



Caracterización Óptica De Heteroestructuras De GaSb/GaInAsSb/GaSb Por Medio De Las Técnicas De Fotoluminiscencia Y Absorción Óptica

Optical Characterization Of GaSb/GaInAsSb/GaSb Heterostructures By Means Of Photoluminescence And Optical Absorption Techniques

L. Tirado-Mejía ^{*a}, J. J. Prías-Barragán ^{a,b}, J. F. Gómez ^a, A. P. Cardona ^a, M. de los Ríos ^a, G. Fonthal ^a,
H. Ariza-Calderón ^a

^a Laboratorio de Optoelectrónica, Universidad del Quindío, A.A. 2639, Armenia, Colombia.

^b Programa de Tecnología en Electrónica, Universidad del Quindío, Armenia, Colombia.

Recibido 24.03.10; Aceptado 07.02.11; Publicado en línea 17.04.11.

Resumen

En este trabajo se presenta la fabricación y la caracterización estructural y óptica de heteroestructuras de GaSb/GaInAsSb/GaSb crecidas por medio de la técnica de epitaxia en fase líquida (EFL). Las capas epitaxiales fueron crecidas sobre monocristales comerciales de GaSb:Si. Para el crecimiento, se utilizó una solución líquida rica en In para la capa de GaInAsSb y una solución rica en Ga para la capa de GaSb. En la caracterización estructural se empleó difracción de rayos X (DRX), lográndose identificar la alta cristalinidad en las muestras. En la caracterización óptica se usaron las técnicas de absorción óptica y fotoluminiscencia (FL). Las mediciones de absorción óptica fueron realizadas en un espectrómetro de FTIR. Los espectros de fotoluminiscencia, fueron medidos en un criostato en el rango de temperaturas desde 11 K hasta 300 K, usando una fuente de excitación en la línea 488 nm de un laser de Ar. De los respectivos análisis de la caracterización óptica, se lograron identificar transiciones alrededor del borde de absorción y transiciones fotoluminiscentes asociadas a las capas del cuaternario y del binario. También se lograron definir los parámetros para el proceso de crecimiento por EFL que favoreció la formación de las capas con alta cristalinidad del GaInAsSb y del GaSb.

Palabras clave: Heteroestructuras basadas en GaSb; Fotoluminiscencia; Absorción.

Abstract

In this paper the growth of GaSb/GaInAsSb/GaSb heterostructures and its optical and structural characterization is presented. The heterostructures were grown by Liquid Phase Epitaxy (LPE) technique over commercial GaSb:Si single crystals. The GaInAsSb and the GaSb films of the heterostructures were grown from an In-rich and a Ga-rich precursor solution, respectively. X-ray diffraction patterns were used in the structural characterization, achieving the identification of high crystallinity in the samples. Optical absorption and photoluminescence techniques were used for the optical characterization. Optical absorption measurements were performed on a FTIR spectrometer. The photoluminescence spectra were measured in a cryostat in the temperature range from 11 K to 300 K, using as excitation source the 488 nm line of an Ar laser. From the analysis of the optical characterization, we identified the electronic transitions observed in the PL spectrum. The values of the absorption edge were obtained associated with the quaternary and binary layers. We also obtained the growth parameters for the LPE that favored the formation of the GaInAsSb and GaSb layers with high crystallinity.

Keywords: Heterostructure based on GaSb; Photoluminescence; Absorption.

PACS: 78.66.-w; 79.60.Jv.

© 2010 Revista Colombiana de Física. Todos los derechos reservados.

* litirado@uniquindio.edu.co

1. Introducción

Los materiales semiconductores basados en GaSb han sido atractivos para la industria de dispositivos optoelectrónicos debido a su respuesta en el rango espectral del infrarrojo, los cuales son útiles para aplicaciones como láseres, fotodiodos y acopladores de fibras ópticas [1,2], entre otros. Particularmente, el GaInAsSb puede tener una respuesta óptica en un amplio rango, entre 0,3 y 0,8 eV [3], dependiendo de la concentración relativa de sus componentes. Esta versatilidad lo lleva a ser un buen candidato para el desarrollo de detectores de contaminantes atmosféricos [4], fuentes de luz y detectores de gases sin necesidad de refrigeración [5]. Recientemente, las heteroestructuras basadas en estos compuestos III-V han generado un gran interés por su potencial aplicación en el desarrollo de celdas termofotovoltaicas (TPV) [6], detectores en el infrarrojo y diodos de efecto túnel resonante [7].

La generación termo-fotovoltaica de electricidad se basa en la absorción de radiación infrarroja o radiación térmica y su conversión en energía eléctrica. La ley de Wien indica que la radiación del cuerpo negro a una temperatura típica de 1200 °C, que corresponde a las temperaturas de hornos, calderas, motores, entre otros, presenta un máximo de emisión en una longitud de onda de 1,97 μm , y por lo tanto, el semiconductor utilizado en una TPV para convertir esta radiación térmica en energía eléctrica debe tener su brecha de energía alrededor de este valor. De todos los materiales semiconductores binarios III-V, el GaSb es el que realiza una conversión de la radiación térmica en eléctrica más eficientemente, debido al valor de su brecha de energía. Este valor, reportado en 0,72 eV a temperatura ambiente, corresponde a 1,72 μm . Para lograr una mejor sintonización entre la TPV y la fuente de radiación térmica se han propuesto dispositivos formados por compuestos basados en GaSb, como es el caso del GaInAsSb [8-11]. En la construcción de celdas termofotovoltaicas, aunque la tecnología de crecimiento del GaSb es bien conocida, la fabricación de los compuestos cuaternarios sigue siendo un campo abierto de investigación.

El semiconductor cuaternario GaInAsSb presenta un alto potencial tecnológico, y sin embargo, aún queda una amplia variedad de aspectos por estudiar como por ejemplo las características y propiedades en el proceso de crecimiento, el papel de los defectos nativos, la emisión lumínica en las heteroestructuras de GaSb/GaInAsSb/GaSb y la influencia de la impurificación del sustrato sobre la capa epitaxial.

Por lo tanto, en este trabajo se fabricaron las heteroestructuras, implementando un procedimiento previo al crecimiento para garantizar la saturación de la solución precursora del GaSb. Así mismo, se estudió la respuesta óptica de las heteroestructuras de GaSb/GaInAsSb/GaSb y su calidad cristalográfica. La caracterización se realizó por

medio de las técnicas de fotoluminiscencia (FL), difracción de rayos X (DRX) y absorción óptica (AO). Se determinaron las energías de emisión de las heteroestructuras y el borde de absorción de los compuestos constitutivos, se corroboró la epitaxialidad de las capas de la heteroestructura y su reproducibilidad.

2. Procedimiento Experimental

Las películas estudiadas en este trabajo fueron fabricadas por la técnica de epitaxia en fase líquida (EFL) sobre sustratos monocristalinos comerciales de GaSb:Si. Se empleó un sistema de EFL convencional con bote de grafito horizontal y atmósfera de hidrógeno purificado. Las soluciones precursoras empleadas para la fabricación de las capas del material cuaternario fueron ricas en In, mientras que para las capas de material binario, fueron ricas en Ga. Las muestras HT corresponden al sistema formado por la heteroestructura GaSb/GaInAsSb/GaSb, mientras que las MT corresponden a GaInAsSb/GaSb. Las películas del material cuaternario GaInAsSb fueron fabricadas bajo condiciones similares de temperatura, concentración de la solución precursora y rampas de enfriamiento en el proceso de deposición. Para las muestras HT, la capa superior de GaSb se creció inmediatamente después de crecida la capa de GaInAsSb, a una temperatura menor y bajo la misma rampa de enfriamiento. Con el fin de garantizar la condición de saturación, se implementó un procedimiento previo para saturar la solución binaria utilizando una fuente de GaSb no dopado, la cual se pone en contacto con la solución precursora a una temperatura cercana a la de crecimiento.

La caracterización óptica por fotoluminiscencia se realizó en un sistema que cuenta con un circuito cerrado de helio, lo que permitió bajar la temperatura hasta 11 K, y un láser de Ar como fuente de excitación. Se utilizó un detector Hamamatsu de InGaAs enfriado termoeléctricamente. La señal óptica se analizó mediante un monocromador de 50 cm de distancia focal, y se utilizó un amplificador lock-in sintonizado a la frecuencia de corte de la radiación incidente, cuyo valor fue de 83 Hz. Adicionalmente, se realizaron mediciones de absorción óptica, en un espectrómetro Shi-madzu IR Prestige-21 con divisor de haz de CaF₂ para el interferómetro, y un detector de InGaAs, en la configuración de transmisión. Las medidas fueron realizadas a temperatura ambiente.

Como resultados complementarios se presentan los difractogramas tomados a las muestras HT y MT en el modo acoplado (Bragg-Brentano). Así mismo, se presentan las mediciones realizadas bajo las mismas condiciones, a una muestra de GaSb:Si que corresponde al monocristal usado como sustrato. El difractor utilizado fue un D8 Advance de la Bruker, con tubo de ánodo de Cu y goniómetro vertical.

3. Resultados y Análisis

En la fig. No. 1 se presentan los espectros de fotoluminiscencia tomados a baja temperatura, de las muestras HT1 y HT2, en un amplio rango de energía. La respuesta óptica exhibe dos bandas principales, alrededor de 0,80 eV la primera y de 0,65 eV la segunda, nombradas A y B respectivamente. La banda A está en una región en la que responde típicamente el GaSb, mientras que la banda B está en la región del material cuaternario GaInAsSb [12]. Considerando que la emisión del GaSb es de mayor energía que la del material cuaternario, no es posible detectar emisión del sustrato, pues la película del GaInAsSb la absorbe. Por lo tanto, la respuesta de alta energía en el espectro proviene de la capa superficial de GaSb de la heteroestructura. Es así como en la respuesta óptica de las muestras HT se obtiene respuesta de cada una de las capas.

En la fig. No. 2 se presenta el espectro de GaSb no dopado, el de una película MT, y el de la heteroestructura HT1. Comparando la respuesta de esta última muestra con la respuesta espectral de un monocristal comercial de GaSb no dopado (fig. No. 2), vemos que coincide con la banda de alta energía (A) de las muestras HT, lo cual corrobora la presencia de la película de GaSb. Por otro lado, la banda B del espectro de FL de las muestras HT coincide con la emisión fotoluminiscente de las películas de GaInAsSb crecidas sobre GaSb:Si bajo condiciones similares de fabricación (muestras MT).

Para realizar la comparación entre el espectro obtenido de la capa de GaSb en la muestra HT y el espectro de un monocristal de GaSb, se utilizó la identificación de picos reportada en la literatura para el GaSb no dopado [13-15]. La banda A, está conformada principalmente por dos transiciones, la de mayor energía, alrededor de 0,80 eV, está asociada con excitones ligados [3,16], y la de menor energía, cercana a 0,77 eV, ha sido asociada con la transición D-A, donde el aceptor puede ser $V_{Ga}GaSb$ [15,17]. En la fig. No. 1 se observa una diferencia de intensidades relativas de los picos de la banda A, pero una misma forma de línea. Igualmente, en la fig. No. 2, se observa que la banda A de la muestra HT1 coincide en su forma de línea con la del GaSb monocristalino, pero con un pico excitónico mayor en comparación con el de las transiciones que incluyen defectos, evidenciándose principalmente en la muestra HT2, lo que permite demostrar la calidad cristalina de la capa de GaSb no dopado sobre la película cuaternaria de GaInAsSb.

La banda B, alrededor de 0,65 eV, está asociada a la emisión del material GaInAsSb, cuya posición en energía depende de los porcentajes atómicos de los elementos In y As en el GaSb. Esta emisión, de acuerdo con lo reportado en la literatura, proviene de transiciones que involucran impurezas donadoras, o transiciones donador- aceptor [18].

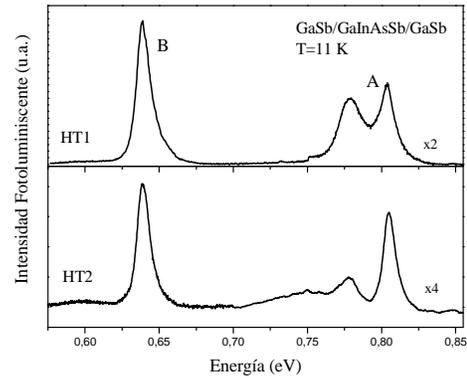


Fig. 1: Espectros de fotoluminiscencia de las heteroestructuras GaSb/GaInAsSb/GaSb:Si tomados a 11 K, en donde se señalan las bandas A, para valores de alta energía, y B para valores de baja energía.

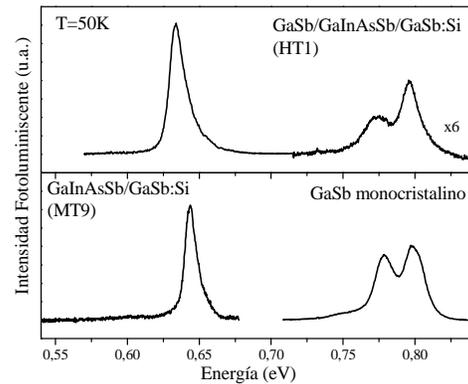


Fig. 2: Espectros de fotoluminiscencia a 50 K de la heteroestructura GaSb/GaInAsSb/GaSb:Si (HT1), una película epitaxial de GaInAsSb/GaSb:Si (MT9) y un monocristal de GaSb sin impurificación.

Independientemente de la interpretación de esta banda de emisión, es claro que corresponde a la emisión del semiconductor cuaternario, siendo el espectro de FL una clara respuesta de la heteroestructura.

Para la determinación del borde de absorción de las películas del material cuaternario crecido sobre sustratos de GaSb, se presentan en la fig. No. 3 las curvas de absorbancia tomadas a temperatura ambiente. Así mismo, se incluye la respuesta del sustrato GaSb, de donde se obtiene el borde de absorción. Se observa que el borde de absorción se alcanza alrededor de 0,56 eV, para el GaInAsSb, mientras que para el GaSb se obtiene alrededor de 0,7 eV. Estos valores concuerdan con resultados obtenidos por medio de la técnica de Fotorreflectancia para muestras de GaSb comerciales, y de GaInAsSb fabricadas bajo condiciones similares a las estudiadas en este trabajo [19]. Se corrobora así que lo que se observa por fotoluminiscencia corresponde a las señales del GaInAsSb y el GaSb.

En la fig. No. 4 se presentan los patrones de difracción de las muestras GaSb/GaInAsSb/GaSb:Si (HT1) y GaInAsSb/GaSb:Te (MT8), así como del monocristal GaSb:Si y una película de GaSb fabricada sobre GaSb (BGT5). De acuerdo a esta gráfica, se observa que la estructura cristalográfica del GaSb, de la capa del cuaternario (MT8) y de la heteroestructura (HT1) es la misma. El sustrato exhibe los picos característicos del GaSb con orientación (100) correspondientes a los planos (200), (400) y (600). El difractograma de la muestra de cuaternario, fabricada sobre el monocristal de GaSb, presenta los máximos de intensidad en las mismas posiciones que los del sustrato, pero con un ensanchamiento mayor atribuido a la presencia del As y del In. En cambio, cuando sobre el monocristal de GaSb se crece una capa de GaSb, el difractograma presenta los picos correspondientes a la orientación (100) y además, picos asociados a las orientaciones cristalográficas (111), (222) y (511) del GaSb.

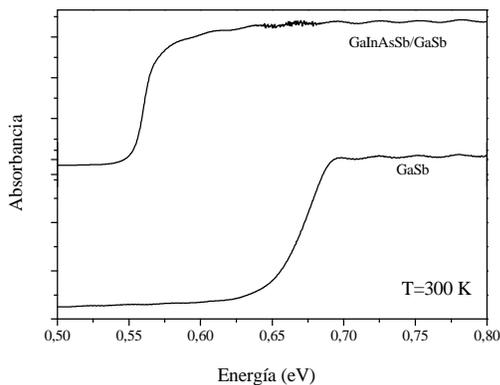


Fig. 3: Espectros de absorción óptica a temperatura ambiente de una película de GaInAsSb crecida sobre GaSb, y de un monocristal de GaSb.

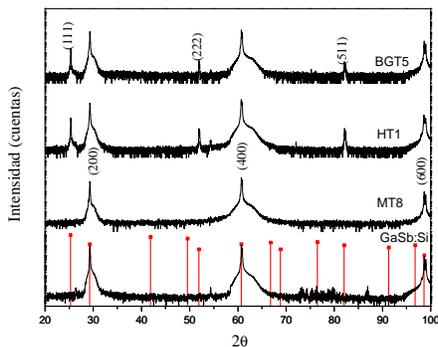


Fig. 4: Patrones de difracción de rayos X. Las líneas rojas corresponden al patrón de difracción de rayos X para GaSb en polvo (PDF).

Por lo tanto, la capa superficial del GaSb crecida sobre GaInAsSb contiene, además de material con orientación preferencial correspondiente a la del sustrato debido a un crecimiento epitaxial, cristales con otras orientaciones.

Para corroborar este resultado fue incluido el patrón de difracción de la muestra BGT5, el cual presenta los picos correspondientes a direcciones diferentes a la epitaxial. El carácter policristalino presente en el material binario fabricado, se puede atribuir a la formación de estructuras cristalinicas de GaSb en la superficie de las películas, dadas por el arrastre de solución binaria al momento de interrumpir el proceso de crecimiento. Estas estructuras han sido reportadas para el GaAs con orientación (100) [20].

4. Conclusiones

Hemos presentado la caracterización de las heteroestructuras de GaSb/GaInAsSb/GaSb fabricadas por epitaxia en fase líquida, utilizando el método de saturación de la solución precursora de GaSb, lográndose una alta reproducibilidad en las muestras. Se encontró que presentan una buena calidad cristalina, de acuerdo con los resultados observados en la difracción de rayos X y en la emisión por fotoluminiscencia. Así mismo, se corroboró la epitaxialidad de las capas que forman la heteroestructura. Su respuesta óptica exhibe simultáneamente las características del cuaternario, con emisión alrededor de 0,65 eV, y del binario con emisión alrededor de 0,8 eV, a 11 K. Por lo tanto, las configuraciones de celdas termofotovoltaicas, basadas en estas heteroestructuras, pueden aprovechar la respuesta de ambas capas, incrementando el rango de trabajo. Además, los valores del borde de absorción obtenidos por la técnica de absorción óptica coinciden con los valores reportados para el punto crítico fundamental obtenidos por la técnica de fotorreflectancia.

5. Agradecimientos

Este trabajo fue apoyado por la Universidad del Quindío y el Centro de Excelencia en Nuevos Materiales CENM.

Referencias

- [1] Cerutti L., Boissier G., Grech P., Perona A., Angellier J., Rouillard Y., Tournié E., Genty F., Dente G.C., Kaspi R. Growth and characterization of GaInSb/GaInAsSb hole-well laser diodes emitting near 2.93 μm . En: J. Crys. Growth 301, (January, 2007); p. 967. ISSN 0022-0248.
- [2] Remennyi M.A., Matueer B.A., Zotova V.N., Karandashev S.A., Stus N.M., Talalakin G.N. InGaAsSb negative luminescence devices with built-in cavities emitting at 3.9 μm . En: Physica E 20, No. 3 (January, 2004); p. 548. ISSN 1386-9477.
- [3] Iyer S., Hedge S., Bajaj K.K., Abul-Fadl Ali, Mitchel W. Photoluminescence study of liquid phase electroepitaxially grown GISA on (100) GaSb. En: J. Appl. Phys. 73, No. 8 (April, 1993); p. 3958. ISSN 0021-8979.

- [4] Tian Yuan, Zhou Tianming, Zhang Baolin, Jiang Hong, Jin Yixin. The effect of Auger mechanism on n+-p GaInAsSb infrared photovoltaic detectors. En: IEEE Trans. Elec. Dev. 46, No. 4 (April, 1999); p. 656. ISSN 0018-9383.
- [5] Dier Oliver, Dachs Susanne, Grau Markus, Lin Chun, Lauer Christian, Amannb Markus-Christian. Effects of thermal annealing on the band gap of GaInAsSb. En: Appl. Phys. Lett. 86, (April, 2005); p. 151120. ISSN 0003-6951.
- [6] Qui K., Hayden A.C.S., Mauk M.G., Sulima O.V., Generation of electricity using InGaAsSb and GaSb TPV cells in combustion-driven radiant sources. En: Solar Energy Materials and Solar Cells 90, No. 1 (2006); p. 68.
- [7] Magri R., Zunger A., Kroemer H. Evolution of the Band-gap and band-edge energies of the lattice-matched GaInAsSb/GaSb and GaInAsSb/InAs alloys as a function of composition. En: J. Appl. Phys. 98, (August, 2005); p. 43701. ISSN 0021-8979.
- [8] Lei Liu, Nuofu Chen, Xiaoli Yang, Yu Wang, Gao, Fubao, Growth of 0.55 eV-GaInAsSb quaternary alloy films for a thermophotovoltaic device by liquid phase epitaxy. En: J. of Sem. 29, No. 7 (July, 2008); p. 1258. ISSN 0253-4177.
- [9] Muhitdin Ahmetoglu (Afrailov). Electrical transport at a isotype type II heterojunctions in th. En: Thin Sol. Films 516 (June, 2008); p. 1227. ISSN 0040-6090.
- [10] Wang C.A., Shiao D.A., Calawa D.R. Growth and characterization of InAsSb/GaInAsSb/AlGaAsAb/GaSb . En: J. Crys. Growth 261, No. 2 (January, 2004); p. 372. ISSN 0022-0248.
- [11] Cerutti L., Garnache A., Ouyard A., Genty F. High temperature continuous wave operation of Sb-based vertical external. En: J. Crys. Growth 268, (February, 2004); p. 128. ISSN 0022-0248.
- [12] Muñoz M., Wei K., Pollak F.H., Freeouf J.L., Wang C.A. Optical constants of Ga_{1-x}In_xAs_ySb_{1-y} lattice matched to GaSb (001): Experiment and modeling. En: J. Appl. Phys. 87, (2000); p. 1780. ISSN 0021-8979.
- [13] Vincent J., Díaz-Guerra C., Piqueras J., Amariei A., Polychroniadis E.K., Diéguez E. Characterization of undoped and Te-doped GaSb crystals grown by the vertical feeding method. En: J. Crys. Growth 289, (January, 2005); p. 18. ISSN 0022-0248.
- [14] Bignazzi A., Bosacchi A., Magnanini R. Photoluminescence study of heavy doping effects in Te-doped. En: J. Appl. Phys. 81, No. 11 (June, 1997); p. 7540. ISSN 0021-8979.
- [15] Dutta P.S., Bhat H., Kumar V. The physics and technology of gallium antimonide: an emerging optoelectronic material. En: J. Appl. Phys. 81, No. 9 (May, 1997); p. 5821. ISSN 0021-8979.
- [16] Lee M., Nicholas D.J., Singer K.E., Hamilton B. A photoluminescence and hall-effect study of GaSb grown by molecular beam epitaxy. En: J. Appl. Phys. 59, No. 59 (April, 1986); p. 2895. ISSN 0021-8979.
- [17] Diaz-Reyes J., Corona-Organiche E., Herrera-Pérez J.L., Mendoza-Alvarez J.G. Passivation of GaSb single crystal surfaces study by photoluminescence. En: Mod. Phys. Lett. B. 15, No. 15 (June, 2001); p. 804. ISSN 0217-9849.
- [18] Iyer S., Hegde S., Abul-Fado Ali, Bajaj K.K., Mitchel W. Growth and photoluminescence of GaSb and Ga_{1-x}In_xAs_ySb_{1-y} grown on GaSb substrates by liquid-phase electroepitaxy. En: Phys. Rev. B. 47, No. 3 (January, 1993); p. 1329. ISSN 0163-1829.
- [19] Prías-Barragán J.J., Espinosa-Arbeláez D.G., Álvarez G.A., Tirado-Mejía L., Ariza-Calderón H. Caracterización óptica de GaSb y Ga_{1-x}In_xAs_ySb_{1-y}/GaSb por medio de fotorreflectancia en el infrarrojo cercano. En: Rev. Col. de Fís. 37, No. 1 (2005); p. 134. ISSN 0120-2650.
- [20] Pincik E., Jergel M., Kucera M, van Swaaij R.A.C.M.M., Ivanco J., Senderak R., Zeman M, Mullerova J., Brunel M. Influence of the plasma pretreatment of GaAs (100) and Si (100) surfaces on the optical and structural properties of Si₃N₄/GaAs and a-SiGe/Si interfaces. En: Appl. Surf. Sci. 166, No. 72 (2000); p. 72. ISSN 0169-4332.