaturas. Esta figura muestra las diferencias en la emisión debidas a la diferencia en la preparación de las muestras. En la luminiscencia de la

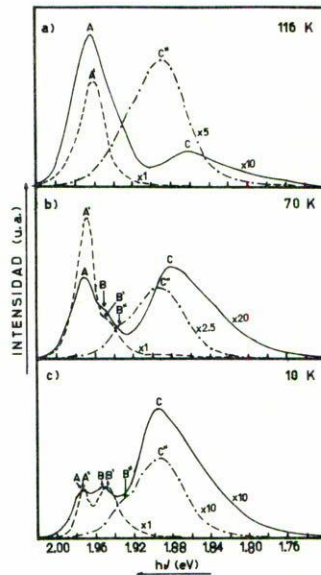


FIGURA 1. Espectro de fotoluminiscencia de  $\text{GaAs}_{1-x}\text{P}_x$  para temperaturas de 116, 70 y 10 K: Muestra I (—), Muestra II (- - -), Muestra III (- · - ·).

muestra I existen tres picos con posición energética de 1.975 eV (pico A), 1.954 eV (pico B) y 1.895 eV (pico C) a una temperatura de 10 K, como se muestra en la Figura 1c. A la misma temperatura las muestras II y III presentan dos picos cuya posición energética es de 1.973 eV (pico A'), 1.946 eV (pico B') y 1.935 eV (pico B'') y 1.893 eV (pico C''), respectivamente. Es claro que a bajas temperaturas la línea C domina sobre las líneas A y B, situadas a más alta energía, reduciendo drásticamente su intensidad en relación con ellas al incrementarse la temperatura y desapareciendo alrededor de 140 K. Es interesante de observar el hecho de que la muestra I presenta mayor número de líneas de emisión que las muestras II y III; comportamiento observado con electroluminiscencia por Herzog [5] en muestras del mismo material difundidas con menor y mayor concentración de Zn. Para efectos de comparación y posterior discusión, se presentan en la Figura 2 los espectros reportados por Shiraki y colaboradores en la referencia [2].

Las líneas B'' y C'' están presentes en todo el intervalo de temperatura estudiado, sólo que la línea B'' en ningún espectro está claramente definida, apareciendo como un hombro en la parte de alta energía de la línea C'', por lo que no se realizó un estudio más detallado de esta línea.

En la Figura 3 presentamos la evolución de la posición energética de los picos para cada muestra cuando se varía la temperatura, en ella podemos observar que los picos A y A' se comportan en forma similar y están presentes dentro del inter-

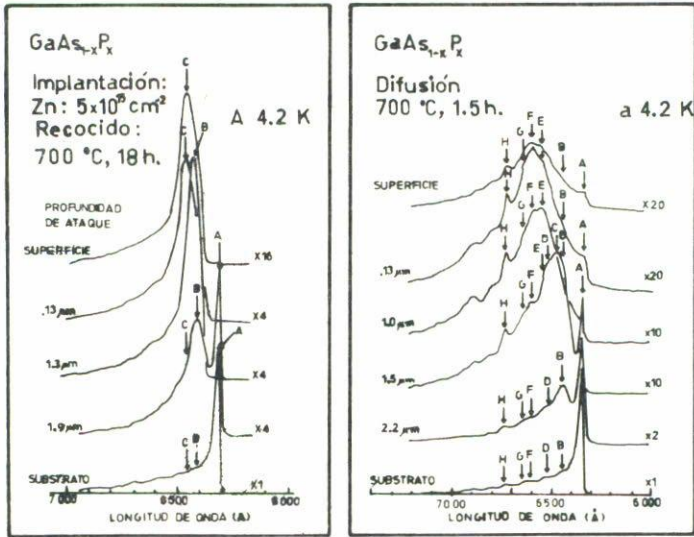


FIGURA 2. Evolución del espectro fotoluminiscente de muestras impurificadas con Zn, para diferentes profundidades: a) Implantación iónica, b) Difusión. Espectros reproducidos de: Shiraky y colaboradores, referencia [2].

valo de temperatura estudiado (10–295 K). Las líneas B y B' están bien definidas como picos sólo hasta 50 K, presentándose a temperaturas más altas como hombros superpuestos a las líneas A y A', respectivamente y desapareciendo ambas a una temperatura aproximada de 100 K.

Las Figuras 4a y 4b presentan la variación de la intensidad de los picos en función de  $(kT)^{-1}$ . Es notable el comportamiento similar entre las líneas A y A'; estas figuras tienen pendientes, aproximadamente iguales a 26 meV para alta temperatura y de 1.2 y 1.4 meV para baja temperatura, respectivamente. En la Figura 4b es claro el paralelismo entre las líneas B y B' y C y C'', ocurriendo algunas desviaciones que se pueden explicar si se observan los espectros de las Figuras 1a, b, c, donde es notable la superposición de las líneas A, B y C y de B'' con C''.

La densidad de excitación se varió mediante el uso de un reductor de intensidad de vidrio semiplatado en un intervalo de dos órdenes de magnitud y con el láser enfocado (la máxima excitación fue  $\approx 7.5 \text{ watt cm}^{-2}$ ). Las Figuras 5a, b, c, nos presentan el espectro de las muestras estudiadas para 3 diferentes densidades de excitación. En las figuras es notable el efecto de saturación que sufren las líneas B y C ya que, como puede observarse, éstas están claramente definidas a medianas y bajas densidades de excitación y son despreciables en comparación con A a alta densidad de excitación. La saturación de una línea, es decir, la tendencia de su intensidad a mantenerse constante al incrementar la excitación (Figura 6b), ocurre debido a que en el mecanismo de recombinación que describe la emisión se encuentran involucrados niveles de impureza, de los cuales existe una cantidad determinada y

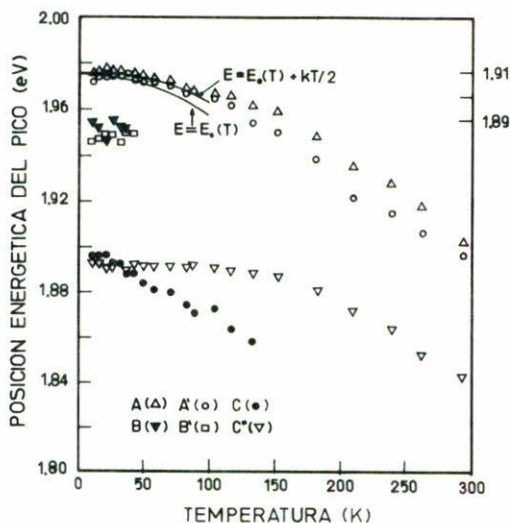


FIGURA 3. Evolución de la posición energética de los picos observados en función de la temperatura.

cuando la excitación es suficientemente alta éstos llegan a agotarse lo cual da como consecuencia la saturación [6,7]. Aquí se observa que la línea B se trata realmente de la superposición de dos picos, siendo uno dominante a densidad de excitación alta (Figura 5c) y otro a baja (Figura 5a). Obsérvese la coincidencia de la posición energética de los picos B y B' a baja densidad de excitación, ubicándose ambas a una energía de alrededor de 41 meV por abajo de las líneas A y A', respectivamente.

En las Figuras 6a y 6b se describe el comportamiento de la intensidad de los picos de las líneas que aparecen en las tres muestras en función de la densidad de excitación. Es notable en la Figura 6a el paralelismo entre las líneas A y A', cuya intensidad presenta un comportamiento lineal con el incremento de la densidad de excitación. En la Figura 6b es notable el efecto de saturación que presentan las líneas B, B' y C. Finalmente, presentamos en la Figura 7 la variación en la posición energética del pico de las líneas en función de la densidad de excitación, en la cual es notable el hecho de que sólo las líneas B y B' presentan variación en la posición energética, siendo éstas de 21 y 19 meV, respectivamente, al incrementar la densidad de excitación alrededor de un orden de magnitud.

#### 4. Discusión

Las líneas A y A' de las muestras I y II se han identificado como la transición banda a banda en base a los siguientes argumentos: Thompson y colaboradores [8] y Herzog [5], al estudiar el comportamiento de la energía de la banda prohibida

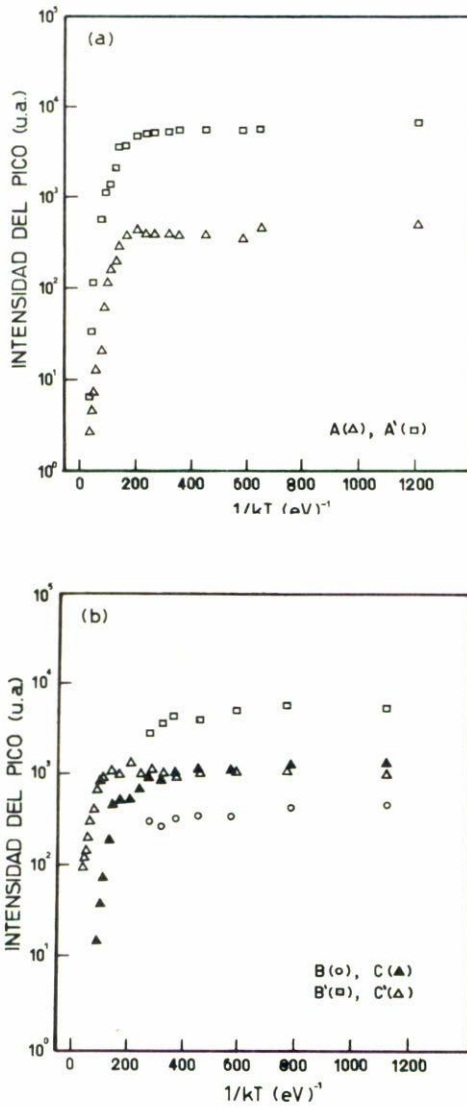


FIGURA 4 Evolución de la intensidad del pico de las líneas en función de  $(kT)^{-1}$ . a) (arriba) líneas A y A', b) (abajo) líneas B, B', C y C''.

para mezclas cristalinas de  $\text{GaAs}_{1-x}\text{P}_x$  en términos de la composición molar  $x$  ( $0 \leq x \leq 1$ ), proponen las siguientes ecuaciones que determinan el valor de la banda prohibida  $E_0$  en función de la composición molar  $x$  a temperaturas de 77 y

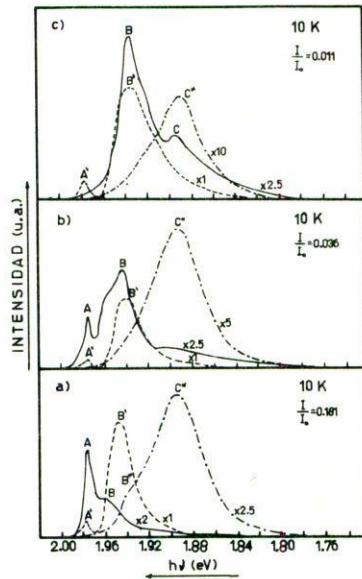


FIGURA 5. Evolución del espectro de las muestras para diferente densidad de excitación. a)  $I/I_0 = 0.181$ , b)  $I/I_0 = 0.036$ , c)  $I/I_0 = 0.011$ . Nótese el comportamiento de las líneas B y B'.

300 K:

$$E_0(x, 300) = 0.210x^2 + 1.091x + 1.441 \quad (\text{eV}),$$

$$E_0(x, 77) = E_0(x, 300) + 0.062x + 0.073 \quad (\text{eV}).$$

Utilizando estas ecuaciones y la ecuación  $h\nu(T) = E_0 + kT/2$ , para evaluar el intervalo de energía en el cual debe ubicarse la energía de transición radiativa banda a banda, encontramos intervalos de 1.873 a 1.910 eV y 1.958 a 1.997 eV para 300 y 77 K, respectivamente.

Comparando con la posición energética de las líneas A y A' encontrada en este trabajo (1.902 a 1.970 eV) y (1.895 a 1.969 eV), respectivamente, vemos que ellas se ubican dentro del intervalo calculado.

A bajas temperaturas la energía del pico asociado a A y A' se ajusta a la ecuación que describe el comportamiento de la transición radiativa banda a banda descrita por Gag y colaboradores [9], como se muestra en la Figura 3. Es importante señalar que una transición banda-aceptor o donador-banda también tendría un comportamiento semejante. Sin embargo, observando la fotoluminiscencia en función de la densidad de excitación, es notable el hecho de que las líneas A y A' no presentan indicios de saturación y aumentan su intensidad linealmente al incrementar la den-

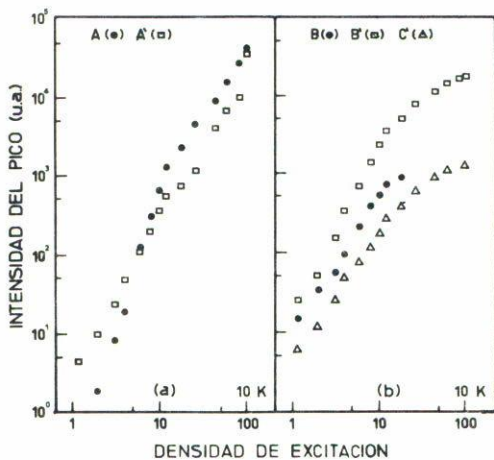


FIGURA 6. Variación de la intensidad de los picos en función de la densidad de excitación. a) Picos A y A', b) Picos B, B' y C'.

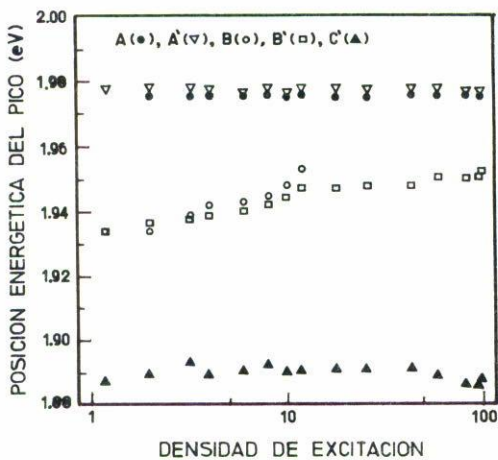


FIGURA 7. Variación de la posición energética de los picos en función de la densidad de excitación.

idad de excitación, comportamiento que es característico de transiciones radiativas en las cuales no está involucrada una impureza [2,9,10], además, es conocido que una transición banda a banda incrementa su anchura media a medida que se aumenta la temperatura [9], hecho que es notable en la Figura 1. Lo anterior y el hecho de



que ambas líneas tienen un comportamiento similar, nos permite afirmar que dichas líneas corresponden a las transiciones banda a banda.

Se ha señalado en los resultados experimentales que las líneas B y B' tienen un comportamiento semejante al variar, tanto la temperatura como la densidad de excitación. Es importante observar que al incrementar la densidad, las posiciones energéticas de B y B' sufren un corrimiento hacia alta energía (Figura 5). El incremento en la posición energética de la línea B es de 21 meV dentro del intervalo de excitación donde ella se manifiesta como un pico bien definido (Figura 7). Para mayor densidad de excitación ésta se manifiesta como un hombro en el lado de baja energía de la línea A. El incremento en la posición energética de la línea B' es de 19 meV y ésta se encuentra bien definida como un pico independiente durante el intervalo completo de la variación en la densidad de excitación. Esto es típico de la banda asociada a una emisión de par donador-aceptor [10]. No obstante, Shiraki y colaboradores [2], al estudiar la línea donador-aceptor para un material semejante ( $x = 0.4$ ), encuentran que dicha línea sufre una variación en su posición energética de 20 meV hacia alta energía al aumentar la densidad de excitación en 5 órdenes de magnitud. Esto descartaría en principio la posibilidad de que el origen de B y B' sea de par donador-aceptor, ya que la variación en la densidad de excitación fue de dos órdenes de magnitud y los corrimientos de estas líneas, como ya se señaló, fueron de 21 y 19 meV, respectivamente. Sin embargo, en la Figura 5 es notable el hecho de que la línea B es la superposición de dos líneas, una ubicada a alta energía que es dominante a alta densidad de excitación y otra ubicada a baja energía que domina a baja densidad de excitación. La línea que domina a baja densidad de excitación se encuentra a 41 meV de la línea A que hemos identificado como la transición banda a banda, dicha energía está en buen acuerdo con la energía para el aceptor Zn reportado por Shiraki y colaboradores (39 meV). Por otro lado, si consideramos a la línea B como una transición donador-aceptor, ésta debe satisfacer la siguiente relación [2]:

$$E(r) = E_0(T) - (E_D + E_A) + \frac{e^2}{\epsilon r}$$

donde  $E(r)$  es la energía del fotón emitido,  $E_D$  y  $E_A$  las energías del donador y aceptor, respectivamente,  $r$  la separación entre pares,  $e$  la carga del electrón y  $\epsilon$  la constante dieléctrica estática.

Ya que el material está impurificado con Te y Zn, se espera que estas impurezas estén involucradas en las líneas B y B', Shiraki y colaboradores encuentran que el nivel del aceptor de Zn en  $GaAs_{1-x}P_x$  ( $x \approx 0.4$ ) es de alrededor de 39 meV sobre el máximo de la banda de valencia en [000]. Además, Craford y colaboradores [11] determinan que el nivel del donador Te es de 30 meV abajo del mínimo de la banda de conducción ubicado en [100] para una composición de  $x = 0.4$ . Esto es, la energía del donador Te es exactamente la diferencia de energías entre los mínimos de la banda de conducción en [000] y [100]. Además, se señala también que el nivel de Te es mayor que 30 meV para  $x > 0.4$  y menor para  $x < 0.4$ . Utilizando la posición energética de B a alta y baja densidad de excitación (1.952

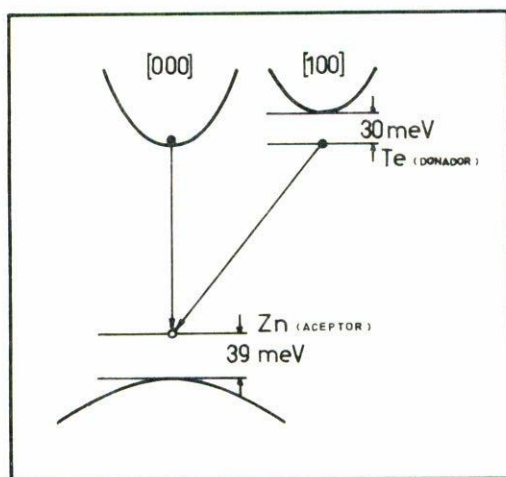


FIGURA 8. Diagrama que describe los procesos de recombinación que dan origen a B y B'.

y 1.934 eV, respectivamente), la energía de la banda  $E_0 = 1.952$  eV (línea A), la energía del aceptor del Zn como  $E_A = 0.039$  eV, la energía del donador  $E_D = 0.000$  eV (por su coincidencia con la mínima banda de conducción en [000]) y el valor de la constante dieléctrica utilizada en la referencia [2];  $\epsilon = 12$ , para evaluar la distancia de separación entre pares, encontramos un intervalo de valores que varía de 75 a 600 Å, estando el primer valor en concordancia con las distancias reportadas previamente [10, 12]. Sin embargo, como mencionamos con anterioridad, la línea B a bajas densidades de excitación se encuentra a 41 meV abajo de la línea A y tiene una tendencia a mantener fija su posición energética (Figura 7). Estos hechos nos permiten decir que la línea B es la superposición de las líneas banda de conducción-nivel aceptor (Zn) y donador-aceptor, procesos que ilustramos en la Figura 8. Como el comportamiento de la línea B' es similar al de B, y aún cuando no se observa claramente la superposición de las dos líneas, es correcto pensar que están involucrados ambos tipos de recombinación ya que en esta línea la anchura media es mayor que en la línea B. Por lo tanto, es claro que la película protectora de  $\text{Si}_3\text{N}_4$  beneficia la recombinación donador-aceptor en la emisión a baja temperatura.

Las líneas C y C' varían de manera semejante con el cambio en la densidad de excitación a baja temperatura, esto indica que tienen un origen similar. El comportamiento anómalo de la línea C' a baja temperatura, es decir, invariante en su intensidad y posición energética, se justifica considerando la presencia de la línea señalada como B', que al superponerse con C' causa tal anomalía. Al incrementar la temperatura, la línea B' tiende a desaparecer ( $T \approx 116$  K), a partir de esta temperatura, el comportamiento de C' es semejante al de la línea A (Figura 3). Lo anterior y el hecho de que la intensidad de la línea C' tenga una tendencia a saturarse cuando se incrementa la densidad de excitación, nos indica

que puede tratarse de una recombinación banda de conducción-nivel de impureza o impureza-banda de valencia. La posibilidad de que esta línea sea asociada a una recombinación donador-aceptor está descartada debido a que su posición energética permanece constante al variar la densidad de excitación.

Shiraki y colaboradores, al realizar el análisis de los espectros fotoluminiscentes en función de la profundidad del decapado efectuado por ataque químico (Figuras 2a y 2b), encuentran que el espectro de muestras sin decapado superficial presenta una serie de líneas cuya superposición tiene un máximo a una energía de alrededor de 80 meV abajo de la línea correspondiente a la transición banda a banda, y que domina radicalmente sobre las líneas ubicadas a alta energía. Además, al producir un decapado en las muestras, la serie de líneas tiende a desaparecer permitiendo así la separación de las líneas a mayor energía. Este comportamiento está en concordancia con el que presentan las líneas C'' y C, ubicadas a 80 y 82 meV de la línea A a la temperatura de 10 K (Figura 1c). La superposición de líneas se puede observar claramente en la línea C, la cual tiene una gran cola en la región de baja energía y al aumentar la temperatura (Figura 1b) se manifiesta en esta región un hombro alrededor de 1.84 eV que puede asociarse a otra línea. Entonces, como las muestras I y III fueron ubicadas cerca de la fuente de Zn, podemos decir que la película de  $\text{Si}_3\text{N}_4$  protegió a la superficie de las muestras, ya que la línea C presenta un comportamiento similar al de las líneas correspondientes de la muestra sin protección y sometida a un decapado. Por otro lado, como las líneas C y C'' se manifiestan drásticamente para las muestras que están cercanas a la fuente de Zn, y como hemos señalado que el comportamiento de éstas es de una línea de emisión banda-impureza o impureza-banda, estamos considerando que el nivel de impureza involucrado es probablemente un complejo generado por la gran cantidad de Zn difundido y por los efectos superficiales. Una prueba adicional para la consideración anterior está en el hecho de que la muestra II alejada de la fuente y como es obvio con una concentración de Zn menor, sólo presenta ligeramente la línea correspondiente a C o C''. La identificación clara de este nivel requiere de un estudio más completo.

## 5. Conclusiones

Se ha mostrado en este trabajo los tipos de recombinación y niveles de impureza involucrados en cristales  $\text{GaAs}_{1-x}\text{P}_x$  impurificados con Zn mediante el uso de difusión térmica. Hemos observado que una capa protectora de  $\text{Si}_3\text{N}_4$  incrementa los mecanismos de recombinación radiativa lo cual principalmente beneficia al proceso de recombinación donador-aceptor y reduce el efecto que genera la línea C producida por la emisión de niveles generados por defectos superficiales. La capa protectora, en muestras preparadas por difusión térmica de Zn, disminuye por lo tanto la emisión desde niveles debidos a defectos superficiales. Este efecto es similar al observado en muestras producidas por implantación iónica.

## Referencias

1. Ono, K. Saito, Y. Shiraki and T. Shimada, *Jap. J. Appl. Phys.* **14** (1975) 1489.
2. Y. Shiraki, T. Shimada, Y. Ono, and K. Komatsubara, *Jap. J. Appl. Phys.* **14** (1975) 1495.
3. E. Vigil, L.C. Hernández, R. Espinoza, *Revista Cubana de Física* **1** (1981) 155.
4. W. Van Gelder and E.H. Nicollian, *J. Electrochem. Soc.* **118** (1971) 138.
5. A.H. Herzog, W.O. Groves and M.G. Craford, *J. Appl. Phys.* **40** (1969) 1830.
6. K. Maeda, *J. Phys. Chem. Sol.* **26** 4 (1965) 595.
7. R. Sauer, W. Schmid, J. Weber, and U. Rehbein, *Phys. Rev. B* **19** 12 (1979) 6502.
8. A.G. Thompson, M. Cardona and K.L. Shaklee, *Phys. Rev.* **146** (1966) 602.
9. J.A. Gag, A. Majerfeld and G.L. Pearson, *Phys. Stat. Sol. (B)* **48** (1971) 513.
10. D.G. Thomas, M. Gershenson and F.A. Trumbore, *Phys. Rev.* **133** (1964) A269.
11. M.G. Craford, G.E. Stillman, J.A. Rossi and N. Holonyak, *Phys. Rev.* **168** (1968) 867.
12. R. Bindemann and K. Unger, *Phys. Stat. Sol. (B)* **66** (1974) 133.

**Abstract.** The radiative transitions of *p* type (Te) samples of GaAs<sub>1-x</sub>P<sub>x</sub> single crystal doped with Zn by thermal diffusion are studied. The effect on the photoluminescence mechanisms of samples protected with and without a Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> layer during diffusion is analyzed. The Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> film increases the emission, producing a photoluminescence effect similar to that of samples doped with Zn using ionic implantation.