

CARACTERIZACIÓN DE PELICULAS DE FOSFURO DE GALIO NITROGENADO

CHARACTERIZATION OF NITROGENATED GALLIUM PHOSPHIDE FILMS

Alvaro Pulzara-Mora^{†*}, Miguel Meléndez-Lira[‡], Máximo López-López[‡]

[†] Laboratorio de Nanoestructuras Semiconductoras, Grupo de Investigación en Magnetismo y Materiales Avanzados, Universidad Nacional de Colombia Sede Manizales, A.A. 127.

[‡] Departamento de Física, Centro de Investigación y Estudios Avanzados del IPN, México 07000, Distrito Federal, México.

(Recibido: 08/2012. Aceptado: 12/2012)

Resumen

Las películas de $\text{GaP}_{1-x}\text{N}_x$ fueron depositadas por magnetrón sputtering sobre sustratos de silicio (100) variando la temperatura del sustrato desde 420 °C hasta 520°C. Difracción de rayos-X muestran que las películas son policristalinas con orientación preferencial en la dirección (111). Micrografías de alta resolución tomadas en sección transversal con un microscopio electrónico de barrido, muestran un crecimiento columnar. Espectros Raman evidencian la existencia de modos vibracionales TO y LO localizados en 370 y 408 cm^{-1} asociados a GaP, y un modo fonónico local alrededor de 390 cm^{-1} relacionado con el desorden estructural inducido por nitrógeno, debido probablemente a la incorporación de átomos y/o clusters de N en la matriz de GaP.

Palabras clave: Pulverización catódica, GaPN, Raman, SEM.

* aopulzaram@unal.edu.co

Abstract

GaP_{1-x}N_x thin films were deposited on Silicon (100) substrates, in the range of 420-520 °C by r-f magnetron sputtering in a nitrogen-argon atmosphere. According to X-ray measurements the GaPN films are polycrystalline with preferential orientation along of (111) direction. High resolution scanning electron microscopy (HRSEM) images taken in cross sectional show a columnar growth. Raman spectra show TO and LO vibrational phonon modes at 370 and 408 cm⁻¹ associated to GaP, and a local phonon mode around 390 cm⁻¹, likely related with N-induced disorder or N-cluster formation in GaP host.

Keywords: Magnetron Sputtering, GaPN, Raman, SEM.

Introducción

El fosfuro de galio (GaP) es un semiconductor de ancho de banda indirecto ($E_g = 2.26$ eV) que emite luz a temperatura ambiente en una longitud de onda de 550 nm (color verde) [1, 2]. En este semiconductor, la incorporación de átomos de nitrógeno (N) sustitucionales en la matriz de GaP, induce un fuerte corrimiento del ancho de banda del ternario GaP_{1-x}N_x ($x < 2\%$) hacia menores energías (ó mayores longitudes de onda), transformándolo en un semiconductor de ancho de banda directo y buen emisor de luz, importante para desarrollar diodos emisores de luz que emiten en el color rojo ($\lambda = 870$ nm) [3]. La posibilidad de preparar compuestos III-V:N, tales como GaAsN o GaPN que sean compatibles con el parámetro de red del Silicio, son importante para llevar a cabo una integración de materiales que son buenos emisores de luz con la tecnología del Silicio. Algunos reportes del crecimiento de GaP:N/Si por epitaxia de haces moleculares (MBE: Molecular Beam Epitaxy), indican que la incorporación de 2% de N atómico en la matriz de GaP puede ser compatible con el parámetro de red del Si, disminuyendo fuertemente las tensiones mecánicas debido a la diferencia en el parámetro de red entre el sustrato-película y aumentando la eficiencia de emisión [4-6]. Sin embargo, la preparación de estos materiales por técnicas de

bajo costo como “*pulverización catódica*” ha sido poco explorada, debido a la dificultad de incorporar N en la red de GaP en bajas concentraciones [7]. La técnica de pulverización catódica es interesante debido a que permite cambiar las propiedades físicas de GaP, variando parámetros de preparación como la temperatura del sustrato y la presión de trabajo [8].

En este trabajo, reportamos la preparación de películas de $\text{GaP}_{1-x}\text{N}_x$ por pulverización catódica asistido por campo magnético (ó *magnetron sputtering*) variando la temperatura del sustrato (T_s) desde 420°C hasta 520°C. Las concentraciones de N determinado por EDS indican que las muestras tienen concentraciones entre 3% y 6%, y un ancho de banda por debajo de 2.26 eV que depende fuertemente de la temperatura de preparación. Espectroscopia Ráman en modo retrodispersión se utilizó para determinar las propiedades ópticas de las muestras.

Método Experimental

Las películas de GaPN fueron depositadas sobre un sustrato de Si(100), por pulverización catódica utilizando una oblea de GaP(111) como blanco, en una atmosfera mixta de nitrógeno + argón de alta pureza. Los sustratos fueron limpiados con acetona, y metanol durante 15 minutos con el fin de remover la grasa de la superficie. Posteriormente se trataron con una solución de HF en una cubeta ultrasónica durante 20 minutos, con el fin de remover los óxidos superficiales. La presión base fue de 1.0×10^{-6} Torr y la potencia del blanco de GaP se mantuvo constante en 30 mWatt. Antes de depositar la película GaPN se encendió el plasma en una atmósfera de Ar, entre el blanco y un obturador mecánico con el fin de limpiar la superficie del blanco durante 10 minutos. Luego, se introdujo gas nitrógeno de ultra alta pureza para fijar la presión de trabajo en 1.2×10^{-3} Torr (razón de gases Ar:N:3.5:2.5). Posteriormente, se fijo la temperatura del sustrato entre 420°C hasta 520°C, y se retiró el obturador para iniciar el depósito de la película durante una hora. La temperatura fue monitoreada con una termocupla colocada detrás del calentador del

substrato. Finalmente se dejó enfriar el sistema por inercia, durante aproximadamente 6 horas.

Rayos-X utilizando una fuente de Cu línea K_{α} , 1.54 Å, se utilizó para estudiar la calidad cristalina de las muestras. La morfología de las películas de GaPN se analizó mediante microscopia electrónica de barrido (MEB) de alta resolución en sección transversal en un Nova NanoSEM. Medidas de espectroscopia Raman utilizando la línea 632.8nm de un láser de He-Ne con una potencia de 20mW, se realizaron para determinar las propiedades ópticas de las películas de GaPN.

Resultados y Discusión

En la Fig. 1 a), c), y e) se muestran las imágenes de MEB de alta resolución tomadas en sección trasversal, en una escala de $1\mu\text{m}$ de las películas de GaPN depositadas a una temperatura del substrato de (a) 420°C , (c) 500°C y (e) 520°C , respectivamente. Para la muestra depositada a más baja temperatura, Fig. 1 (a), se observa un desorden estructural y su textura está formada por la aglomeración de granos que forman clusters de aproximadamente 200nm de largo, como muestra la imagen SEM tomada a una escala de 100nm, Fig. 1 b). El espesor de la película es de $\sim 1\mu\text{m}$. Para la muestra de GaPN depositada a una temperatura de 500°C , Fig. 1 c), se observa la formación de una capa inicial amorfa con un espesor de $\sim 0.45\mu\text{m}$, a partir del cual se evidencia una segunda estructura ($\sim 1.0\mu\text{m}$) con un cierto orden estructural. El tamaño de los clusters disminuye considerablemente y la textura de la segunda estructura está más definida, como se observa en la Fig. 1 d). Para la muestra depositada a una temperatura de 520°C , Fig. 1 e), la imagen SEM muestra que la capa amorfa inicial mantiene su espesor ($\sim 0.45\mu\text{m}$), y la capa posterior ($\sim 1\mu\text{m}$) presenta una mejor textura cristalográfica con un crecimiento columnar, Fig. 1 f). En la superficie de esta muestra se observa la formación de partículas de tamaño nanométrico, típico del crecimiento columnar.

Espectroscopia de energía dispersiva de rayos-X (EDS), Fig. 2, realizada sobre la superficie de las películas de $\text{GaP}_{1-x}\text{N}_x$ en sección transversal, en las regiones indicadas como 1 y 2 en el inset de

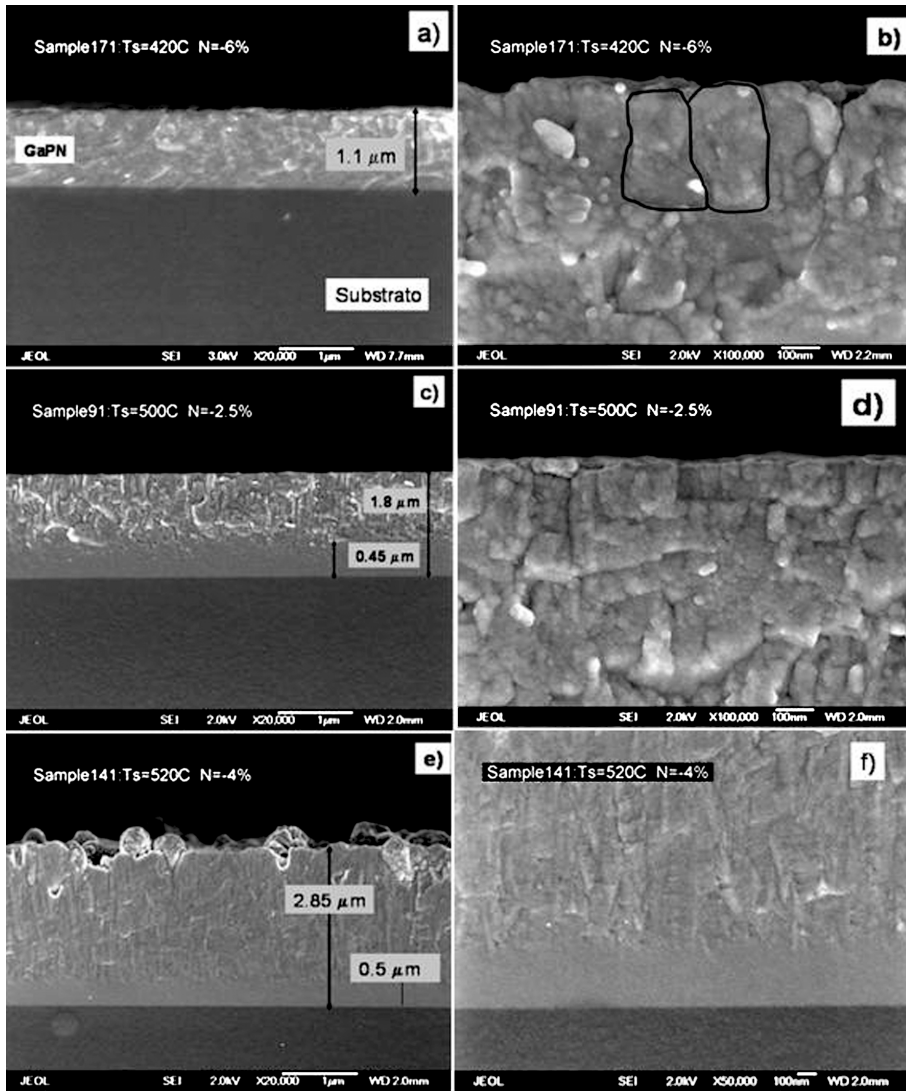


FIGURA 1. Imágenes SEM de alta resolución en escalas de $1\ \mu\text{m}$ y $100\ \text{nm}$ tomadas en sección transversal de películas de GaPN/ Si(100) a temperaturas de: $T_s = 420\ ^\circ\text{C}$, (a) y (b), $T_s = 500\ ^\circ\text{C}$ (c) y (d) y $T_s = 520\ ^\circ\text{C}$ (e) y (f), respectivamente.

la Fig. 2, permitieron verificar la uniformidad composicional de las películas, debido a que los espectros obtenidos en las dos regiones son similares al de la Fig. 2. Los espectros muestran señales

asociados a las líneas K_{α} de Nitrógeno en 0.4 KeV, Oxígeno en 0.52 KeV, Galio en 1.1 keV, y Fósforo en 2.02 KeV, respectivamente. La presencia de oxígeno probablemente se debe al oxígeno residual en la cámara de preparación.

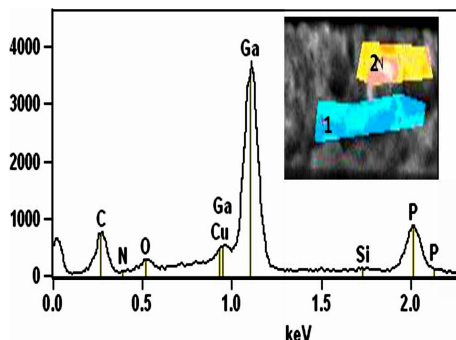


FIGURA 2. Espectro EDS de la muestra de GaPN crecida a una temperatura de 420 °C, tomada en sección transversal en los puntos 1 y 2.

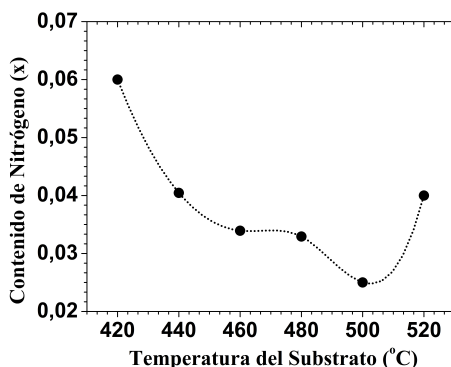


FIGURA 3. Contenido de nitrógeno (x) obtenido mediante EDS, en función de la temperatura del sustrato.

Una estimación del contenido de nitrógeno en las películas delgadas de $\text{GaP}_{1-x}\text{N}_x$ se hizo mediante EDS, y se muestran en la Fig. 3. Obtuvimos la concentración más alta de 6.0% para la muestra crecida a 420°C; la concentración de N disminuye hasta 2.5% al aumentar temperatura de depósito hasta 500°C. Este resultado se puede explicar considerando que el coeficiente de pegado del nitrógeno disminuye al aumentar la temperatura del sustrato, dando como resultado una disminución del contenido del nitrógeno

a altas temperaturas. Finalmente, para una temperatura de 520°C la concentración de N aumentó hasta 4.0 %. Una posible explicación de este resultado es por la desorción significativa de los átomos de P de la superficie de la muestra a una temperatura relativamente alta de 520°C [9]; los sitios vacantes en la red de GaP podrían ser ocupados por átomos o moléculas de nitrógeno, como lo sugiere la presencia de líneas de nitrógeno en el espectro de absorción (no mostrados aquí) de la película la $\text{GaP}_{1-x}\text{N}_x$ crecida en 520°C sobre vidrio [4].

La Fig. 4 muestra un barrido θ - 2θ de rayos-X de las películas crecidas a temperaturas de: a) 420°C, b) 500°C y c) 520°C respectivamente. En la Fig. 4, se observa el plano principal (400) y reflexiones secundarias marcadas con símbolo (*) correspondientes al sustrato de Si. El plano principal localizado en $2\theta \approx 28.4^\circ$ está asociado al plano (111) de la estructura zinc-blenda en $\text{GaP}_{1-x}\text{N}_x$ [10]. La presencia de otros planos de difracción en la Fig. 4, indican que las películas de $\text{GaP}_{1-x}\text{N}_x$ tiene una estructura cúbica policristalina con orientación preferencial a largo de la dirección [111]. Se puede ver que los planos de la muestra crecida a baja temperatura (420°C) son anchos y ruidosos, mostrando una pobre estructura cristalina. Los planos de difracción se vuelven más angostos al incrementar la temperatura hasta 500°C, mostrando que las propiedades estructurales de las películas de $\text{GaP}_{1-x}\text{N}_x$, mejoran considerablemente. Al incrementar la temperatura de crecimiento hasta 520°C (Fig. 4c)) el plano (111) se hace un poco más ancho. Además, la intensidad del pico (111) relativa a los otros picos decrece en comparación a lo observado en la muestra crecida a 500°C. Estos resultados sugieren que la temperatura de crecimiento de 500°C es la más óptima. El pico adicional en la Fig. 4 localizado en $2\theta=27^\circ$ (indicado por #) es probablemente causado por el compuesto Ga_xO_y [11]. Los resultados de rayos-X son consistentes con los espectros Ráman que se muestran en la Fig. 5, en donde la intensidad de los picos Ráman mejora sustancialmente al aumentar la temperatura del sustrato, lo cual es un indicativo de que la calidad estructural mejoró.

Por otro lado, en todos los espectros Ráman observamos un pico localizado alrededor de 390 cm^{-1} (entre los modos TO y LO)

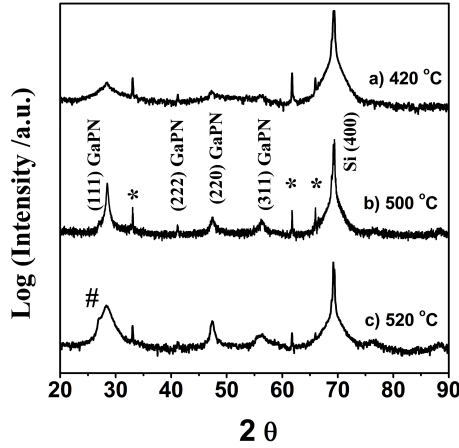


FIGURA 4. Espectros de rayos-X de películas de GaPN depositadas a temperaturas de 420°C, 500°C y 520°C sobre un sustrato de silicio (100).

denotado con x en la Fig. 5. Éste pico está relacionado con el desorden estructural inducido por el nitrógeno N en las películas de $\text{GaP}_{1-x}\text{N}_x$ debido, por ejemplo a clusters de nitrógeno, tal como se reporta en películas de $\text{GaP}_{1-x}\text{N}_x$ crecidas por MBE [12]. Sin embargo, se ha encontrado que la intensidad de este pico aumenta con el contenido de nitrógeno incorporado en las películas [13], entonces, podemos usar esto para estudiar la incorporación de nitrógeno como función de la temperatura de crecimiento.

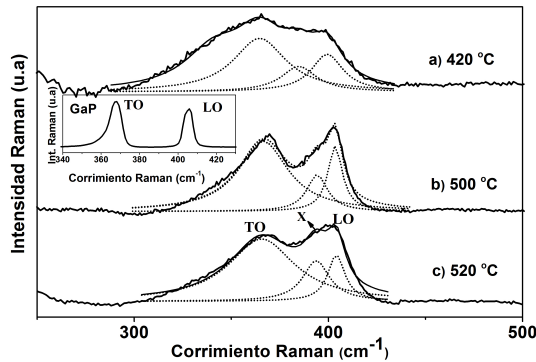


FIGURA 5. Espectros Ráman de películas de GaPN preparadas a temperaturas de 420° C, 500° C y 520° C sobre un sustrato de Si (100).

Para analizar el comportamiento del pico X en estas muestras, los espectros Raman en el rango de 330 hasta 420 cm^{-1} se

deconvolucionaron empleando tres funciones Lorentzianas (líneas punteadas en la Fig. 5), asociadas a los modos TO, X y LO. Calculando la intensidad del pico X relativa al modo TO, obtuvimos los valores de $I_X/I_{TO} = 0.95, 0.77$ y 0.80 para las muestras crecidas a $420, 500$ y 520°C , respectivamente. De estos resultados inferimos que conforme aumenta la temperatura de crecimiento disminuye el contenido de nitrógeno hasta 500°C , luego aumenta para 520°C , consistente con los resultados de rayos X y EDS. Los espectros Ráman indican que para las temperaturas más bajas en este trabajo ($T_s = 420, 440, 460^\circ\text{C}$), la forma de línea de los espectros se deforman y se hacen más anchos lo cual es un indicativo de que el N no entra sustitucionalmente en la matriz de GaP, sino en forma de 2 o más átomos de N (clusters). Además, los espectros de Fotoluminiscencia se vuelven asimétricos del lado de bajas energías (no incluidos aquí) que muestran evidencia de emisión de luz por clusters, típicos en materiales III-V:N.

Conclusión

Las películas de $\text{GaP}_{1-x}\text{N}_x$ crecidas por pulverización catódica son poli-cristalinas con orientación preferencial (111). La concentración de nitrógeno en las películas de GaPN muestra una fuerte dependencia con la temperatura del sustrato. Se identificaron modos vibracionales característicos de GaP y un modo vibracional local debido a efectos de desorden estructural por la incorporación de N en la red de GaP.

Agradecimientos

Este trabajo fue desarrollado con el apoyo de la Dirección de Investigaciones de Manizales (DIMA), proyecto “Crecimiento y caracterización de aleaciones semiconductoras de GaPN y GaAsN”, y el Cinvestav. México D.F.

Referencias

- [1] Z. Qi-Xian, W. Wen-Sheng, and R. Fang-Ping, Chinese Physics B **20**, 047802 (2011).

- [2] N. Pimpabute, T. Burinprakhon, and W. S. hunthot, *Optica Applicata* **41**, 257 (2011).
- [3] L. Bellaiche, S.-H. Wei, and A. Zunger, *Phys. Rev. B* **56**, 10233 (1997).
- [4] Y. Yan, Q. Wang, X. Zhang, W. Shu, J. Li, Y. Huang, and X. Ren, *Physica B: Condensed Matter* **407**, 112 (2012).
- [5] J. Kuyyalil, T. N. Thanh, T. Quinci, S. Almosni, A. Létoublon, T. Rohel, N. Bertru, A. L. Corre, O. Durand, and C. Cornet, *J. Cryst. Growth* (In press).
- [6] A. Utsumi, Y. Furukawa, H. Yonezu, and A. Wakahara, *J. Cryst. Growth* **295**, 12 (2006).
- [7] A. Pulzara-Mora, M. Meléndez-Lira, S. Jiménez-Sandoval, and M. López-López, *Vacuum* **80**, 468 (2006).
- [8] P. Reinig, V. Alex, F. Fenske, W. Fuhs, and B. Selle, *Thin Solid Films* **403-404**, 86 (2002), proceedings of Symposium P on Thin Film Materials for Photovoltaics.
- [9] A. Pulzara, *Estudio de Películas y Nanoestructuras Semiconductoras de Compuestos III-V-N Crecidas por Evaporación catódica y Epitaxia de Haces Moleculares*, Ph.D. thesis, Cinvestav, MéxicoD.F. (2006).
- [10] Y. Zhao, C. W. Tu, I.-T. Bae, and T.-Y. Seong, *Appl. Phys. Lett.* **74**, 3182 (1999).
- [11] D. Ilieva, B. Jivov, G. Bogachev, C. Petkov, I. Penkov, and Y. Dimitriev, *J. Non-Cryst. Solids* **283**, 195 (2001).
- [12] J. Kovac, R. Srnanek, L. Peternai, M. Kadlecikova, V. Gottschalch, J. Wagner, J. Geurts, and G. Irmer, in *9th International Workshop on Applied Physics of Condensed Matter* (2003).
- [13] I. A. Buyanova, W. M. Chen, E. M. Goldys, H. P. Xin, and C. W. Tu, *Appl. Phys. Lett.* **78**, 3959 (2001).