

DETERMINACION DE LA ENERGIA DE IONIZACION DEL DONADOR Sn EN $Al_xGa_{1-x}As$ Y SU DEPENDENCIA CON LA FRACCION MOLAR DEL Al.

G. Fonthal^{1,2}, M. De los Ríos¹, N. Piraquive¹, H. Ariza-Calderon¹.

¹ Laboratorio de Optoelectrónica, Universidad del Quindío, Colombia

² Departamento de Física, Universidad del Zulia, Venezuela

RESUMEN

Para determinar la energía de ionización del donador Sn se analizaron las transiciones donador-banda de valencia de espectros de fotoluminiscencia de muestras epitaxiales de $Al_xGa_{1-x}As$. Los espectros se tomaron a muestras dopadas con Sn en concentración de $1 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$, a temperatura de 11 K y con fracciones molares del Al en el rango $0 \leq x \leq 0.5$. Se utilizó como modelo de análisis el de Eagle modificado con la densidad de estados de Kane y la temperatura del portador caliente con las cuales se pueden obtener mejores ajustes de las curvas espectrales y se pueden reproducir con mayor exactitud parámetros como la brecha de energía y el nivel de Fermi. De esa manera el modelo sólo tiene dos parámetros de ajuste y uno de ellos es la energía de ionización de la impureza. Al graficar el valor de E_D en función de la fracción molar del Al se halló una relación de la forma: $6.4+235x-41x^2$, la cual se reporta por primera vez. Como esta dependencia es bastante distinta a la reportada para el donador Si, se puede inferir que los defectos que origina la introducción de las distintas especies químicas en la estructura cristalina del AlGaAs son de distinto tipo.

INTRODUCCIÓN

El GaAs es el segundo material más usado en la industria de los semiconductores. Su brecha de energía directa y la alta movilidad de los electrones lleva a muchas aplicaciones diferentes donde estén involucradas tanto la velocidad de los electrones como la luz, ya sea en el rango visible como en el infrarrojo. La aleación $Al_xGa_{1-x}As$ ha recibido considerable atención en los últimos años debido a las grandes aplicaciones en dispositivos tales como lasers de "quantum wells", transistores de heterouniones, diodos túnel, etc.. [1] Se sabe que la energía de ionización del donador en el $Al_xGa_{1-x}As$ cambia abruptamente a medida que se acerca a la región de cruzamiento ($x = 0.45$) porque el mínimo de la banda de conducción pasa desde el punto de simetría Γ al punto X pero también el mínimo L casi coincide con los otros dos mínimos. [2] El Sn es usado como un dopante tipo n debido a su baja razón de compensación, [3] pero hay pocos reportes sobre la variación de su energía de ionización como donador en función de la fracción molar del Al, en particular porque no se dispone de una buena técnica para medirla. El conocimiento de la energía de ionización de la impureza es importante porque su valor determina características ópticas y eléctricas de los dispositivos electrónicos. En este trabajo se reporta el valor de la energía de ionización del Sn en función de la fracción molar del Al, medida que se hizo con una nueva técnica que permite tener valores más confiables que los reportados hasta la fecha.

MARCO TEÓRICO

Cuando un semiconductor es dopado se incrementa la probabilidad de que el portador caiga en una trampa de impureza antes que hacer una transición banda a banda. Este tipo de recombinación se denomina libre a ligado (FB), de tal manera que si se trata de un electrón,

este podría ir a un nivel donador de manera no radiativa a través de procesos multifonónicos o a un nivel aceptor de manera radiativa, llamándose convencionalmente transición (e,A), pero si se trata de un hueco puede ir no radiativamente a un nivel aceptor y radiativamente a un nivel donador, la cual se le llama (h,D).

La manera tradicional como se ha abordado el análisis de esta transición en fotoluminiscencia (FL) ha sido a través del modelo de Eagle [4] que en esencia se puede resumir como una emisión debida a una transición electrónica desde el fondo de una banda parabólica hasta un nivel de impureza. Su forma se expresa como :

$$I(\hbar\omega)d\hbar\omega \propto (\hbar\omega - E_g + E_I)^{1/2} \exp\left[-\frac{(\hbar\omega - E_g + E_I - E_f)}{kT}\right] N_I d\hbar\omega \quad (1),$$

donde E_I es la energía de ionización de la impureza ya sea donadora o aceptora, N_I la concentración de la misma, E_g la brecha de energía, E_f el nivel de Fermi y T la temperatura de la muestra.

Nótese como la parte fundamental de la forma de la transición viene dada por aquella de los portadores libres, por lo que la energía del pico se consigue como:

$$\hbar\omega_p = E_g(T) - E_I + \frac{1}{2}kT \quad (2).$$

El radical de la parte derecha de la ecuación (1) significa la banda electrónica parabólica, pero cuando el material se dopa aparecen unas colas de bandas que se describen mejor por la densidad de estados de Kane. Se propone en este trabajo y por primera vez en el análisis de las transiciones FB de la fotoluminiscencia, cambiar la densidad de estados parabólicos por la de Kane, es decir, el radical por la integral de convolución de Kane, y además la temperatura de la red por la del portador caliente debido a que los electrones se recombinan con los huecos estando en estados cercanos al nivel de cuas i-equilibrio y no en estados en el fondo de la banda.[5] La ecuación que se presenta a la comunidad científica es:

$$I_{eA}(\hbar\omega) = \left\{ \int_{-\infty}^{\chi} \sqrt{X - z} \exp(-z^2) dz \right\} \exp\left(-\frac{\hbar\omega - E_g + E_I - E_F}{kT_p}\right) \quad (3),$$

donde $\chi = \frac{\hbar\omega + E_I}{\eta}$. η significa la profundidad en energía de la cola de banda.

La ecuación (3) se probó en los espectros de FL de muestras de GaAs:Ge y de los ajustes se encontraron los parámetros E_g , E_f , E_A y η , los cuales se analizaron por separado con modelos existentes en la literatura y plenamente probados. En la figura 1 se presenta un ejemplo del ajuste con la ecuación (3) y se compara con el ajuste usando la ecuación (1) de Eagles con T y T_p .

La variable T_p no se incluye como parámetro de ajuste porque ella puede ser medida en la región espectral por encima de la brecha de energía. Esta cola tiene una caída en amplitud de forma exponencial la cual se puede representar por la siguiente ecuación: [5]

$$I(\hbar\omega) \propto \exp\left[-\frac{\hbar\omega - E_g}{kT_p}\right] \quad (4).$$

La figura 2 presenta el ajuste en escala logarítmica de la cola de alta energía del espectro de FL para distintas muestras.

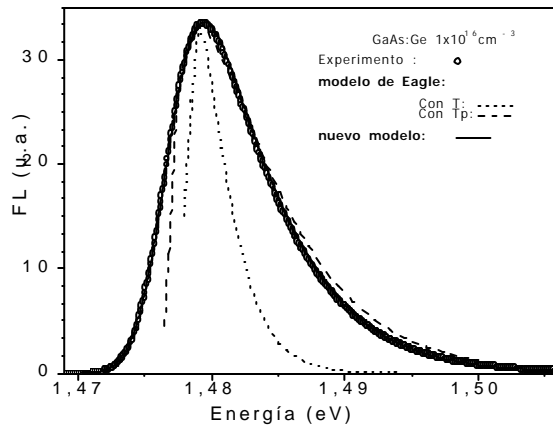


Figura 1. Ajuste con la ecuación (3) a un espectro de FL para una transición (e,A) en GaAs:Ge $1 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ a 11K y su comparación con el modelo de Eagle con temperaturas T y T_p .

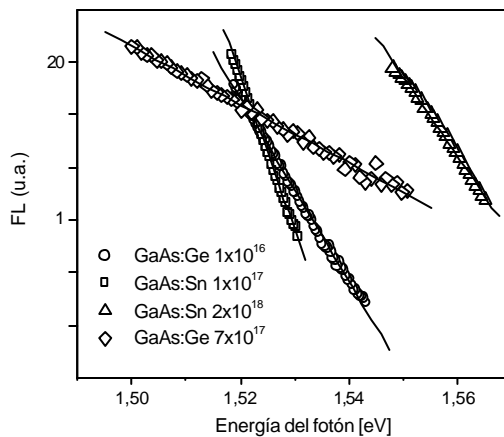


Figura 2. Ajustes con la ecuación (4) al logaritmo de la intensidad de las colas de alta energía de los espectros de FL de distintas muestras a 11K. La línea continua representa el ajuste.

El valor de $E_c = E_g - E_A$, se ajustó con la ecuación de Manogian-Wooley, la cual describe mejor la variación de la brecha con temperatura que la ecuación de Varshni en el rango de temperaturas bajas. [6] El modelo teórico que describe entonces la variación de E_c con la temperatura es de acuerdo a la ecuación (2):

$$E_c(T) = E_c(0, N_0) - UT^s - Vq \left[\coth\left(\frac{q}{2T}\right) - 1 \right] + \frac{kT}{2} \quad (5),$$

donde $E_c(0, N_0) = 1.519 \text{ eV} - E_A - 2.6 \times 10^{-8} N_0^{1/3}$.

En esta última ecuación se ha incluido la corrección por renormalización de la brecha de energía de Jain *et al* [7] para el GaAs tipo p como consecuencia del alto dopamiento.

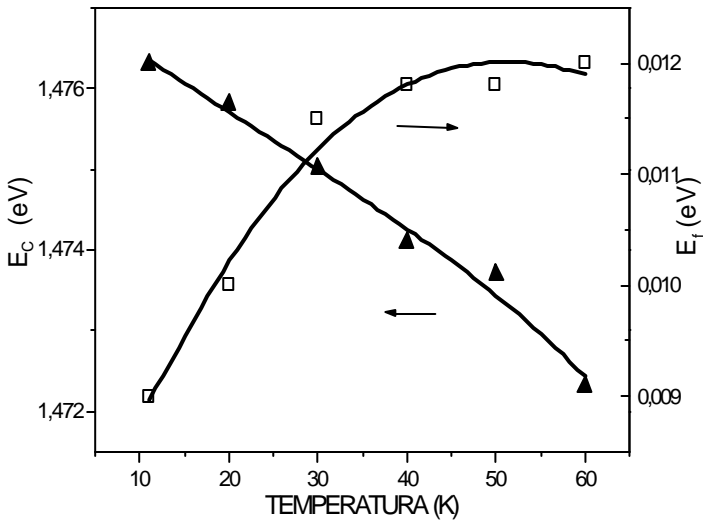


Figura 3. E_c (triángulos llenos) y nivel de Fermi (cuadrados vacíos) experimentales y teóricos (líneas continuas) en función de la temperatura para la muestra de la figura 1.

Estos valores de E_c se dibujan en la figura 3 en función de T . De la expresión (5) solamente U y E_A sirvieron como parámetros de ajuste, mientras que los demás términos fueron tomados de Larez y Rincón, [6] es decir, $s = 1$, $V = 2 \times 10^{-4} \text{ eV/K}$, $\theta = 347 \text{ K}$. De ese ajuste se obtuvieron, para esa muestra, los valores de $U = 1.1 \times 10^{-4} \text{ eV/K}$ y $E_A = 36.7 \text{ meV}$. Los valores referenciados son: $U = 1.1 \times 10^{-4} \text{ eV/K}$ y $E_A = 40 \text{ meV}$. [6,8]

Por otra parte, los valores de la energía de Fermi E_f fueron comparados con los valores de los ajustes utilizando la ecuación: [9]

$$n = \frac{1}{2\pi^2} \left(\frac{2m^*}{\hbar^2} \right)^{3/2} \int_{E_g}^{\infty} \frac{(E - E_g)^{1/2} dE}{\exp\left(\frac{E - E_f}{kT}\right) + 1} \quad (6),$$

donde n es la concentración del portador en la banda electrónica respectiva y m^* es la masa efectiva del electrón (hueco) si se trata de la banda de conducción (valencia). El cálculo de E_f se hizo de forma gráfica, utilizando un programa elaborado en LabVIEW, al representar n en función de $\frac{E - E_f}{kT}$ y tomar a n como la densidad de la impureza. Esta última suposición es

válida en vista de que las energías de ionización de la impureza Ge en GaAs es baja y los niveles de impureza pueden vaciarse aún en bajas temperaturas.

Como se ve en la figura 3 la comparación entre los valores experimentales y los valores teóricos tanto de E_c como de E_f es muy buena, lo cual quiere decir que el nuevo modelo de la ecuación 3 reproduce resultados confiables.

EXPERIMENTO.

Muestras de $Al_xGa_{1-x}As$ dopadas con Sn en concentración de $1 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ fueron crecidas por epitaxia en fase líquida sobre substratos de GaAs con orientación (100), con fracciones molares de Al de $0 \leq x \leq 0.5$. Los espectros de FL se tomaron con el siguiente arreglo: la línea 488 nm de un láser de Ar LEXEL 95 fue usada como fuente de excitación y la luz incidente fue enfocada sobre la superficie de la muestra con una lente cilíndrica. La luz emitida fue recogida por un espectrómetro SPEX 500M, y esta luminiscencia se midió con un fotomultiplicador HAMAMATSU R2658 acoplado a un amplificador “lock-in” ajustado a 83 Hz. La muestra fue enfriada mediante un sistema cerrado de He y su temperatura se varió de 11 a 300 K y se controló con una precisión de $\pm 0.1K$.

RESULTADOS

Con la metodología introducida para analizar la transición FB, se puede entrar a estudiar la energía de ionización del donador cuando se le introduce el Al a las muestras del GaAs. Los espectros de FL en 11 K del $Al_xGa_{1-x}As$ para diferentes fracciones molares del Al y dopadas con Sn, se presentan en la figura 4. Los picos agudos corresponden a transiciones libres a ligados mientras que las bandas anchas son transiciones que involucran trampas profundas.

Con la ecuación (3) se analizaron las transiciones FB en el $Al_xGa_{1-x}As$ y este estudio arrojó información sobre la energía de la transición E_c . Para comparar los resultados experimentales de E_c con la teoría se tomaron en cuenta la variación de la brecha con la temperatura de Varshni, porque el rango de temperatura es más amplio, y la renormalización de la brecha de Jain *et al* [7]. Esta última se calculó con los coeficientes de la tabla I haciendo una interpolación entre los coeficientes del GaAs y los del AlAs. Las ecuaciones que se utilizaron para la comparación son las siguientes:

$$E_C(x, N_0, T) = E_C(x, N_0, 0) - \frac{a(x)T^2}{T + b(x)} + \frac{kT}{2} \quad (7),$$

$$\text{donde } E_C(x, N_0, 0) = E_g(x, 0) - E_D - aN_0^{1/3} - bN_0^{1/4} \quad (8).$$

De la referencia [5] se tomaron las siguientes expresiones: $E_g(x,0) = 1.5194 + 1.36x + 0.22x^2$ (eV), $\alpha(x) = 5.5 + 3.35x$ (10^{-4} eV/K) y $\beta(x) = 225 + 88x$ (K). Conociendo los parámetros de las ecuaciones (7) y (8), excepto E_D , se ajustaron los valores teóricos con los resultados de los análisis con la ecuación (3) y se pudieron obtener las distintas energías de ionización del donador E_D para las distintas muestras variando la fracción molar del Al. En la figura 5 se puede ver algunos ejemplos de este ajuste

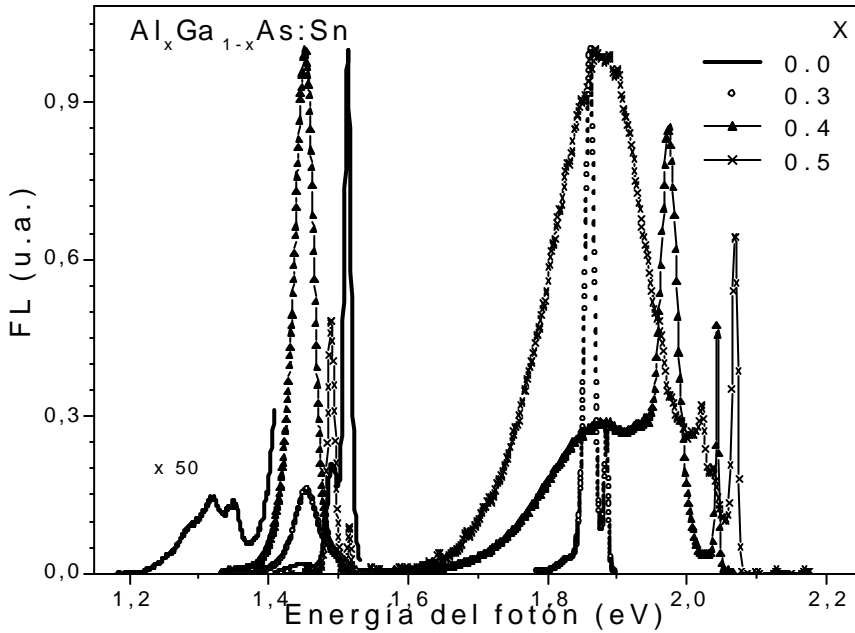


Figura 4. Espectros de PL a 11 K para el $Al_xGa_{1-x}As:Sn$ en distintas fracciones molares del Al.

Tabla I Coeficientes a y b para la reducción de la brecha de energía de acuerdo a la relación 8 para el GaAs y el AlAs.[5]

	p-GaAs	p-AlAs	n-GaAs	n-AlAs
a ($\times 10^{-9}$ eVcm)	9.8	10.6	16.5	9.76
b ($\times 10^{-7}$ eVcm ^{3/4})	3.9	5.47	2.39	4.33

Al graficar el valor de E_D en función de la fracción molar del Al (ver figura 6), se halló una relación de la forma: $6,4+235x-41x^2$, la cual se reporta por primera vez.

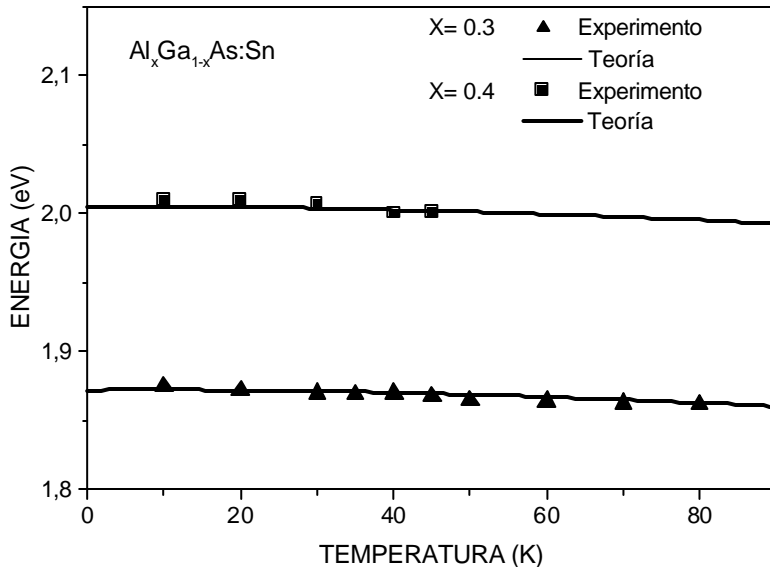


Figura 5. E_C en función de la temperatura para el $Al_xGa_{1-x}As:Sn$. Los puntos son valores experimentales resultado del análisis con la ecuación (3), mientras que las líneas son ajustes con las ecuaciones (7) y (8).

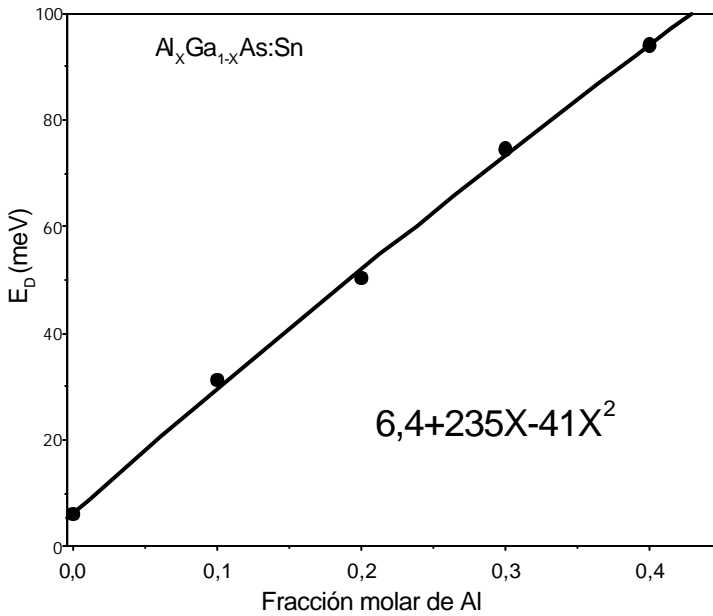


Figura 6. E_D para distintas fracciones molares del Al. La línea corresponde a un ajuste con una función polinomial.

Cuando el $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ se dopa con Si la variación de la energía de ionización del Si es bastante diferente, pues el valor de E_D se mantiene casi constante antes de $x=0.2$ y después de ese valor tiene un crecimiento abrupto hasta el punto de cruzamiento.[10] En el caso del Si la trampa profunda aparece a partir de $x=0.2$ y se ha determinado con claridad como un centro DX, es decir un complejo donador-defecto profundo desconocido. Para el caso del Sn, según resultados publicados anteriormente,[11] la trampa profunda es del tipo aceptora y está presente desde $x=0$, de tal manera que perturba al átomo de Sn, sustitucional del As, y lo desplaza de su posición de equilibrio, siendo más fuerte esta perturbación mientras más Al se introduzca en el material.

CONCLUSIONES

Se encontró la relación $E_D = 6,4 + 235x - 41x^2$ de la energía de ionización del donador Sn en $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ como una función de la fracción molar del Al, la cual se reporta por primera vez y se obtuvo con una nueva técnica que permite medir esa energía de ionización sin ambigüedad. Por la forma de variación de esa energía de ionización se puede afirmar que el defecto que se introduce en el AlGaAs por la presencia del Sn es de diferente tipo que el introducido por el Si.

AGRADECIMIENTOS. Este trabajo ha sido realizado con el apoyo económico de Colciencias-BID y la Universidad del Quindío.

REFERENCIAS

- [1] De Paula A. M. et al, J. Appl. Phys. 76 (12) 8051 (1994).
- [2] Henning J. C. M., Ansems J. P. M. And Roksnoer P. J.: *Semicond. Sci. Technol.* 3, 361 (1988).
- [3] Schuppler S. et al, *Phys. Rev. B* 51 (16) 10527 (1995).
- [4] Bebb H. B and Williams E. W. "Semiconductors Semimetals" Vol 8, Chp 4 Ed. Willardson and Beer (1972).
- [5] Pavessi L. Y Guzzi M. , J. Appl. Phys. 75 (10) 4779 (1994).
- [6] Lárez C. And Rincón C.: *J. Phys. Chem. Solids* 58, 1111 (1997)
- [7] Jain C., Mcgregor J. M. And Roulston D. J.: *J. Appl. Phys.* 68, 3747 (1990).
- [8] Madelung, Von Der Osten Wand Rössler U: " Landolt-Börnstein, Intrinsische Eigenschaften Von Elementen Der Iv. Gruppe Und Von Iii-V-, Ii-Vi- Und IVii- Verbindungen. Neue Serie" (Springer-Verlag, Berlín), Vol. 22 (1987).
- [9] J. Singh: "Dispositivos Semiconductores" McGraw Hill, pag. 35 (1997)
- [10] Chand N., Henderson T., Klem J., Masselink W. T., Fischer R., Chang Y. and Morkoc H.: *Phys. Rev. B* 30, 4481 (1984).
- [11] Fonthal G.: " 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 Docotoral. Universidad del Valle (2001).