



**CENTRO DE INVESTIGACIÓN Y DE ESTUDIOS AVANZADOS DEL IPN
UNIDAD QUERÉTARO**

**CRECIMIENTO Y CARACTERIZACIÓN DE PELÍCULAS
EPITAXIALES DE $Al_x Ga_{1-x}As$ CON ALTOS CONTENIDOS DE
ALUMINIO ($0.5 \leq x \leq 0.95$)**

Tesis que presenta.

Arturo Martínez Ayala.

Para obtener el grado de

Maestro en ciencias.

En la especialidad de

Materiales.

Director de tesis:

Dr. Gerardo Torres Delgado.

**CINVESTAV
IPN
ADQUISICION
DE LIBROS**

Santiago de Querétaro, Qro.

Octubre 2005

**CINVESTAV I.P.N.
SECCION DE INFORMACION
Y DOCUMENTACION**

CLASIF.	T.404.2.M38 2005
ADQUIS.	UA-059
FECHA	21 Abril - 2006
PROCED.	DOM. - 2006
	3

I.D. 124160-2001

AGRADECIMIENTOS.

A Dios por permitirme llegar hasta aquí y nunca abandonarme en los momentos de necesidad.

A mis padres, la Sra. Margarita Ayala Medina y al Sr. Arturo Martínez Pérez por darme los valores necesarios para cumplir con todas mis metas, por su amor incondicional, comprensión y apoyo en todo momento.

A mi hermana, Samantha Martínez Ayala por su apoyo, alegría y cariño y a mi hermano Roberto Martínez Ayala y su familia, por su cariño, regaños y consejos que me han ayudado a salir adelante.

A la luz de mi vida que me ha dado su luz durante los momentos más oscuros y que me apoyado para finalizar este trabajo. A demás de comprenderme a pesar de todos mis defectos

A mis amigos que han sido unos hermanos para mi, Hazael Sáenz Hernández y Oswaldo Bautista Zarate cuyas enseñanzas y apoyo me han acompañado durante los momentos difíciles y a sus familias que han sido para mí como una segunda familia.

A mis amigos Eunice De Anda Reyes por su alegría, colaboración y ayuda en el montaje del equipo acompañándome todos los sábados y domingos así como el apoyo brindado durante esta maestría. A Julián J. Carmona Rodriguez por sus consejos y amistad en el corto tiempo que nos hemos conocido. A Cinthia I. Zúñiga Santillán por su amistad y consejos.

A mi amiga y compañera Rocío Rivas Araiza por su amistad, consejos y apoyo durante el desarrollo de esta maestría.

Agradezco y doy reconocimiento:

Al Dr. Gerardo Torres Delgado, investigador adscrito al Centro de Investigación y de Estudios Avanzados del Instituto Politécnico Nacional, Unidad Querétaro. Gracias por guía, su amistad, apoyo y aportaciones en el desarrollo de este trabajo mas allá de sus responsabilidades como asesor.

A la Dra. Rebeca Castanedo , investigadora adscrito al Centro de investigación y de Estudios Avanzados del Instituto Politécnico Nacional, Unidad Querétaro. Por su amistad, guía y apoyo en el desarrollo del presente trabajo.

Al Dr. Julio G. Mendoza Álvarez investigador adscrito al departamento de Física del Centro de Investigación y de Estudios Avanzados del Instituto Politécnico Nacional, Unidad Zacatenco. Por sus aportaciones y colaboración al presente trabajo.

Al Dr. Miguel Ángel Vidal Borbolla investigador adscrito al Instituto de investigación en comunicación óptica de la Universidad Autónoma de San Luis Potosí. Por su colaboración en las mediciones de Difracción de rayos X de alta resolución y aportación al presente trabajo

A los auxiliares de investigación; M. en C. Joaquin Marquez, por su apoyo y contribuciones, a la colaboración de la Q. en A, Cynthia Zúñiga Santillán, al trabajo de caracterización del ingeniero Francisco Melgarejo, todos ellos adscritos al Centro de investigación y de Estudios Avanzados del Instituto Politécnico Nacional, Unidad Querétaro.

INTRODUCCIÓN.	1
OBJETIVOS	5
METAS	5

CAPITULO I ANTECEDENTES.

<i>1.1 Compuestos ternarios.</i>	6
<i>1.2 AlGaAs</i>	9
<i>1.2.1 Estructura cristalina.</i>	9
<i>1.2.2 Estructura básica electrónica del $Al_xGa_{1-x}As$</i>	10
<i>1.2.2.1 Estructura de banda electrónica.</i>	10
<i>1.2.2.2 Energía de la banda prohibida.</i>	12
<i>1.2.2.3 Constantes dieléctricas.</i>	13
<i>1.2.2.4 Masas efectivas.</i>	14
<i>1.2.2.5 Energía fonónica y dispersión.</i>	16

CAPITULO II PRINCIPIOS DEL EFL Y TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN

<i>2.1 Epitaxia en fase líquida.</i>	20
<i>2.2 Métodos experimentales de epitaxia en fase líquida.</i>	23
<i>2.3 Métodos para el crecimiento por epitaxia en fase líquida.</i>	25
<i>2.3.1 Espesor de la capa epitaxial.</i>	28
<i>2.4 Diagrama de fase ternario $Al_xGa_{1-x}As$</i>	34
<i>2.4.1 El sistema AlAs– GaAs</i>	34
<i>2.5 Pesos de los componentes.</i>	38
<i>2.6 Sistemas de caracterización.</i>	42

<i>2.6.1 Dispersión Raman</i>	44
<i>2.6.1.2 Fundamentos teóricos.</i>	46
<i>2.6.1.2.1 Origen del espectro Raman.</i>	46
<i>2.6.1.2.2 Vibraciones de la red.</i>	49
<i>2.6.1.2.3 Vibración en cristales con uno o dos átomos por celda primitiva.</i>	54
<i>2.6.2 Difracción de rayos X de alta resolución.</i>	58
<i>2.6.2.1 Referencia teórica.</i>	58
<i>2.6.2.2. Mediciones</i>	60
<i>2.6.2.3 Determinación de los parámetros de red y los esfuerzos</i>	61
<i>2.6.3. Microscopia electrónica de barrido.</i>	65
<i>2.6.3.1 Referencia teórica</i>	66

CAPITULO III DETALLES EXPERIMENTALES

<i>3.1 Montaje del sistema de epitaxia en fase líquida.</i>	70
<i>3.1.1 Reactor de crecimiento.</i>	70
<i>3.1.1.1 Tubo y varillas cuarzo.</i>	71
<i>3.1.1.2 Tapa de acero inoxidable</i>	73
<i>3.1.2 Bote de grafito.</i>	75
<i>3.1.3 Horno eléctrico de difusión.</i>	77
<i>3.1.4 Panel de válvulas.</i>	79
<i>3.1.5 Sistema de vacío.</i>	82
<i>3.1.6 Instalación eléctrica.</i>	84
<i>3.1.7 Equipo de soporte.</i>	84

<i>3.2 Preparación de los materiales de crecimiento y sustratos.</i>	86
<i>3.2.1 Limpieza de los componentes de la solución.</i>	86
<i>3.2.2 Limpieza del sustrato de GaAs.</i>	87
<i>3.3 Pesos de los componentes y condiciones de crecimiento.</i>	88
<i>3.3.1 Pesos de los componentes.</i>	88
<i>3.3.2 Condiciones de crecimiento.</i>	90
<i>3.4 Características de los sistemas de medición.</i>	92
<i>3.4.1 Microscopio óptico.</i>	92
<i>3.4.2. Sistema Raman.</i>	93
<i>3.4.3. Difractómetro de rayos x de alta resolución.</i>	93
<i>3.4.4 Microscopio electrónico de barrido</i>	96
<i>CAPITULO IV RESULTADOS Y DISCUSIÓN.</i>	
<i>4.1 Caracterización del sistema de crecimiento y el crecimiento de las películas epitaxiales de $Al_xGa_{1-x}As$.</i>	97
<i>4.1.1 Precisión en el pesado de las componentes de la solución de crecimiento.</i>	98
<i>4.1.2 Uniformidad de la temperatura a lo largo del bote de crecimiento</i>	99
<i>4.1.3 Razón de enfriamiento durante el crecimiento epitaxial</i>	101
<i>4.1.4 Espesores de las películas epitaxiales</i>	102
<i>4.2 Espectroscopia Raman</i>	104
<i>4.2.1 Resultados en la orientación [100]</i>	105
<i>4.2.2 Resultados en la orientación [110]</i>	111
<i>4.3 Resultados de difracción de rayos x de alta resolución.</i>	121
<i>4.4 Resultado de microscopia electrónica de barrido.</i>	128
<i>Conclusiones.</i>	132

LISTA DE FIGURAS.

CAPITULO I

<i>1.1 Comparación entre la constante de red y banda prohibida de distintos materiales binarios.</i>	8
<i>1.2 Celda cúbica unitaria para la estructura tipo Zinc-blenda</i>	9
<i>1.3 Estructura de banda para (a) GaAs y (b) AlAs.</i>	11
<i>1.4 Variación de E_g^r, E_g^i y E_g^x mínima para la composición de $Al_xGa_{1-x}As$ como una función de x a temperatura ambiente.</i>	13
<i>1.5 Curvas de dispersión del fonón en volumen para el GaAs y AlAs.</i>	17
<i>1.6 Energía fonónica óptica para el $Al_xGa_{1-x}As$ como una función de la composición(x).</i>	19

CAPITULO II

<i>2.1 Diagrama de fases del compuesto binario Galio– Arsénico</i>	20
<i>2.2 Diagrama esquemático que muestra el principio básico para el crecimiento por EFL por la técnica de inclinación, desarrollada por Nelson.</i>	23
<i>2.3 Aparato de crecimiento utilizando en la técnica de crecimiento por EFL de sumergido desarrollado por Woodall et al.</i>	24
<i>2.4 Arreglo experimental de EFL para el crecimiento de múltiples capas por la técnica de deslizamiento.</i>	25

<i>2.5 Procedimiento de enfriamiento de la solución para las cuatro diferentes técnicas de crecimiento por LPE. Las flechas indican el momento en la que la solución y el sustrato son puestos en contacto.</i>	<i>27</i>
<i>2.6 Espesor (d) como una función del tiempo de crecimiento (t) para películas de GaAs crecidas mediante la técnica de superenfriamiento. Las líneas de enfriamiento en equilibrio, enfriamiento en escalón y superenfriamiento fueron calculadas mediante las ecuaciones 2.9, 2.11 y 2.13, los datos experimentales están representados por círculos.</i>	<i>32</i>
<i>2.7 Espesor de las películas de GaAs como una función de la temperatura inicial de crecimiento T_{ic}. Es importante notar la relación lineal entre el espesor (d) y T_{ic} para un rango entre 795-804 ° C.</i>	<i>33</i>
<i>2.8 Isotermas de liquidus del sistema Al-Ga-As.</i>	<i>37</i>
<i>2.9 Composición sólida de $Al_xGa_{1-x}As$ como función de la composición líquida.</i>	<i>38</i>
<i>2.13 Red lineal de átomos idénticos.</i>	<i>39</i>
<i>2.14 Frecuencia de vibración de la red en función de k</i>	<i>51</i>
<i>2.15 Red lineal compuesta por dos clases de átomos.</i>	<i>52</i>
<i>2.16 Vibraciones acústica y óptica de una red lineal.</i>	<i>52</i>
<i>2.17 Modos de vibración.</i>	<i>53</i>
<i>2.18 Representación de la Ley de Bragg en: a) Espacio real y b) Espacio recíproco.</i>	<i>59</i>
<i>2.19 Plano de reflexión simétrico.</i>	<i>60</i>

<i>2.20 Plano de reflexión asimétrico.</i>	61
<i>2.21 Representación esquemática de las partes que compone un MEB.</i>	67
<i>2.22 Tipos de señales que se producen durante la interacción del haz electrónico de la muestra.</i>	68

CAPITULO III.

<i>3.1 Vista frontal del reactor de crecimiento (completo) que muestra los distintos elementos que lo componen.</i>	71
<i>3.2 Vista en detalle de la varilla de sujeción.</i>	72
<i>3.3 Vista en detalle (Partes) de la varilla deslizante</i>	72
<i>3.4 (a) Partes que constituyen la tapa de acero inoxidable. Las partes con números indican la función de cada una de estas partes.</i>	74
<i>3.4 (b) Vista trasera en detalle de la tapa acero inoxidable acopada al tubo de crecimiento y sistema de gases.</i>	74
<i>3.5 (a) Bote de grafito. Diagrama de las partes que lo constituyen (1) Regleta deslizante (2) Cuerpo (3) Modulo de empuje (4) Modulo de sujeción.</i>	76
<i>3.5 (b) Vista en detalle del bote completo y en el interior del tubo de crecimiento en su posición final.</i>	76
<i>3.6 Configuración final, posiciones de trabajo y partes que componen el horno eléctrico de difusión (A) Posición de trabajo (B) Posición (1) Termómetro digital programable (2) Controlador programable 2416 (3) Ventiladores (4) Termopares independientes (5) Cerámica (6) Algodón térmico (7)Mesa de crecimiento (8) Mesa móvil</i>	78

<i>3.7 Partes individuales que componen en conjunto la red de tuberías del sistema de gases.</i>	79
<i>3.8 Panel central de control de gases.</i>	81
<i>3.9 Diagrama del sistema de transporte de gases.</i>	82
<i>3.10 Detalle de algunos elementos del sistema de vacío. (1) Sistema turbomolecular (2) Abrazaderas tipo Balzers (3) Tubería flexible de acero inoxidable (4) Línea principal de vacío (5) Válvula de actuado rápido (6) Panel de válvulas.</i>	83
<i>3.11 Vista transversa del sistema de vacío.</i>	84
<i>3.12 Diagrama simplificado del crecimiento epitaxial de un compuesto ternario de AlGaAs</i>	92
<i>3.13 Esquema del monocromador Bartels con 4 cristales de Ge (220)</i>	95
<i>3.14. Esquema de las partes que componen el difractómetro de Rayos X: 1) Goniómetro 2) Tubo de rayos X, 3) Monocromador de Bartels y 4) Detector.</i>	96

CAPITULO IV

<i>4.1 Perfil de temperatura en el interior del tubo de crecimiento.</i>	100
<i>4.2 Rampa de temperatura</i>	101
<i>4.3 Vista de las películas epitaxiales de $Al_xGa_{1-x}As$</i>	104
<i>4.4 (a) y (b) Picos Raman del compuesto $Al_xGa_{1-x}As$ en la orientación cristalina [100]. Los símbolos (#), (++) , (*) y (**) representan los modos fonónicos (DALA), LO(GaAs), TO(AlAs) y LO(AlAs)</i>	105

4.5 Razón de áreas LO(GaAs)/LO(AIAs) como una función de la composición	106
4.6 Deconvolución del espectro Raman para la muestra CE5.	107
4.7 Energía fonónica óptica para el $Al_xGa_{1-x}As$ como una función de la composición(x), orientación [100].	110
4.8 (a) y (b) Picos Raman del compuesto $Al_xGa_{1-x}As$ en la orientación cristalina [110] región L1. Los símbolos (#), (+), (*) y (**) representan los modos fonónicos (DALA), TO(GaAs), TO(AIAs) y LO(AIAs)	112
4.9 (a) y (b) Picos Raman del compuesto $Al_xGa_{1-x}As$ en la orientación cristalina [110] región L2. Los símbolos (#), (+), (*) y (**) representan los modos fonónicos (DALA), TO(GaAs), TO(AIAs) y LO(AIAs)	113
4.10 (a) y (b) Picos Raman del compuesto $Al_xGa_{1-x}As$ en la orientación cristalina [110] región L3. Los símbolos (#), (+), (*) y (**) representan los modos fonónicos (DALA), TO(GaAs), TO(AIAs) y LO(AIAs)	114
4.11 Modos LO(AIAs) para las regiones L1, L2 y L3 en función del espesor.	116
4.12 Ajuste de los Modos LO(AIAs) para las tres regiones de medición L1, L2 y L3. Los puntos representan los números de onda obtenidos para el modo LO en cada composición.	118
4.13 Energía fonónica óptica para el $Al_xGa_{1-x}As$ como una función de la composición(x) orientación [110].	119
4.14 Energía fonónica óptica para el $Al_xGa_{1-x}As$ como una función de la composición(x).	120

<i>4.15(a) Curvas de rotación típicas para AlGaAs/GaAs correspondientes las reflexiones asimétricas a pequeño ángulo en el plano (115). (b)Curvas de rotación típicas para el AlGaAs/GaAs correspondientes a reflexiones asimétrica a gran ángulo en el plano (-1-15)</i>	<i>122</i>
<i>4.16. Parámetro de red en bulto, paralelo y perpendicular.</i>	<i>124</i>
<i>4.17 Parámetro red en bulto, paralelo y perpendicular corregido.</i>	<i>126</i>
<i>4.18 Deformación perpendicular y paralela como función de la composición</i>	<i>127</i>
<i>4.19 Microanálisis por MEB para la aleación $Al_xGa_{1-x}As$</i>	<i>129</i>
<i>4.20 Composición nominal contra composición por MBE</i>	<i>130</i>

LISTA DE TABLAS.

CAPITULO I

<i>1.1 Algunos parámetros de interés en la síntesis de aleaciones ternarias.</i>	<i>6</i>
<i>1.1 (Cont.) Algunos parámetros de interés en la síntesis de aleaciones ternarias.</i>	<i>7</i>
<i>1.2 Variaciones de la energía de banda prohibida a 300 ° K para varios compuestos ternarios.</i>	<i>9</i>
<i>1.3 Energía de la banda prohibida a baja temperatura para los materiales GaAs, AlAs y $Al_xGa_{1-x}As$.</i>	<i>12</i>
<i>1.4 Masa efectiva de electrones y huecos en el GaAs, AlAs y el $Al_xGa_{1-x}As$, los valores para el ternario son interpolaciones lineares entre el valor del GaAs y del AlAs. Los superíndices Γ, X y L indican a que mínimo de la banda de conducción corresponde la masa especificada.</i>	<i>15</i>
<i>1.5 Parámetros Luttinger (γ_i), $X=(6\gamma_3+4\gamma_2)/5\gamma_1$ y masa efectiva del aceptor de energía de enlace (E_A) en AlAs y GaAs. Los valores para el GaAs discutidos en la referencia ^[31] son mostrados aquí.</i>	<i>16</i>
<i>1.6 Energía de los fonones de GaAs, AlAs y $Al_xGa_{1-x}As$, LO, TO, LA y TA.</i>	<i>18</i>

CAPITULO II

<i>2.1. Parámetros utilizados para calcular el diagrama de fase Ga-Al-As</i>	<i>37</i>
<i>2.2. Reglas de selección para la dispersión hacia atrás (backscattering) para semiconductores ideales del tipo zinc-blenda.</i>	<i>57</i>

CAPITULO III

<i>3.1 Porcentaje Atómico de Al y As para distintas concentraciones.</i>	89
<i>3.2 Masas de Al y GaAs policristalino a distintas concentraciones (x)</i>	89
<i>3.2 (Cont.) Masas de Al y GaAs policristalino a distintas concentraciones (x)</i>	90
<i>3.3 Rango de movimiento de las diferentes unidades.</i>	94
<i>3.4 Características de los 4 modos de difracción de un monocromador Bartels</i>	95

CAPITULO IV

<i>4.1 Resultados de espesor para cada muestra con su respectiva composición, tiempo y espesor.</i>	103
<i>4.2 Principales resultados de rayos X.</i>	123
<i>4.3 Resultados del parámetro de red paralelo y perpendicular para las películas crecidas</i>	124
<i>4.3 (Cont.) Resultados del parámetro de red paralelo y perpendicular para las películas crecidas</i>	125
<i>4.5 Resultados de difracción por rayos X de alta resolución.</i>	125
<i>4.6 Deformación perpendicular y paralela</i>	126
<i>4.6 (Cont.) Deformación perpendicular y paralela</i>	127
<i>4.7 Composición por nominal contra composición por MEB</i>	130

SIMBOLOGÍA

<i>Amstrongs.</i>	Á
<i>Centímetros.</i>	cm
<i>Constante de Plank (6.6256 x 10⁻³⁴ J s)</i>	h
<i>Electrón Volts.</i>	eV
<i>Energía de Banda Prohibida.</i>	E _g
<i>Energía de enlace.</i>	E _A
<i>Entropía.</i>	S
<i>Fracción atómica (g/mol).</i>	X
<i>Grados centígrados.</i>	° C
<i>Grados Kelvin (Temperatura absoluta).</i>	° K
<i>Horas.</i>	hrs.
<i>Litros.</i>	Lts.
<i>Longitud de onda.</i>	λ
<i>Masa (kg)</i>	m.
<i>Micrómetros.</i>	μm.
<i>Milímetros</i>	mm.
<i>Minutos -</i>	min.
<i>Manómetros</i>	nm.
<i>Número de átomos.</i>	N
<i>Número de onda</i>	k
<i>Parámetros Luttinger.</i>	γ
<i>Parámetro de Red.</i>	a

RESUMEN.

El trabajo de esta tesis consistió en el montaje y funcionamiento de un sistema de crecimiento epitaxial por epitaxia en fase líquida (EFL), el crecimiento de películas de $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ con altos contenidos de aluminio y el estudio de las películas usando espectroscopía Raman y difracción de rayos X de alta resolución.

El sistema de crecimiento se montó en el laboratorio 5 del Cinvestav, Unidad Querétaro. Algunas de las características importantes de este sistema de EFL es su diseño para obtener películas de baja concentración de impurezas residuales y el poder trabajar con tres reactores de crecimiento. Esto último permite preparar películas epitaxiales de diferentes compuestos semiconductores, sin necesidad de estar "limpiando" el reactor cuando se quieren crecer diferentes materiales. Las películas de $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ fueron crecidas sobre substratos monocristalinos de GaAs, cuyas características fueron: orientación [100] tipo n, (impurificado con Si) con una concentración de $\sim 10^{18} \text{ cm}^{-3}$. Una serie de diez películas intrínsecas de $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ fueron crecidas en el rango composición (x) de $0.5 \leq x \leq 0.95$, con una diferencia de concentración entre ellas de ~ 0.05 . El método usado fue el de superenfriamiento, con una temperatura de saturación de 800 °C, una temperatura inicial de crecimiento de 798.5 °C y una razón de enfriamiento de 0.4 °C/min. Todas las películas presentaron espesores muy uniformes sobre todo el substrato, con valores en el rango de 2.4 a 3.8 μm . Los tiempos de crecimiento se fueron incrementando de 30 min. hasta 135 min., conforme se incrementó el contenido de Al; para compensar la disminución del coeficiente de difusión del arsénico con el incremento del contenido del Al.

La caracterización por espectroscopía Raman se hizo en dos orientaciones cristalinas, la [100] y la [110]. Utilizando un objetivo de alta resolución fue posible hacer medidas a lo largo de la dirección de crecimiento. La configuración utilizada en las mediciones fue la de dispersión hacia atrás ó "Backscattering".

El análisis de los espectros mostró que las películas presentan una alta calidad cristalina, resultado que fue corroborado por los resultados de difracción de rayos X de alta resolución. A partir de la obtención de los parámetros de red perpendicular (a) y paralelo (a), de los resultados de difracción de rayos X, se mostró que las películas no presentan relajación a lo largo del crecimiento, lo cual es un indicativo de una interfase substrato-película con baja concentración de dislocaciones. Adicionalmente, a partir de los parámetros a paralelo y a perpendicular, se obtuvieron los contenidos de Al de las películas y sus valores fueron muy similares a las concentraciones nominales escogidas de los diagramas de fase para el compuesto Al-Ga-As. La caracterización de algunas películas por espectroscopia de dispersión de electrones, corroboró que la composición de éstas son muy similares a las nominales y a las obtenidas por la difracción de rayos X de alta resolución.

Hasta donde se conoce, no existe un estudio similar en películas de $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ en el rango de contenido de Al y con el intervalo Δx (~ 0.05) estudiado, lo cual muestra la importancia del presente trabajo.

INTRODUCCIÓN.

Muchos dispositivos optoelectrónicos se construyen a partir de heteroestructuras que contienen varias capas epitaxiales de diferentes materiales semiconductores. Los materiales más ampliamente utilizados, son combinaciones de los elementos de los grupos III y V, y de los II y VI de la tabla periódica, éstos últimos son usados en dispositivos con emisión de luz, de longitud de onda menor con respecto a los del grupo III-V.

En una heterounión, (heteroestructura compuesta de dos capas de semiconductores diferentes; una tipo n y la otra tipo p) el nivel de Fermi de cada uno de los semiconductores se "alinean" para formar un solo nivel (banda prohibida), indicativo del equilibrio entre ambos materiales. Así, las propiedades ópticas y eléctricas de la heterounión dependen de las propiedades físicas de cada semiconductor como son: el ancho de la banda prohibida, el elemento impurificador y su concentración así como el parámetro de red, entre otras. Sin embargo, dichas propiedades son influenciadas fuertemente por la calidad cristalina de la interfase substrato-película.

En la tecnología actual del crecimiento de heteroestructuras, las técnicas de crecimiento epitaxial son utilizadas de manera extensiva. Estas ocupan un lugar muy importante en el desarrollo y diseño de diferentes dispositivos fabricados con semiconductores. El término de epitaxia se refiere a un proceso de crecimiento orientado de un material sobre un substrato monocristalino. El substrato puede ser del mismo material que el depositado (homoepitaxia) o bien de un material diferente (heteroepitaxia).

En las técnicas de crecimiento epitaxial se buscan las condiciones experimentales para que la película semiconductor a crecer siga el mismo orden cristalino que el sustrato (o semilla). De esta manera la calidad estructural tanto de la película como de la interfase es muy alta.

Dependiendo de la forma de transportar el material a crecer desde la fuente hacia el sustrato, existen tres técnicas de crecimiento epitaxial, a saber: (a) Epitaxia en fase líquida (EFL), (b) Epitaxia en fase gaseosa, (c) Epitaxia por haces moleculares. De los tres la técnica de EFL es la más utilizada; en ésta, las películas (también llamadas capas) son crecidas a partir de una solución saturada, en la que se utiliza un solvente previamente seleccionado. Dicha solución contiene los elementos que formaran la película semiconductor.

La técnica de EFL es utilizada en el crecimiento de capas monocristalinas de una gran variedad de semiconductores tales como GaAs, GaAlAs, GaP y GaSb, así como de materiales magnéticos, dependiendo de la aplicación tecnológica. Además la EFL ofrece muchas ventajas sobre las otras dos técnicas epitaxiales ya que los parámetros de crecimiento involucrados pueden variarse de forma sencilla y controlarse con precisión; como por ejemplo, la composición de la solución, temperatura de crecimiento, razón de enfriamiento, tiempo de crecimiento y orientación del sustrato. Así, es posible producir capas epitaxiales con una densidad de dislocaciones aún más baja que la que se tiene en el sustrato de crecimiento, y alta reproducibilidad en la composición y el espesor de las mismas. Adicionalmente los costos de los equipos de crecimiento, así como los gastos derivados del funcionamiento y mantenimiento de los mismos, la técnica de EFL es por mucho, relativamente más económica

Las heteroestructuras obtenidas mediante la técnica de EFL usando el compuesto ternario $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ sobre sustratos de GaAs, en el rango de composiciones (x) menores al 40%, han sido ampliamente utilizadas en la fabricación de láseres semiconductor, diodos emisores de luz, celdas solares, fotodetectores, entre otros. Además, debido a las altas movilidades electrónicas que presenta el $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$, este compuesto también ha sido usado en la fabricación de diversos dispositivos electrónicos. [3]

El $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ es un compuesto que se puede obtener por la técnica de EFL en todo el rango de composición ($0 \leq x \leq 1$), entre los extremos binarios GaAs y el AlAs. El GaAs es un material de banda prohibida (BP) directa con un valor de 1.42 eV a temperatura ambiente (TA), mientras que el AlAs es de BP indirecta de 2.17 eV a TA. El paso de un material de BP directa a indirecta se consigue variando el valor de x en el compuesto ternario $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$. El "cruce" de BP directa a BP indirecta se localiza en una composición de ~ 0.4 .

La mayoría de los trabajos tanto teóricos, experimentales y de aplicación tecnológica, se han centrado en el intervalo de x menor a 0.4 y la atención en la región de BP indirecta ($x > 0.4$) se ha limitado a pocos estudios básicos y también a pocas aplicaciones. Sin embargo, el uso de películas con alto contenido de Al puede tener diversas aplicaciones tecnológicas importantes, como por ejemplo, se pueden confinar mucho mejor a los portadores de carga inyectados en la región activa de los láseres semiconductor, y también se puede obtener un mejoramiento del confinamiento óptico de la radiación producida en dicha región activa. Ambos efectos pueden dar como resultado el funcionamiento de láseres semiconductor a menores corrientes de umbral, traducándose esto en un dispositivo con menor gasto de potencia y mayor tiempo de vida.

Las capas con alto contenido de Al también pueden funcionar como ventanas ópticas en celdas solares de alta eficiencia de GaAs, entre otras muchas aplicaciones. Por otra parte el estudio de las propiedades ópticas, eléctricas, térmicas, entre otras, en el intervalo de composición alto, resultan de interés en el área de la investigación básica en semiconductores.

Esta tesis tiene como objetivos i) el montaje del equipo para la fabricación de películas epitaxiales de alta calidad cristalina, 2) entender los principios básicos de EFL y aplicarlos en la obtención de películas delgadas epitaxiales intrínsecas de $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ en el intervalo de composiciones en donde el compuesto es de BP indirecta ($x > 0.4$).

- iii) El estudio de estas películas mediante las técnicas de caracterización estructurales y
- iv) Sentar las bases para su aplicación en dispositivos novedosos fabricados con base a éste compuesto ternario.

En el capítulo 1 de la tesis se presentan los antecedentes del compuesto ternario $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$, relacionados principalmente con algunas propiedades físicas y su dependencia con la composición (x). Los principios básicos tanto de la técnica de crecimiento de EFL y de las técnicas de caracterización utilizadas se presentan en el capítulo 3. En el capítulo 4 se dan los detalles experimentales de los crecimientos epitaxiales y de las dos técnicas de caracterización utilizadas, esto es, la dispersión Raman y la de difracción de rayos X de alta resolución. Los resultados y su discusión se presentan en el capítulo 5 y finalmente se presentan las conclusiones generales del trabajo.

OBJETIVOS:

Montaje de un sistema de EFL para el crecimiento de películas delgadas semiconductoras.

Crecimiento de películas delgadas epitaxiales intrínsecas de $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ sobre substratos de GaAs, por la técnica de EFL.

El estudio de las películas intrínsecas de $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ mediante diversas técnicas de caracterización.

METAS

Funcionamiento de un sistema de EFL que permita obtener películas epitaxiales de alta calidad cristalina.

Obtener heteroestructuras del tipo $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}/\text{GaAs}$ de alta calidad cristalina en el intervalo de composición de $0.40 \leq x \leq 0.90$

Caracterización óptica, estructural, y de análisis de composición de las películas de $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ crecidas sobre substratos de GaAs, mediante microscopio óptico, espectroscopia de dispersión de electrones, espectroscopia Raman y difracción de rayos X de cuatro cristales.

CAPITULO I ANTECEDENTES.

1.1 COMPUESTOS TERNARIOS.

El proceso de EFL es fácilmente aplicable al crecimiento de una gran variedad de compuestos semiconductores binarios y ternarios. En general las propiedades ópticas y electrónicas entre estos compuestos son muy diversas, por lo que el rango de aplicaciones tecnológicas es muy amplio. La tabla 1.1 muestra algunas propiedades de interés de una familia de compuestos binarios formados de elementos del grupo III y V de la tabla periódica, comúnmente preparados por EFL y cuya combinación del binario (AB) de la columna "a" con el binario (CB) de la columna "b" dan lugar a 18 compuestos ternarios $A_xC_{1-x}B$, indicado en la columna "c". En la misma tabla se presentan los parámetros de red, temperaturas de fusión y energía de la banda prohibida, correspondientes a los compuestos binarios (columnas a y b).

TABLA 1.1 Algunos parámetros de interés en la síntesis de aleaciones ternarias. [4]

Sistema de Aleación		Parámetro de red a(A)		Elemento Ternario	% de diferencia en el parámetro de red	Temperatura de fusión (°K)		$E_g(300°K)$	
a	b	a	b	C		a	b	a	b
InSb	GaSb	6.47	6.095	$In_xGa_{1-x}Sb$	6.1	803	985	0.174	0.73
InAs	GaAs	6.058	5.653	$In_xGa_{1-x}As$	6.9	1210	151	0.35	1.43
InP	GaP	5.869	5.451	$In_xGa_{1-x}P$	7.3	1343	1738	1.34	2.26
AlAs	GaAs	5.661	5.653	$Al_xGa_{1-x}As$	0.14	2013	1511	2.16	1.43
InAs	InP	6.058	5.869	$InAs_xP_{1-x}$	3.2	1210	1343	0.35	1.34
AlP	GaP	5.451	5.451	$Al_xGa_{1-x}P$	<0.01	2823	1738	2.4	2.26
GaSb	AlSb	6.095	5.135	$Al_xGa_{1-x}Sb$	0.65	985	1323	0.73	1.65
InAs	AlAs	6.058	5.661	$In_xAl_{1-x}As$	6.7	1210	2013	0.35	2.16

TABLA 1.1 Algunos parámetros de interés en la síntesis de aleaciones ternarias (Cont.).^[4]

Sistema de Aleación		Parámetro de red a(A)		Elemento ternario	% de diferencia	Temperatura de fusión (°K)		$E_g(300°K)$	
a	b	A	b	C		a	b	A	b
InSb	AlSb	6.479	5.661	$In_xAl_{1-x}Sb$	4.7	803	1323	0.174	1.65
GaAs	GaP	5.653	5.451	$GaAs_xP_{1-x}$	3.6	1511	1738	1.43	2.26
InP	AlP	6.057	5.451	$In_xAl_{1-x}P$	10.5	1343	2823	1.34	2.4
GaSb	GaAs	6.095	5.653	$GaAs_xP_{1-x}$	7.5	985	1511	0.73	1.43
InAs	InSb	6.057	6.479	$InAs_xSb_{1-x}$	6.8	1210	803	0.35	0.17
InSb	InP	6.479	5.869	$InSb_xP_{1-x}$	10	803	1343	0.17	1.34
GaSb	GaP	6.095	5.451	$GaSb_xP_{1-x}$	11.1	985	1738	0.73	2.26
AlSb	AlP	6.135	5.451	$AlSb_xP_{1-x}$	11.8	1323	2823	1.65	2.4
AlSb	AlAs	6.135	5.661	$AlSb_xAs_{1-x}$	8	1323	2013	1.65	2.16
AlP	AlAs	5.451	5.661	AlP_xAs_{1-x}	3.8	2823	2013	2.4	2.16

Solo algunos de estos compuestos ternarios se utilizan en aplicaciones prácticas. Por ejemplo, el $InAs_xP_{1-x}$ y el $In_xGa_{1-x}As$ son muy similares en cuanto a sus propiedades ópticas pero debido a que el desacople de red entre sus compuestos binarios extremos es mas pequeño en primero que en el segundo, el $InAs_xP_{1-x}$ es más deseable en aplicaciones en dispositivos.

En la figura 1.1 se presentan los parámetros de red de algunos compuestos binarios con su correspondiente valor de banda prohibida (E_g). Se muestra también en la figura, la variación del parámetro de red cuando un compuesto binario pasa a otro binario a través de su compuesto ternario correspondiente. Se ve de la figura, que aún cuando la variación de E_g en el compuesto ternario $GaAs_xP_{1-x}$ es muy similar al $Ga_xAl_{1-x}As$, este último es más usado cuando se deposita el compuesto ternario $Ga_xAl_{1-x}As$ sobre un substrato de GaAs, ya que se producen menos defectos cristalinos en la interfase, debido a un mejor acople de la red cristalina del substrato y la capa epitaxial ternaria.

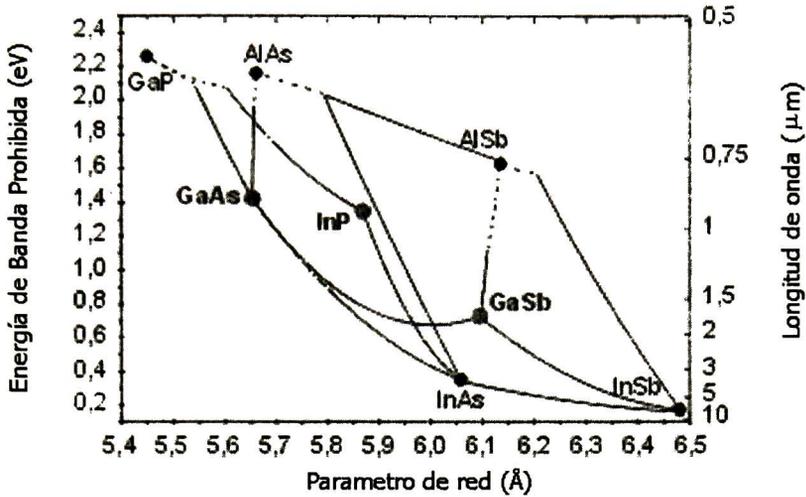


Figura 1.1 Comparación entre la parámetro de red y banda prohibida de distintos materiales binarios. [5]

La energía de la banda prohibida (EBP) generalmente no es una función lineal de la composición de la aleación. Se ha encontrado de forma empírica y posteriormente basados en modelos teóricos, que la banda prohibida varía con la composición x de la aleación en forma cuadrática, esto es,

$$E_g(x) = E_{g1} + bx + cx^2 \tag{1.1}$$

donde E_{g1} es la EBP mas baja del compuesto binario y b, c son constantes. $E_{g2} = E_{g1} + b + c$; es la EBP del compuesto binario con el valor mas alto.

En la Tabla 1.2 se enlistan los valores experimentales determinados a temperatura ambiente (TA) de un número de sistemas ternarios conocidos donde la transición de la banda prohibida permanece directa en todo el rango de composiciones ($0 \leq x \leq 1$). [4]

Tabla 1.2 Variaciones de la energía de banda prohibida a 300 ° K para varios compuestos ternarios. [6]

<i>Ternario</i>	<i>E_{g2} (x) (eV)</i>
In _{1-x} Ga _x As	0.35 + 0.63x + 0.45x ²
InAs _{1-x} Sb _x	0.35 + 0.771x + 0.596x ²
InAs _{1-x} P _x	0.35 + 0.891x + 0.101x ²
GaAs _x Sb _{1-x}	0.725 - 0.32x + (1.005)x ²

1.2 AlGaAs

1.2.1 ESTRUCTURA CRISTALINA.

El arseniuro de galio y el arseniuro de aluminio tienen una estructura cristalina cúbica centrada en la cara del tipo zinc-blenda, y como compuesto ternario, el Al_xGa_{1-x}As mantiene la misma estructura (Ver la figura 1.2). Aquí cada átomo del grupo III está unido parcialmente por un enlace covalente a cuatro átomos del grupo V. La distancia hacia los primeros vecinos del compuesto es cerca de 0.245 nm.^[7,8]

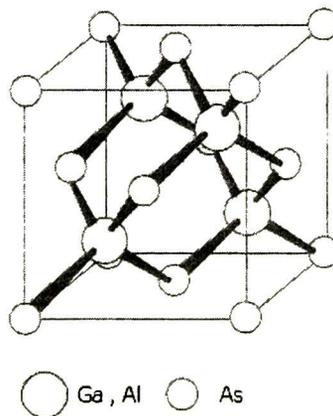


Figura 1.2 Celda cúbica unitaria para la estructura tipo Zinc-blenda

En el caso del GaAs, la constante de red a temperatura ambiente es de cerca de 0.56535 nm con una incertidumbre de 1×10^{-5} nm. El dopaje induce una variación en este valor el cual depende del tipo de impureza y concentración. Para el AlAs se ha reportado los valores de 0.56622^[8] y 0.566291 ± 0.000005 nm. ^[9]

Usualmente se asume que la ley de Vegard es válida para el compuesto de $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$, sin embargo se ha encontrado que la separación angular entre los picos de los difractogramas del GaAs y el $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ no dependen linealmente con x .^[8,9]

1.2.2 ESTRUCTURA BÁSICA ELECTRÓNICA DEL $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$

1.2.2.1 ESTRUCTURA DE BANDA ELECTRÓNICA.

Los procesos de recombinación radiativa en semiconductores esta determinada fuertemente por las transiciones que involucran los extremos de las bandas de valencia (BV) y de conducción (BC); así como los estados ligados (excitones, impurezas y defectos) dentro de la banda prohibida. Así también, la forma que tengan el mínimo de la BC y el máximo de la BV, es de extrema importancia.^[10]

La estructura de banda calculada para el GaAs y AlAs es mostrada en la Fig. 1.3. La parte superior de la BV para los dos compuestos es el punto Γ de la zona de Brillouin (ZB) y tiene la forma característica de los semiconductores tipo zinc-blenda. Como se ve de la figura, el GaAs es de banda prohibida directa, mientras que el AlAs es de banda prohibida indirecta.^[10]

Algunas propiedades importantes de la BV y la BC de los compuestos binarios son las siguientes:

- i) En ambos, el mínimo de la banda de conducción Γ tiene una simetría cúbica, y es prácticamente isotrópica y ligeramente no parabólica.
- ii) Los cuatro mínimos de la BC en los puntos L y los tres en los puntos X tienen una simetría axial.
- iii) En X la BC tiene una estructura parecida a la espalda de un camello^[11].
- iv) Las dos bandas de valencia superiores (las bandas de hueco pesado y hueco ligero) son degeneradas en el centro de BZ (Γ).
- v) La banda mas baja tiene su máximo a unas pocas decenas de eV por debajo de la parte superior de la banda de valencia.^[12]

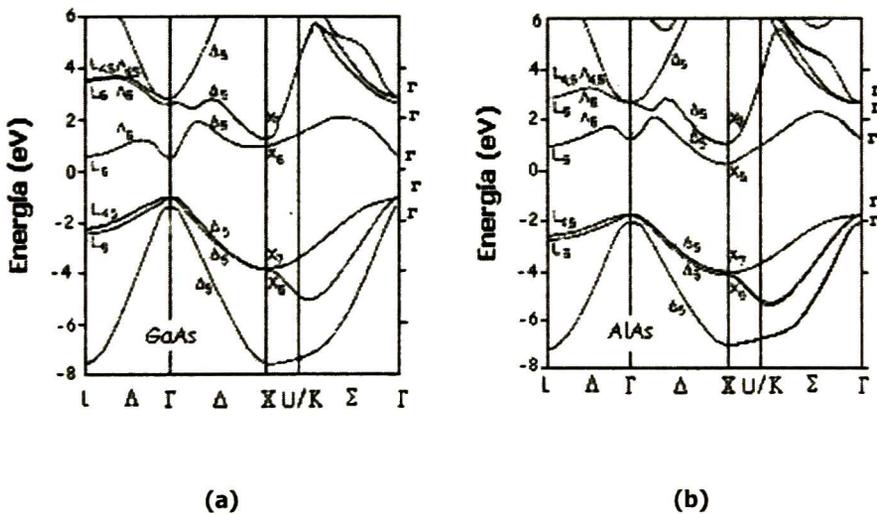


Figura 1.3 Estructura de banda para (a) GaAs y (b) AlAs.^[13]

1.2.2.2 ENERGÍA DE LA BANDA PROHIBIDA.

La determinación de la energía de la banda prohibida $[E_g(x)]$ en función de la composición x , ha sido objeto de varias discusiones. Algunas dependencias propuestas se basan en resultados experimentales obtenidos en un rango limitado de x , y extrapolado en todo el rango de composición. La dependencia de la BPD ($E_g^\Gamma(x)$) y las BPI^s ($E_g^X(x)$ y $E_g^L(x)$) a temperaturas < 10 K se presentan en la tabla 1.3.

Tabla 1.3 Energía de la banda prohibida a baja temperatura para los materiales GaAs, AlAs y $Al_xGa_{1-x}As$.

	<i>GaAs</i>	<i>AlAs</i>	<i>Al_xGa_{1-x}As</i>	
E_g^Γ	1.5192 ± 0.0002^a	3.14^b	$1.5194 + (1.36 \pm 0.03)x + (0.22 \pm 0.06)x^2$	$0 < x < 1^c$
E_g^X	1.981 ± 0.006^d	2.250 ± 0.001^c	$1.5194 + 1.48x$ $(1.988 \pm 0.003) + (0.207 \pm 0.0011)x +$ $(0.055 \pm 0.008)x^2$	$x < 0.8^e$ $0 < x < 1^f$
E_g^L	1.815^d	--	$(1.974 \pm 0.002) + (0.263 \pm 0.003)x$ $1.775 + 0.792x$	$x < 0.8^f$ $0.2 < x < 0.55^g$

^aReferencia [14]

^cCalculado desde las Referencias [15,19,20]

^bReferencia [15]

^eReferencia [20]

^dReferencia [16,17]

^fReferencia [21]

^eReferencia [18]

El término constante de la dependencia de $E_g^\Gamma(x)$ es el ancho de la banda prohibida obtenido de la absorción del excitón y el término constante de la dependencia $E_g^X(x)$ viene de una extrapolación que incluye el dato del valor de $E_g^X(0) = 1.981$ eV. En la figura 1.4, se presenta en forma gráfica, la dependencia de las tres bandas de energía en función de la composición x a temperatura ambiente. ^[22]

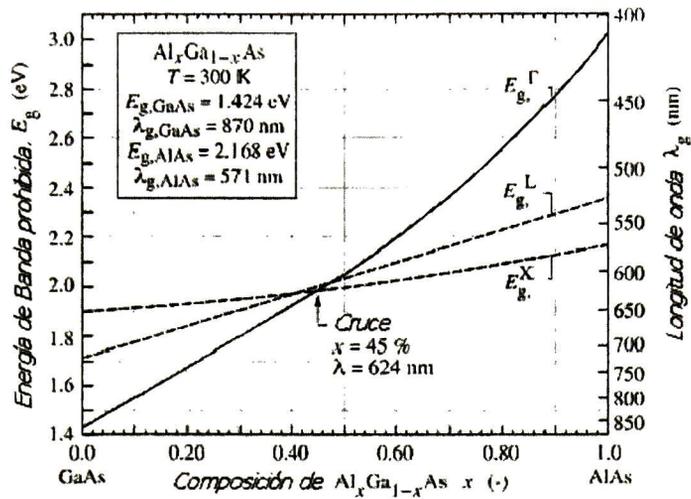


Figura 1. 4 Variación de E_g^Γ , E_g^L y E_g^X mínima para la composición de $Al_xGa_{1-x}As$ como una función de x a temperatura ambiente. [22]

1.2.2.3 CONSTANTES DIELECTRICAS.

Los valores de las constantes dieléctricas de alta frecuencia y estáticas; ϵ_0 y ϵ_α son comúnmente usados para el calculo de la energía de unión de los estados más bajos o profundos de los semiconductores.

Los valores de las constantes dieléctricas ϵ_0 y ϵ_α para el GaAs son [23]

$$\epsilon_0(T) = 12.40(1 + 1.2x10^{-4} T) \quad (1.2)$$

$$\epsilon_\infty(T) = 10.60(1 + 9.0x10^{-5} T) \quad (1.3)$$

Respecto a los valores correspondientes para el AlAs solamente se tienen los siguientes datos [24]

$$\varepsilon_o(300) = 10.06 \pm 0.04 \quad (1.4)$$

$$\varepsilon_\infty(300) = 8.16 \pm 0.02 \quad (1.5)$$

Se ha sugerido, que para obtener los valores para el compuesto $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ a temperatura ambiente deberá utilizarse una interpolación lineal entre las ecuaciones 1 y 3 y las ecuaciones 2 y 4. Por lo tanto tenemos^[10]:

$$\varepsilon_o(300K, x) = 12.85 - 2.79x \quad (1.6)$$

$$\varepsilon_\infty(300K, x) = 10.89 - 2.73x \quad (1.7)$$

Estos resultados han sido corroborados experimentalmente, para valores de $0 < x < 0.8$ y concuerdan con las ecuaciones obtenidas por interpolación con un error aproximado de 1% - 2%. Finalmente una estimación de los valores a temperaturas mas bajas para el compuesto $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ pueden ser obtenida asumiendo que los coeficientes de temperatura en la ecuación 1 y 2 son válidos para las concentraciones de Al. ^[10]

$$\varepsilon_o(0K, x) = 12.40 - 2.79x \quad (1.8)$$

$$\varepsilon_\infty(0K, x) = 10.89 - 2.73x \quad (1.9)$$

1.2.2.4 MASAS EFECTIVAS.

Para el caso del GaAs, los valores de las masas de electrón y hueco son bién conocidas (inicialmente fueron obtenidas de resultados experimentales). Sin embargo los valores para el $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ es muy pobre. Para el AlAs los valores calculados para las masas del electrón y hueco están disponibles y solo la masa de los electrones en función de la composición x , ha sido recientemente obtenida a través de experimentos de resonancia en un ciclotrón. ^[25]

Similarmente como en otros parámetros de la aleación, Los valores de las masas pueden ser obtenidos mediante una interpolación lineal entre los valores de los compuestos binarios. Los valores numéricos de las masas efectivas del electrón y los huecos para el $Al_xGa_{1-x}As$ están dados en la tabla 1.4

Tabla 1.4. Masa efectiva de electrones y huecos en el GaAs, AlAs y el $Al_xGa_{1-x}As$, los valores para el ternario son interpolaciones lineares entre el valor del GaAs y del AlAs. Los superíndices Γ , X y L indican a que mínimo de la banda de conducción corresponde la masa especificada. Los subíndices lh, hh, so, le, te, DS de su traducción en ingles significan lh (hueco ligero), hh(hueco pesado), so(orbita de spin), le(electrónico longitudinal), te(electrónico transversal), DS(densidad de estados). m_0 es la masa del electrón libre.

	GaAs	AlAs	$Al_xGa_{1-x}As$
m_e^Γ/m_0	0.06650 ± 0.0005^a	0.15^b	$0.0665+0.0835x$
m_{lh}/m_0	0.082 ± 0.004^c	0.16 ± 0.01^d	$0.082+0.078x$
m_{hh}/m_0	0.51 ± 0.02^c	0.71 ± 0.03^d	$0.51+0.20x$
m_h/m_0	0.141^e	0.261^e	$0.0141+0.120x$
m_{hh}^{DS}/m_0	0.53^f	0.76^f	$0.53+0.23x$
m_{so}/m_0	0.154^g	0.26 ± 0.02^d	$0.154+0.106x$
m_{te}^x/m_0	1.9^c	0.88 ± 0.06^h	$1.9-1.02x$
m_{le}^x/m_0	0.19^c	0.25 ± 0.01^h	$0.19+0.06x$
m^X/m_0	0.273^i	0.328^i	$0.273+0.055x$
m_{DS}^X/m_0	0.85^j	0.79^j	$0.85-0.06x$
m_{te}^L/m_0	1.9^k	1.32^l	$1.9-0.58x$
m_{le}^L/m_0	0.075^k	0.15^l	$0.075+0.075x$
m^L/m_0	0.110^m	0.213^m	$0.110+0.103x$
m_{DS}^L/m_0	0.56^n	0.78^n	$0.56+0.22x$

^aReferencia [7]

^bReferencia [26,27]

^cReferencia [23]

^dReferencia [16]

^eMasa óptica calculada de m_{lh} y m_{hh} usando la relación $(1/m_h = 1/2 [1/m_{lh} + 1/m_{hh}])$

^fMasa de densidad de estados calculado de m_{lh} y m_{hh} usando la relación $m_{hh}^{DS} = [m_{lh}^{3/2} + m_{hh}^{3/2}]^{2/3}$

^gReferencia [28]

^hReferencia [29]

ⁱMasa óptica calculada de m_{le}^x y m_{te}^x usando $1/m_e^x = 1/3[1/m_{le}^x + 2/m_{te}^x]$

^jMasa de densidad de estados calculada de m_{le}^x y m_{te}^x usando la relación $m_{DS}^x = [9m_{le}^x(m_{te}^x)]^{1/3}$

^kReferencia [30]

^lReferencia [26]

^mMasa óptica calculada de m_{le}^L y m_{te}^L usando $1/m_e^L = 1/3[1/m_{le}^L + 2/m_{te}^L]$

ⁿMasa de densidad de estados calculada de m_{le}^L y m_{te}^L usando la relación $m_{DS}^L = [16m_{le}^L(m_{te}^L)^2]^{1/3}$

Con respecto a los valores obtenidos mediante la interpolación lineal, los datos experimentales obtenidos por distintos investigadores son mucho más bajos que los obtenidos por interpolación, con una diferencia aproximada de 15 a 20% menor. [7]

Los parámetros de Luttinger de la banda prohibida se presentan en la tabla 1.5 para el GaAs y AlAs. Los valores para el GaAs fueron propuestos en la Ref [31], los cuales fueron obtenidos mediante espectroscopia de pozo cuántico y resonancia de ciclotrón en muestras dopadas con impurificadas con impurezas aceptoras profundas.

Tabla 1.5-Parámetros Luttinger (γ_i), $X=(6\gamma_3+4\gamma_2)/5\gamma_1$ y masa efectiva del aceptor de energía de enlace (E_A) en AlAs y GaAs. Los valores para el GaAs discutidos en la referencia [31] son mostrados aquí.

	γ_1	γ_2	γ_3	X	$E_A(meV)$
GaAs	7.10±0.15	2.02±0.15	2.91±0.10	0.719	23.3
AlAs	3.94	0.76	1.53	0.620	56.2

Los datos experimentales son escasos y solamente cálculos teóricos están disponibles. Los datos así obtenidos para los valores de las masas de huecos m_{lh} y m_{hh} obtenidos utilizando los valores γ_i están en concordancia con los valores reportado en la tabla 1.4.

1.2.2.5 ENERGÍA FONÓNICA Y DISPERSIÓN.

Algunas veces los fonones participan en procesos de recombinación electrón-hueco, de hecho replicas fonónicas son frecuentemente encontradas en los espectros de fotoluminiscencia. Los fonones son particularmente importantes en materiales de banda prohibida indirecta, donde ellos aseguran la conservación del momentum durante el proceso de recombinación. En algunos casos los compuestos con banda prohibida indirecta y aisladamente en materiales de banda prohibida directa, se presentan transiciones electrónicas con la asistencia de uno o más fonones. Así que es importante incluir los valores de las energías del fonón para el $Al_xGa_{1-x}As$.

Las energías y dispersión de fonones en el GaAs fueron obtenidas a inicios de los sesentas mediante dispersión de neutrones^[32]. Para el caso del AlAs, la dispersión de fonón es análoga a la del GaAs (Vea Fig. 1.5), pero la diferencia principal es que la frecuencia para los modos ópticos es mucho más alta.

La energía de los modos fonónicos en el $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ han sido medidos mediante reflectividad de infrarrojo y dispersión Raman^[33,34]. Estas medidas muestran que los fonones ópticos de longitud de onda larga de la aleación exhiben el llamado comportamiento de "dos modos": el modo local del átomo de Al(Ga) en el GaAs(AlAs) pasa a un doblete transversal-longitudinal en AlAs(GaAs). Los modos transversal y longitudinal ópticos de la aleación pueden entonces separarse en los modos relacionados al GaAs (GaAs-like) y los relacionados al AlAs (AlAs like)

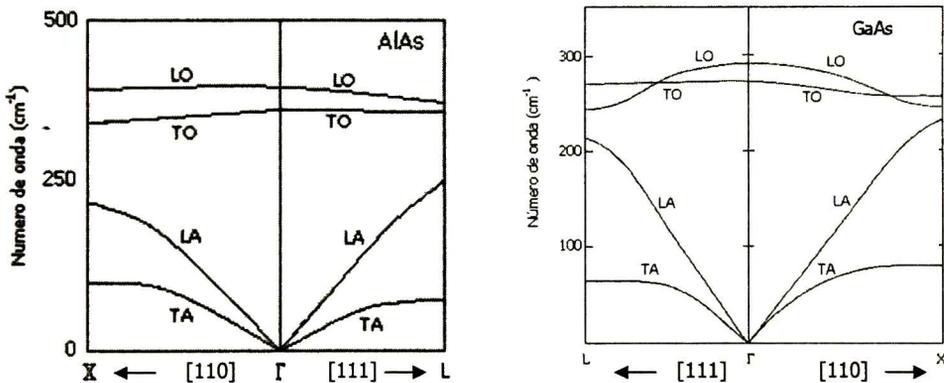


Figura 1.5 Curvas de dispersión del fonón en volumen para el GaAs y AlAs.^[35]

Los datos experimentales de la dependencia de energía de estos modos con la composición x usualmente son interpolados mediante relaciones cuadráticas. La interpolación de los resultados de Kim y Spitzer, propuesto en la revisión de Adachi^[36] da la dependencia de x de la zona central de los modos relacionados al GaAs y al AlAs presentados en la tabla 1.6 y mostrados en la figura 1.6

En la tabla 6 las energías de los fonones ópticos en los valores extremos (de la composición) son mostrados. Sin embargo existen pocas medidas directas y aún menos para las de $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$. Así para la aleación es común hacer una extrapolación lineal entre las energías de los modos para el GaAs y el AlAs.

Tabla 1.6 Energía de los fonones de GaAs, AlAs y $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$, LO, TO, LA y TA.

	GaAs	AlAs	$\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$
LO(Γ) GaAs	36.20 ^a	31.2 ^b	$36.25-6.55x+1.79x^2$ ^c
LO(Γ)AlAs	44.1 ^b	50.09 ^a	$44.63+8.78x-3.32x^2$ ^c
LO(X) GaAs	29.6 ^a	31.2 ^b	$29.9+1.3x$
LO(X)AlAs	44.1 ^b	48.0 ^e	$44.1+3.9x$
LO(L) GaAs	29.63 ^a	31.2 ^b	$29.6+1.6x$
LO(L)AlAs	44.1 ^b	48.4 ^e	$44.1+4.3x$
TO(Γ) GaAs	31.23 ^a	31.2 ^b	$33.29-0.64x-1.16x^2$ ^c
TO(Γ)AlAs	44.1 ^b	44.88 ^a	$44.63+0.55x-0.30x^2$ ^c
TO(X) GaAs	31.3 ^a	31.2 ^b	31.3
TO(X)AlAs	44.1 ^b	50.0 ^e	$44.1+5.9x$
TO(L) GaAs	32.4 ^a	31.2 ^b	$32.4-1.2x$
TO(L)AlAs	44.1 ^b	-	-
LA(X)	28.1 ^f	28.1 ^d	28.1
TA(X)	9.8 ^f	12.8 ^d	$9.8+3x$
LA(L)	25.9 ^f	25.9 ^d	25.9
TA(L)	7.7 ^f	9.9 ^d	$7.7+2.2x$

^aReferencia [34]

^bReferencia [37]

^cReferencia [36]

^dReferencia [38]

^eReferencia [15]

^fReferencia [32]

Así para los fonones acústicos de la zona límite, sus energías han sido determinadas mediante espectroscopia de neutrones en GaAs y por dispersión Raman de segundo orden para el AlAs.

La energía para los fonones longitudinales acústicos no dependen de la concentración de Al. No existen medidas directas de los modos transversales acústicos para composiciones intermedias. Así para el $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ se propone una interpolación lineal entre los valores de GaAs y AlAs como se observan en la tabla 1.6.

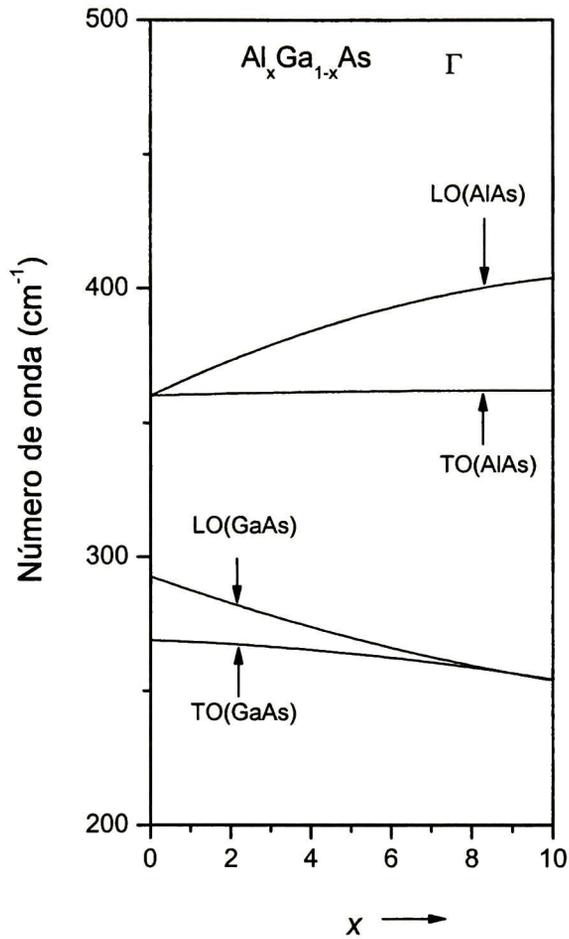


Figura 1.6 Energía fonónica óptica para el $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ como una función de la composición(x). [36]

CAPITULO II

2.1 EPITAXIA EN FASE LIQUIDA.

La base para el crecimiento por LPE es el hecho de que la solubilidad de un constituyente diluido en un solvente líquido disminuye con la disminución de la temperatura. Por lo tanto, el enfriamiento de una solución inicialmente saturada en contacto con un sustrato monocristalino, puede causar el deposito epitaxial. El término de epitaxia se refiere a un proceso de crecimiento orientado de un material sobre un sustrato

Para llevar al cabo el crecimiento epitaxial es necesario conocer el correspondiente diagrama de fase que determina la relación entre las composiciones de las fases líquidas y sólidas del compuesto a diferentes temperaturas. El diagrama de fase de liquidus-solidus de la mayoría de los compuestos binarios del grupo III-V puede ser representado en una forma simple, como se muestra en la figura 2.1 para el compuesto Arseniuro de galio (GaAs) [5].

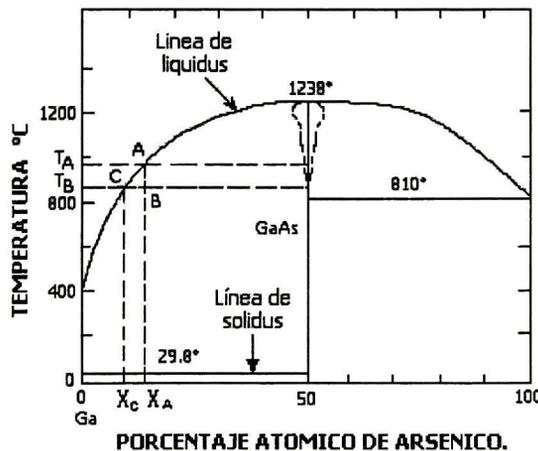


Figura 2.1 Diagrama de fases del compuesto binario Galio– Arsénico

Como se ve de la figura, la temperatura de fusión del GaAs es de 1238° C. La temperatura de fusión congruente es la temperatura a la cual el sólido y el líquido tienen la misma composición. En la técnica de EFL comúnmente se crece a temperaturas por debajo de la temperatura de fusión congruente y en el caso de GaAs en la región rica en "galio".

Las temperaturas T_A y T_B son las temperaturas del equilibrio entre la fase sólida y las composiciones X_C y X_A en la curva de liquidus. A una temperatura dada el porcentaje atómico de Ga y As debe ser: $X_{Ga} + X_{As} = 1$

Para llevar al cabo el crecimiento de una capa de GaAs es necesario, en primer lugar, preparar una solución saturada de arsénico(As) en galio(Ga), la manera mas sencilla de obtener tal solución es la de poner en contacto a una determinada temperatura Ga fundido(solvente) y un cristal de As(soluto). Es importante notar que la solución únicamente tomara la cantidad de átomos de As que correspondan a la solubilidad de este en Ga, en el caso de la temperatura T_A la cantidad de átomos de As en la solución corresponderá a $X_A^{[5]}$. Posteriormente se pone en contacto esta solución con el sustrato. La disminución de temperatura en la solución de crecimiento ocasiona el depósito de la película epitaxial. Este proceso se encuentra representado en la figura 2.1 por los puntos A, B y C.

Por debajo de la línea de liquidus coexisten tanto la fase líquida como la fase sólida, así al disminuir la temperatura en el sistema desde A hasta B se provoca la formación de una fase sólida de GaAs a partir de la solución de crecimiento.

Sin embargo el estado en el punto B se encuentra fuera del equilibrio por tanto el sistema tiende al equilibrio termodinámico trasladándose al punto C que se encuentra sobre la línea de liquidus, este punto representa el estado en donde la fase sólida y la fase líquida rica en galio se encuentran en equilibrio. La disminución de Arsénico y galio resultante de este enfriamiento se debe al depósito epitaxial de GaAs sobre el sustrato.

Como toda técnica de crecimiento de películas epitaxiales, la EFL tiene sus ventajas así como sus desventajas, a saber:

Ventajas

- Razones de depósito más altas y menos costosas que aquellas depositadas por otras técnicas como epitaxia por haces moleculares (MBE) o por depósito químico por haces moleculares (MOCVD)
- Un control excelente en la estequiometría de la película depositada
- EFL produce material epitaxial de alta calidad perfección cristalina con baja concentración de defectos e impurezas residuales.
- Dado que hay pocos parámetros que se varían, tales como: orientación del sustrato, composición de la solución, temperatura, velocidad de enfriamiento y tiempo de crecimiento; se tiene una elevada reproducibilidad en cuanto al control preciso de la composición, espesor de la película y la concentración y tipo de impurezas.

Desventajas

- Las películas crecidas por LPE no presentan tan buena morfología superficial como las crecidas por otras técnicas.
- Las consideraciones de solubilidad restringen grandemente el número de materiales para el cual este método es aplicable.
- Es muy difícil crecer películas cuya constante de red difiera por más del 1% de la del sustrato.

- En algunos compuestos la composición en la dirección del crecimiento no es muy uniforme.
- Es difícil crecer en áreas de grandes dimensiones.

2.2 METODOS EXPERIMENTALES DE EFL.

Existen tres configuraciones experimentales para el depósito de una película delgada por epitaxia en fase líquida: Inclinado, sumergido y deslizamiento que son utilizadas para establecer y determinar el contacto entre la solución y el sustrato.

En la configuración *inclinación* (Tipping) se emplea un "bote" de crecimiento en el cual el sustrato es sujetado del extremo final del mismo y la solución de crecimiento se encuentra en el extremo opuesto. El bote es colocado dentro de un tubo de silicio que permite llevar a cabo el crecimiento bajo una atmósfera protectora. El tubo es colocado en un horno que puede ser inclinado para elevar el final del bote. Con el horno en la posición inicial, el final del sustrato se encuentra mucho más alto que la parte final que contiene la solución. Para poner la solución y el sustrato en contacto, el horno es inclinado para bajar el final del sustrato por debajo del final de la solución (vea figura 2.2).

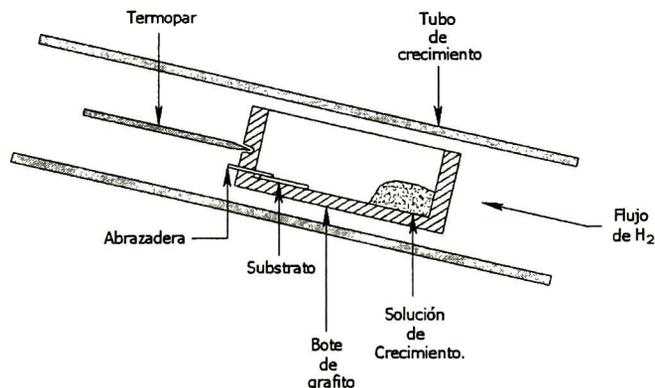


Figura 2.2 Diagrama esquemático que muestra el principio básico para el crecimiento por EFL por la técnica de inclinación, desarrollado por Nelson. [39]

La técnica de *sumergido* (Dipping) (Woodall et al. 1969) usa un horno vertical y un tubo de crecimiento con un crisol conteniendo la solución en la parte más baja del tubo y el sustrato fijo en una agarradera móvil que es inicialmente posicionada justo por encima de la solución, el crecimiento se inicia bajando la agarradera para sumergir el sustrato en la solución y el contacto es terminando llevando la agarradera a su posición original.

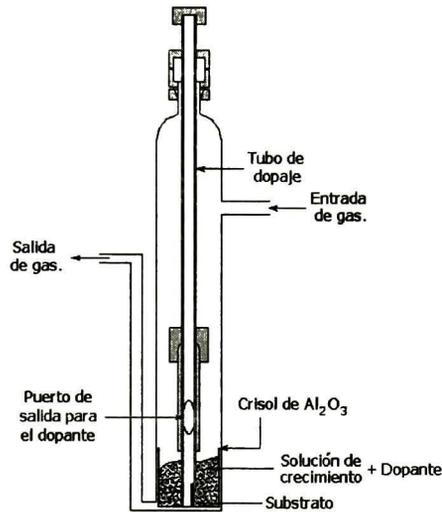


Figura 2.3 Aparato de crecimiento utilizando en la técnica de crecimiento por EFL de sumergido desarrollado por Woodall et al. [40]

Los aparatos utilizados en estas técnicas son muy simples y fáciles de operar, películas monocristalinas de alta calidad han sido obtenidas por ambas técnicas. Sin embargo el crecimiento de películas con capas múltiples mediante estas técnicas requieren aparatos mucho más complejos, además con la técnica de inclinación es difícil remover la solución completamente de el sustrato cuando el horno es regresado a su posición inicial y con la técnica de sumergido existe una tendencia de que el espesor de la capa crecida sea no uniforme.

La última técnica de EFL es denominada técnica de *deslizamiento* (Sliding), esta es fácilmente adaptada para el crecimiento de capas múltiples y es casi el método universal utilizado con este propósito, este método consiste en deslizar el sustrato y ponerlo en contacto con la solución de crecimiento.

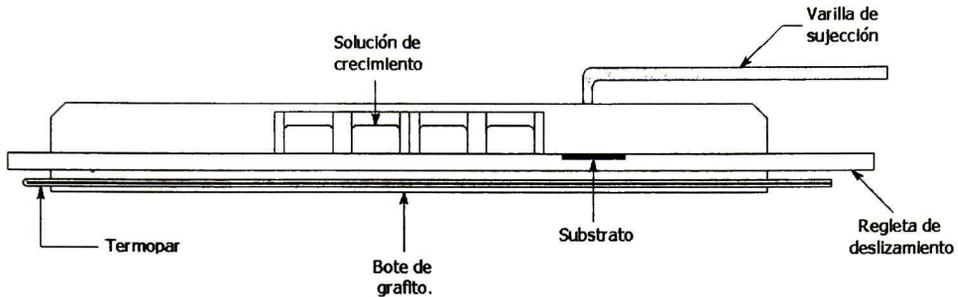


Figura 2.4 Arreglo experimental de EFL para el crecimiento de múltiples capas por la técnica de deslizamiento. [41]

2.3 METODOS PARA EL CRECIMIENTO POR EPITAXIA EN FASE LIQUIDA.

La descripción termoquímica del crecimiento por EFL mediante diagramas de fase ha recibido considerable atención. Dichos diagramas son muy importantes, sin embargo éstos no toman en cuenta los efectos cinéticos que influyen las razones de crecimiento.

En la técnica de EFL la razón de crecimiento depende del método transitorio que se utilice, y éste tiene que ver con el estado termodinámico en que se encuentra la solución en el momento en que ésta es puesta en contacto con el sustrato.

Existen cuatro métodos transitorios, a saber^[42]:

- Enfriamiento en equilibrio.
- Enfriamiento en escalón.
- Super-enfriamiento.
- Enfriamiento con solución en dos fases.

En el método de ***enfriamiento en equilibrio*** la solución y el sustrato se estabilizan a una temperatura de unos pocos grados por arriba de la temperatura de saturación (T_s) de la solución. En estas condiciones, se inicia un enfriamiento del sistema a una razón constante (R). La solución es puesta en contacto con el sustrato exactamente a la T_s . El crecimiento se termina cuando, transcurrido un tiempo t , el sustrato es retirado de la solución de crecimiento. Durante todo el crecimiento el sistema se enfría a la misma R .

En el método de ***enfriamiento en escalón***, la solución y el sustrato son enfriados a una razón constante, hasta un ΔT previamente establecido sin que exista precipitación espontánea, una vez alcanzada esta ΔT la solución y el sustrato son puestos en contacto y mantenidos a una temperatura constante. El crecimiento se termina cuando, transcurrido un tiempo t , el sustrato es retirado de la solución de crecimiento.

El método de ***superenfriamiento*** es una combinación de los dos anteriores. Esto es, la solución y el sustrato se enfrían a una razón constante y estos se ponen en contacto a una temperatura ΔT por debajo de la T_s . El crecimiento se termina, cuando transcurrido un tiempo t , el sustrato es retirado de la solución de crecimiento. Durante todo el crecimiento el sistema se continúa enfriando sin interrupción.

En el último de los métodos, crecimiento transitorio, la solución es enfriada a una temperatura por debajo de la T_s los suficiente a para que exista precipitación espontánea.

En estas condiciones la solución es puesta en contacto con el sustrato y se inicia el crecimiento. El crecimiento se termina, cuando transcurrido un tiempo t , el sustrato es retirado de la solución de crecimiento. Durante el crecimiento el sistema se continúa enfriando sin interrupción.

Los métodos de crecimiento descritos se resumen gráficamente en la figura 2.5

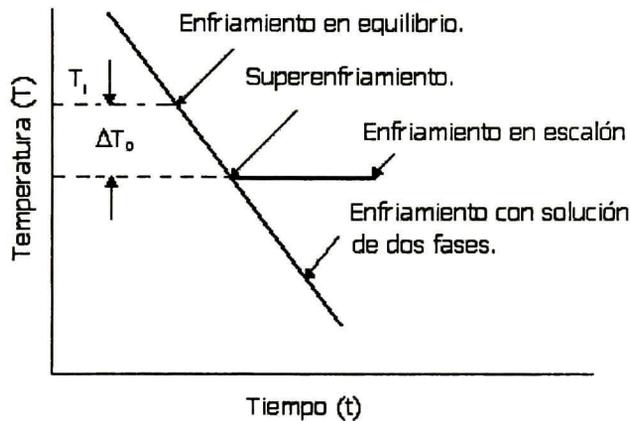


Figura 2.5 Procedimiento de enfriamiento de la solución para las cuatro diferentes técnicas de crecimiento por LPE. Las flechas indican el momento en la que la solución y el sustrato son puestos en contacto.

Para calcular la razón de crecimiento de las películas depositadas por EFL, se debe calcular la razón a la cual el soluto se remueve de la solución de crecimiento y se incorpora al sustrato cristalino. La difusión del soluto a través de la solución se origina debido al gradiente de concentración que se establece por el consumo de soluto en la interfase solución-sustrato durante el crecimiento.

2.3.1 ESPESOR DE LA CAPA EPITAXIAL.

El cálculo del espesor, se basa en un modelo unidimensional de difusión limitada donde el crecimiento de la película se efectúa a partir de la difusión de átomos del soluto a la superficie del sustrato sólido.

La ecuación diferencial a resolver es:

$$D \frac{d^2 C}{dx^2} = \frac{dC}{dt} \quad (2.1)$$

donde C es la concentración del soluto, D el coeficiente de difusión del soluto, x es la distancia perpendicular desde el sustrato a la solución y t es tiempo de crecimiento

Se establecen las siguientes condiciones ^[42]:

1. La solución de crecimiento y el sustrato están en equilibrio térmico. La variación de la temperatura puede ser evaluada de la relación: $\Delta T = W^2 R / \pi^2 k$ donde W es la altura de la solución, k es la difusividad térmica y R la razón de caída de la temperatura
2. La concentración del soluto en la interfase sólido-liquido está en equilibrio inmediatamente después de que son puestos en contacto con el sustrato y la solución. A partir de ahí, la concentración en la interfase está dada por la curva de solubilidad.
3. La concentración del soluto en la superficie libre de la solución no se altera durante el crecimiento; esto es, consideramos que la solución es un medio semi-infinito.

En el caso real, la concentración en la superficie pasa a ser afectada después de haber pasado un intervalo de tiempo de crecimiento igual al tiempo dado por $\tau = W^2 / D$, donde D es el coeficiente de difusión. Para una solución de GaAs con $W = 0.5$ cm a 800° C el tiempo de difusión es de 1.7 hrs.

4. La pendiente de la curva de solubilidad (m) y el coeficiente de difusión D , son considerados como constantes durante el intervalo de crecimiento. Los intervalos tan pequeños usados en EFL, hacen a esta suposición válida aun cuando m y D son dependientes de la temperatura.

5. Todo el exceso de soluto generado en la solución por el enfriamiento de la misma es retirado únicamente por difusión y se precipita totalmente sobre el sustrato. Esto significa que no ocurre nucleación dentro o en la superficie de la solución.

El espesor de la capa epitaxial crecida se calcula a través de la masa total del soluto depositada sobre el cristal. Consideremos un sistema donde la interfase sustrato-solución está en el origen, y la altura de la solución es infinita. La masa total de soluto que se deposita por unidad de área sobre el sustrato ^[19] después de un intervalo de tiempo t será:

$$M_t = \int_0^{\infty} \frac{\partial c(x,t)}{\partial x} \Big|_{x=0} dt \quad (2.2)$$

donde $c(x,t)$ es la concentración del soluto en la solución.

El espesor de la capa crecida será:

$$d = \frac{M_t}{C_s} \quad (2.3)$$

donde C_s es la concentración del soluto en la capa crecida y es igual a $1/2$ en GaAs.

$C(x,t)$ es obtenido de la solución de la ecuación de difusión para este medio.

Para el caso del crecimiento en escalón ^[42]:

$$C(x,t) = (C_0 - C_1) \operatorname{erf} \left[\frac{x}{2(Dt)^{1/2}} \right] + C_1 \quad (2.4)$$

donde C_0 es la concentración del soluto en la solución en el instante inicial y C_1 es la concentración del soluto en la interfase solución-sólido; así:

$$M_t = 2(C_0 - C_1) \left[\frac{Dt}{\pi} \right]^{1/2} \quad (2.5)$$

y

$$d = \frac{2(C_0 - C_1)}{C_s} \left[\frac{Dt}{\pi} \right]^{1/2} \quad (2.6)$$

Del diagrama de fases que da la curva de solubilidad para los materiales que componen la solución, tenemos:

$$m = \frac{dT}{dC} \quad (2.7)$$

donde m es la pendiente de la curvatura y se puede escribir como:

$$m = \frac{\Delta T}{C_0 - C_1} \quad (2.8)$$

donde ΔT es el enfriamiento inicial, o sea el escalón de temperatura. Llevando estas expresiones al espesor tenemos:

$$d = \frac{4\Delta T}{m} \left[\frac{Dt}{\pi} \right]^{1/2} \quad (2.9)$$

Para el caso de crecimiento en equilibrio, la solución de la ecuación de difusión da:

$$C(x, t) = C_0 - 4 \left[\frac{Rt}{m} \right] i^2 \operatorname{erfc} \left[\frac{x}{2(Dt)^{1/2}} \right] \quad (2.10)$$

donde R es la razón de caída de la temperatura.

El espesor de la capa, usando de nuevo las ecuaciones 2.2 y 2.3 dá:

$$d = \frac{8R}{3m} \left[\frac{D}{\pi} \right]^{1/2} t^{3/2} \quad (2.11)$$

Como el crecimiento por superenfriamiento es una combinación de los dos anteriores y todos son soluciones de la misma ecuación diferencial. La expresión del espesor de la capa crecida es también una combinación de las anteriores; así:

$$d = \frac{1}{m} \left[\frac{D}{\pi} \right]^{1/2} \left[4\Delta T t^{1/2} + \frac{8Rt^{3/2}}{3} \right] \quad (2.12)$$

En la figura 2.6 se presentan resultados experimentales de Hsieh^[43] del espesor de las películas en función del tiempo de crecimiento. Las películas fueron de GaAs intrínsecas crecidas por EFL por el método de superenfriamiento con los parámetros experimentales de: $\Delta T = 5^\circ \text{C}$, $R = 0.6^\circ \text{C} / \text{min}$ y una temperatura de saturación, $T_s = 800^\circ \text{C}$. En la misma figura se presentan las expresiones teóricas (líneas continuas) para los tres diferentes métodos, (indicados en la misma figura) utilizando los mismos parámetros.

Como se ve de la figura la curva teórica obtenida para el método de superenfriamiento da un excelente ajuste con los datos experimentales. La desviación observada para tiempos mayores a 30 min, se atribuye a la formación de precipitados en la solución de crecimiento debido a que la temperatura de ésta ($\sim 782^\circ\text{C}$) está muy por debajo de la temperatura de saturación.

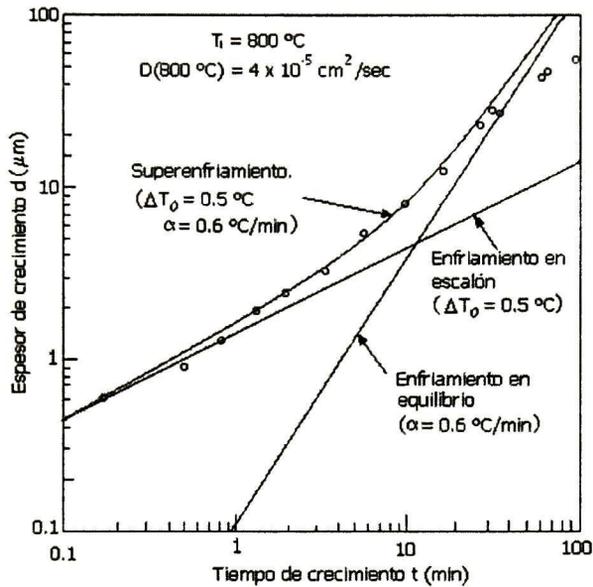


Figura 2.6 Espesor (d) como una función del tiempo de crecimiento (t) para películas de GaAs crecidas mediante la técnica de superenfriamiento. Las líneas de enfriamiento en equilibrio, enfriamiento en escalón y superenfriamiento fueron calculadas mediante las ecuaciones 2.9, 2.11 y 2.13, los datos experimentales están representados por círculos.^[43]

En la figura 2.7 se muestra otro resultado experimental del espesor de la película como función de la temperatura inicial de crecimiento^[44]. Las películas fueron de GaAs intrínsecas crecidas por EFL en donde para cada crecimiento se mantuvieron constante los siguientes parámetros: $R = 0.24 \pm 0.02^\circ\text{C}/\text{min}$, un tiempo de crecimiento $t_c = 10$ min, y una temperatura de saturación $T_s = 803.5^\circ\text{C}$.

El variar la temperatura inicial de crecimiento, T_{ic} es equivalente a cambiar el valor de ΔT (superenfriamiento). Como se puede observar de la figura el espesor de las capas, en el rango de temperaturas de 795 a 803.5 °C, sigue un comportamiento lineal, y esto se ajusta muy bien al modelo propuesto por Hsieh (ecuación 2.12). La desviación a este comportamiento observada para temperaturas menores a 795°C esta asociada a la presencia de precipitados (nucleación) en la solución de crecimiento.

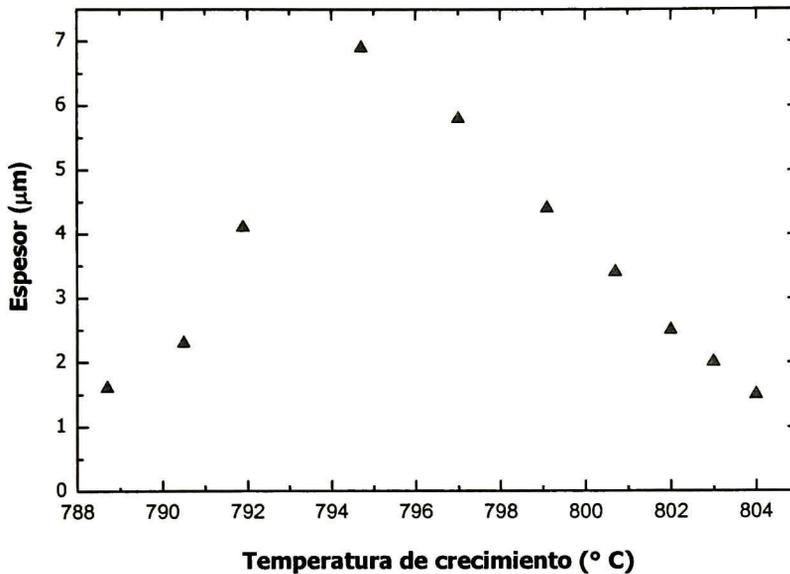


Figura 2.7 Espesor de las películas de GaAs como una función de la temperatura inicial de crecimiento T_{ic} . Es importante notar la relación lineal entre el espesor (d) y T_{ic} para un rango entre 795-804 ° C. [44]

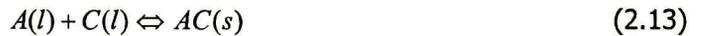
De lo anterior se puede concluir, que mediante el método de superenfriamiento es posible fabricar películas epitaxiales con alta reproducibles y predecir muy bien su razón de depósito en función de los parámetros de crecimiento. Otra ventaja del método de superenfriamiento es que se ha encontrado experimentalmente que superenfriando la solución un ΔT pequeño ($\sim 3^\circ\text{C}$) la morfología superficial queda libre de terrazas.

2.4 DIAGRAMA DE FASE TERNARIO $Al_xGa_{1-x}As$

En el crecimiento de películas epitaxiales de compuestos ternarios, es deseable predecir la dependencia de la composición de la película considerando la composición líquida a varias temperaturas. En principio esto es posible gracias al trabajo de diferentes investigadores^[45] que han reportado resultados concernientes a los diagramas ternarios de los compuestos III-V. Los diagramas de fases de un sistema ternario como es el AlGaAs, se basa en un modelo termodinámico dos sistemas binarios, correspondientes al sistema GaAs y al de AlAs.

2.4.1 EL SISTEMA AlAs – GaAs

Una derivación de las relaciones termodinámicas^[46] que describen el diagrama en equilibrio ternario se presenta a continuación. A una determinada temperatura T el equilibrio general para un sólido en equilibrio AC con una solución líquida A y C es de



En equilibrio, el cambio de energía libre de Gibbs para la reacción es cero y Dado que la energía libre de Gibbs es el potencial químico μ (bajo estas condiciones), el equilibrio para esta reacción puede ser expresado como

$$\mu_{Al}(T) + \mu_{As}(T) - \mu_{AlAs}(T) = 0 \quad (2.14)$$

$$\mu_{Ga}(T) + \mu_{As}(T) - \mu_{GaAs}(T) = 0 \quad (2.15)$$

donde los subíndices Al, Ga y As denota la solución líquida y el subíndice AlAs y GaAs la solución sólida. La solución sólida cristalina de $Al_xGa_{1-x}As$ es considerado como una mezcla binaria de un número $(1-x)$ de moles de GaAs y número x de moles de AlAs.

El tratamiento general de estas relaciones termodinámicas como ha sido demostrado por Ilegems y Pearson ^[47] sigue un procedimiento similar al realizado en un sistema binario, por lo tanto el potencial químico para cada componente de la solución sólida binaria puede ser expresado como

$$\mu_{AlAs} = \mu^0_{AlAs} + RT \ln[\gamma_{AlAs}(T) \times \infty(T)] \quad (2.16)$$

$$\mu_{GaAs} = \mu^0_{GaAs} + RT \ln[\gamma_{GaAs}(T)(1 - \infty(T))] \quad (2.17)$$

$$\mu_i = \mu^0 + RT \ln \gamma_i X_i \quad (2.18)$$

Esta ultima ecuación representa el potencial químico para las soluciones liquidas, el subíndice i será reemplazado por elemento que compone la solución liquida del elemento Al, Ga y As, X representa la fracción molar del líquido y γ el coeficiente de actividad. $\infty(T)$ es la fracción molar del sólido

Utilizando estas expresiones y sustituyéndolas en las ecuaciones 2.14 y 2.15

$$\begin{aligned} & \mu^0_{Al}(T) + RT \ln[\gamma_{Al}(T)X_{Al}(T)] + \mu^0_{As}(T) + RT \ln[\gamma_{As}(T)X_{As}(T)] \\ & - \mu^0_{AlAs}(T) - RT \ln\{\gamma_{AlAs}(T)[1 - \infty(T)]\} = 0 \end{aligned} \quad (2.19)$$

$$\begin{aligned} & \mu^0_{Ga}(T) + RT \ln[\gamma_{Ga}(T)X_{Ga}(T)] + \mu^0_{As}(T) + RT \ln[\gamma_{As}(T)X_{As}(T)] \\ & - \mu^0_{GaAs}(T) - RT \ln\{\gamma_{GaAs}(T)[1 - \infty(T)]\} = 0 \end{aligned} \quad (2.20)$$

Esta expresión esta desarrollada en términos de la entropía a una temperatura (T). Tomando en cuenta que la fracción $X_{Al} = X_{As}$ llegamos a las siguientes expresiones:

$$\left(\frac{4\gamma_{Al}(T)\gamma_{As}(T)X_{Al}(T)X_{As}(T)}{\gamma'_{Al}(T)\gamma'_{As}(T)} \right) \exp\left(\frac{\Delta S_F^{AlAs}}{RT} (T_F^{AlAs} - T) \right) = \gamma_{AlAs}(T)\infty(T) \quad (2.21)$$

y

$$\left(\frac{4\gamma_{Ga}(T)\gamma_{As}(T)X_{Ga}(T)X_{Ga}(T)}{\gamma'_{Ga}(T)\gamma'_{Ga}(T)} \right) \exp\left(\frac{\Delta S_F^{GaAs}}{RT} (T_F^{GaAs} - T) \right) = \gamma_{GaAs}(T)[1 - \infty(T)] \quad (2.22)$$

Estas ecuaciones representan las relaciones entre el líquido ternario y la composición del sólido a una temperatura T. Esta suposición es válida ya que en las consideraciones termodinámicas el cambio en el calor específico es cero.

Para evaluar estas ecuaciones es necesario conocer el coeficiente de actividad, sin embargo, en el caso de semiconductores, es difícil obtener los valores de dicho parámetro. Jordan^[48] propuso la sustitución del parámetro γ por el parámetro de interacción α dado por:

$$RT \ln \gamma_{AlAs} = \alpha_{AlAs-GaAs} \infty^2 \quad (2.23)$$

y

$$RT \ln \gamma_{GaAs} = \alpha_{AlAs-GaAs} (1 - \infty)^2 \quad (2.24)$$

En la tabla 2.1 se presentan los valores de los parámetros termodinámicos utilizados por Ilegems y Person^[47] en las expresiones 2.21 y 2.22, para el cálculo de las curvas de liquidus (figura 2.8) y de solidus (figura 2.9) para el sistema ternario AlGaAs.

En la figura 2.8 las líneas sólidas corresponden a las isotermas teóricas del sistema ternario en la región rica en galio, y las pequeñas figuras discretas, sobre las líneas, son resultados experimentales. Como se ve, existe una muy buena correlación entre la teoría y la experimentación.

Tabla 2.1. Parámetros utilizados para calcular el diagrama de fase Ga-Al-As^[5]

	GaAs	AlAs	
$T^m(^{\circ}K)$	1511	2013	
$\Delta S^F(\text{c.u./mole})$	16.64	22.8	
	Ga-As	Al-As	Ga-Al
$\alpha(\text{cal/mole})$	$-9.16T+5160$	$-9.16T+9040$	104

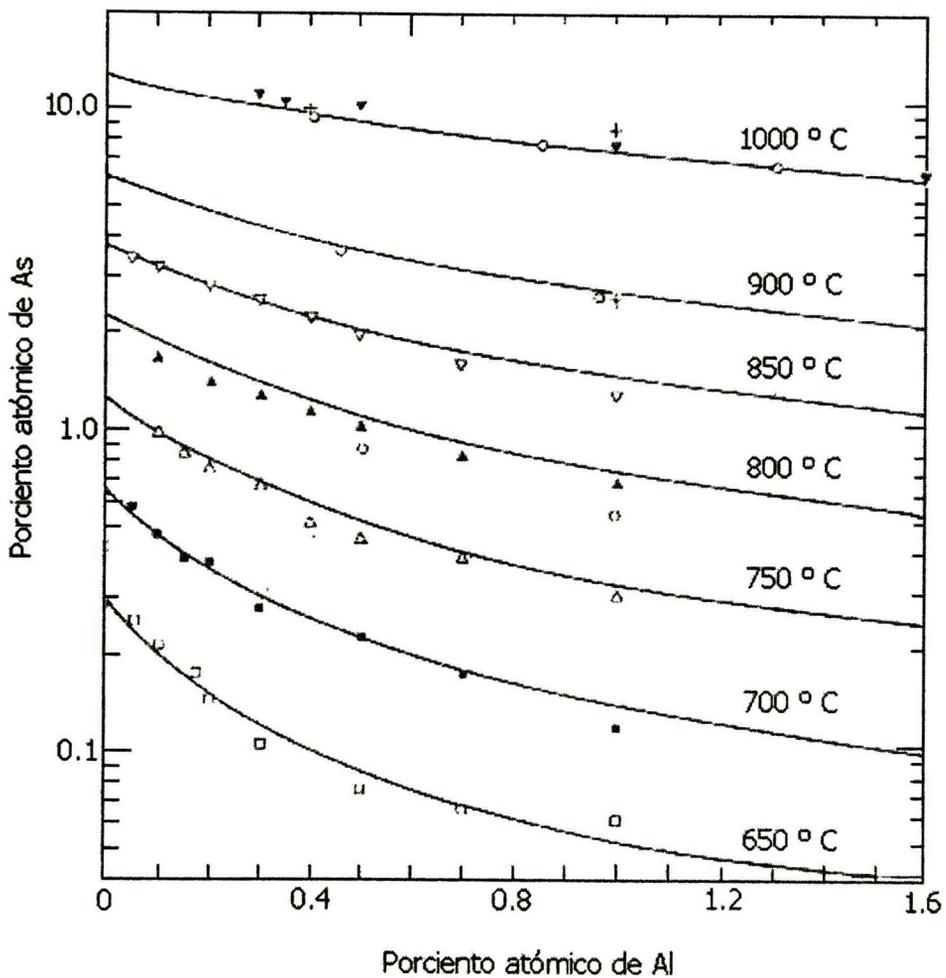


Figura 2.8 Isotermas de liquidus del sistema Al-Ga-As.

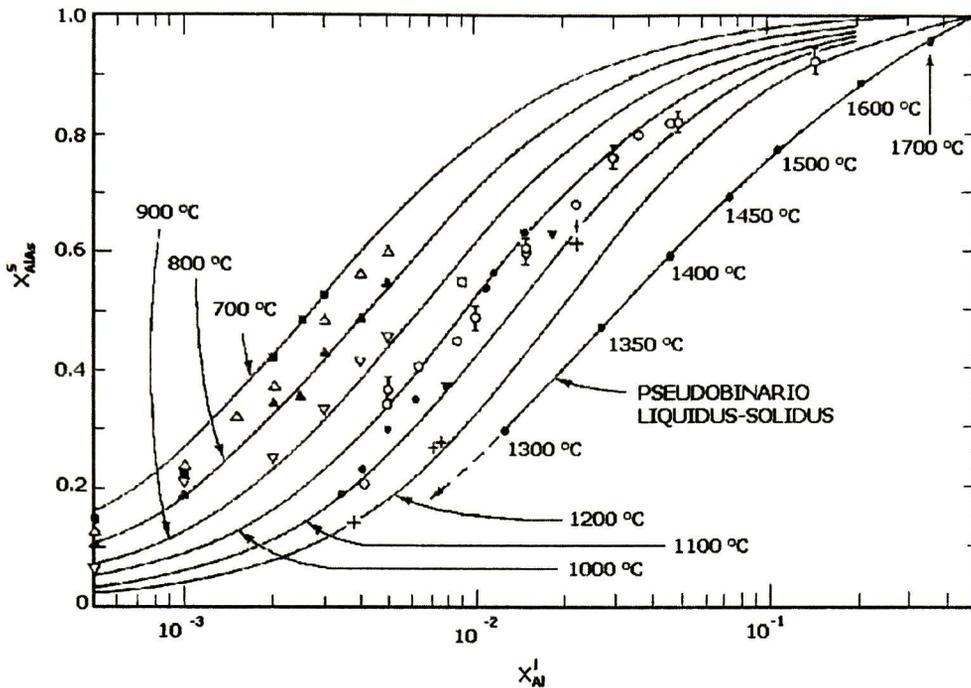


Figura 2.9 Composición sólida de $Al_xGa_{1-x}As$ como función de la composición líquida.

En la figura 2.9 se muestran las isoterms que relacionan la composición sólida de X_{Al}^s y la composición líquida de X_{Al}^l , las líneas sólidas representan los datos obtenidos mediante el uso de las expresiones 2.21 y 2.22, las figuras discretas representan los valores obtenidos experimentalmente.

2.5 PESOS DE LOS COMPONENTES.

La preparación de un crecimiento epitaxial por LPE va precedida de una perfecta determinación de los pesos de los componentes de la solución de crecimiento. El punto de partida es el diagrama de fase del sistema que se desea crecer; en el caso del GaAs, si se usa una solución rica en galio la concentración atómica de arsénico (X_{As}) que produce una solución en equilibrio en función de la temperatura, esta dada por la rama izquierda de la curva del diagrama de fase. Esta rama izquierda se puede aproximar a un comportamiento dado por [57]:

$$X_{As} = \exp\left[\frac{-K}{T} + C\right] \quad (2.25)$$

donde k y C son constantes con los valores 1.292×10^4 ° K y 8.253 respectivamente y T la temperatura absoluta. La solubilidad es la razón entre los números de átomos del elemento en cuestión y el número total de átomos presentes en la solución, o sea:

$$X_{As} = \frac{N_{As}}{N} \quad (2.26)$$

$$X_{Ga} = \frac{N_{Ga}}{N} \quad (2.27)$$

si la solución se compone únicamente de Ga y As:

$$X_{As} + X_{Ga} = 1 \quad (2.28)$$

ó

$$N_{As} + N_{Ga} = N \quad (2.29)$$

No siempre disponemos de los elementos en estado aislado, como es el caso del As. Nosotros obtenemos el As a través del GaAs, así que tenemos que:

$$N = N_{As} + N_{Ga} + N_{Ga}^* \quad (2.30)$$

donde N_{Ga} es el número de átomos de Ga provenientes del GaAs y por lo tanto

$$N_{As} = N_{Ga}^* \quad (2.31)$$

De esta manera se puede escribir:

$$N = 2NX_{As} + NX_{Ga} \quad (2.32)$$

ó

$$1 = 2X_{As} + X_{Ga} \quad (2.33)$$

Substituyendo en la ecuación 2.27 en la ecuación 2.33 tenemos:

$$N = \frac{N_{Ga}}{1 - 2X_{As}} \quad (2.34)$$

Usando esta ecuación con la ecuación 2.26 da

$$N_{As} = \frac{X_{As} N_{Ga}}{1 - 2X_{As}} \quad (2.35)$$

Como lo que se puede medir es la masa del elemento, entonces:

$$m_{GaAs} = N_{As} M_{GaAs} \quad (2.36)$$

donde m_{GaAs} es la masa del GaAs y M_{GaAs} es su masa molar. De una manera similar:

$$m_{Ga} = N_{Ga} M_{Ga} \quad (2.37)$$

Usando 26 y 25 en 24:

$$m_{GaAs} = \left[\frac{X_{As}}{1 - 2X_{As}} \right] \left(\frac{M_{GaAs}}{M_{Ga}} \right) m_{Ga} \quad (2.38)$$

De esta manera se puede determinar la masa de GaAs necesaria para saturar una cantidad prefijada de Ga para una determinada T y X_{As} . Para el caso del compuesto ternario como es el caso del AlGaAs tenemos:

$$X_{As} + X_{Ga} + X_{Al} = 1 \quad (2.39)$$

donde

$$X_{Al} = \frac{N_{Al}}{N} \quad (2.40)$$

Siguiendo el desarrollo anterior obtenemos una expresión para la masa de aluminio y GaAs (policristalino) para una masa fija de Ga tenemos:

$$m_{Al} = \left[\frac{X_{Al}}{1 - X_{Al} - 2X_{As}} \right] \left(\frac{M_{Al}}{M_{Ga}} \right) m_{Ga} \quad (2.41)$$

$$m_{GaAs} = \left[\frac{X_{As}}{1 - X_{Dop} - 2X_{As}} \right] \left(\frac{M_{GaAs}}{M_{Ga}} \right) m_{Ga} \quad (2.42)$$

Las ecuaciones 30 y 31 pueden ser útiles, representadas en forma invertida; esto es determinar la concentración en función de los pesos:

$$X_{As} = \frac{m_{GaAs}}{\left\{ M_{Al} + \left[\left(\frac{M_{Al}}{M_{Ga}} \right) m_{Ga} \right] + 2 \left[\left(\frac{M_{Al}}{M_{GaAs}} \right) m_{Ga} \right] \right\}} \left(\frac{M_{Al}}{M_{GaAs}} \right) \quad (2.43)$$

$$X_{Al} = \frac{m_{Al}}{\left\{ M_{Al} + \left[\frac{M_{Al}}{M_{Ga}} \right] m_{Ga} + 2 \left[\left(\frac{M_{Al}}{M_{GaAs}} \right) m_{Ga} \right] \right\}} \quad (2.44)$$

La introducción de un dopante en la solución de crecimiento no altera la solubilidad del soluto, siempre que la concentración del dopante sea baja ^[58]. Por ejemplo, en el caso del estaño, su objetivo es aumentar la densidad de portadores libres en la capa a través de la introducción de niveles pocos profundos en la banda prohibida. La solubilidad esta dada por el diagrama de densidad de portadores libres contra la fracción molar de Sn presente en la solución de crecimiento.

2.6 SISTEMAS DE CARACTERIZACIÓN.

El estudio de los materiales es un área bastante amplia la cual depende de una gran cantidad de pruebas experimentales^[49]. Debido a que en general son no destructivas, las pruebas más comunes son las que involucran radiación electromagnética. Sin embargo existen otras técnicas que las complementan.

Debido a las múltiples propiedades físicas que presentan los semiconductores y a la gran flexibilidad que existe para escoger los parámetros de diseño, además de la existencia de una gran cantidad de semiconductores, la diversidad de las técnicas de caracterización es muy amplia. Por ejemplo los semiconductores son muy sensibles a la presencia de pequeñas cantidades de impurezas, esto se refleja en un cambio importante en sus propiedades de transporte electrónico y en sus propiedades de absorción y emisión de radiación, entre otras.

Todas las técnicas tienen ventajas y desventajas. Por ejemplo entre las técnicas de caracterización eléctrica mas ampliamente usadas están el método de Van der Pauw para medir la resistividad y el de Hall para determinar la movilidad y el tipo de conductividad. Este tipo de mediciones no necesita de un equipo costoso ni de personal altamente entrenado, sin embargo dichas pruebas pueden estar limitadas ya que se requieren de contactos metálicos tipo Ohmicos (preparados generalmente por evaporación térmica) y puede haber dificultades adicionales si el material es altamente resistivo.

Existen otras técnicas de caracterización no eléctricas tales como la microscopia por transmisión de electrones (TEM) y la espectroscopia de masa de iones secundarios (SIMS). Estas no necesitan los contactos metálicos pero en el caso de la primera, se requiere de una preparación muy especial de la muestra, mientras la segunda es destructiva.

Por otra parte las técnicas de caracterización ópticas son muy usadas porque no se necesita una preparación especial de la muestra y en general son no destructivas. Esto se debe a que usualmente se utiliza un haz de luz que interactúa con el material y se analiza, la respuesta (generalmente también luz) a dicha alteración. Entre las técnicas ópticas mas ampliamente usadas en la investigación y desarrollo de materiales y en la industria de los semiconductores, están la espectroscopia Raman, la de absorción en el infrarrojo y la de fotoluminiscencia. La palabra espectroscopia significa que la intensidad de la respuesta del material a una excitación óptica es medida en función de la longitud de onda (ya sea de la luz de excitación o de la luz emitida por la muestra). Estas tres técnicas se complementan muy bien para obtener una gran variedad de propiedades de los materiales bajo estudio. También la reflectancia, la elipsometría de onda fija y variable, son muy utilizadas.

La espectroscopia usando campos magnéticos o fotoluminiscencia en transitorio, tienen una enorme capacidad de análisis, pero su desventaja es que su implementación es comparativamente mas costosa.

Existen otras técnicas de caracterización como son las estructurales y las morfológicas que también son no destructivas. Por ejemplo la difracción de rayos X, microscopía electrónica de barrido y la microscopía de fuerza atómica son solo algunos ejemplos. Por ejemplo: La microscopia electrónica de barrido nos permite obtener imágenes de alta resolución así como la detección cuantitativa de los elementos que componen la muestra a analizar. Su funcionamiento se basa en el uso de un haz de electrones de alta energía que al interactuar con la muestra, se difracta y/o produce emisión de rayos X.

La difracción de rayos X por doble ó cuatro cristal es una técnica de caracterización del tipo micro-estructural, esta tiene una alta resolución espacial (al menos en una dimensión) que permite evaluar las propiedades de una muestra de la que se dispone en pequeños volúmenes, entre la información que nos proporciona es el grado de acople (o desacople) entre redes cristalinas de diferentes materiales, cuantificar composición, esfuerzos, así como los parámetros de red paralelo y perpendicular, densidad de dislocaciones, entre otras.

En la presente tesis se utilizaron tres técnicas de caracterización para el estudio de las películas epitaxiales de AlGaAs crecidas por EFL. A saber, espectroscopia Raman, difracción de doble cristal y microscopia electrónica de barrido, siendo estas tres del tipo no destructivas. La información generada nos permitirá conocer: El espesor de las películas crecidas, su composición, su calidad cristalina, el grado de desacople con el sustrato, así como posibles esfuerzos en el volumen.

2.6.1 DISPERSIÓN RAMAN^[50]

La dispersión Raman es una técnica de caracterización, no destructiva, muy usada para el estudio de los materiales. Dado que es posible observar el efecto Raman en sólidos, líquidos y gases, esta técnica es ampliamente utilizada en muestras mono y multicomponentes las cuales pueden a su vez estar formadas tanto de material orgánico como inorgánico.

La información que proporciona la espectroscopia Raman, a través del estudio de sus bandas de frecuencia presentes, sus intensidades relativas, su ancho medio y su asimetría; así como su comportamiento bajo polarización, se utilizan para determinar el tipo de impurezas (a través del análisis de los modos vibracionales que estas introducen) concentración, así como la composición y el grado de cristalinidad del material.

Por ejemplo la intensidad de una banda de emisión, se ve reducida en un cristal dañado o desordenado, debido a un incremento del "amortiguamiento fonónico o cambio del principio de conservación del momentum en el proceso Raman. Además, como la dispersión Raman depende fuertemente de las excitaciones de la red (fonones), la intensidad y la frecuencia de las bandas fonónicas determinan el grado de aleación en un compuesto ternario como es el caso del $Al_xGa_{1-x}As$. También la frecuencia de los modos longitudinales de los plasmones (interacción electrón- fonón) da la densidad de portadores.

Los espectrómetros Raman se han desarrollado en dos tipos de sistemas como son: sistemas dispersivos (SD), los cuales emplean un monocromador para el procesamiento de la señal y sistemas de transformada de Fourier (TF), el cual emplea un interferómetro con un propósito análogo. Sin embargo ambos pueden ser representados en un diagrama simplificado que se presentado en la figura 2.10 la cual muestra el tipo de instrumentación utilizado en esta técnica.



Figura 2.10 Diagrama de bloques del arreglo Raman.

El sistema TF emplea una laser que emite cerca del infrarrojo como fuente de excitación, mientras que un sistema de dispersión utiliza como fuente de excitación lasers que emiten en la región visible tales como los de Ar o He-Ne. La geometría de la óptica de enfoque depende de la fuente de excitación pues utilizara lentes y espejos apropiados para la longitud de onda proveniente de la fuente.

La colección óptica esta compuesta de lentes también apropiados para optimizar la detección de la señal proveniente de la muestra. El procesador de la luz dispersada, se puede definir como un arreglo óptico que permite la descomposición, frecuencia o energía, de la señal proveniente de la muestra. En el caso de los sistemas de TF, el procesador de señal consiste en un interferómetro de Michelson y un procesador de TF, mientras que en el caso de los SD el procesador de la señal es un monocromador. En el Raman tradicional es necesario un monocromador doble o triple para suprimir la luz laser dispersada elásticamente (dispersión Rayleigh). Los detectores utilizados en estos dos sistemas también difieren entre ellos y la diferencia principal radica en el rango de longitud de onda en el que trabajan.

2.6.1.2 FUNDAMENTOS TEÓRICOS.

2.6.1.2.1 ORIGEN DEL ESPECTRO RAMAN^[51].

Las transiciones vibracionales producto de la vibración de una molécula o un cristal pueden ser detectadas en IR. Lo que se mide es la absorción de la luz infrarroja por la muestra como una función de la frecuencia. El material absorbe $\Delta E = h\nu$ desde la fuente de infrarrojo con cada transición vibracional. La intensidad de la absorción de infrarrojo esta gobernada por la ley de Beer-Lambert:

$$I = I_0 e^{-\epsilon cd} \tag{2.45}$$

La situación experimental se muestra a continuación:

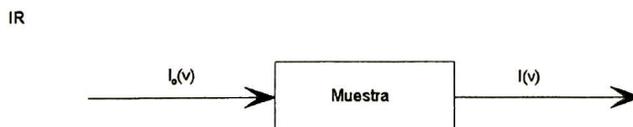


Fig.2.11 Situación experimental de IR.

Aquí I_0 y I denotan las intensidades de los haces incidentes y transmitidos, respectivamente, ϵ es el coeficiente de absorción molecular, c es la concentración del medio absorbedor, y d el ancho de la celda. En la espectroscopia IR es acostumbrado graficar el porcentaje de transmisión (T) contra el numero de onda

$$T(\%) = \frac{I}{I_0} \times 100 \quad (2.46)$$

De la ec (2.45), se ve que la transmisión no es proporcional a c . Para análisis cuantitativo, lo que se utiliza es la absorvancia (A), que se define como:

$$A = \log \frac{I_0}{I} = \epsilon cd \quad (2.47)$$

Un espectro Raman es marcadamente diferente a un espectro IR. En la espectroscopia Raman, la muestra es irradiada con un haz intenso de luz laser en la región ultravioleta-visible, y la luz dispersada es usualmente observada en dirección perpendicular al haz incidente. Un esquema del arreglo experimental, se presenta en la figura 2.12.

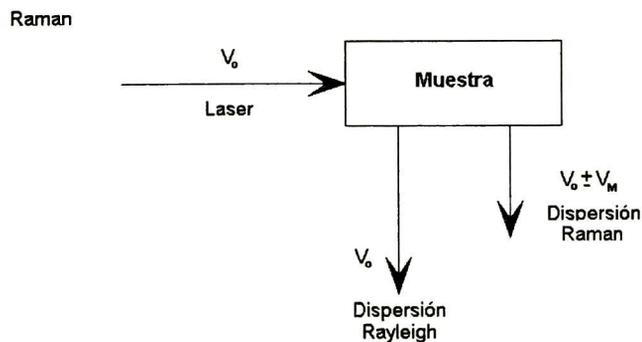


Figura 2.12 Arreglo experimental Raman.

La luz dispersada es de dos tipos: Una llamada *dispersión Rayleigh*, es muy intensa y tiene la misma frecuencia que el haz irradiado (ν_0) y la otra llamada *dispersión Raman*, es bastante débil ($\sim 10^{-5}$ del haz irradiado) y tiene una frecuencia $\nu_0 \pm \nu_m$, donde ν_m es la frecuencia vibracional de una molécula. Las líneas $\nu_0 - \nu_m$ y $\nu_0 + \nu_m$ son llamadas líneas Stokes y anti-Stokes respectivamente. Así en la espectroscopia Raman, se mide la frecuencia vibracional (ν_m) como un desplazamiento de la frecuencia del haz incidente (ν_0). En contraste con un espectro IR, el espectro Raman es medido en la región visible (UV) donde aparecen tanto la línea de excitación como las de Raman.

De acuerdo a la teoría clásica, la dispersión Raman puede ser explicada como sigue: El campo eléctrico (E) producido por una onda electromagnética (haz laser) cambia con el tiempo (t) como se muestra en la siguiente ecuación:

$$E = E_0 \cos 2\pi\nu_0 t \quad (2.48)$$

Donde E_0 es la amplitud de la onda y ν_0 es la frecuencia del laser. Si una molécula diatómica es irradiada por esta luz, un momento de dipolar eléctrico es inducido:

$$P = \alpha E = \alpha E_0 \cos 2\pi\nu_0 t \quad (2.49)$$

Donde α es una constante de proporcionalidad y es llamada la polarizabilidad. Si la molécula esta vibrando con una frecuencia ν_m , el desplazamiento nuclear q esta dado por

$$q = q_0 \cos 2\pi\nu_m t \quad (2.50)$$

donde q_0 es la amplitud vibracional. Para pequeñas amplitudes de vibración, α es una función lineal de q. Entonces podemos escribir

$$\alpha = \alpha_o + \left(\frac{\partial \alpha}{\partial q} \right)_o q + \dots \quad (2.51)$$

Aquí α_o es la polarización de la posición de equilibrio, y $(\partial\alpha/\partial q)_o$ es la razón de cambio de α con respecto al cambio en q , evaluada en la posición de equilibrio.

Combinando las ecuaciones 2.49, 2.50 y 2.51, nosotros obtenemos

$$P = \alpha_o E_o \cos 2\pi\nu_o t + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial \alpha}{\partial q} \right)_o q_o E_o [\cos\{2\pi(\nu_o + \nu_m)t\} + \cos\{2\pi(\nu_o - \nu_m)t\}] \quad (2.52)$$

De acuerdo a la teoría clásica el primer termino representa una oscilación de dipolo que irradia luz a una frecuencia ν_o (dispersión Rayleigh) , mientras que el segundo termino corresponde a la dispersión Raman de frecuencia $\nu_o + \nu_m$ (antiStoke) y $\nu_o - \nu_m$ (Stoke). Si $(\partial\alpha/\partial q)_o$ es cero, no es Raman activa. Para que pueda ser llamada Raman activa la polarización (α) con la vibración no debe ser cero.

2.6.1.2.2 VIBRACIONES DE LA RED. ^[52]

El análisis de las vibraciones de la red es de gran importancia debido a su relación con muchas de las propiedades físicas del cristal. Para simplificar consideraremos una red lineal, esto es, una hilera de átomos idénticos separados la distancia a (Fig. 2.13).

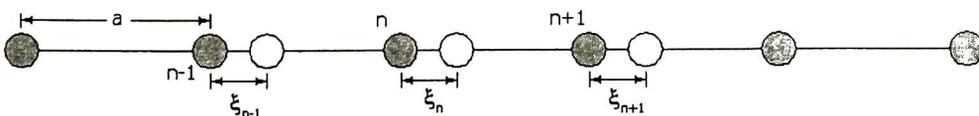


Figura 2.13 Red lineal de átomos idénticos.

La posición del n-ésimo átomo está dado por $x_n = na$. Llamaremos ξ_n al desplazamiento del n-ésimo átomo respecto a la posición de equilibrio. Como primera aproximación supondremos que durante las vibraciones cada átomo interactúa solamente con sus dos vecinos. La separación entre el n-ésimo y el (n+1)-ésimo átomos ha aumentado en $\xi_{n+1} - \xi_n$, y si β es la constante elástica del enlace, la fuerza sobre el n-ésimo átomo hacia la derecha debido al (n+1)-ésimo átomo es

$$\beta(\xi_{n+1} - \xi_n) \quad (2.53)$$

Análogamente el (n-1)-ésimo átomos produce sobre el n-ésimo una fuerza hacia la izquierda igual a

$$\beta(\xi_n - \xi_{n-1}) \quad (2.54)$$

Luego, la ecuación de movimiento del n-ésimo átomo es

$$\begin{aligned} M \frac{d^2 \xi_n}{dt^2} &= \beta(\xi_{n+1} - \xi_n) - \beta(\xi_n - \xi_{n-1}) \\ &= \beta(\xi_{n+1} + \xi_{n-1} - 2\xi_n) \end{aligned} \quad (2.55)$$

Despreciaremos los efectos de los extremos y por consiguiente emplearemos la solución de la forma

$$\xi_n = \xi_0 \exp^{i(\omega t + kna)} \quad (2.56)$$

El término kna da la fase de cada átomo y se asemeja al término kx que da la fase de un onda que se propaga a través de un medio continuo. Sustituyendo la ecuación 2.56 obtenemos

$$-M\omega^2 = \beta(\exp^{ika} + \exp^{-ika} - 2) = -4\beta \text{sen}^2 \frac{1}{2} ka \quad (2.57)$$

de donde

$$\omega^2 = 2\sqrt{\frac{\beta}{M}} \text{sen} \frac{1}{2} ka \quad (2.58)$$

Esta ecuación da las frecuencias permitidas en la red. Obsérvese que el valor máximo de ω ocurre cuando $k=\pi/a$. La figura 2.14 muestra la variación de ω en función de k . Que haya una frecuencia máxima significa que existe un limite superior o frecuencia de corte para las ondas elásticas (esto es, sonoras) en un sólido. Sin embargo, este limite, del orden de 10^{15} Hz para la mayoría de las sustancias, esta más allá de las frecuencias ultrasónicas desarrolladas hasta ahora en los laboratorios.

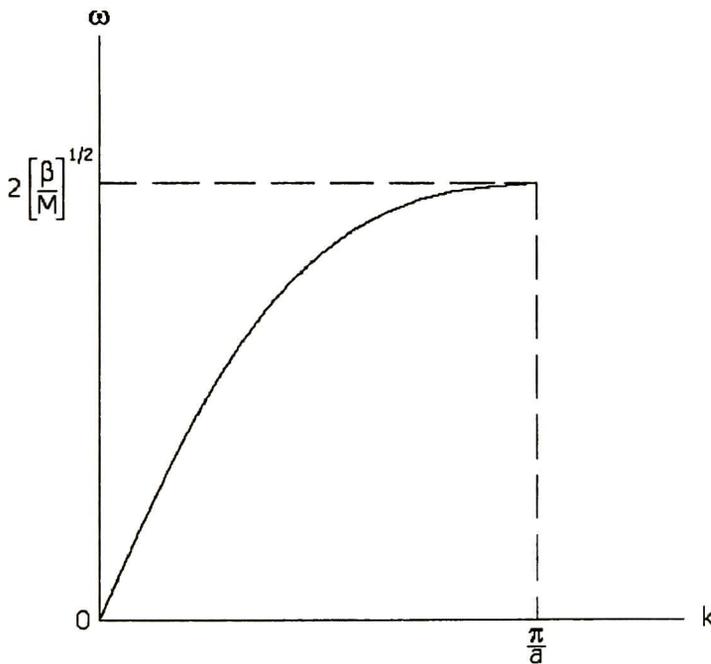


Figura 2.14 Frecuencia de vibración de la red en función de k

Consideremos ahora una red compuesta de dos clases de átomos de masas M_1 y M_2 , dispuestas alternadamente de modo que la distancia entre átomos vecinos es a y el período espacial de la red $2a$ (Fig. 2.15).



Figura 2.15 Red lineal compuesta por dos clases de átomos.

Una red típica de este tipo es un cristal iónico. Un cálculo similar al del párrafo anterior muestra que las frecuencias permitidas están dadas por

$$\omega^2 = \beta \left(\frac{1}{M_1} + \frac{1}{M_2} \right) \pm \beta \left[\left(\frac{1}{M_1} + \frac{1}{M_2} \right)^2 - \frac{4 \text{sen}^2 ka}{M_1 M_2} \right]^{1/2} \quad (2.59)$$

Ahora tenemos los valores de ω para cada valor de k , como se ilustra en la figura 2.16 (a).

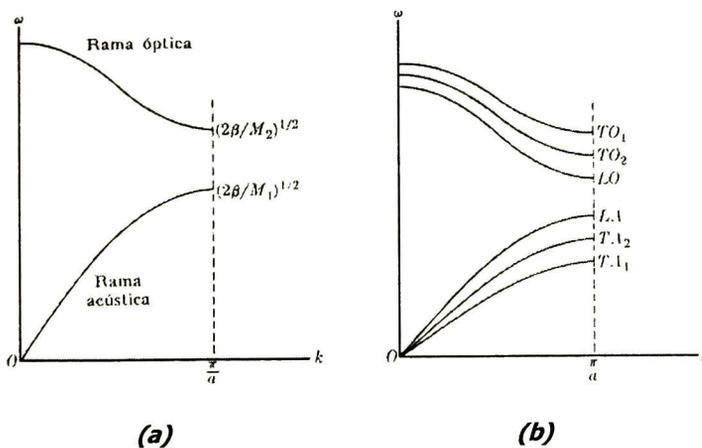


Figura 2.16 Vibraciones acústica y óptica de una red lineal.

Los valores superiores de ω constituyen la rama óptica y los inferiores la rama acústica del espectro de frecuencias de la red. La situación real es algo más compleja de lo que nuestro análisis implica porque ambas ramas, la acústica y la óptica, pueden corresponder a las vibraciones longitudinales o transversales (respecto a la dirección de propagación), habiendo dos modos transversales correspondientes a las dos direcciones independientes de la vibración. En consecuencia, por cada valor de k hay seis valores posibles de $\omega(k)$, como muestra la figura 2.16 (b).

La razón para denominar las ramas "acústicas" y "óptica" es que en el modo acústico ambas clases de iones oscilan en fase mientras que en el modo óptico tienen una diferencia de fase π . Cuando consideramos las vibraciones transversales, el desplazamiento de los iones en los modos acústico y óptico de vibración da los diagramas que muestra la figura 2.17

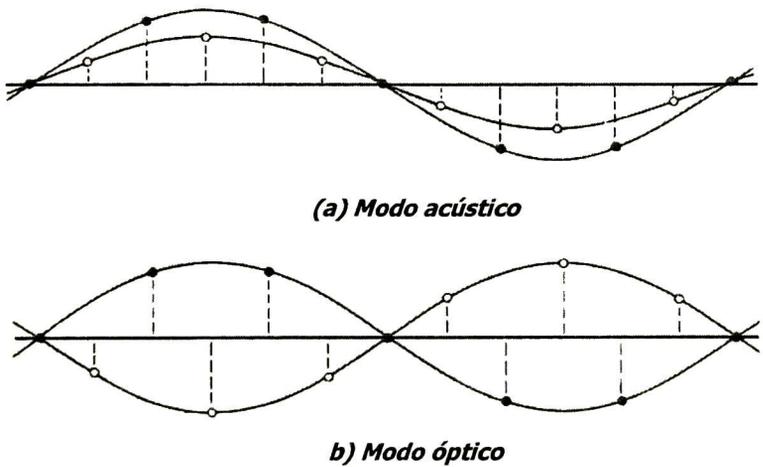


Figura 2.17 Modos de vibración.

Como se puede ver en la figura, el momento bipolar inducido en el modo óptico es más grande que en el modo acústico y, por consiguiente, en el modo óptico la absorción y emisión de radiación electromagnética es más intensa que en el modo acústico.

Las frecuencias ópticas caen en la región infrarroja del espectro, por lo que los cristales iónicos tienen una respuesta intensa a la radiación electromagnética infrarroja. Para la radiación infrarroja (cuya frecuencia es del orden de 10^{12} Hz y la longitud de onda es del orden de 10^{-4} m) el valor de k es del orden de 10^4 m^{-1} . Por otra parte el valor de a para la mayoría de los cristales iónicos es del orden de 10^{-10} m. Luego ka es del alrededor de 10^{-6} , que es un valor muy pequeño. Por consiguiente, la frecuencia de resonancia de un cristal para la radiación electromagnética se puede obtener haciendo $ka = 0$ en la ecuación 2.59, esto es,

$$\omega_o^2 = 2\beta \left(\frac{1}{M_1} + \frac{1}{M_2} \right) \quad (2.60)$$

En un análisis más preciso, los modos normales de vibración de un sólido deben ser cuantizados. Si despreciamos la energía vibracional en el punto cero del sólido, las energías vibracionales de cada modo son múltiplos de $\hbar\omega(k)$.

2.6.1.2.3 VIBRACIÓN EN CRISTALES CON UNO O DOS ÁTOMOS POR CELDA PRIMITIVA. [52]

Consideremos ahora las vibraciones elásticas de un cristal con un solo tipo de átomo en la celda primitiva. Deseamos hallar la frecuencia de una onda elástica en función del vector de onda que describe la onda y es función de constantes elásticas.

La solución matemática es más sencilla en las direcciones de propagación de los cristales cúbicos [100], [110] y [111]. Éstas son las direcciones de las aristas del cubo, de la diagonal de una cara y de la diagonal del cuerpo. Cuando una onda se propaga a lo largo de una de estas direcciones los planos enteros de átomos se mueven en fase con desplazamientos o bien paralelos o bien perpendiculares a la dirección del vector de onda.

Por lo tanto podemos describir una sola coordenada el desplazamiento del plano respecto a su posición de equilibrio. El problema es entonces unidimensional, y el análisis correspondiente es similar al realizado en la sección anterior para una red lineal que posee una clase de átomos.

En el caso de un cristal que posee dos átomos por celda primitiva (como por ejemplo el NaCl o la estructura de diamante) en donde los átomos de masa M_1 están sobre un conjunto de planos y los átomos de masa M_2 caen sobre planos intercalados entre los del primer conjunto (Fig. 2.15). No es esencial que las masas sean diferentes sin embargo las constantes de las fuerzas o las masas serán diferentes si los átomos bases están en posiciones no equivalentes. Si consideremos ondas que se propagan en una dirección de simetría (direcciones [110] y [001] en estructuras del tipo zinc-blenda) para la cual un plano aislado solo contiene un tipo simple de iones, bajo estas restricciones el problema se convierte en unidimensional y la solución del mismo esta dada por la ecuación 2.59 obtenida para el caso de una red lineal compuesta por dos clases de átomos.

Como se menciona anteriormente el efecto Raman involucra transiciones vibracionales, las cuales son productos de una excitación de la red. La espectroscopia Raman involucra dos fonones (uno incidente y uno dispersado) y por lo tanto es diferente de los procesos de un fonón. En el efecto Raman un fotón es dispersado inelásticamente por un sólido con la subsiguiente creación o aniquilación de un fonón^[53]. El proceso es muy similar al producido por la dispersión inelástica de rayos X o neutrones en un cristal. Las reglas de conservación (energía y momentum) para el efecto Raman de primer orden son

$$\hbar\omega_s = \hbar\omega_i \pm \hbar\omega_p \quad (2.61)$$

$$\hbar k_s = \hbar k_i \pm \hbar q_p \quad (2.62)$$

La ecuación 2.61 representa la conservación de energía del proceso mientras que la ecuación 2.62 representa la conservación del momentum en el mismo. En donde los subíndices significan: (i) incidente, (s) dispersado (p) fonón creado o destruido. En estas ecuaciones el signo menos es llamado la componente Stokes, mientras que el signo más es llamado anti-Stokes.

El efecto Raman de primer orden provee de un método conveniente para determinar si un semiconductor es amorfo o cristalino, ya que la dispersión Raman es una característica de los modos de vibración del material, así por ejemplo la conservación de momentum en un material cristalino deja como Raman activo la zona Γ , que da lugar a una sola línea con ancho de línea natural. Sin embargo en un material amorfo las reglas de selección del vector de onda q no aplican en todo, esto debido a las pérdidas de orden a lo largo alcance. Por lo tanto todos los fonones están permitidos y el espectro resultante se parece mas a la densidad de estados fonónicos. Esta diferencia permiten identificar un material amorfo de un material cristalino.

Como se ha discutido la intensidad Raman es función de la polarización incidente y la luz dispersada con relación a los ejes cristalinos^[53]. Por ejemplo en la configuración de dispersión hacia atrás (backscattering), que es empleada en la medición de muchos de los semiconductores, únicamente los modos LO están permitidos para superficies con orientación [100], mientras que los modos TO están prohibidos. Sin embargo para el caso de superficies con orientación [110] los modos TO están permitidos mientras que los modos LO están prohibidos. En la superficie con orientación [111] ambos modos (LO y TO) están permitidos, estos resultados están enlistados en la tabla 2.2.

Es necesario mencionar que lo anterior, (llamadas "reglas de selección") son validas únicamente para un cristal ideal. En materiales amorfos o en aquellos cristalinos pero en presencia de campos eléctricos o magnéticos, estas reglas de selección, se relajan.^[54,55].

Tabla 2.2. Reglas de selección para la dispersión hacia atrás (backscattering) para semiconductores ideales del tipo zinc-blenda.

Modo	Orientación		
	[100]	[110]	[111]
LO	Permitido ^a	Prohibido	Permitido ^a
TO	Prohibido	Permitido ^a	Permitido ^a

a = Permitido en esta orientación al menos en una configuración de polarización.

Como ha sido demostrado por Abstreiter y col. el uso de las reglas de selección anteriormente descritas para los modos fonónicos permite la determinación de la orientación cristalina y calidad de la película crecida.

Para materiales semiconductores del grupo IV el uso de estas reglas de selección ha sido limitado en general, debido a que estos materiales presentan modos LO y TO degenerados. Sin embargo en semiconductores que tienen una estructura del tipo zinc-blenda esta degeneración es removida, estas reglas de selección pueden ser entonces empleadas para evaluar muchos de los parámetros importantes del material.

En el caso de un material ternario, como por ejemplo el $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ (que posee una estructura cristalina del tipo zinc-blenda) los espectros Raman presentan esencialmente una señal a bajos valores de números de onda y otra a mayores. La menor corresponde a los modos asociados al GaAs (GaAs-like) puro mientras que la mayor a los modos muy cerca de AlAs puro (AlAs-like).

Existe una dependencia de ambos modos con respecto a la concentración x en el compuesto $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ ^[36], y de hecho esta propiedad es usada para poder determinar la composición del material ternario (ver figuras 1.5 y 1.6 del capítulo 1).

2.6.2 DIFRACCIÓN DE RAYOS X DE ALTA RESOLUCIÓN (HRXRD).

La difracción de rayos es una técnica muy usada para evaluar los parámetros cristalinos de los materiales, cuando se cuenta con muestras de un tamaño (o volumen) apropiado. Sin embargo la miniaturización de los dispositivos y la importancia que, para su funcionamiento, tiene la micro-estructura local; ha dado lugar al desarrollo de nuevos métodos de caracterización estructural con una alta resolución espacial y una alta sensibilidad a los esfuerzos. Afortunadamente, la técnica de DRX "tradicional" ha venido refinándose y adaptándose, por ejemplo, para el estudio de películas delgadas, que son muy importantes en la tecnología de una gran variedad de dispositivos. La RDX de ángulo rasante, los métodos de RDX de doble y triple cristal y la interferometría de rayos X son algunos ejemplos del refinamiento de la técnica de DRX^[56].

La técnica de DRX de alta definición (de sus siglas en ingles HRXRD), utiliza la inherente angostura de las curvas de rotación (rocking curves) de los rayos X (~ 1 arc seg), para lograr medir esfuerzos de entre $10^{-2} - 10^{-4}$. La información mas relevante que se puede obtener de las medidas de HRXRD son^[54]: 1) el desacople de la red entre el sustrato y la capa epitaxial, así como el esfuerzo generado en la capa epitaxial, 2) los parámetros de red perpendicular (a_{\perp}) y paralelo (a_{\parallel}), 3) espesor critico 4) las componentes del esfuerzo paralelo y perpendicular a la interfase, usando la reflexión de planos paralelos o planos asimétricos.

2.6.2.1 REFERENCIA TEÓRICA.

La difracción de rayos X de alta resolución es una técnica no destructiva que permite determinar con gran precisión la orientación, tamaño y forma de la celda unitaria deformada de una película crecida sobre un sustrato.

La determinación de todos estos parámetros se basa principalmente en la ley de difracción de Bragg $2d\text{sen}\theta = n\lambda$, la cual se obtiene a partir de la representación de un cristal que está formado por un conjunto de planos paralelos, que están separados a una distancia d entre sí, y de la incidencia de un haz de longitud λ , el cual es difractado por estos planos (Fig. 2.18(a)).

Esta ley nos dice que un haz es difractado cuando la diferencia en trayectorias $2d\text{sen}\theta$ entre los rayos difractados de los planos adyacentes, es igual a un número entero de longitudes de onda. En el espacio recíproco cada plano se representa por un punto, así una serie de planos se verán como una serie de puntos separados una distancia $1/d$ entre sí, y los cuales serán perpendiculares a los planos en el espacio real (Fig. 2.18(b)). Tomemos un círculo de radio $1/\lambda$ centrado en R , el cual pasa por uno de los puntos de la red recíproca que es tocado por este círculo, entonces la distancia entre P y Q será n/d y las distancias RP y RQ serán $1/\lambda$ cada una. Comparando ambas figuras vemos que el ángulo, el haz incidente es paralelo a RP y el ángulo difractado es paralelo a RQ . Entonces para este triángulo tenemos que:

$$n/d = PQ = 2RPs\text{en}(2\theta/2) = 2\text{sen}\theta / \lambda \quad (2.85)$$

Lo cual es equivalente a la Ley de Bragg en el espacio real.

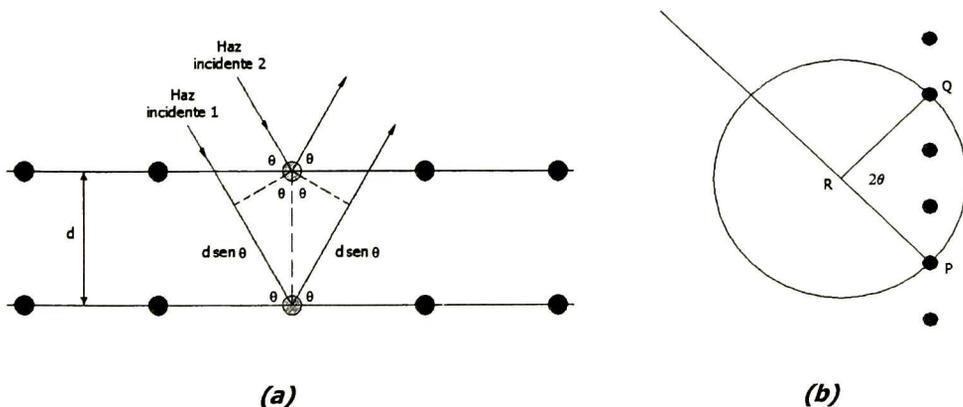


Figura 2.18 Representación de la Ley de Bragg en: a) Espacio real y b) Espacio recíproco.

2.6.2.2 MEDICIONES

Con la técnica de HRXRD, se pueden realizar dos mediciones diferentes: las curvas de rotación y los mapeos o mediciones en espacio recíproco. En este trabajo, las muestras fueron estudiadas midiendo solamente las curvas de rotación, por lo que solo se tratarán éstas en esta sección.

1) Las curvas de rotación (rocking curves), se obtienen utilizando el difractómetro en la óptica básica de HRXRD. En éstas, resultan picos de difracción de cada material generados por la interferencia constructiva de los haces difractados. Este modo ofrece muy alta resolución y se utiliza para medir las curvas de rotación de las películas epitaxiales las cuales difieren en parámetro de red con el sustrato por una cantidad muy pequeña.

Hay dos tipos de mediciones simétrica y asimétrica

a) Medición simétrica: es aquella en la cual el ángulo de incidencia de los rayos X al plano es el mismo ángulo de salida de los rayos difractados (ver figura 2.19). De este tipo de mediciones se puede obtener la distancia entre los planos paralelos a la superficie de la muestra, o ya sea la constante de red perpendicular al plano, para películas crecidas en direcciones normales a la superficie. Ejemplo de estos planos son: el plano (004) para la dirección [001], (220) para la [110], etc.

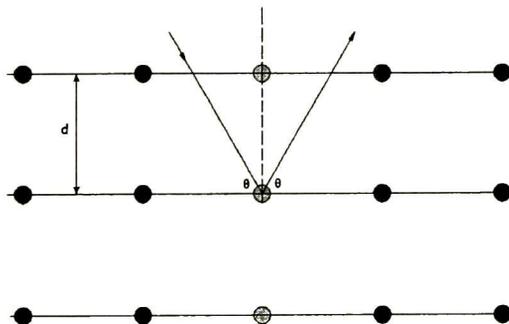


Figura 2.19 Plano de reflexión simétrico.

b) Medición asimétrica: es aquella en la cual existe un ángulo τ entre la normal a la superficie y el plano que se quiere medir, el cual no es paralelo a la superficie y el plano que se quiere medir, el cual no es paralelo a la superficie (ver figura 2.19). En este caso el ángulo de entrada de los rayos X difiere del ángulo de salida. Ejemplo de estos son: los planos (115) y (-1-15) para la dirección [001], (404) y (044) para la [112], etc.

El vector de la red recíproca de estos planos tiene una componente paralela a la superficie, de tal manera que a partir de estas mediciones se puede determinar tanto la constante de red paralela, como la perpendicular de la muestra.

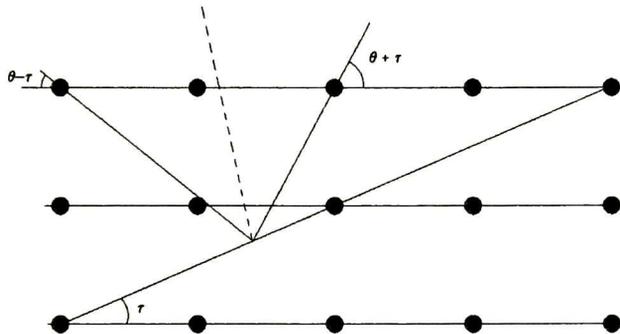


Figura 2.20 Plano de reflexión asimétrico

2.6.2.3 DETERMINACIÓN DE LOS PARAMETROS DE RED Y LOS ESFUERZOS.

[57]

Para la determinación del parámetro de red, los esfuerzos del sustrato y la película epitaxial, son necesarias las mediciones de las curvas de rotación a diferentes reflexiones. Por ejemplo para determinar el parámetro de red perpendicular (a_{\perp}) se requiere medir la separación angular entre el pico de reflexión del sustrato y el pico de reflexión de la película epitaxial de una reflexión simétrica (p.ej. la reflexión (004)), a partir de la siguiente expresión:

$$a_{\perp} = a_s \frac{\text{sen} \theta_{Bs}}{\text{sen}(\theta_{Bs} + \Delta\omega)} \quad (2.75)$$

donde a_s es el parámetro de red del sustrato, θ_{Bs} es el ángulo de Bragg del sustrato y $\Delta\omega = \omega_p - \omega_s$ es la separación entre los picos de Bragg de la película y sustrato respectivamente.

El esfuerzo en la dirección del crecimiento (ε_{\perp}) se obtiene de la relación $a_{\perp} = a_s(\varepsilon_{\perp} + 1)$. Entonces a_{\perp} es usada junto con la teoría elástica para determinar los esfuerzos dentro del plano utilizando la relación

$$\varepsilon_{\parallel} = -\frac{c_{11}}{c_{12}} \varepsilon_{\perp} \quad (2.76)$$

para el crecimiento orientado en la (001). El parámetro de red en el plano a_{\parallel} es obtenida directamente de $a = a_s(\varepsilon_{\parallel} + 1)$ donde a_s es el parámetro de red del volumen y c_{11} y c_{12} son los módulos elásticos de un cristal cúbico en la representación reducida de la matriz 6 x 6.

En donde ambas componentes, en el plano y perpendicular a este, del espaciamiento de los planos de la red son usados para calcular a . Sin embargo esta aproximación tiene el inconveniente que a_{\parallel} no es obtenida directamente de los datos experimentales. Una expresión alternativa puede encontrarse en la literatura que utiliza directamente los datos experimentalmente de las curvas de rotación para determinar a_{\perp} y a_{\parallel} . Esta expresiones requieren de las curvas de rotación de un par de reflexiones asimétricas (debido a que estos planos son asimétricos a la orientación de la superficie del sustrato), un ejemplo de estos son los planos (224), (-2-24) o los planos (115) y (-1-15) donde ambas componentes (en el plano y perpendicular) del espaciamiento de los planos de la red son usados para calcular a_{\perp} y a_{\parallel} .

Una de estas expresiones es la obtenida por Macrander^[58] quien considera el ángulo entre el plano asimétrico y el plano superficial [001], comúnmente usado para crecimiento epitaxial, además de la deformación tetragonal de una estructura cúbica. Las expresiones propuestas por Macrander son:

$$a_{\perp} = a_s \frac{\text{sen}\theta_{Bs}}{\text{sen}(\theta_{Bs} + \Delta\theta)} \frac{\text{sen}\tau_s}{\text{sen}(\tau_s + \Delta\tau)} \quad (2.77)$$

$$a_{\parallel} = a_s \frac{\text{cos}\theta_{Bs}}{\text{cos}(\theta_{Bs} + \Delta\theta)} \frac{\text{sen}\tau_s}{\text{sen}(\tau_s + \Delta\tau)} \quad (2.78)$$

donde τ_s da la inclinación entre el plano (hkl) y la superficie del sustrato y $\Delta\tau = \tau_L - \tau_s$ y $\Delta\theta = \theta_L - \theta_s$ están dadas por

$$\Delta\omega^- = \Delta\theta - \Delta\tau \quad (2.79)$$

$$\Delta\omega^+ = \Delta\theta + \Delta\tau \quad (2.80)$$

El cambio en el ángulo de bragg $\Delta\theta$ y el cambio del ángulo $\Delta\tau$ entre las inclinaciones de los planos (hkl) de la capa y del sustrato, puede ser obtenida como:

$$\Delta\theta = \frac{\Delta\omega^+ + \Delta\omega^-}{2} \quad \text{y} \quad \Delta\tau = \frac{\Delta\omega^+ - \Delta\omega^-}{2} \quad (2.81)$$

donde $\Delta\omega^+$ y $\Delta\omega^-$ son obtenidas directamente de las curvas de rotación. Si consideramos una separación angular pequeña o una pequeña diferencia entre la película y el sustrato ($\Delta\theta \approx 0$ y $\Delta\tau \approx 0$), entonces la expresiones de Macrander^[57] pueden ser reducidas a la expresión obtenida por Bartels^[59];

$$a_{\perp} = a_s [\Delta\tau \tan(\tau_s + \Delta\tau) - \Delta\theta \cot(\theta_s + \Delta\theta) + 1] \quad (2.82)$$

$$a_{\parallel} = a_s [-\Delta\tau \cot(\tau_s + \Delta\tau) - \Delta\theta \cot(\theta_s + \Delta\theta) + 1] \quad (2.83)$$

donde $\Delta\theta$ y $\Delta\tau$, pueden ser obtenidos de las relaciones obtenidas en (2.81)

Para obtener las deformaciones dentro del plano y en la dirección del crecimiento usamos las siguientes expresiones:

$$\varepsilon_{\perp} = \frac{a_{\perp} - a_s}{a_s} \quad \text{y} \quad \varepsilon_{\parallel} = \frac{a_{\parallel} - a_s}{a_s} \quad (2.84)$$

La información generada por las curvas de rotación puede ser utilizada para determinar la concentración real (x), de las muestras de $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$. Esta concentración se obtiene directamente de del parámetro de la red del volumen y de la ley de Vegard. El parámetro de red en bulto es obtenido a partir de

$$a_b(x) = P(x)(a_{\perp} - a_{\parallel}) + a_{\parallel} \quad (2.85)$$

donde

$$P(x) = \frac{c_{11}(x)}{c_{11}(x) + 2c_{12}(x)} \quad (2.86)$$

donde c_{ij} son las mismas expresiones de la ec 2.76. Estos parámetros siguen también una relación lineal. Los $c_{ij} = a_{ij}x + b_{ij}$ son usados en $P(x)$ y éste es incorporado a la expresión 2.85. El parámetro de red del compuesto $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ sigue la relación $a(x) = 0.0078x + 5.6535$. De la combinación de estas expresiones es posible obtener x como una función de a_{\perp} , a_{\parallel} , a_{ij} , b_{ij} y las constantes de la relación de Vegard de los parámetros de red en bulto.

2.6.3 MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO.

La microscopía electrónica de barrido (MEB) es una técnica de microcaracterización muy utilizada para el estudio de materiales y dispositivos semiconductores. Ésta provee medidas con una escala de resolución micrométrica, y se pueden determinar defectos microestructurales y valores locales de algunas propiedades físicas. De hecho el término de microcaracterización se emplea para enfatizar este carácter de la MEB.

Otra técnica, estrechamente relacionada a la MEB es la microscopía electrónica de transmisión (MET). Esta última tiene una mucho mejor resolución además de que existen una mayor cantidad de teorías disponibles para su interpretación. Sin embargo la MEB posee grandes ventajas que compensan estas desventajas. Una muy importante es que la MEB se puede utilizar para examinar especímenes macroscópicos con muy poca o ninguna preparación. Además no solo ofrece resolución espacial y lateral, sino buena resolución en profundidad, resolución espectral y temporal, etc. La MEB es una técnica muy poderosa y versátil debido a que

(i) Tiene seis modos de operación los cuales proveen información acerca de muchas diferentes propiedades de los objetos sólidos.

(ii) La información es obtenida esencialmente como una señal eléctrica. Esto es muy conveniente para procesar los datos electrónicamente y dar valores cuantitativos de diferentes propiedades involucradas en la interacción del haz de electrones con el material.

El MEB por tanto no es solo otra familia de microscopios, es también una familia de sistemas de medición microanalítico. Los parámetros de funcionamiento dependen de los subsistemas básicos del MEB y el carácter fundamentalmente físico de las señales en los seis modos de operación.

En la figura 2.21 se presenta un esquema de las partes que compone un MSB, y básicamente está compuesto de dos subsistemas, a saber i) Columna óptica de electrones. Aquí se produce un haz de electrones altamente focalizado finamente el cual es barrido sobre la superficie de una muestra similar a lo que de alta energía excelente enfocado que es explorado en patrón en un tipo de televisor sobre la superficie de la muestra, ii) Un sistema para la detección de señales, este sistema de visualización detecta una de las formas de energía emitida por la muestra bajo el bombardeo de electrones.

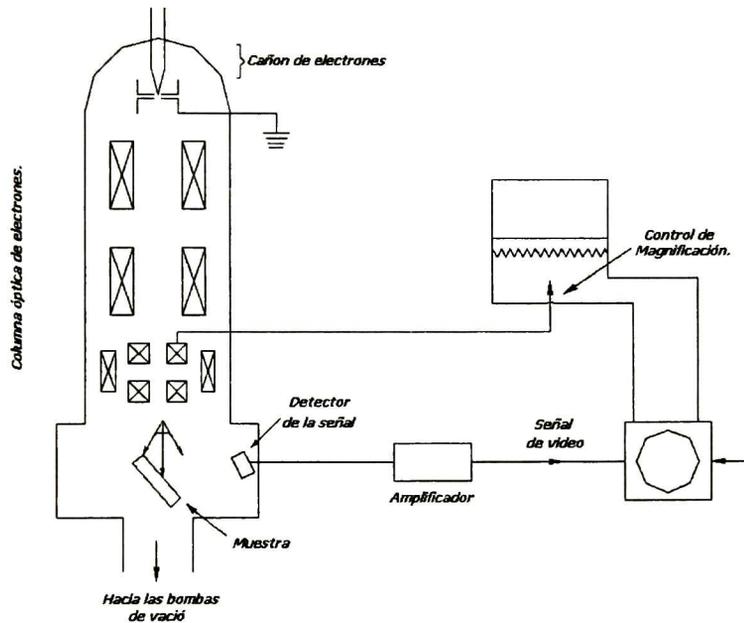


Figura 2.21 Representación esquemática de las partes que compone un MEB.

2.6.3.1 REFERENCIA TEÓRICA

Las imágenes producidas por la microscopía electrónica de barrido son de tres tipos: imágenes de electrones secundarios, imágenes de electrones retrodispersados y mapas de rayos X característicos. Los electrones secundarios y retrodispersados se separan comúnmente de acuerdo a su energía.

Se producen por diferentes mecanismos, cuando un electrón primario de alta energía interactúa con un átomo, experimenta una dispersión inelástica con los electrones del átomo o una dispersión elástica con el núcleo del átomo.

En una colisión inelástica con un electrón, cierta cantidad de energía se transmite a otro electrón. Si la energía que se transfiere es muy pequeña, probablemente la energía emitida por electrón no sea lo suficiente para salir de la superficie. Si la energía transferida excede la función de trabajo del material, el electrón emitido puede salir de la superficie.

Cuando la energía que emite un electrón es menor de aproximadamente 50 eV, por convención es referido como electrón secundario (secondary electrón, SE), o simplemente, secundario. Muchos de los electrones secundarios se producen en los primeros nanómetros de la superficie. Los electrones secundarios producidos más profundamente en la superficie del material sufren adicionalmente, colisiones inelásticas, lo cual baja su energía y los atrapa al interior del sólido.

Los electrones de mayor energía dan los electrones primarios, que son dispersados sin pérdida de energía cinética (por ejemplo, elásticamente) por el núcleo de un átomo, aun cuando estas colisiones puedan ocurrir antes de que los electrones primarios ya han perdido algo de su energía en dispersiones inelásticas.

Se considera que los electrones retrodispersados (Backscattered electrons, BSEs) son los que salen de la muestra con una energía superior a los 50 eV, incluyendo a los electrones Auger. Sin embargo, muchos BSEs tienen energías comparables a la energía del haz primario. A mayor número atómico, la señal debido a la retrodispersión y consecuentemente la brillantez de la imagen aumentará. Hay una construcción en contraste causada por las características elementales de la muestra. Adicionalmente la interacción del electrón de mayor importancia en el SEM ocurre cuando el electrón primario choca con una capa de electrones de un átomo en un sólido y es lanzado.

El átomo excitado decaerá a su estado basal emitiendo, ya sea un fotón de rayos X característico o un electrón Auger. Los electrones primarios pueden viajar distancias considerables en el interior de un sólido, antes de perder suficiente energía en colisiones hasta no ser capaces de excitar la emisión de rayos X para cualquier posición del haz primario más pequeño y en consecuencia, la resolución espacial de este tipo de imagen raramente será mejor de 0.5 μm .

En el proceso Auger, se bombardea la muestra con un haz de electrones como en el análisis SEM/EDX. Ocasionalmente, uno de los electrones que llegan golpeará una capa externa de electrones, despidiendo de esta a un electrón, un segundo electrón caerá de su lugar, perdiendo algo de energía en el proceso en el cual lanza un tercer electrón del átomo con la energía $E_1 - \text{su energía de enlace}$. Este es el proceso Auger y el tercer electrón se conoce como un electrón Auger. La energía con la cual deja el átomo es solo función de los niveles de energía de los tres electrones del átomo y esto es característico del conjunto particular de interacciones y del elemento. De esta manera conociendo la energía del electrón Auger, se puede determinar de que elemento fue emitido.

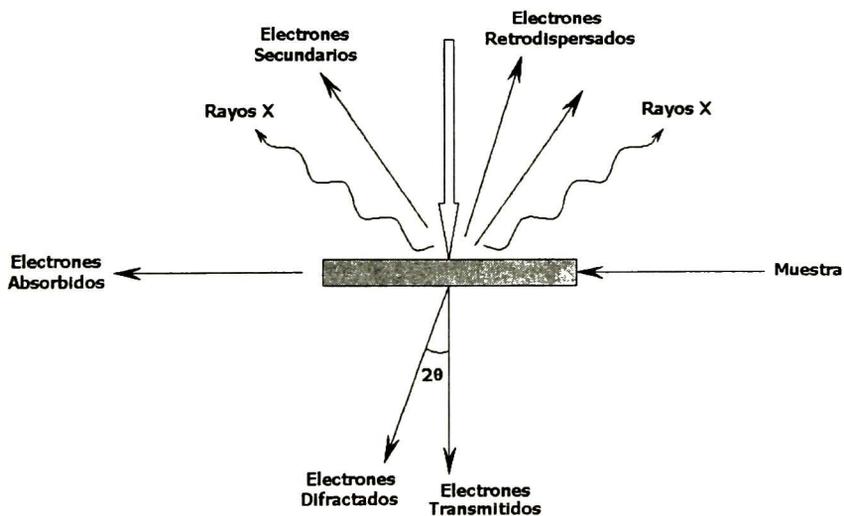


Figura 2.22 Tipos de señales que se producen durante la interacción del haz electrónico de la muestra.

La incidencia de electrones de alta energía en sólidos tiene como resultado la emisión de un espectro de rayos X consistente en una amplia banda continua de rayos X "blancos" o líneas Bremstrahlung los cuales no líneas tan útiles y definidas. Las líneas de emisión se presentan de transiciones entre los niveles de energía de la cáscara interna en el átomo y las longitudes de onda resultantes son características del elemento.

CAPITULO III DETALLES EXPERIMENTALES

3.1 MONTAJE DEL SISTEMA DE EPITAXIA EN FASE LIQUIDA (EFL)

El sistema de EFL consiste de 1) un tubo de crecimiento (reactor) para crecer en atmósfera controlada, 2) un horno horizontal, 3) un panel de válvulas que controla la entrada y la salida de los gases al reactor durante las diferentes etapas del crecimiento y 4) sistema de vacío. También fue necesario instalar equipo periférico, (purificador de H₂, monitor de O₂) así como una instalación eléctrica especial para su óptimo funcionamiento.

Con la finalidad de optimizar recursos y evitar la contaminación entre diferentes compuestos semiconductores de interés, el sistema EFL se montó con tres reactores para el crecimiento independiente de diversos materiales.

Para los crecimientos se utilizó un bote de grafito del tipo "deslizante", que como se mencionó en el capítulo 2 es el más apropiado cuando se pretende crecer multicapas. A continuación se detallan las distintas partes que integran el sistema de EFL y que permiten el control de los distintos parámetros de crecimiento involucrados.

3.1.1 REACTOR DE CRECIMIENTO.

El reactor de crecimiento está formado por 3 elementos, i) tubo y varillas cuarzo, ii) una tapa de acero inoxidable, iii) un bote de grafito cuya configuración esta basada en el método de deslizamiento.

3.1.1.1 TUBO Y VARILLAS CUARZO.

El tubo de crecimiento (cuerpo del reactor) tiene las siguientes dimensiones 55 mm de diámetro exterior y 49 mm de diámetro interior, y una longitud de 1220 mm, cerrado en uno de sus extremos. En el interior del mismo se aloja el bote de grafito que sirve como contenedor de las soluciones de crecimiento y el sustrato de crecimiento. El extremo abierto es aislado del exterior por medio de una tapa de acero inoxidable, que sirve para aislar el interior del tubo del exterior y sujetar las varillas y tubos de menor diámetro que permiten el crecimiento epitaxial. (Fig. 3.1)

El empuje y colocación del bote dentro del tubo de crecimiento se realiza mediante una varilla de cuarzo de 6 mm de diámetro (varilla de sujeción) con uno de sus extremos moldeado en L, el extremo contrario descansa en una guía construida sobre la tapa de acero inoxidable (ver Fig. 3.1 y 3.2), y fijada mediante un O´ring y tuerca que permite su movimiento, pero al mismo tiempo aísla el interior del tubo del medio ambiente.

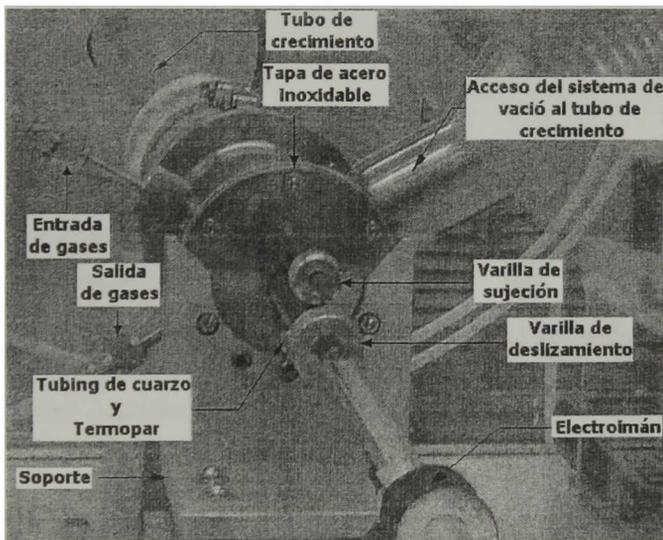


Figura 3.1 Vista frontal del reactor de crecimiento (completo) que muestra los distintos elementos que lo componen.

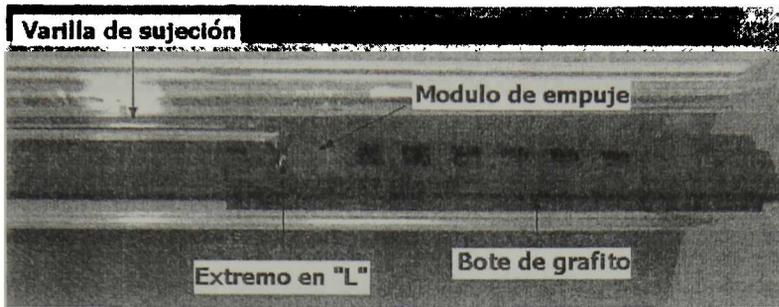


Figura 3.2 Vista en detalle de la varilla de sujeción.

El movimiento de la regleta que sirve para pasar al sustrato de una solución a otra, se realiza utilizando una varilla (varilla de deslizamiento) que tiene uno de sus extremos en forma de "V" invertida y el otro extremo se encuentra unido a un cilindro de acero. Esta varilla se encuentra alojada en el interior de un tubo de cuarzo de 10 mm de diámetro con uno de sus extremos cerrado y el otro extremo abierto. El extremo abierto va hacia el interior del reactor y este conjunto va aislado del medio ambiente por medio de un O´ring y una tuerca.

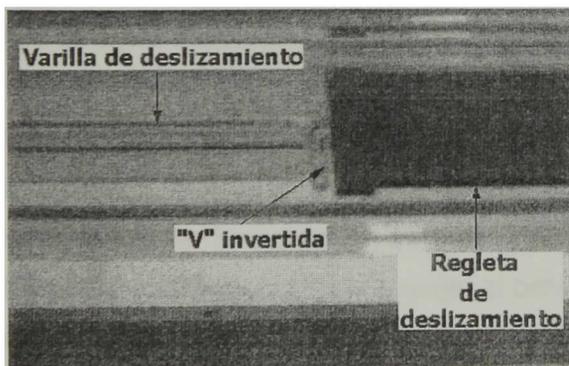


Figura 3.3 Vista en detalle (Partes) de la varilla deslizante

El cilindro metálico permite el movimiento de la varilla deslizante mediante un electroimán colocado por afuera del tubo de 10 mm. Este arreglo permite el movimiento de dicha varilla sin ningún riesgo de contaminación durante el crecimiento.

Otro componente del reactor es un tubo de cuarzo con un diámetro de 3 mm con uno de sus extremos cerrados y el otro extremo abierto. El extremo cerrado tiene un chaflán a 1.8 cm, el cual permite que, dentro del tubo, el bote quede siempre en la misma posición. Por el extremo abierto se introduce un termopar tipo k, que está en contacto con el bote de grafito y nos permite la medición de temperatura en el interior del tubo de crecimiento (ver figura 3.1).

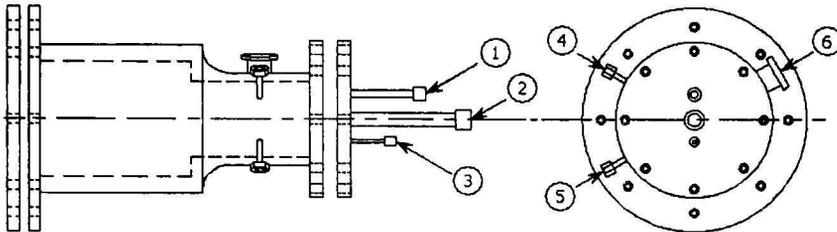
El último componente es un tubo de cuarzo de 10 mm de diámetro doblado en L en uno de sus extremos, cuya ubicación se encuentra a un costado de la tapa de acero inoxidable (entrada de gases). Este extremo sale de la tapa y es unido a un tubing de ¼ de pulgada mediante un sistema de O´ring-arandela-tuerca (ver Fig. 3.4) que permite la entrada de los gases al interior del reactor. El otro extremo llega al fondo del reactor para proveer un flujo continuo de gases a lo largo del mismo.

3.1.1.2 TAPA DE ACERO INOXIDABLE

La tapa de acero inoxidable tiene cuatro funciones básicas;

1) Permitir el acceso al interior del tubo para cargar y descargar las soluciones de crecimiento y substratos en el bote de grafito. 2) soportar los elementos de cuarzo que permiten manipular la regleta del bote de grafito, registrar la temperatura al interior del tubo de crecimiento, y jalar y empujar el bote de grafito en su conjunto. 3) permitir la entrada de los gases (H_2 y N_2) durante el recocado de las soluciones y el crecimiento de las películas y 4) aislar el tubo de crecimiento del exterior. El acceso al bote de grafito se logra retirando la tapa de acero inoxidable que sostiene los elementos de cuarzo, esta a su vez se encuentra apoyada sobre un soporte de aluminio, que corre sobre un riel que le permite un movimiento horizontal.

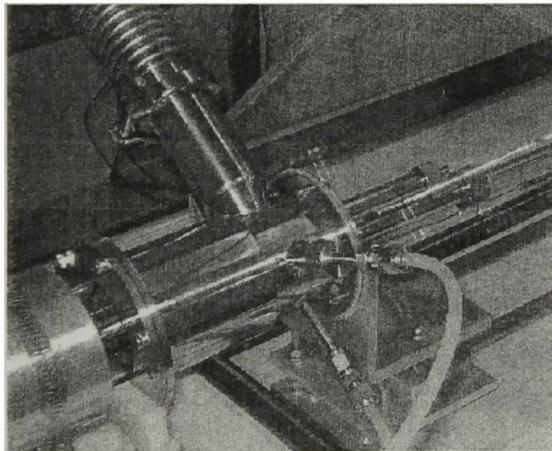
Este arreglo permite manipular el bote libremente sin la necesidad de sostener la tapa y por consecuencia todos los elementos que sostiene.



- | | |
|-------------------------------------|--------------------|
| ① Soporte de la varilla de sujeción | ④ Entrada de gases |
| ② Soporte de la varilla deslizante | ⑤ Salida de gases |
| ③ Guía del termopar y bote | ⑥ Entrada de vacío |

(a)

Figura 3.4 (a) Partes que constituyen la tapa de acero inoxidable. Las partes con números indican la función de cada una de estas partes.



(b)

Figura 3.4 (b) Vista trasera en detalle de la tapa acero inoxidable acopada al tubo de crecimiento y sistema de gases.

Los tubos y varillas de cuarzo se encuentran soportados en la tapa por medio de tres tubos de acero inoxidable soldados a la misma y roscados en su extremo opuesto. Los elementos de cuarzo se aíslan del medio ambiente por medio de un sistema de O´ring-arandela-tuerca alojados en el interior del extremo roscado.

Adicionalmente la tapa de acero inoxidable esta diseñada para permitir la entrada de H_2 y N_2 , ambos de ultra alta pureza. Estos son utilizados en el crecimiento de las películas epitaxiales. El H_2 nos permite realizar un crecimiento en un ambiente limpio y también evita que la solución de crecimiento se oxide durante el recocido de la misma. El N_2 nos permite mantener limpio al reactor durante el cargado del bote. En esta etapa, se utiliza un flujo positivo de N_2 a fin de evitar la contaminación al interior del tubo.

3.1.2 BOTE DE GRAFITO.

En el interior del tubo de crecimiento se encuentra el bote de grafito. Este se mando a fabricar a la compañía Poco Graphite Inc. y está hecho con grafito de ultra alta pureza, y ahí mismo, una vez maquinado fue sometido a un proceso adicional de purificación y endurecimiento. El bote sirve para contener y separar las diferentes soluciones de crecimiento y también contiene al sustrato, separado y listo para que se le deposite encima las capas epitaxiales.

En la figura 3.5(a) se muestran todos los componentes del bote de crecimiento. Como se indica en la figura, éste está compuesto de una regleta, módulos de empuje, módulos de contención y el cuerpo. Este último sirve para integrar todas las partes que componen el bote de grafito. En la figura 3.5(b) se muestra el bote completo. Como se ve, éste está diseñado para usar un máximo de ocho soluciones diferentes (se utiliza una solución por cada capa semiconductor crecida).

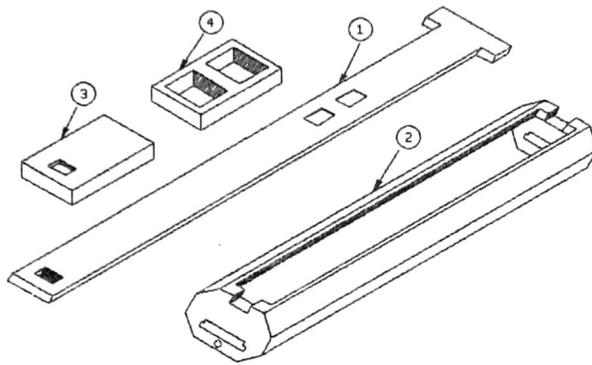


Figura 3.5 Bote de grafito (a) Diagrama de las partes que lo constituyen (1) Regleta deslizante (2) Cuerpo (3) Modulo de empuje (4) Modulo de sujeción.

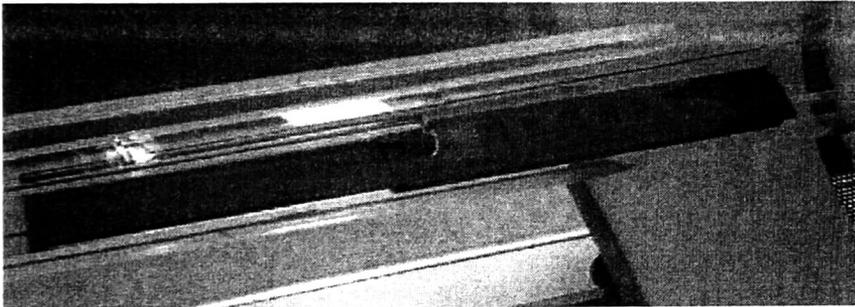


Figura 3.5 (b) Vista en detalle del bote completo y en el interior del tubo de crecimiento en su posición final.

La regleta posee dos espacios rectangulares sobre una de sus superficies con una dimensión de 8 mm x 9 mm y una profundidad de 519 μm (ver figura 3.5(a)). Un espacio sirve para alojar el sustrato de sacrificio (es la primera parte de la regleta que entra en contacto con la solución de crecimiento) cuando se desea equilibrar la solución de crecimiento antes de crecer sobre el sustrato de crecimiento (también llamada semilla).

El otro se utiliza para alojar el sustrato sobre el cual se llevará a cabo el crecimiento. En nuestro caso ninguna capa fue crecida usando un sustrato de sacrificio, por lo que el sustrato de crecimiento ocupó la posición del sustrato de sacrificio.

3.1.3 HORNO ELÉCTRICO DE DIFUSIÓN.

El horno horizontal utilizado es marca Linderberg–Blue modelo STF55666C con tres zonas de calentamiento independientes. Es importante que el horno cuente por lo menos con tres zonas, para lograr un perfil constante de temperatura en un espacio mayor que la longitud del bote de crecimiento (el cual se encuentra dentro del tubo de cuarzo).

Cada una de las zonas del calentamiento se encuentra controladas por medio de un dispositivo controlador-programable, marca Linberg modelo 2416 PID. Este dispositivo nos permite obtener diferentes tipos de segmentos de temperatura. El término segmento se refiere al incremento, decremento o paro de la temperatura, de acuerdo a las necesidades del operador, lo cual se logra al acceder a un programa dentro del controlador. Existen 3 tipos de segmentos:

- i) *Rampa*, la pendiente crece linealmente desde un valor inicial de temperatura a uno nuevo, a una razón constante o en un tiempo determinado.
- ii) *Intervalo*, la temperatura permanece constante por un periodo específico de tiempo.
- iii) *Paso*, la temperatura cambia desde un valor inicial a uno nuevo sin una razón constante o tiempo determinado.

Adicionalmente se montaron 3 termopares tipo k, estos están colocados a un lado de los termopares utilizados por los controladores del horno. Los termopares adicionales se conectaron a un microcontrolador digital Tempco para su registro.

La temperatura obtenida por cada termopar es comparada por su homologa (registrada por el controlador) en cada región, estas mediciones son comparadas también con la obtenida por el termopar colocado en el interior del reactor y nos permite fijar las mejores condiciones de operación del horno.

En la figura 3.6 se presenta un esquema del horno y el reactor en su posición de trabajo. En dicha figura también se indica la posición de las partes más importantes del horno. Cuando se termina un crecimiento epitaxial, es importante enfriar rápidamente el reactor, por dos razones i) disminuir la difusión de impurezas entre las interfaces crecidas (para lograr uniones abruptas) y ii) tener una distribución homogénea de impurezas en las capas epitaxiales.

Esto se lleva al cabo, desplazando el horno fuera del reactor hacia una mesa independiente (ver figura 3.6). En esta posición el horno también puede cambiarse a cualquiera de los tres reactores ya que dicha mesa esta soportada sobre ruedas giratorias. Finalmente se colocaron 4 ventiladores distribuidos a lo largo del horno, a fin de disipar rápidamente el calor generado en el gabinete para evitar posibles daños a las partes eléctricas y electrónicas de los sistemas de control y operación del horno.

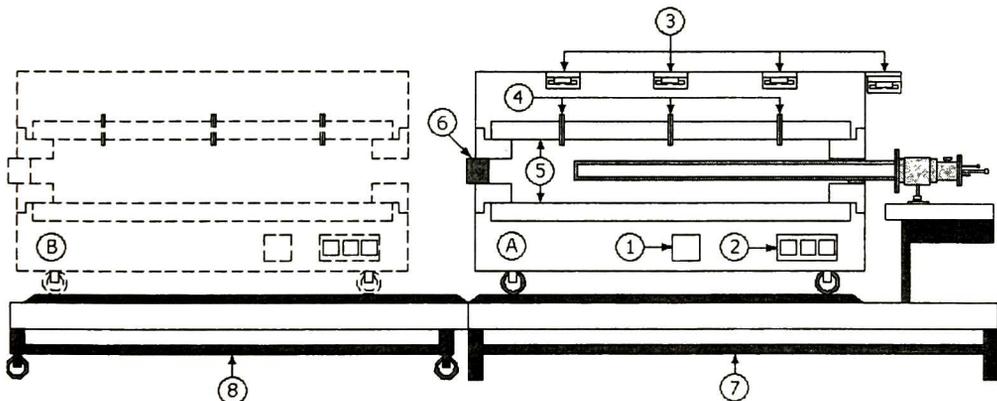


Figura 3.6 Configuración final, posiciones de trabajo y partes que componen el horno eléctrico de difusión (A) Posición de trabajo (B) Posición (1) Termómetro digital programable (2) Controlador programable 2416 (3) Ventiladores (4) Termopares independientes (5) Cerámica (6) Algodón térmico (7)Mesa de crecimiento (8) Mesa móvil

3.1.4 PANEL DE VALVULAS.

Como se indicó anteriormente, el sistema utiliza dos gases, nitrógeno e hidrogeno, ambos de ultra alta pureza. Durante todas las etapas del crecimiento ambos gases son llevados desde un cuarto de tanques hacia un panel de válvulas utilizando tubos rígidos de acero inoxidable de ¼" sin costura y unidos por medio de racores (uniones) marca Swagelock para tubo tipo galgables.

Esto último quiere decir que cuentan con un sistema de barril cónico y férula trasera que permite un excelente cierre estanco y sujeción del tubo, reduciendo la posibilidad de un apriete incorrecto y por tanto de fugas en las uniones. El control de flujo de ambos gases se obtiene mediante válvulas de compuerta marca Nupco modelo SS-4H distribuidas a lo largo de todo el panel.



Figura 3.7 Partes individuales que componen en conjunto la red de tuberías del sistema de gases.

El hidrógeno pre-purificado (99.998% de pureza) se hace pasar a través de un purificador de H₂, el cual provee hidrógeno de ultra alta pureza al reactor. El purificador es de la marca Jonhson Matthey modelo HP-20. Este cuenta con una celda de difusión, la cual esta hecha de una aleación de paladio que actúa como membrana. La temperatura ideal de operación del purificador es de 400 ° C.

El purificador esta diseñado para funcionar con una presión máxima de operación de 200 psig, usando como fuente de alimentación un cilindro de gas. La capacidad máxima del purificador es alcanzada cuando la presión de alimentación es de 200 psig y la presión de descarga es la atmosférica. (lts/min)

En la figura 3.8 se muestra el diagrama del sistema de válvulas que controlan el flujo de los gases hacia los tres reactores de crecimiento. Con esta configuración también es posible enfriar el purificador de H₂ con N₂ en el caso de una falla en la energía eléctrica durante su operación. En la figura 3.9 se muestra en forma esquemática el arreglo de las tuberías del sistema completo. Se incluyen también la posición de los sistemas de vacío dentro de la red.

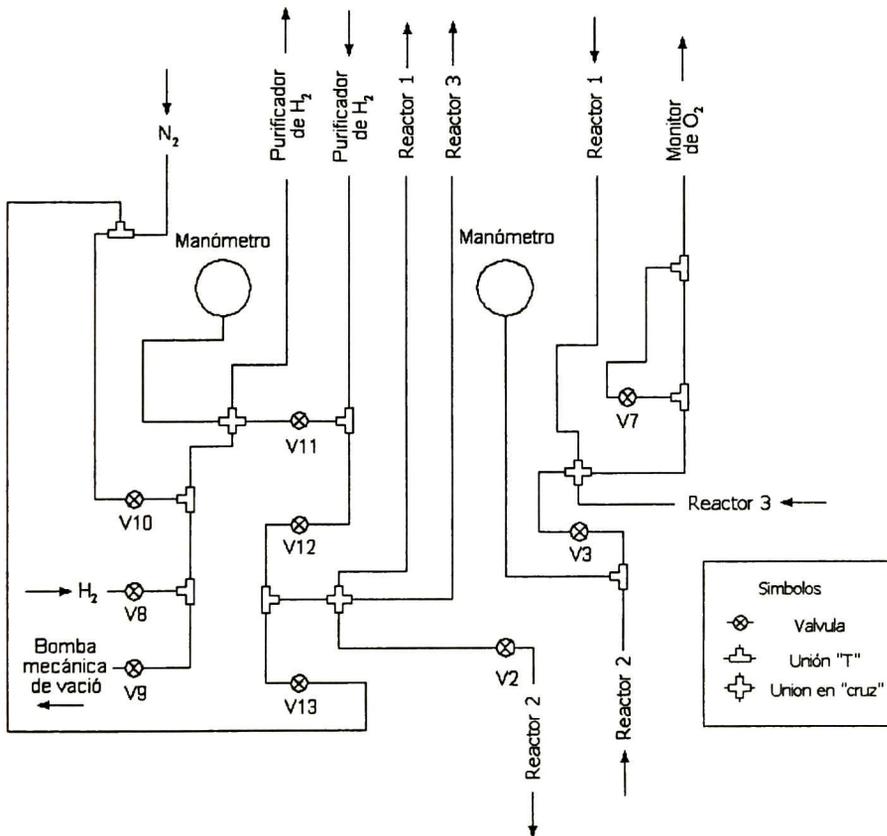


Figura 3.8 Panel central de control de gases.

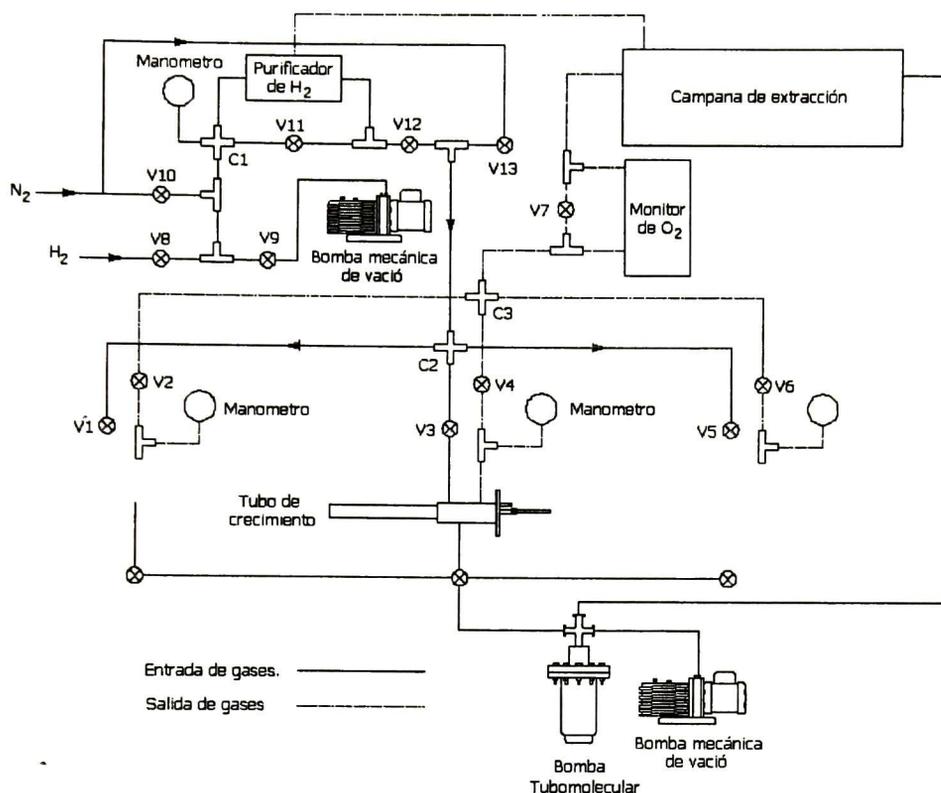


Figura 3.9 Diagrama del sistema de transporte de gases.

Tanto el hidrógeno como el nitrógeno son introducidos al interior del tubo de crecimiento por la tapa de acero inoxidable, a través de dos tubos de acero inoxidable de $\frac{1}{4}$ de pulgada de diámetro exterior, los cuales están soldados a un costado de dicha tapa como se muestra en la figura 3.4. Uno de los tubos de acero inoxidable (el de la entrada de los gases) está unido a un tubing de cuarzo que llega internamente hasta el extremo opuesto del tubo de cuarzo, liberando ahí el gas para obtener un flujo desde el extremo del tubo de crecimiento hasta el tubing de salida de acero inoxidable. Los gases de salida son conducidos a la campana de extracción localizada en mismo laboratorio. En el caso del H_2 , éste es quemado, en la campana, para mayor seguridad.

3.1.5 SISTEMA DE VACIO.

El sistema de vacío está formado por dos sistemas independientes. Uno, es un sistema turbomolecular compuesto por una bomba turbomolecular modelo TURBOVAC 50 y una bomba mecánica de respaldo modelo TRIVAC D16B. Incluye también: i) un convertidor electrónico de frecuencia (TURBOTRONIK) que controla la bomba turbomolecular y le provee energía y ii) una caja de conexiones que opera el sistema completo con un switch rotatorio. La bomba turbomolecular está conectada directamente a una línea central de acero inoxidable de 4.8 cm. de diámetro mediante dos abrazaderas tipo Balzers y dos anillos O´rings de vitón colocadas a los extremos de un tubo flexible de acero inoxidable de 5.25 cm. de diámetro con una longitud de 50 cm.

Esta línea está provista de tres válvulas de vacío de actuación rápida, con cuerpo de acero inoxidable y distribuidas simétricamente. Esta configuración permite acceder a cualquiera de los tres tubos de crecimiento, según las necesidades del operador, mediante la manipulación de la válvula de vacío colocada en la parte superior del tubo de crecimiento deseado.

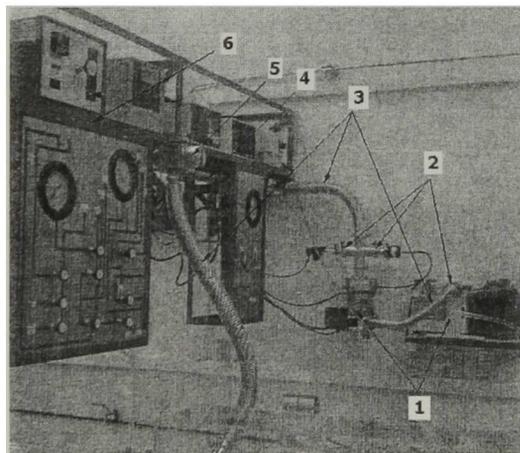


Figura 3.10 Detalle de algunos elementos del sistema de vacío. (1) Sistema turbomolecular (2) Abrazaderas tipo Balzers (3) Tubería flexible de acero inoxidable (4) Línea principal de vacío (5) Válvula de actuación rápida (6) Panel de válvulas.

La unión entre la válvula de vacío y la tapa de acero inoxidable se logra mediante dos anillos O´rings de vitón y abrazaderas tipo Balzers colocadas a los extremos de un tubo flexible de acero inoxidable de 5.25 cm de diámetro y 120 cm de longitud.

Para medir el vacío se uso una cabeza tipo pirani y otra de cátodo frío. Estas miden el bajo ($\sim 10^{-3}$ mbar) y alto vacío ($\sim 10^{-6}$ mbar) respectivamente. Ambos medidores están conectados directamente al convertidor electrónico de frecuencias (TURBOTRONIK), para su lectura. La presión máxima alcanzada por la bomba en el interior de la línea central de vacío con todas las válvulas cerradas es de aproximadamente 1×10^{-7} mbar y con la válvula abierta se obtuvo un vacío máximo de 5×10^{-6} mbar.

Se tiene también un sistema auxiliar de vacío para el purificador de hidrógeno y la red de gases, formado por una bomba mecánica de vacío Fisher Maxima C Plus modelo M4C. Esta bomba nos permite purgar la celda de paladio del purificador antes y después de apagar la celda. De esta manera el enfriamiento se hace bajo condiciones ideales y permite incrementar el tiempo de vida de dicha celda. Este sistema se encuentra conectado de forma independiente al sistema de vacío que utiliza la bomba turbomolecular. El arreglo final del sistema se muestra a detalle en la figura 3.11

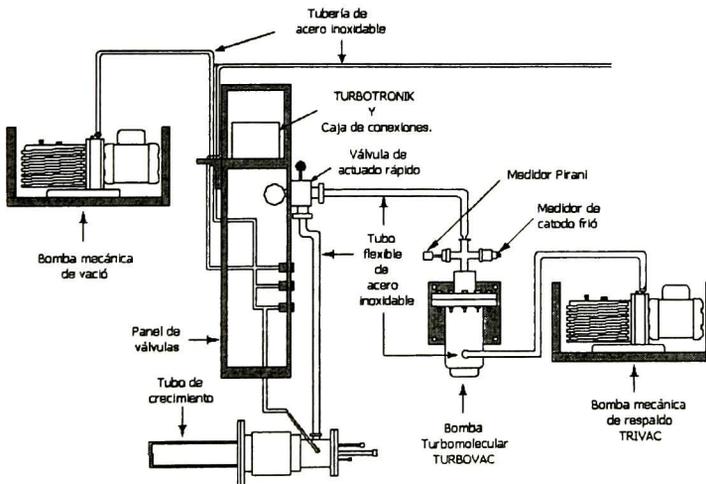


Figura 3.11 Vista transversal del sistema de vacío.

3.1.6 INSTALACIÓN ELÉCTRICA.

El sistema de crecimiento de epitaxia en fase líquida se encuentra ubicado en el laboratorio 6 de películas delgadas de la Unidad Cinvestav Querétaro. Fue necesario hacer adecuaciones a la instalación eléctrica existente, a fin de satisfacer las necesidades particulares del sistema de EFL. El trabajo realizado comprendió la instalación de una caja de switch y el tendido de las líneas de corriente desde dicha caja hasta el sistema de EFL, con diversas tomas de corriente distribuidas en toda el área de trabajo. Los requerimientos de potencia de los diferentes equipos fueron considerados, para una operación segura. Una línea trifásica de 220 Volts fue exclusivamente tendida para el horno eléctrico de difusión el cual está protegido por un arrancador magnético a plena tensión.

3.1.7 EQUIPO DE SOPORTE.

Como se mencionó anteriormente, el laboratorio de EFL está ubicado en el laboratorio No. 6 de Películas delgadas en la unidad Cinvestav Querétaro, el espacio destinado a dicho laboratorio sufrió significativas modificaciones, para poder montar el sistema y obtener las condiciones óptimas de crecimiento.

Se cuenta con los siguientes equipos que permiten la preparación de los sustratos y materiales de crecimiento, dentro del mismo laboratorio.

1. Campana de extracción. Ésta permite el manejo apropiado de los reactivos empleados durante la preparación del sustrato de crecimiento (desengrasado y ataque químico); así como el almacenaje de los mismos.

2. Medidor de espesor del sustrato (Micrómetro). Permite medir el espesor del sustrato antes de iniciar la preparación del mismo para el crecimiento.

Es muy importante mencionar que el sustrato no debe sobrepasar la profundidad del espacio destinado para éste en la regleta, si por el contrario el espesor es pequeño, el medidor nos ayudara para escoger la calza de grafito con el espesor apropiado para tener la altura apropiada en la regleta del bote.

3. Balanza analítica marca Ohaus modelo AP250E automática. Esta balanza permite pesar los materiales con una precisión de 0.01 mg. Dicha precisión es suficiente para tener alta reproducibilidad en los crecimientos. Es importante señalar que un pesaje incorrecto mueve la temperatura de saturación de los componentes de la solución de crecimiento, dando como resultado un crecimiento de mala calidad en cuanto a su morfología, composición e interfaces no abruptas, entre otros problemas.

4. Estufa de secado marca Binder, modelo BD, en su interior se mantiene la cristalería que se ocupa durante la preparación del sustrato de crecimiento (vasos, petries, probetas, etc.). Una vez utilizada la cristalería se enjuaga con agua destilada y se deja secar en su interior.

5. Pistola de Nitrógeno con filtro a la salida. Esta es utilizada durante la fase de desengrasado y ataque del sustrato, permitiendo el secado del sustrato con un gas inerte y libre de impurezas. También se utiliza para secar el Al después de un ataque químico, hecho al mismo antes de colocarlo dentro del reactor en la solución de crecimiento.

6. Caja de guantes. Esta nos permite acceder al interior del reactor. Su función es evitar que polvo del medio ambiente se meta al reactor durante el cargado- descarga del sistema.

3.2 PREPARACIÓN DE LOS MATERIALES DE CRECIMIENTO Y SUSTRATOS.

Los detalles en el montaje de un sistema de EFL, pueden variar considerablemente, dependiendo entre otras cosas, del compuesto a crecer, espacio disponible, etc. Sin embargo es muy importante, para la aplicación tecnológica de las capas crecidas, que dichas capas tengan bajas concentraciones de impurezas residuales ($n \text{ ó } p < 10^{14} \text{ cm}^{-3}$), por consiguiente resulta necesario eliminar fuentes de impurificación que pueden estar sujetas al control experimental, tales como, el manejo inapropiado de los elementos que forman la solución, exposición prolongada e innecesaria de las partes que conforman el reactor, fugas que dan lugar a la introducción de impurezas en el reactor y así como la limpieza del área de trabajo.

Adicionalmente se debe tener cuidado en el manejo de los reactivos y material de vidrio utilizado en la limpieza del sustrato los cuales son susceptibles a contaminación. Así, también es de suma importancia la calidad (grado de pureza) de los mismos.

3.2.1 LIMPIEZA DE LOS COMPONENTES DE LA SOLUCIÓN.

Galio:

Es fundido por calentamiento (baño maría) y puesto a hervir en HCl por 5 minutos. En seguida se lava con abundante agua desionizada y es separado en pequeños pedazos, momentos antes de que inicie su solidificación. Finalmente es secado perfectamente con nitrógeno y almacenado listo para el pesaje. Pesar con un error menor o igual a 0.1 mg.

Aluminio:

Una vez pesado, es atacado con ácido fosfórico (%) durante un tiempo de 15 min., en seguida se lava con abundante agua desionizada y se seca con nitrógeno. Es recomendable llevar al cabo esta operación momentos antes de introducirlo al tubo de crecimiento. Pesar con un error de ~ 0.01 mg.

GaAs (Policristalino):

Marca Flouroware Inc. de baja concentración de impurezas ($< 10^{12} \text{ cm}^{-3}$). No se necesita hacer limpieza. Pesar con un error de ~ 1 mg.

Una vez pesados y preparados todos los elementos que formarán la solución de crecimiento, cada uno se coloca en su respectiva caja petri, listos para cargarse.

3.2.2 LIMPIEZA DEL SUSTRATO DE GaAs.

i) Desengrasado

A fin de preparar el sustrato para el crecimiento se realiza el siguiente procedimiento de desengrasado, usando los siguientes los solventes en el orden y bajo las condiciones indicadas:

1. Xileno (en ebullición) 20 min.
2. Acetona (en ebullición) 20 min.
3. Metanol (enjuagar)
4. Isopropanol (enjuagar)
5. Secar con N_2 gas.

ii) Remoción de óxido

Se sumerge en H_2SO_4 puro durante 1.5 min.

iii) Ataque químico

Se prepara una solución H_2O (DI): H_2O_2 : H_2SO_4 en una proporción de 1:1:3 en volumen y se sumerge el sustrato durante 1.5 min. El ataque se realiza a una temperatura de 60°C .

Finalmente el sustrato se enjuaga con abundante agua DI hasta eliminar cualquier rastro del ataque y se seca perfectamente con N_2 de ultra alta pureza.

3.3 PESOS DE LOS COMPONENTES Y CONDICIONES DE CRECIMIENTO.

3.3.1 PESOS DE LOS COMPONENTES.

Finalmente se debe tener cuidado en el control preciso de las condiciones de crecimiento, como son: tiempo de recocido de la solución, temperatura de crecimiento y razón de flujo de H_2 . Estos parámetros impactan de manera importante la calidad del crecimiento.

Utilizando la teoría expuesta en el capítulo 2.4 y las figuras 2.8 y 2.9 (correspondientes al diagrama ternario en equilibrio del compuesto $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$), calculamos el porcentaje atómico de arsénico y aluminio para una temperatura de saturación de 800°C , estos valores son mostrados en la tabla 3.1.

Tabla 3.1 Porcentaje Atómico de Al y As para distintas concentraciones.

$Al_xGa_{1-x}As$ (x)	X'_{Al}	X'_{As}
0.50	0.004218	0.01263
0.55	0.005258	0.010668
0.60	0.006397	0.009713
0.65	0.007931	0.008589
0.70	0.0097027	0.007572
0.75	0.012241	0.006472
0.80	0.016552	.005108969
0.85	0.023069	0.003879112671
0.90	0.035198	0.003879112671
0.95	0.07393	0.003879112671

Sustituyendo el porcentaje atómico de Al y As en las ecuaciones 30 y 31 desarrolladas en 2.5, y usando una masa fija de Galio de 2 grs. obtenemos las masas de Al y GaAs (como fuente de As se utiliza GaAs policristalino de alta pureza) mostradas en la tabla 3.2 para las distintas concentraciones.

Tabla 3.2 Masas de Al y GaAs policristalino a distintas concentraciones (x)

$Al_xGa_{1-x}As$ (x)	m_{Al}	m_{GaAs}
0.50	0.003359	0.053995677
0.55	0.004180	0.045472624
0.60	0.0050821	0.041369145
0.65	0.0062965	0.036555065
0.70	0.0077010	0.032318012

Tabla 3.2 (Cont.) Masas de Al y GaAs policristalino a distintas concentraciones (x)

$Al_xGa_{1-x}As$ (x)	m_{Al}	m_{GaAs}
0.75	0.009719	0.027547191
0.80	0.01361905	0.02178104852
0.85	0.0187950569	0.0166070395
0.90	0.0294284038	0.0168175071
0.95	0.06745620782	0.01752682585

3.3.2 CONDICIONES DE CRECIMIENTO.

Tomando como base lo anterior los crecimientos fueron realizados de la manera siguiente:

1. Preparación del material de vidrio y reactivos utilizados en la limpieza de sustrato.
2. Calentamiento del purificador de H₂ hasta su temperatura de operación.
3. Calentamiento gradual del horno hasta alcanzar una temperatura de 803 ° C
4. Durante el proceso de limpieza del sustrato se carga el tubo de crecimiento con galio en un flujo alto de N₂. Realizando esta operación en el tiempo mas corto posible.
5. Una vez cargado el tubo de crecimiento, se hace vacío hasta alcanzar una presión aproximada de 10⁻⁶ mbar. Una vez alcanzada esta presión el tubo es llenado con H₂ de ultra alta pureza.
6. Se introduce el horno y el galio es recocido durante 1 hr a 800 ° C.

7. Finalizada la limpieza del sustrato, se procede al pesaje de los demás elementos que componen la solución de crecimiento, en este caso; arseniuro de galio (GaAs) y aluminio (Al).

8. Terminado el recocido de galio, el tubo de crecimiento es sometido una vez más a vacío para evacuar el H₂ existente en el mismo. Posteriormente los elementos restantes de la solución de crecimiento son introducidos en un flujo de N₂.

9. Ya cargado el bote con los elementos constituyentes de la solución, nuevamente se realiza vacío en el tubo de crecimiento, para posteriormente ser llenado con un flujo constante de H₂.

10. La solución de crecimiento es recocida por 2 hrs. a una temperatura de 810 ° C. Transcurrido este período, la temperatura es disminuida a 803 ° C y se recocinó otros 45 min.

11. Transcurrido este período de tiempo, el crecimiento se inicia con una razón de enfriamiento de 0.4 ° C/min aproximadamente, a partir de una temperatura de 803 ° C donde el ΔT varía dependiendo del tiempo de crecimiento empleado. El tiempo de crecimiento fue variado con el objeto de obtener películas con espesores mayores a 3 μm .

12. Terminado el crecimiento, el tubo de crecimiento es enfriado rápidamente hasta la temperatura ambiente, todo esto con el fin de evitar esfuerzos residuales ocasionados por los diferentes coeficientes de dilatación.

13. Alcanzada la temperatura ambiente, el flujo de H₂ es interrumpido y reemplazado por un flujo de N₂, el tiempo necesario para asegurar la no presencia de hidrógeno en el tubo. Realizada esta operación el tubo es descargado (solución y sustrato) después de unos minutos en el menor tiempo posible, esto para evitar contaminación en el interior del tubo.

14. Finalmente el tubo de crecimiento es llenado con un flujo de N_2 .

A continuación se presenta un diagrama que representa el proceso como una función del tiempo de recocido y las temperaturas utilizadas durante las distintas fases del proceso de crecimiento.

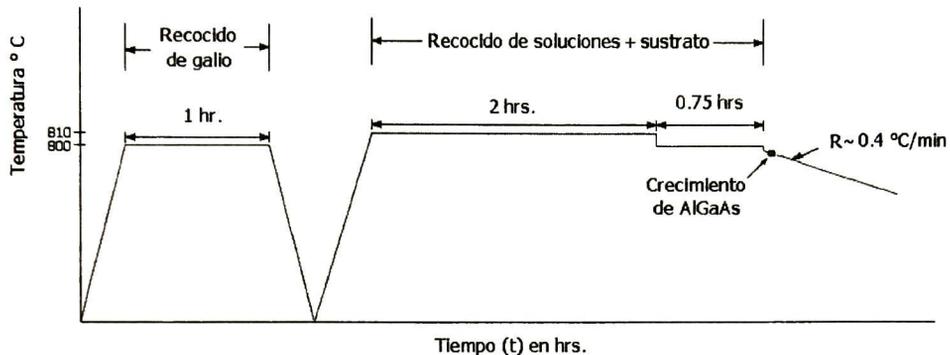


Figura 3.12 Diagrama simplificado del crecimiento epitaxial de un compuesto ternario de AlGaAs

3.4 CARACTERISTICAS DE LOS SISTEMAS DE MEDICIÓN.

3.4.1 MICROSCOPIO OPTICO.

El microscopio óptico es un microscopio marca Olympus BX60 para reflexión y transmisión. En ambos modos la luz está polarizada y se puede emplear para el análisis de la muestra. La ampliación total para este tipo de equipos con esta configuración es de 1000x. La Platina de la muestra se puede desmontar y/o bajar para acomodar muestras grandes. La documentación por medio de imagen, de las distintas muestras es posible gracias a una cámara fotográfica Olympus de tipo 12 modelo SC35, esta es registrada digitalmente por medio de un interfase a una computadora. Además cuenta con un compensador Berek que le permite medir birrefringencia es decir de fibras.

3.4.2 SISTEMA RAMAN.

El equipo Raman empleado en la caracterización de todas las películas de AlGaAs a sus distintas composiciones, tiene las siguientes características: es un Micro-espectrómetro Labram con dos líneas láser de medición; la primera de Helio-Neón a 20mW de potencia a 632.8 nm; la segunda línea es de Argón a 70mW de potencia a 488 nm. Utiliza un filtro holográfico de corte hecho por Kaiser Optical Systems, Inc. (modelo Supernotch plus), un CCD a 256 x 1024 pixeles usado como detector, una fase controlada por computador XY con una resolución espacial de 0.1 y dos rejillas de dispersión intercambiables (600 y 1800 g mm⁻¹)

Además cuenta con tres objetivos; El primero objetivo es de 100x que entrega un spot de medición de 1μm de diámetro; el segundo objetivo es de 50x y entrega un spot de medición de 2μm de diámetro; finalmente cuenta con un objetivo de 10x que entrega un spot de 10μm de diámetro, para medición. El intervalo de medición del equipo es de 50 cm⁻¹ hasta 4500 cm⁻¹.

3.4.3 DRIFRACTOMETRO DE RAYOS X DE ALTA RESOLUCIÓN.

Descripción del equipo:

El equipo utilizado es un difractómetro Phillips MRD de alta resolución, con el cual se trabajó. Consta de las siguientes partes principales:

1. Portamuestras o goniómetro, que controla la resolución angular.
2. Fuente de rayos X
3. Monocromador tipo Bartels, que controla la divergencia angular.
4. Detector.

A continuación se describirán en detalle cada una de estas partes:

1. Portamuestra o goniómetro: El goniómetro, sobre el cual están las unidades omega y 2theta, es un plato base en el que se encuentra un sujetador, donde se coloca la muestra. Esta base puede realizar movimientos sobre omega, que el permite rotar sobre el eje del difractometro, y además de que puede moverse en z, lo que permite hacer coincidir a la muestra con el eje del difractometro. También puede rotar la muestra sobre un eje horizontal (psi) para que los planos reflectantes se alineen verticalmente y puede rotarla sobre un eje normal (phi) para escoger una dirección sobre el eje horizontal. Puede acomodarse también en la direcciones x y y. En 2theta se mueve únicamente el detector, dejando a la muestra en el sujetador fija.

Los rangos de movimientos de los motores de cada una de estas diferentes unidades se presentan en la tabla 3.3

Tabla 3.3 Rango de movimiento de las diferentes unidades.

Movimiento	Resolución	
	Paso mínimo	Rango
ω	0.00025 °	De - 180° a 180°
2 θ	0.0005 °	De - 150° a 150°
ϕ	0.1 °	De - 180° a 180°
ψ	0.001 °	De - 15° a 15°
$\omega-2\theta$	0.00025 °	De - 180° a 180°
X	1 mm	De-75mm a 75mm
Y	1 mm	De-75mm a 75mm

2. Fuente de rayos X: La fuente de rayos X tiene una potencia de 2200 Watts y 55 mA. Consta de un tubo de rayos X LFF (Long Fine Focus) con un ánodo de cobre, que emite con una longitud de onda de 1.40597 Å. Para obtener las mediciones se utilizaron valores de 35 kV y 30 mA en la fuente.

3. *Monocromador tipo Bartels*. Los rayos X que salen de la fuente anteriormente descrita, son colimados hacia un monocromador de tipo Bartels, el cual consiste de cuatro cristales de Ge (110) de alta calidad cristalina y que se pueden configurar de 4 maneras diferentes, las cuales se enuncian en la tabla 3.4. El monocromador a su vez, es el encargado de colimar el haz de rayos X con la menor divergencia posible.

Tabla 3.4 Características de los 4 modos de difracción de un monocromador Bartels.

Modo	Divergencia aproximada (arcsen)	Intensidad relativa
4 cristales (440)	5	0.08
4 cristales (220)	12	1
2 cristales (440)	600	0.3
2 cristales (220)	250	3

La configuración de cristales con la cual se trabajó es la de los cuatro cristales en la reflexión (220)

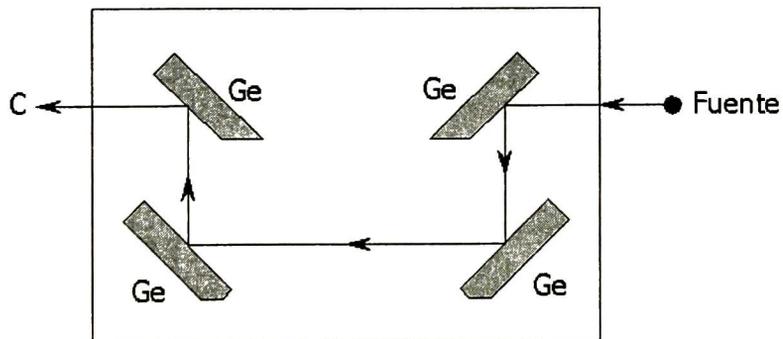


Figura 3.13 Esquema del monocromador Bartels con 4 cristales de Ge (220)

4. *Detector*: El detector utilizado en este equipo es de gas de Ar y esta unido a la unidad 2theta del goniómetro. Tiene un contador máximo de 500 000 cuentas.

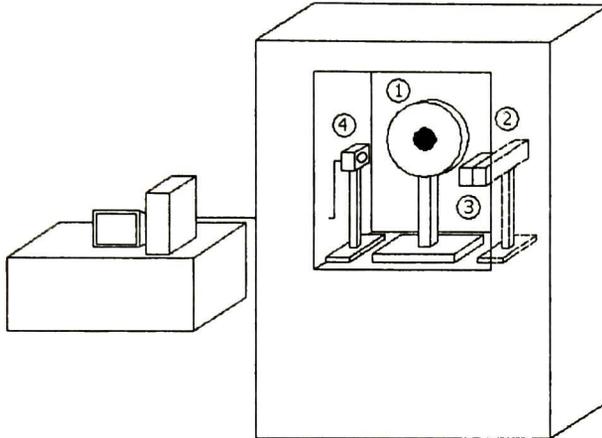


Figura 3.14. Esquema de las partes que componen el difractor de Rayos X: 1) Goniómetro 2) Tubo de rayos X, 3) Monocromador de Bartels y 4) Detector.

3.4.4 MICROSCOPIO ELECTRONICO DE BARRIDO.

El microscopio electrónico de barrido utilizado para medir composición, ESEM XL30 marca Phillips que cuenta con las siguientes características.

- Imágenes digitales hasta 2048 x 2048 pixel.
- Resolución de 25 nm a 1 kV y de 3,5 nm a 30 kV.
- Lentes magnéticas y bomba turbomolecular refrigeradas por agua.
- Detector de Si(Li) refrigerado con NL para rayos X.
- Espectros de energía de rayos X con una resolución de 128 eV.
- Detección cualitativa de elementos.

Estas características le permiten realizar análisis estructurales y de rayos X de la muestra, además de contar con la posibilidad de realizar estas pruebas en alto y bajo vacío.

CAPITULO IV RESULTADOS Y DISCUSIÓN.

4.1 CARACTERIZACIÓN DEL SISTEMA DE CRECIMIENTO Y EL CRECIMIENTODE LAS PELÍCULAS EPITAXIALES DE $Al_xGa_{1-x}As$.

En el crecimiento de películas epitaxiales es muy importante tener buen control en cuanto a la composición de la película, su espesor, y la concentración de impurezas, entre otras; con el fin de lograr un alto grado de reproducibilidad, esto último es muy importante en la fabricación de dispositivos prácticos. En el caso de la técnica de EFL, existen parámetros de crecimiento que deben ser considerados, a saber: i) La precisión en el pesado de las componentes de la solución de crecimiento, ii) La uniformidad de la temperatura a lo largo del bote de crecimiento, iii) Una razón de enfriamiento constante durante el crecimiento, iv) variación del grado de super-enfriamiento de la solución v) La pureza de los elementos de partida para formar la solución, vi) Los tiempos de recocido de la solución antes del crecimiento y vii) El flujo del gas de hidrógeno, viii) tiempo de crecimiento, entre otros. En este trabajo, los parámetros se escogieron en base a experiencias previas del grupo de trabajo y en referencias bibliográficas, pero fue necesario hacer algunas pruebas experimentales, previas al crecimiento de las películas para asegura que dichos parámetros se satisfacen.

Ahora bien, una vez hecho el crecimiento de las capas, primeramente hay que asegurar que la película se deposito sobre el substrato bajo las condiciones experimentales que se establecieron, y si es necesario hacer los ajustes pertinentes para lograr o mejorar el crecimiento. Para asegurar el depósito después del crecimiento las películas se revelaron y se midió el espesor de la misma mediante el microscopio metalográfico.

A continuación se presentan algunas pruebas experimentales que se hicieron en el sistema de crecimiento previo al depósito y sus resultados, así como la caracterización de los crecimientos epitaxiales de $Al_xGa_{1-x}As$.

4.1.1 PRECISIÓN EN EL PESADO DE LAS COMPONENTES DE LA SOLUCIÓN DE CRECIMIENTO.

Un análisis de "sensibilidades", para el caso del compuesto de GaAs y $\text{Al}_{0.3}\text{Ga}_{0.7}\text{As}$ se presentan en el apéndice A. Ahí se muestra que pesar con una "incertidumbre" de 0.1 mg para el Al y 0.01 mg para el GaAs producen variaciones muy pequeñas (~ 0.1 °C) respecto a la temperatura de saturación. Una vez seleccionada la temperatura de saturación de 800 °C y el rango de composiciones (x) del compuesto $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ (en el rango de 0.5 – 0.95), se calcularon los pesos de los diferentes compuestos y/o elementos involucrados usando los diagramas de fase del compuesto ternario AlGaAs, presentados en 2.1.4.

En la tabla (3.2) se presentan los pesos de los elementos calculados y los pesos reales. Como se ve de la tabla, los elementos se pesaron con una precisión del orden de 0.01 mg, por lo que consideramos que la desviación respecto a la temperatura de saturación es muy pequeña. Sin embargo, de los diagramas de fase se ve que en el caso de los compuestos ternarios, la desviación en peso no solo afecta a la temperatura de saturación, sino también a la composición.

Para considerar este efecto, se utilizaron los pesos reales de los elementos y compuestos para calcular las fracciones atómicas del Al y del As y se corrigieron las composiciones del compuesto ternario.

Como se puede ver de la tabla las fracciones atómicas reales (llamadas de aquí en adelante, composiciones nominales) difieren en menos del 1%, respecto a las calculadas inicialmente. Los valores corregidos de composición serán los que se manejarán como las composiciones nominales que tienen las películas epitaxiales.

4.1.2 UNIFORMIDAD DE LA TEMPERATURA A LO LARGO DEL BOTE DE CRECIMIENTO

Como ya se mencionó en el capítulo 2, la temperatura de saturación (T_s) es un parámetro muy importante en la técnica de EFL. Dado que la solubilidad del aluminio y el arsénico en el galio cambian con la temperatura, variaciones de pocos grados centígrados dan lugar a variaciones en la composición y en los espesores de las películas, así como también cambios en la morfología superficial [ref]. Por lo anterior es necesario contar con un perfil de temperatura constante a todo lo largo del tubo de crecimiento y en particular a todo lo largo del bote de grafito, que es en donde están contenidas las soluciones de crecimiento. Sin embargo experimentalmente no es sencillo ya que de un lado el horno horizontal (el otro lado está sellado con una tapa hecha de cemento refractario) esta en contacto con el exterior (que está a temperatura ambiente) a través del tubo de crecimiento, como se muestra en la figura 2.15. Como se mencionó en el capítulo 2, la temperatura en el interior del horno esta controlada por tres controladores programables, distribuidos simétricamente a lo largo del mismo; configuración con la cual se tienen tres zonas de calentamiento independientes, de esta manera, es posible incrementar la región plana, aumentando algunos grados el "set point" (valor seleccionado para que el controlador de temperatura lo alcance y/o mantenga) del controlador de la zona mas fría, respecto al los otros dos controladores.

Se hicieron pruebas a diferentes temperaturas (700, 750, 800 y 850 °C) y diferentes incrementos de temperatura del controlador de la zona fría (de 0 a 10 °C). Como se mencionó en el capítulo 3, los perfiles de temperatura en el interior del tubo de crecimiento se midieron usando un termopar (contenido en un tubo de cuarzo semiabierto), que corre a todo lo largo del tubo y pasa a través del bote de grafito. En la parte superior de la figura 4.1 se muestra una gráfica de la temperatura en función de la distancia para un valor de set point de 703 °C del controlador de la zona fría y de 700 °C para los otros dos controladores.

En la parte inferior de la misma figura se presenta también un esquema de la posición real (a escala) que guarda el tubo de crecimiento con su bote de grafito dentro del horno. El cero del eje x corresponde a la posición inicial del termopar, éste sale aproximadamente 3 cms a la izquierda del bote de grafito.

De la figura se ve que la temperatura es casi constante en una longitud de aproximadamente 40 cms con una variación de ± 0.3 °C, esta longitud nos asegura un buen control experimental durante el crecimiento, ya que la longitud total del bote de grafito es de ~ 17 cms. Cabe mencionar que se hicieron varias pruebas cambiando el set-point de los controladores pocos grados alrededor de un valor (por ejemplo el de 700 °C) y los mejores resultados son los mostrados en la figura; esto es, "poner el set-point del controlador de la zona fría tres grados arriba de los otros dos controladores, estos últimos dos, puestos a la misma temperatura". Experimentos hechos a temperaturas de 750, 800 y 850 °C dieron perfiles muy similares. Finalmente, como se ve de la figura, la temperatura real en la *región plana* es 3 grados centígrados arriba del set point de los controladores de la zona correspondiente. Así una vez seleccionada la T_s de trabajo, el set-point los controladores debe ponerse tres grados centígrados abajo.

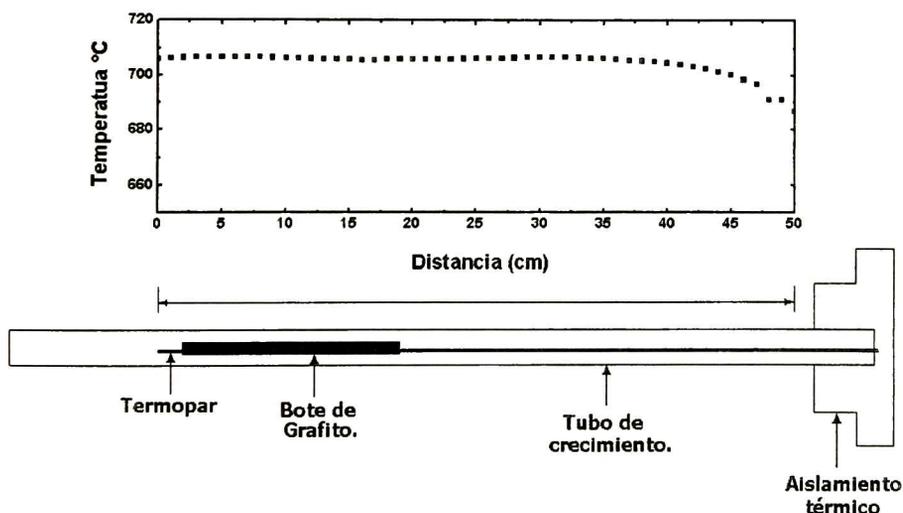


Figura 4.1 Perfil de temperatura en el interior del tubo de crecimiento.

4.1.3 RAZÓN DE ENFRIAMIENTO DURANTE EL CRECIMIENTO EPITAXIAL

Como se mencionó en el capítulo 2, (ec. 2.12) el espesor de la película epitaxial depende de la razón de enfriamiento. En la figura 4.2 se presenta el comportamiento de la temperatura en función del tiempo en el rango de temperatura de 803 a 796 °C, medido exactamente abajo de la celda que contiene la solución de crecimiento de AlGaAs, y para una razón de 0.3 °C/min programada en los controladores-programadores de temperatura del horno horizontal. Como se ve de la figura el comportamiento es lineal.

Un ajuste por mínimos cuadrados nos dio un valor de 0.31496 °C/min y con una desviación menor del 4 % de la pendiente. Pruebas experimentales realizadas a otras razones de enfriamiento dieron resultados similares, con desviaciones menores al 5%. En este trabajo se seleccionó la misma razón de enfriamiento para todos los crecimientos, 0.4 °C/min.

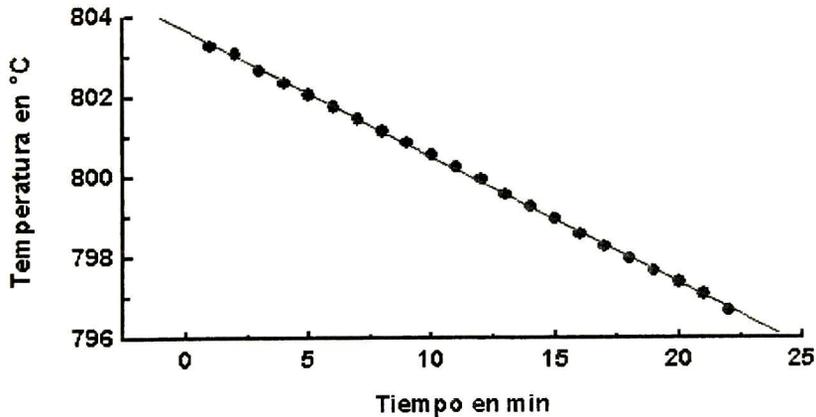


Figura 4.2 Rampa de temperatura

4.1.4 ESPEORES DE LAS PELÍCULAS EPITAXIALES

De la teoría presentada en el capítulo 2, el espesor (τ) de la película depende de la temperatura de saturación (T_s), de la razón de enfriamiento, del tiempo de crecimiento (t_c) y del grado de superenfriamiento, ΔT . Esto último es la diferencia entre la temperatura de saturación y la temperatura inicial del crecimiento ($= T_s - T_i$). Además el espesor también depende de la composición de la película del compuesto ternario, ya que el coeficiente de difusión del arsénico en el galio va disminuyendo conforme aumenta la cantidad de aluminio en la solución de crecimiento.

En este trabajo, tanto la temperatura de saturación, la razón de enfriamiento, así como el grado de superenfriamiento, se mantuvieron constante, a los valores de 800°C, 0.4 °C/min y 4 °C, respectivamente. Los parámetros que se variaron fueron el t_c y la composición de la película (x) en el compuesto $Al_xGa_{1-x}As$. En total se caracterizaron 10 muestras, que fueron desde una composición ~ 0.5 hasta ~ 0.95 en pasos de ~ 0.05 . El t_c de la película con mas baja composición de Al fue de 30 minuto y se fue incrementado hasta llegar a 125 min, para la película con el mas alto contenido de Al.

En la tabla 4.1 se presenta, para cada muestra, su composición nominal, t_c y el τ correspondiente. Los 30 minutos del crecimiento CE6 se seleccionó basados en resultados publicados en películas intrínsecas de $GaAs^{[44]}$, con la idea de obtener espesores mayores a 2 μm para la primera composición ($x = \sim 0.5$). Como se ve de la tabla, la t_c se incrementó en 5 minutos conforme aumentó la composición de las películas, a excepción de las dos últimas muestras, cuyo incremento fue substancial, esto es, de 15 y 35 minutos respectivamente, con respecto a la composición inmediata anterior. Como ya se mencionó, el incremento en el t_c fue necesario para compensar la disminución del coeficiente de difusión del As en Galio y evitar que el espesor de las capas disminuyera drásticamente.

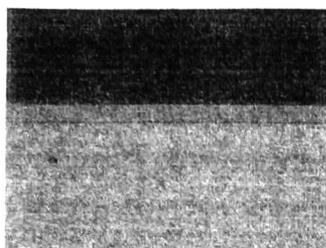
Comparando los τ y sus t_c respectivos de las muestras CE5 y CE15, se ve que aún cuando el τ de esta última es menor, fue necesario un factor de 4.5 en t_c para obtener capas de espesores similares.

Tabla 4.1 Resultados de espesor para cada muestra con su respectiva composición, tiempo y espesor.

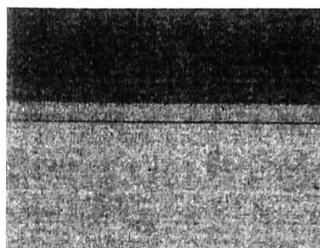
Muestra	Composición (x) Al _x Ga _{1-x} As	Tiempo (min)	Espesor (μm)
CE6	0.49	30	3.33
CE5	0.56	35	3.51
CE7	0.60	40	3.70
CE8	0.656	45	3.51
CE9	0.70	50	3.88
CE11	0.76	55	3.88
CE12	0.80	60	2.96
CE13	0.856	65	3.15
CE14	0.90	80	3.33
CE15	0.953	125	2.40

En la figura 4.3 se presentan cuatro imágenes que muestran el espesor de la capa epitaxial, éstas fueron tomadas con microscopio óptico después de “clivar y revelar” el crecimiento. La superficie, es el plano cristalino, correspondiente a la dirección (110). Del conjunto de imágenes, se puede observar que el espesor de las películas es uniforme a lo largo de la superficie del sustrato.

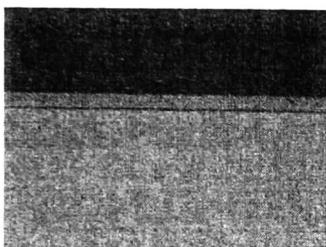
Aún cuando solo se observa una longitud de aproximadamente 55 μm (las dimensiones del sustrato son de 8 x 9.5 mm) el espesor fue muy uniforme con excepción de los bordes del sustrato. El crecimiento en los bordes se incrementa conforme se va aproximando al borde del sustrato. La longitud de la región en donde el espesor es no uniforme es de aproximadamente 150 μm .



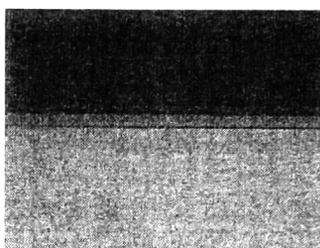
CE5 ($x = 0.56$)
Espesor: $3.51 \mu\text{m}$



CE8 ($x = 0.656$)
Espesor: $3.51 \mu\text{m}$



CE12 ($x = 0.80$)
Espesor: $2.96 \mu\text{m}$



CE15 ($x = 0.953$)
Espesor: $2.40 \mu\text{m}$

Figura 4.3 Vista de las películas epitaxiales de $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$

4.2 ESPECTROSCOPIA RAMAN

Para cada composición, se hicieron dos tipos de medida. Una fue sobre la superficie de la muestra que corresponde a la orientación cristalina [100]; y la otra fue de "perfil" correspondiente a la orientación [110]. Para estas últimas, se hicieron tres mediciones, una en la interfase sustrato-película, la segunda a la mitad del espesor la película y la tercera muy cerca de la superficie. Todos los espectros se obtuvieron usando la línea de 6328 \AA de un laser de Helio Neón, el diámetro del haz de excitación fue de $1 \mu\text{m}$ (se usó el objetivo de 100x). La configuración fue de dispersión hacia atrás (backscattering) y la polarización del haz fue paralela al plano (110) en las medidas hechas sobre el plano (100) y para las medidas sobre el plano (110) fue paralela al plano (100).

4.2.1 RESULTADOS EN LA ORIENTACIÓN [100]

Como se vio en la sección anterior, se prepararon un total de 10 muestras, cada una de ellas, con diferente contenido de Al en un rango de $0.5 < x < 0.95$ y con una diferencia entre ellas de ~ 0.05 . En la figura 4.4 (a) y 4.4 (b), se presentan todos los espectros Raman de las capas crecidas en la región de los 100 a 450 cm^{-1} . En el lado izquierdo de cada espectro se indica su composición nominal correspondiente.

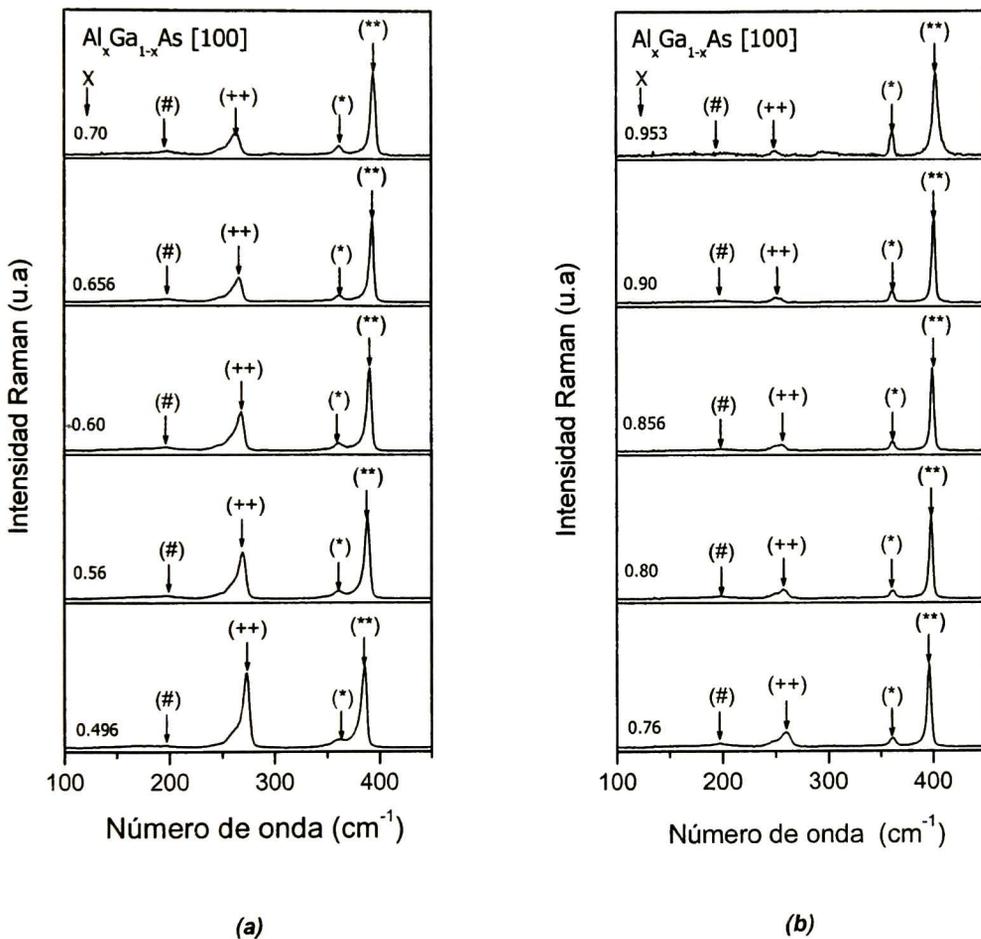


Figura 4.4 (a) y (b) Picos Raman del compuesto $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ en la orientación cristalina [100]. Los símbolos (#), (++) , (*) y (**) representan los modos fonónicos (DALA), LO(GaAs), TO(AIAs) y LO(AIAs)

Como ya se mencionó en el capítulo 2, de acuerdo a las reglas de selección, para esta orientación cristalina los únicos modos permitidos son dos, el LO(AlAs) y el LO(GaAs). Estos modos corresponden al pico observado en rango de los 385 a los 403 cm^{-1} para el primero (indicado con ** en la fig) y el observado en rango de los 250 a los 273 cm^{-1} para el segundo (indicado con un ++ en la fig.). Como es de esperarse, la intensidad relativa de la señal correspondiente al modo LO(GaAs) disminuye conforme se incrementa el contenido de Al en la película. También se observa que la posición del máximo de intensidad de ambas emisiones dependen del contenido de Al en la muestra.

En la figura 4.5 se muestra la razón de el área bajo la curva de los picos LO(GaAs)/LO(AlAs) como una función de la composición, en la cual puede observarse que esta razón presenta un incremento lineal con el incremento del contenido de Al, lo cual está en concordancia con lo discutido anteriormente y pone de manifiesto la incorporación de éste en la misma proporción en todo el rango estudiado.

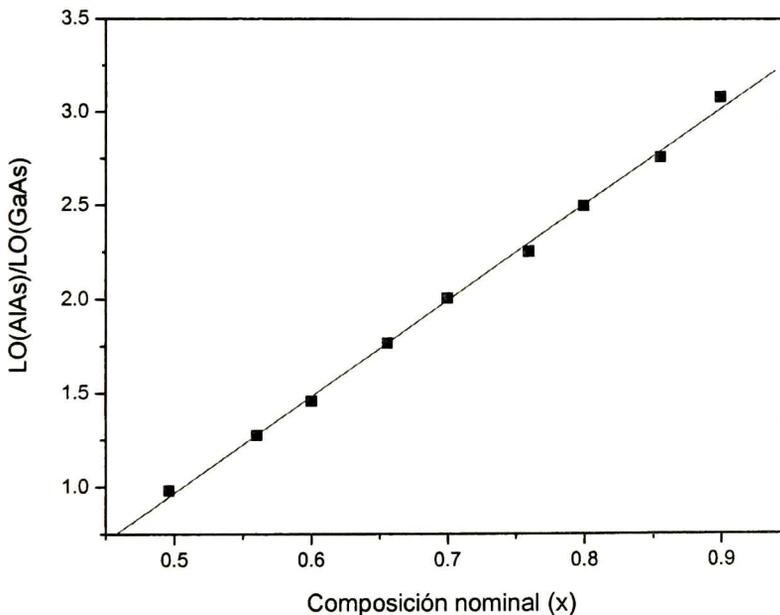


Figura 4.5 Razón de áreas LO(GaAs)/LO(AlAs) como una función de la composición

Dichas áreas bajo la curva correspondiente a los picos LO(GaAs) y LO(AlAs) fueron obtenidas a partir de la deconvolución de cada uno de los espectros Raman para cada composición. En la figura 4.6 se muestra a manera de ejemplo la deconvolución de un espectro Raman correspondiente a la muestra CE5 ($x = 0.56$), en donde se puede observar el excelente ajuste obtenido de los puntos experimentales provenientes del espectro Raman.

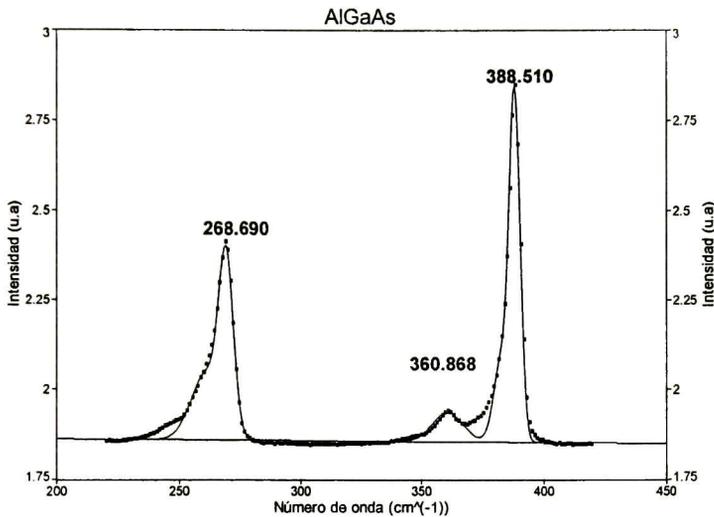


Figura 4.6 Deconvolución del espectro Raman para la muestra CE5.

Aún cuando, para esta orientación cristalina únicamente se deberían observar los modos LO, se ve de las figuras que los espectros presentan mas picos. Por ejemplo dos de éstos son el observado alrededor de los 361 cm^{-1} (indicado en la figura con (*)) y el otro que se presenta como un hombro a la izquierda del pico asociado al modo LO(GaAs). Estos dos picos tienen la siguiente característica: conforme se incrementa x , la intensidad relativa del pico (*) se mantiene respecto al pico (**) este último, asociado con el modo LO(AlAs); y algo muy similar sucede con la señal que se presenta muy cerca, por debajo del pico (++). De lo anterior consideramos que ambas señales corresponden a modos asociados a vibraciones AlAs y GaAs.

Por sus valores de energía (tomando como referencia lo reportado para algunas composiciones) estos dos picos deben estar asociados a los modos TO(AlAs) para la señal marcada con (*) y al modo TO(GaAs) para la señal localizada muy cerca a la izquierda del modo LO(GaAs).

Varias pueden ser las razones de la presencia de los modos TO, i) Olego y Cardona^[60] lo atribuyen a la no conservación del vector de onda y a la pérdida de la regla de selección por la dispersión elástica debido a las impurezas ionizadas del dopante. ii) a la desviación de la geometría de dispersión hacia atrás^[61] (backscattering) y iii) Abstreiter y col.^[62] encontraron que, en el crecimiento de películas de $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ por MBE, la presencia e intensidad de los modos TO dependen de la contaminación por carbono en la superficie del substrato, antes de iniciar el crecimiento. La presencia la atribuyen a una ligera pérdida de orientación de la película crecida, por una contaminación mayor a 0.3 monocapas de carbono.

La primera, pensamos que no es atribuible a las películas obtenidas en este trabajo ya que la presencia de los modos TO han sido observados únicamente en muestras con una concentración de impurezas $\geq 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ (tipo P). En nuestro caso no se hicieron medidas eléctricas para conocer la concentración de impurezas, pero pensamos que la concentración de éstas, en todas las películas esta por debajo de 10^{16} cm^{-3} ; ya que no se utilizó ninguna impurezas intencional y las únicas fuente de impureza pueden provenir de los elementos que forman la solución. Sin embargo éstos tienen una pureza mayor o igual a 5N y también hay que considerar que antes del crecimiento la solución es recocida por 5 horas en flujo de H_2 de alta pureza antes del crecimiento, por lo que consideramos que las películas son de baja concentración de impurezas. Otra posible fuente de alta concentración de impurificante (carbono) en la película, podría ser el bote de grafito, pero hay que considerar que para las temperaturas de crecimiento usadas, la solubilidad de éste en Galio es muy baja por lo que es improbable dicha contaminación.

La presencia de los modos TO, tampoco la podemos atribuir a la desviación de la geometría de backscattering, ya que las medidas se hicieron en un sistema de micro-Raman que utiliza un objetivo de microscopio colocado perfectamente perpendicular a la muestra que es por donde sale la radiación de excitación.

En concordancia con Abstreiter y col, pensamos que los modos TO observados, esta mas bien relacionada con la presencia de carbono en la superficie del substrato, antes de iniciar el crecimiento epitaxial. La fuente de carbono en la superficie del substrato ≥ 0.3 monocapas, creemos que puede estar presente antes de introducir el substrato de crecimiento y el cristal de protección al reactor de crecimiento y/o a la presencia de orgánicos adsorbidos en el bote de grafito al abrir el reactor para cargar el sistema.

Como se ve de las figuras 4.4(a) y 4.4(b) todas las muestras presentan una banda de emisión de relativamente baja intensidad alrededor de los 200 cm^{-1} (indicados en las figs con el símbolo #). Estos modos no permitidos ya han sido reportados por varios investigadores. O. K. Kim and W.G Spitzer^[63] lo observaron en muestras de $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ para composiciones $x = 0.14-0.54$.

En otros trabajos también se han reportado pero solo en muestras con $x > 0.4$ ^[64,65]. Tsu y col.^[65] han interpretado a esta banda, como un modo longitudinal acústico activado por el desorden (modo DALA del inglés Disorder Activated Longitudinal Acoustic) que resulta de la relajación de las reglas de selección en muestras aleadas, como es el caso del compuesto $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$.

Finalmente para esta orientación se presentan las curvas que relacionan la dependencia de x con los modos fonónicos TO, LO tipo AIAs(like), GaAs(like) del compuesto $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ (fig. 4.7).

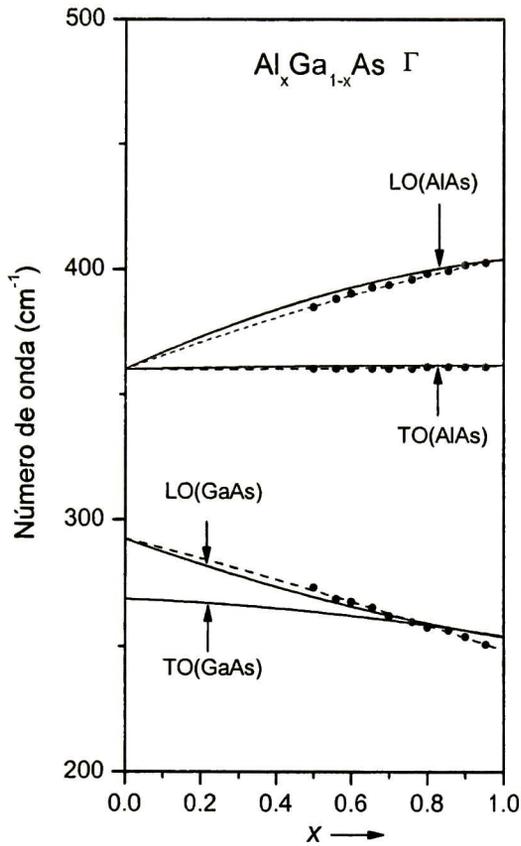


Figura 4.7 Energía fonónica óptica para el $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ como una función de la composición (x), orientación [100].

La línea continua representa el ajuste cuadrático propuesto por Adachi^[36] obtenido de la interpolación de los resultados obtenidos por Kim y Spitzer^[35] para composiciones menores a $x \leq 0.4$ para esta aleación ternaria. Los puntos experimentales presentados en esta figura relacionan la composición nominal de las películas crecidas (determinada mediante las ecuaciones 2.43 y 2.44 y utilizando el pesaje registrado para cada crecimiento) con los modos fonónicos $\text{TO}(\text{AlAs})$, $\text{TO}(\text{GaAs})$ y $\text{LO}(\text{AlAs})$, obtenidos a partir de los espectros Raman para cada composición en esta orientación presentados en las figuras 4.4(a) y 4.4(b).

Cada composición presenta un número de onda característico asociado a cada modo fonónico presente, hecho que nos permite relacionar la composición con dichos modos. La línea punteada que une todos los puntos experimentales representa el ajuste cuadrático obtenido para estos puntos y el cual presenta una desviación menor al 1 % respecto a la aproximación propuesta por Adachi^[36], nosotros creemos que esto puede deberse a: i) Al hecho de que los diagramas de fase son construidos mediante expresiones teóricas, y que a pesar de ser una muy buena aproximación, no representan completamente el comportamiento de estas aleaciones, en nuestro caso a altos contenidos de Al la información del diagrama ternario es escasa a estas concentraciones ii) defectos en la geometría de dispersión, hecho que puede hacer variar el número de onda en la aleación y como se explico anteriormente genera la aparición de modos prohibidos fonónicos en esta orientación iii) ya que la aproximación propuesta por Adachi esta basada únicamente en concentraciones menores a 0.4 no refleja completamente el comportamiento de estos modos a altos contenidos de aluminio.

4.2.2 RESULTADOS EN LA ORIENTACIÓN [110]

Como ya se mencionó al inicio de la sección 4.2, para esta orientación se efectuaron tres medidas en cada una de las muestras de la serie crecida. La primera muy cerca de la superficie de la película (región L1), a la mitad de la interfase substrato-película y superficie (región L2) y la tercera sobre la interfase substrato-película. En las figuras 4.8 (a) y 4.8(b) se presentan los espectros Raman de toda la serie para la región L1. Las figuras 4.9 (a) y 4.9(b), y las 4.10(a) y 4.10(b) corresponden a los espectros de las regiones L2 y L3, respectivamente.

Para esta orientación cristalina la regla de selección permite únicamente los modos TO(GaAs) y el TO(AIAs), sin embargo sucede algo similar a lo discutido en la sección 4.2.1, esto es, los espectros presentan modos de vibración adicionales, entre los que se encuentran los no permitidos, como lo son el LO(GaAs) y el LO(AIAs).

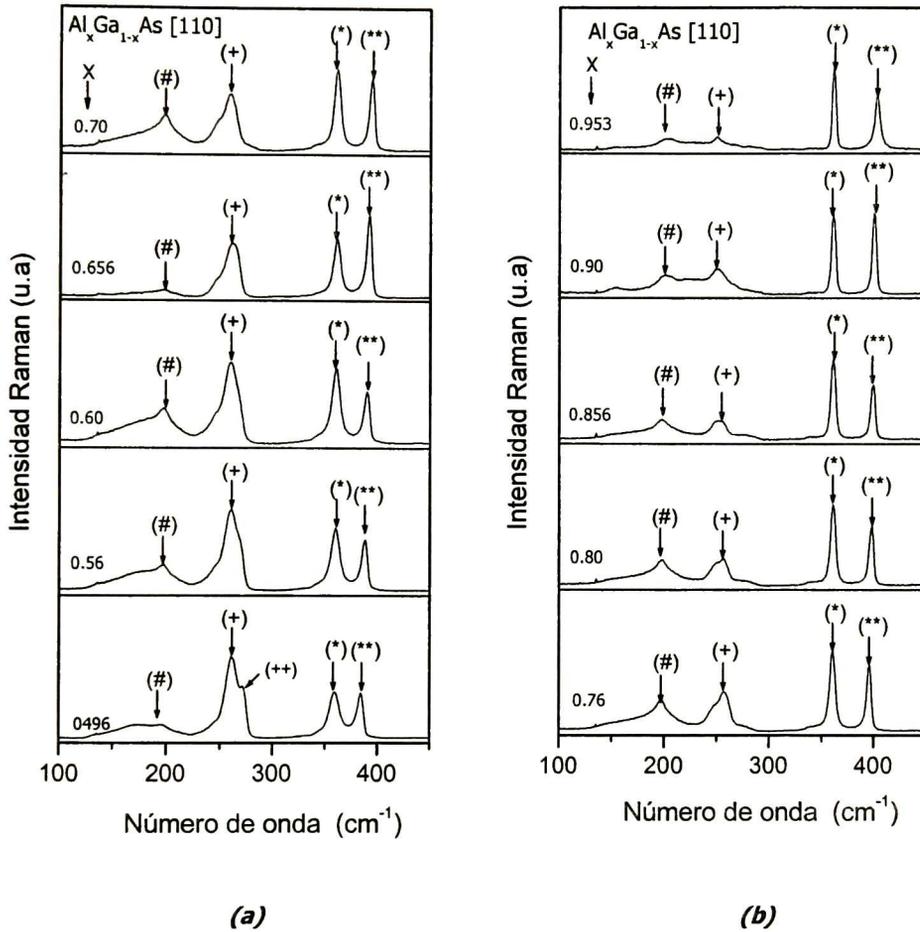


Figura 4.8 (a) y (b) Picos Raman del compuesto $Al_xGa_{1-x}As$ en la orientación cristalina [110] región L1. Los símbolos (#), (+), (*) y () representan los modos fonónicos (DALA), TO(GaAs), TO(AIAs) y LO(AIAs) respectivamente.**

Comparando estos espectros Raman, con los discutidos en la sección anterior, las diferencias mas importantes son las siguiente: i) Los anchos medios de todos los picos de los espectros son mayores para esta orientación cristalina que para la orientación [100], y ii) La intensidad de los modos no permitidos (los LO^s) es muy similar a los modos permitidos.

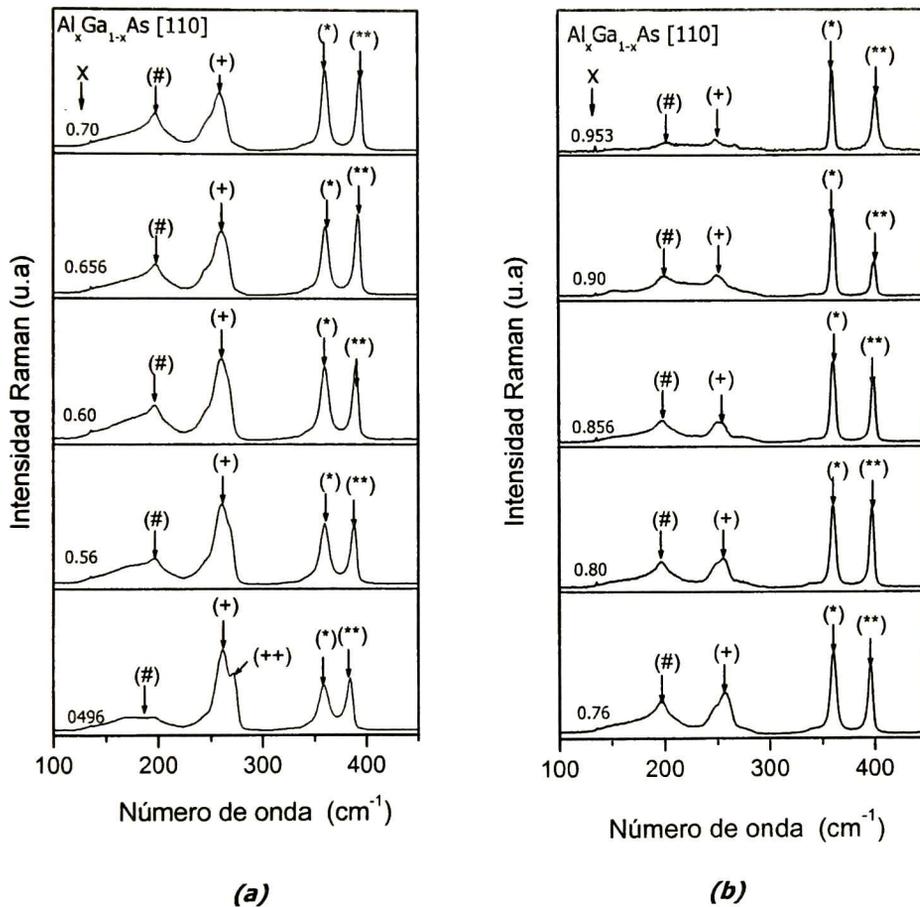


Figura 4.9 (a) y (b) Picos Raman del compuesto $Al_xGa_{1-x}As$ en la orientación cristalina [110] región L2. Los símbolos (#), (+), (*) y () representan los modos fonónicos (DALA), TO(GaAs), TO(AlAs) y LO(AlAs) respectivamente.**

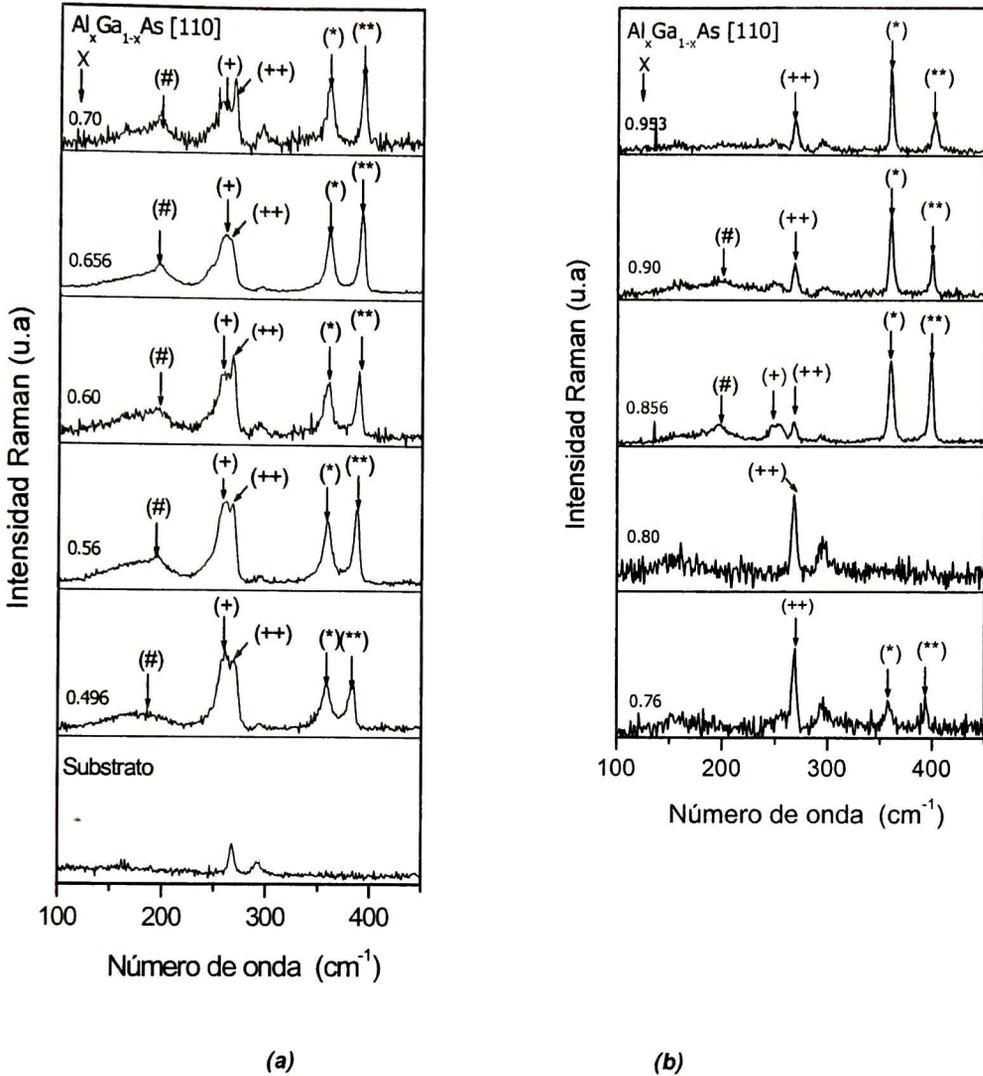


Figura 4.10 (a) y (b) Picos Raman del compuesto $Al_xGa_{1-x}As$ en la orientación cristalina [110] región L3. Los símbolos (#), (+), (*) y (**) representan los modos fonónicos (DALA), TO(GaAs), TO(AlAs) y LO(AlAs) respectivamente.

La primera creemos que puede estar asociada a una mayor relajación de la regla de selección $\mathbf{q} = 0$, debido a que las fluctuaciones de potencial asociadas al desorden composicional sean mayores para ésta orientación cristalina respecto a la [100], ó también podría deberse a que posiblemente la energía de los fonones decrete mas (tanto en el GaAs como el AlAs) conforme el vector de onda del fonón se incrementa.

Respecto al punto ii) se puede entender en base a lo discutido en la sección 4.2.1. La presencia de los modos LO no permitidos para esta orientación cristalina, creemos que tiene el mismo origen que los modos TO no permitidos en la orientación [100], esto es, la presencia de carbono en la superficie del sustrato da lugar a un crecimiento con una pequeña pérdida de orientación cristalina que rompe la regla de selección. El hecho de que las intensidades de los modos no permitidos sea muy parecida a los modos permitidos, posiblemente este asociado a que en la dirección cristalina [110] dicha pérdida de orientación es mayor.

Como se ve de las figuras 4.8(a) y 4.8(b), para la región L1, y las correspondientes a las regiones L2 y L3, todos los espectros presentan una banda de emisión de alrededor de los 200 cm^{-1} (indicados en las figs con el símbolo #). Esta banda de emisión ya fue discutida en la sección 4.2.1, y como ya se mencionó, se ha interpretado como un modo longitudinal acústico activado por el desorden composicional (modo DALA del inglés Disorder Activated Longitudinal Acoustic) que resulta de la relajación de las reglas de selección en muestras aleadas, como es el caso del compuesto $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$.

A diferencia de lo observado para la orientación [100], esta banda resultó relativamente de mayor intensidad. Nosotros pensamos que posiblemente esta característica, al igual que la presencia de los modos no permitidos LO(AlAs) y LO(GaAs), se deba a la pérdida de orientación cristalina, debido a la presencia de carbono en la superficie del sustrato; y que dicha pérdida de orientación es mayor en la dirección cristalina [110]. Así mismo, el hecho de que esta banda es relativamente intensa, reafirma la interpretación que se le ha dado, de asociarla al modo DALA. Ya que como se ve de los espectros a medida que se incrementa el contenido de aluminio en la película (disminuye el desorden composicional) la intensidad de dicha banda disminuye. Cabe mencionar que los espectros de las muestras medidos en la interfase sustrato-película (región L3) aparecen con una razón señal-ruido menor que las correspondientes a las regiones L1 y L2.

Esto se debe principalmente a que la emisión proviene, aproximadamente de un 50% del sustrato y el otro 50% de la película. En la figura 4.8(a) se presenta, junto con los espectros de las películas, el espectro Raman del sustrato. Como se ve, la intensidad de la señal del sustrato es relativamente baja, por lo que los espectros resultantes provenientes de las interfaces, son más "ruidosos". De los mismos espectros, se puede observar que además de las emisiones ya discutidas, aparecen dos picos más, uno de ellos alrededor de los 292 cm^{-1} y otro más ancho alrededor de los 265 cm^{-1} . Dichas emisiones no se "mueven" con la composición (x), por lo que se puede pensar que estas provienen del sustrato. Esto último es corroborado al observar el espectro del sustrato (fig. 4.10(a)). En la figura 4.11 se presenta el valor del número de onda del modo LO (A1As) observado en los espectros Raman, proveniente de la orientación cristalina [110], en función de la posición del espesor, y en función de la composición (x).

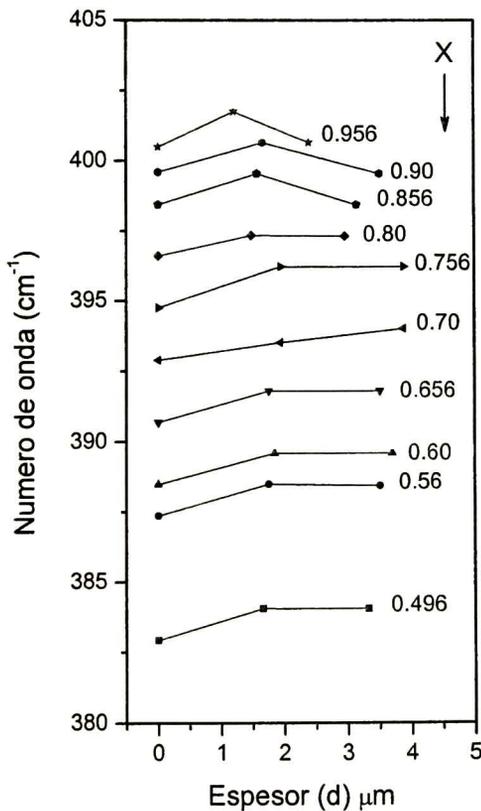


Figura 4.11 Modos LO(A1As) para las regiones L1, L2 y L3 en función del espesor.

Para cada composición se tienen tres medidas, ya que estas provienen de la región L1, L2 y L3. En la escala x (espesor), a excepción del primer punto (de la región L3), los otros dos aparecen a diferente valor ya que las películas tienen diferentes espesores. (ver tabla 4.1). Como ya se discutió en la sección 4.2, la posición del fonón LO (AIAs) se corre a mayores energías conforme se incrementa el contenido de Al, de esta manera, el incremento del valor del número de onda en el eje "y" esta en concordancia con los valores de x nominales indicados en la figura. Sin embargo, una variación del valor de la energía del modo LO(AIAs) en la dirección del crecimiento, nos indicaría que película presenta un gradiente en el contenido de Al.

Es bien conocido, que debido a la alta solubilidad del Al en una solución de Ga, el crecimiento epitaxial de películas de $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ resultan con un gradiente (generalmente lineal) de concentración en la dirección de crecimiento, yendo desde un valor mas alto, cerca de la interfase, a otro mas pequeño, en la superficie del crecimiento. Este efecto es mas pronunciado cuando se crece a bajos contenidos de Al ($x < 0.30$). De la figura, se observa que la energía del modo LO(AIAs) es menor en la interfase (región L3) que en la zona intermedia (región L2).

También se ve, que a excepción de las últimas tres películas ($x \geq 0.75$), la energía del modo LO (AIAs) en la región L2 es muy similar al de la región L1. De lo anterior podemos decir que existe un incremento del contenido de Al en la dirección del crecimiento, al pasar de la interfase a la región intermedia, y luego permanece constante. Sin embargo, dicho incremento es contrario a lo que se mencionó sobre el efecto de la alta solubilidad de Al en una solución de Ga. Nosotros creemos que el menor valor de energía del modo LO(AIAs) en la región L3 respecto a las otras dos regiones, se deben a una compresión de la red en la dirección perpendicular al crecimiento de la película, y no a un gradiente de concentración.

Por último se observa de la figura, que para las películas con un contenido de Al $x \geq 0.75$, la energía del modo LO(AIAs) en la región L1 (cerca de la superficie del crecimiento) aparece a valores menores con respecto a la zona intermedia (región L2).

A este respecto es importante mencionar que conforme se incrementó el contenido de Al (después de sacar el crecimiento del reactor), la superficie del crecimiento, se tornaba menos especular (se opacaba) y pasaba de una apariencia "metálica semejante a la plata" a un tono café claro. Esto lo asociamos a la oxidación paulatina de la superficie debido al alto contenido de Al. Por lo anterior pensamos que la disminución de la energía del modo LO se puede deber a: 1) una disminución del contenido de Al en la película de $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ en la región muy cercana a la superficie del substrato por el consumo de Al en dicha oxidación y/ó 2) un efecto de compresión sobre la película debido al crecimiento de los óxidos encima de la capa epitaxial. Este último efecto es incrementado por la presencia de dos óxidos, uno la superficie del plano (100) y el otro en la superficie del plano (110).

En la figura 4.12 se muestra en detalle el modo LO(AIAs) para las tres regiones en la orientación [110], la línea continua representa la aproximación utilizada por Adachi^[36], la línea continua que une los puntos experimentales representa la aproximación cuadrática de los puntos, como puede observarse la totalidad de los puntos coinciden casi de forma idéntica(excepto alrededor de $X = 0.8$ y 0.9), por lo cual presentamos el conjunto de resultados de estas regiones con la mas representativa es decir la región L2 en la figura 4.13

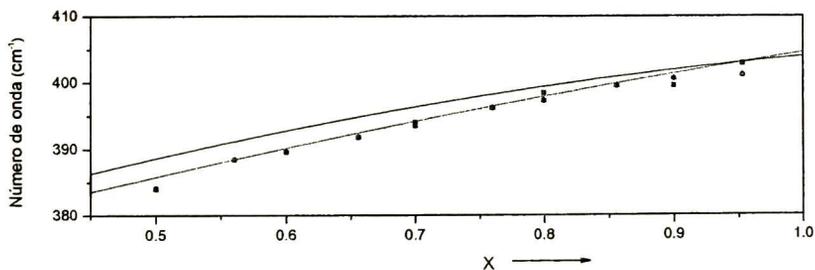


Figura 4.12 Ajuste de los Modos LO(AIAs) para las tres regiones de medición L1, L2 y L3. Los puntos representan los números de onda obtenidos para el modo LO en cada composición.

En la figura 4.13 se presenta las curvas que relacionan la composición con los modos fonónicos permitidos TO(AIAs), TO(GaAs) y el no permitido LO(AIAs) para la orientación [110]. Al igual que en la orientación [100] la desviación entre ambos ajustes cuadráticos es menor al 1%, con excepción del TO(GaAs) que tiene una desviación en su extremo menor al 2%, lo cual puede atribuirse a las razones anteriormente discutidas, en donde es fácil observar este conjunto de datos sigue la tendencia de lo encontrado en la orientación [100] podemos concluir la composición nominal es muy cercana a la esperada.

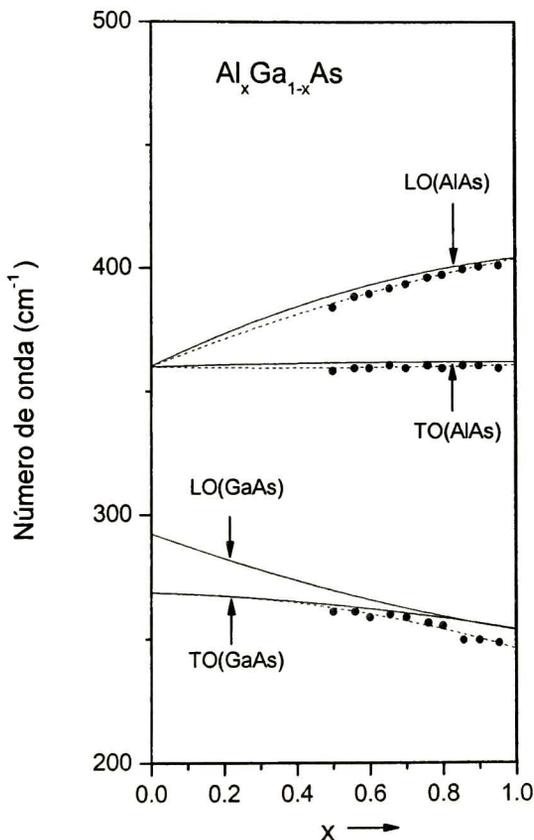


Figura 4.13 Energía fonónica óptica para el $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ como una función de la composición (x) orientación [110].

Finalmente en la figura 4.14 se presenta en conjunto los modos fonónicos para el $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ obtenidos a partir de la combinación de los resultados obtenidos para las orientaciones [100] y [110]. En la misma podemos observar que el comportamiento de los modos LO(GaAs) y TO (GaAs) siguen la misma tendencia, hecho nos permite pensar en la congruencia de los resultados.

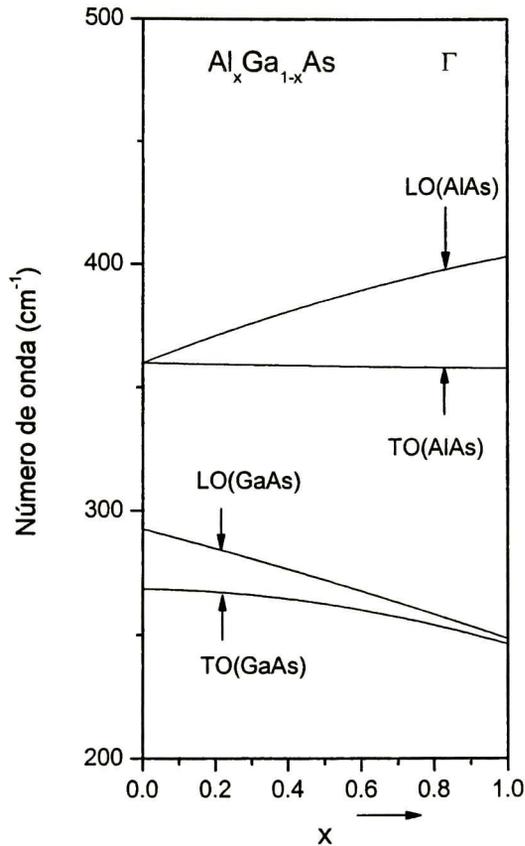


Figura 4.14 Energía fonónica óptica para el $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ como una función de la composición(x).

4.3 RESULTADOS DE DIFRACCIÓN DE RAYOS X DE ALTA RESOLUCIÓN.

Las muestras fueron estudiadas midiendo únicamente las curvas de rotación correspondientes a las reflexiones asimétricas (115) y (-1-15). Esto debido a que la aproximación utilizada mediante reflexiones simétricas tiene la desventaja de que solo uno de los dos parámetros de red necesario para la determinación de los propiedades cristalinas puede ser obtenido mediante esta aproximación, por ello como ha sido demostrado por H. Pérez ladrón de Guevara y col^[57] y por diversos investigadores, la utilización de reflexiones asimétricas y las expresiones propuestas por Macrander^[58] proveen de una útil herramienta en el análisis de películas epitaxiales con poca diferencia en sus parámetros de red.

En las figuras 4.15(a) y 4.15(b) se presentan las curvas de rotación correspondientes a las reflexiones asimétricas de los planos (115) y (-1-15) para un grupo representativo de crecimientos. A la izquierda de los picos de difracción se indica la composición correspondiente para cada película y en la parte superior de los mismos, la separación angular entre ambos picos de difracción.

Como se puede ver de la figura el pico de difracción a mayor ángulo se mantiene constante y casi con la misma intensidad, esto se debe a que este pico de difracción corresponde al producido por el sustrato (dado que el principio de esta técnica esta relacionada con la difracción de rayos X la señal difractada por el GaAs es característica del espaciamiento del mismo en el plano 115 o -1-15 respectivamente), mientras que el pico a menor ángulo es el producido por la película hecho que se evidencia con el corrimiento de la separación angular entre ambos picos de difracción conforme se incrementa el contenido de aluminio en la aleación como puede observarse de las figuras referidas anteriormente.

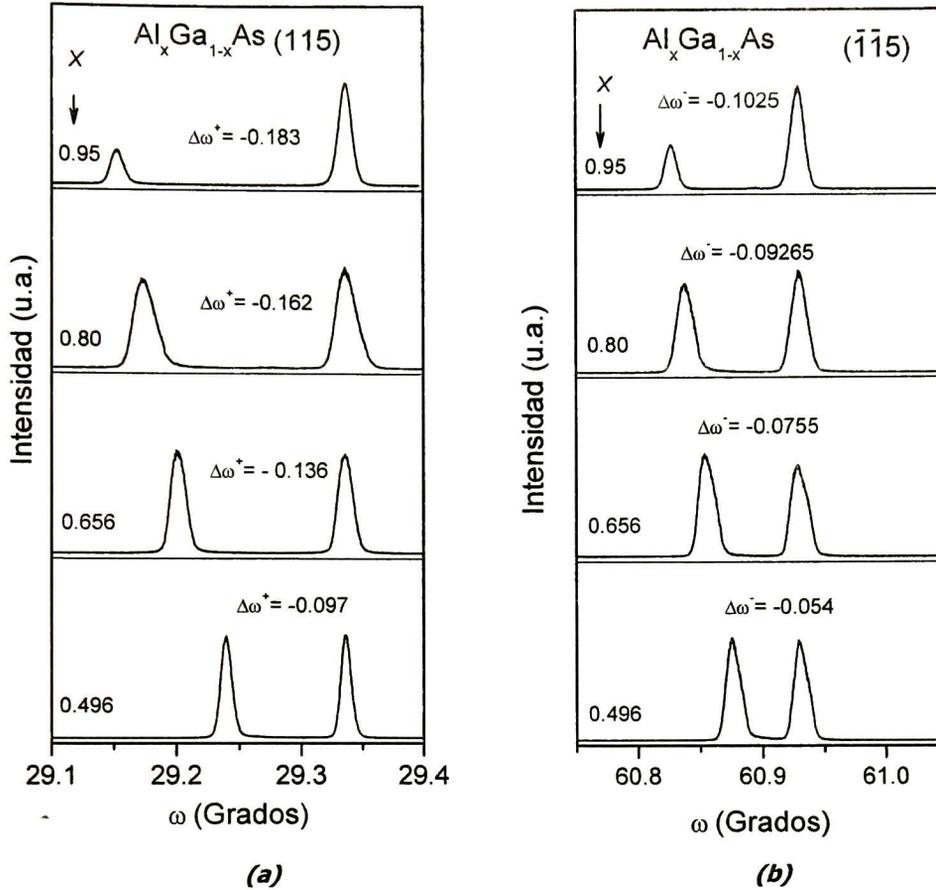


Figura 4.15(a) Curvas de rotación típicas para AlGaAs/GaAs correspondientes las reflexiones asimétricas a pequeño ángulo en el plano (115). **(b)** Curvas de rotación típicas para el AlGaAs/GaAs correspondientes a reflexiones asimétrica a gran ángulo en el plano (-1-15)

Como se vio en la sección 2.6.3.3 para poder determinar las características de las películas crecidas es necesario iniciar nuestro análisis mediante el cálculo de los parámetros de red perpendicular y paralelo con las expresiones propuestas por Macrander:

$$a_{\perp} = a_s \frac{\text{sen}\theta_{Bs}}{\text{sen}(\theta_{Bs} + \Delta\theta)} \frac{\text{sen}\tau_s}{\text{sen}(\tau_s + \Delta\tau)}$$

$$a_{\parallel} = a_s \frac{\cos\theta_{Bs}}{\cos(\theta_{Bs} + \Delta\theta)} \frac{\text{sen}\tau_s}{\text{sen}(\tau_s + \Delta\tau)}$$

En donde $\Delta\theta$ y $\Delta\tau$ son obtenidas de las expresiones contenidas en 2.81 en combinación con las curvas de rotación (figuras 4.15(a) y 4.15(b)). En la tabla 4.3 se muestran los resultados empleados para la determinación de ambos parámetros de red.

Tabla 4.2 Principales resultados de rayos X.

Concentración Nominal	$\Delta\omega^+ (115)$	$\Delta\omega^- (-1-15)$	$\Delta\theta$	$\Delta\tau$
0.49	-0.05391	-0.09662	-0.07526	0.02135
0.56	-0.06398	-0.11727	-0.09062	0.02665
0.60	-0.0701	-0.12287	-0.09648	0.02638
0.656	-0.07426	-0.13425	-0.10426	0.03
0.70	-0.07901	-0.14322	-0.11111	0.0321
0.76	-0.08542	-0.15387	-0.11965	0.03423
0.80	-0.09132	-0.16303	-0.12718	0.03586
0.856	-0.09436	-0.1694	-0.13188	0.03752
0.90	-0.10105	-0.17823	-0.13964	0.03859
0.953	-0.1015	-0.18384	-0.14267	0.04117

Usando las expresiones mostradas previamente y considerando un parámetro de red en bulto de $a_s = 5.6535$ se tiene los siguientes resultados para el parámetro de red paralelo y perpendicular listados en la tabla 4.4.

Tabla 4.3 Resultados del parámetro de red paralelo y perpendicular para las películas crecidas

Composición Al(x)	a_{\perp}	a_{\parallel}
0.49	5.66152	5.65347
0.56	5.66319	5.65315
0.60	5.66376	5.65381
0.656	5.66463	5.65333
0.70	5.66537	5.65327

Tabla 4.3 (cont) Resultados del parámetro de red paralelo y perpendicular para las películas crecidas

Composición Al(x)	a_{\perp}	a_{\parallel}
0.76	5.66627	5.65337
0.80	5.66706	5.65355
0.856	5.66758	5.65344
0.90	5.66838	5.65383
0.953	5.66875	5.65323

A continuación se determinó la constante de red en bulto utilizando las expresiones:

$$a_b(x) = P(x)(a_{\perp} - a_{\parallel}) + a_{\parallel} \quad ; \quad P(x) = \frac{c_{11}(x)}{c_{11}(x) + 2c_{12}(x)}$$

donde: $C_{11} = 11.90 \times 10^{11} \text{ dyn/cm}^2$; $C_{12} = 5.34 \times 10^{11} \text{ dyn/cm}^2$ inicialmente (Sabemos que esta constantes dependen linealmente con la concentración de Al). En la figura 4.16 se muestran los resultados obtenidos considerando únicamente la concentración nominal.

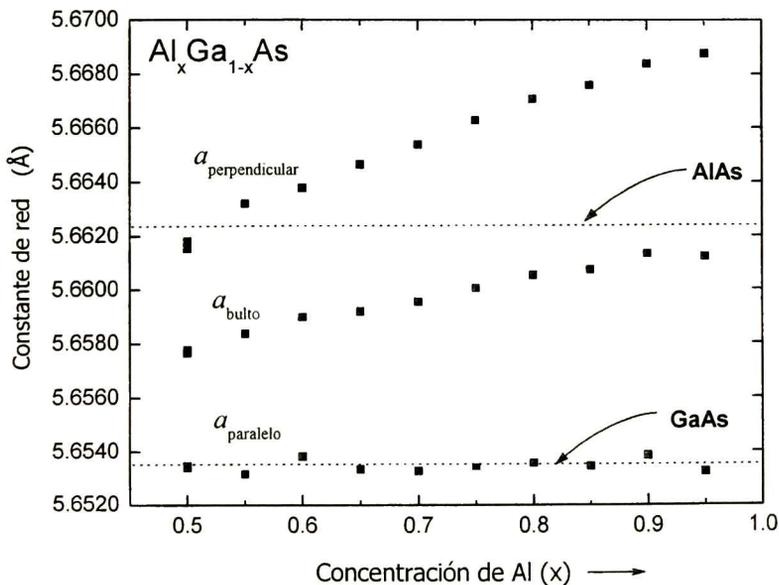


Figura 4.16 Parámetro de red en bulto, paralelo y perpendicular.

Usando ahora un parámetro de red para el AIs como $a = 5.6622$ se tiene que el parámetro de bulto es $a_b = 5.6535 + 0.0087 x$ con el cual obtenemos una nueva concentración para las películas crecidas las cuales se contienen en la quinta columna de la tabla 4.5, considerando estos valores se recalculan los valores de $P(x)$ que originalmente no se tenían calculados (contenidos en la sexta columna de la tabla 4.5). Se considera ahora lo siguiente:

$$C_{11} = (11.88 + 0.14 x) \times 10^{11} \text{ dyn/cm}^2$$

$$C_{12} = (5.38 + 0.32 x) \times 10^{11} \text{ dyn/cm}^2$$

Ahora utilizando el nuevo valor de $P(x)$ para cada muestra se recalcula nuevamente el valor de a_b , la concentración de Al y nuevamente $P(x)$ varias veces hasta que los valores que converjan a un mismo valor. Los valores obtenidos de tales iteraciones se muestran en la tabla 4.5

Tabla 4.4 Resultados de difracción por rayos X de alta resolución.

Composición Nominal	a_{\perp}	a_{\parallel}	a_b	Composición rayos X	$P(x)$
0.49	5.66152	5.65347	5.65765	0.47705	0.51915
0.56	5.66319	5.65315	5.65835	0.5574	0.51823
0.60	5.66376	5.65381	5.65896	0.62763	0.51743
0.656	5.66463	5.65333	5.65917	0.65186	0.51715
0.70	5.66537	5.65327	5.65952	0.69195	0.5167
0.76	5.66627	5.65337	5.66003	0.7505	0.51603
0.80	5.66706	5.65355	5.66052	0.80633	0.5154
0.856	5.66758	5.65344	5.66072	0.82993	0.51514
0.90	5.66838	5.65383	5.66131	0.898	0.51437
0.953	5.66875	5.65323	5.66122	0.88689	0.5145

En la figura 4.17 se muestra los valores corregidos de a_b representados mediante un cuadrado, a modo comparativo se muestran los valores anteriores de a_b representados mediante círculos.

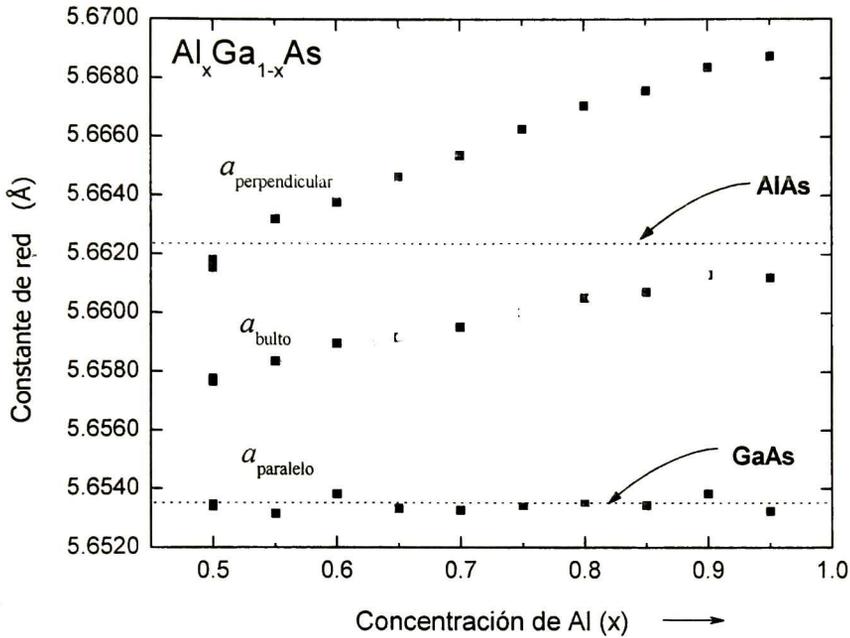


Figura 4.17 Parámetro red en bulto, paralelo y perpendicular corregido.

Finalmente calculamos los valores de deformación mediante las expresiones en 2.89. Los valores obtenidos se presentan en la tabla 4.6 y la figura 4.18

Tabla 4.6 Deformación perpendicular y paralela

Composición Nominal	Deformación ϵ_{\perp}	Deformación ϵ_{\parallel}
0.49	6.8402×10^{-4}	-7.3882×10^{-4}
0.56	8.5537×10^{-4}	-9.1899×10^{-4}
0.60	8.4821×10^{-4}	-9.1006×10^{-4}
0.656	9.648×10^{-4}	-1.03195×10^{-3}
0.70	1.0336×10^{-3}	-1.10433×10^{-3}

Tabla 4.6 (Cont) Deformación perpendicular y paralela

Composición Nominal	Deformación ϵ_{\perp}	Deformación ϵ_{\parallel}
0.76	1.1024×10^{-3}	-1.17607×10^{-3}
0.80	1.1553×10^{-3}	-1.23133×10^{-3}
0.856	1.2118×10^{-3}	-1.2860×10^{-3}
0.90	1.2488×10^{-3}	-1.32124×10^{-3}
0.953	1.3301×10^{-3}	-1.41135×10^{-3}

Como puede observarse de la fig. 4.17, el parámetro de red (a_{\parallel}) en la dirección perpendicular al crecimiento permanece casi constante, con un valor $\sim 6.6535 \text{ \AA}$ conforme se incrementa el contenido de Al en la aleación. Lo cual esta probablemente asociado al hecho de que el parámetro de red (a_{\parallel}) esta sometido a un esfuerzo de compresión en esta dirección, el cual obliga a la red a permanecer con un valor constante.

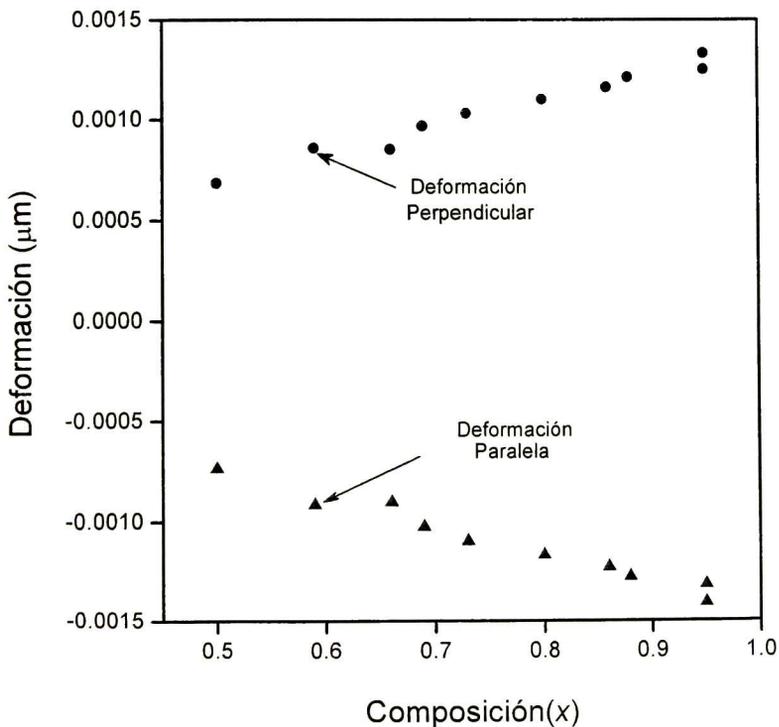


Figura 4.18 Deformación perpendicular y paralela como función de la composición.

Si analizamos los valores de deformación en la dirección perpendicular al crecimiento observamos que conforme se incrementa el contenido de aluminio en la aleación el valor de deformación se incrementa, como puede verse de la tabla 4.6 y la figura 4.18, el valor negativo de la deformación corrobora el hecho de que el parámetro de red este sometido a un esfuerzo de compresión en esta dirección, mientras que en la dirección del crecimiento el parámetro de red (a_{\perp}) aumenta conforme se incrementa el contenido de Al en las películas (ver fig. 4.17) aumentando la deformación en esta dirección (ver fig. 4.18). La existencia de estas deformaciones probablemente este también asociada a la disminución del número de onda de los modos fonónicos y la aparición de modos no permitidos, lo cual está en concordancia con la sección 4.2.2.

Finalmente es importante notar que el parámetro de red en bulto sigue un comportamiento casi lineal (con excepción de las últimas dos muestra en las cuales la solubilidad de aluminio se encuentra en el limite) lo cual esta en concordancia con la suposición de que la ley de Vegard es válida para esta aleación.

4.4 RESULTADO DE MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO.

El microscopio electrónico de barrido fue utilizado para medir la composición de las películas depositadas, en la figura 4.19 se presentan dos grupos de picos correspondientes al sustrato (Derecha) y a la película (izquierda), para cuatro muestras representativas, con distintas composiciones las cuales son mostradas en la figura. Como puede verse de la figura existe una relación entre las intensidades de los picos de Al y Ga, si la intensidad del pico de Al se incrementa la intensidad del pico de Ga disminuye y viceversa esto es debido al aumento o disminución de Al en la aleación. La información proveída por el SEM incluye el porcentaje atómico de cada muestra mismo con el cual se obtuvo la composición correspondiente para cada película, mostrada en la tabla 4.7 y en la figura 4.20.

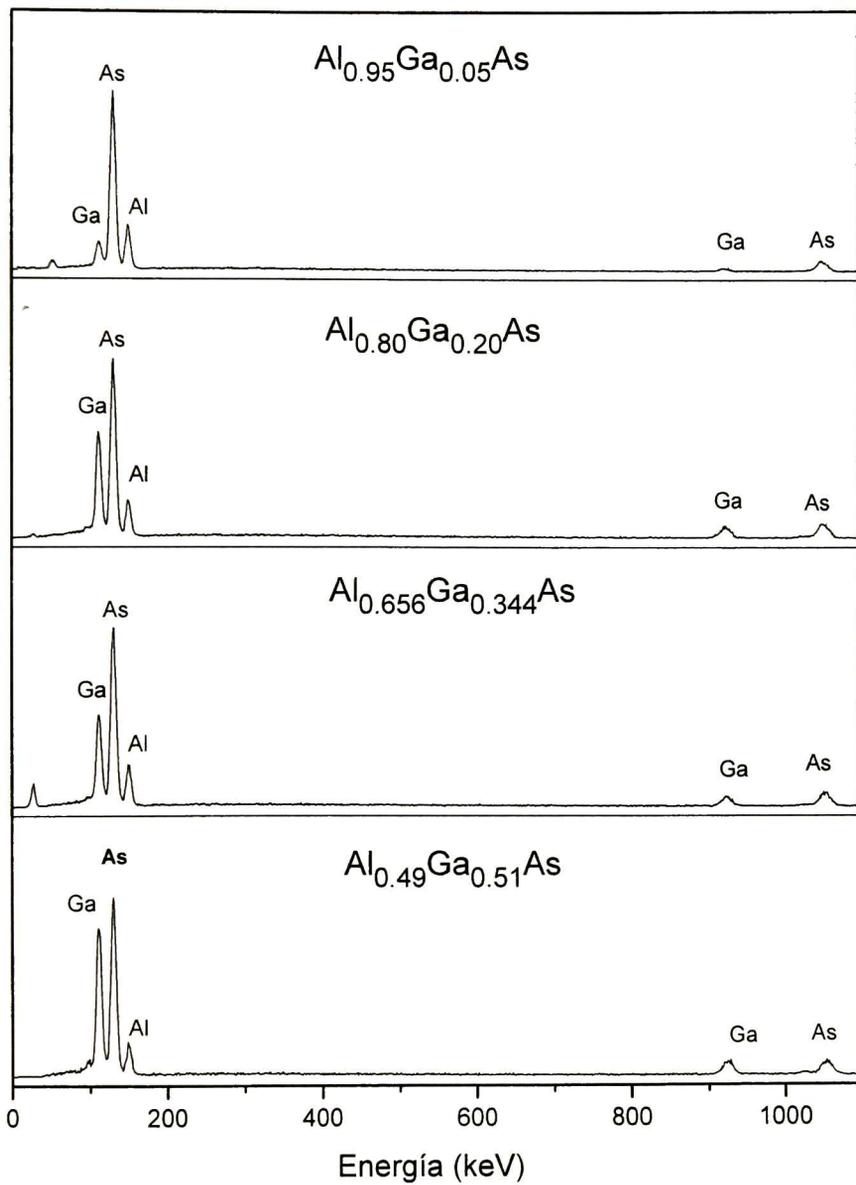
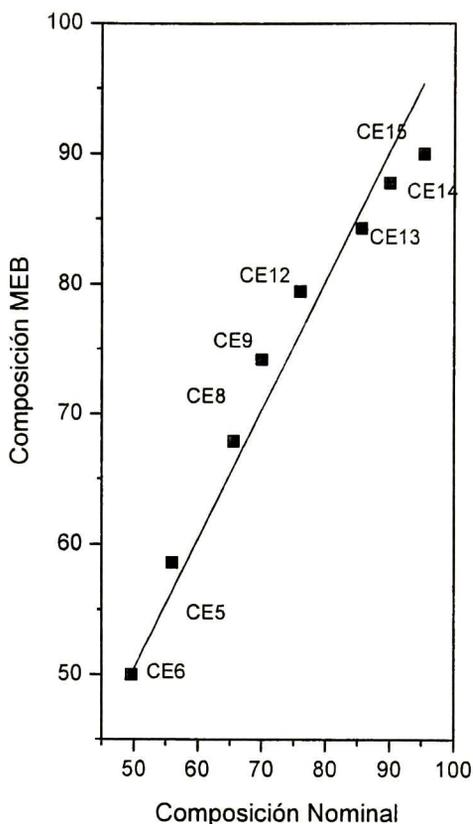


Figura 4.19 Microanálisis por MEB para la aleación $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$

**Tabla 4.7 Composición por Nominal
contra composición por MEB**

Composición Nominal (Al)	Composición MEB (Al)
49.6	50
56	58.6
60	
65.6	67.9
70	74.2
76	79.46
80	
85.6	84.3
90	87.76
95.33	90



**Figura 4.20 Composición nominal
contra composición por MEB**

La línea continua en la figura 4.20 representa el ideal esperado entre la composición por MBE y la composición nominal, los puntos en la figura representan los valores obtenidos por MBE y la composición obtenida mediante el peso de los compuestos que integran la solución de crecimiento (composición nominal), como puede observarse de la figura con excepción de las películas crecidas entre el intervalo de 0.7 a 0.8 estas se ajustan aproximadamente al ideal esperado. Nosotros pensamos que este efecto probablemente sea atribuible a la formación de óxidos en la superficie de las muestras los cuales, modifican el porcentaje atómico de los elementos que son cuantificados durante el microanálisis realizado por MBE.

En el caso de las películas por debajo del intervalo anteriormente descrito, la presencia de óxidos fue menos significativa debido a que el contenido de aluminio es muy bajo respecto al resto de las películas y no se registro ningún porcentaje de oxígeno significativo durante la medición de dichas películas.

Cabe mencionar que las últimas tres muestras fueron sometidas a un ataque químico previo a la medición, con el objeto de retirar la mayor cantidad de óxido de la superficie, como fue observado en mediciones anteriores, tales muestras presentaban una gran cantidad de oxígeno presente en la medición de su composición. Los resultados obtenidos después del ataque, presentaron porcentajes atómicos mas congruentes a la composición esperada para cada película además de eliminar casi por completo la presencia de oxígeno en las mismas.

CONCLUSIONES.

Se montó un sistema de crecimiento epitaxial en fase líquida que permite obtener películas delgadas de alta calidad cristalina.

Películas de $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ fueron crecidas sobre substratos de GaAs (orientación [100] tipo $n\sim 10^{18} \text{ cm}^{-3}$) en un rango de alto contenido de Al ($0.5 \leq x \leq 0.95$), lo cual es indicativo de la baja presencia de oxígeno en el sistema durante el proceso de crecimiento.

El espesor de las películas es muy uniforme. Las interfaces son planas, lo cual es indicativo de un cálculo preciso de las fracciones atómicas de las componentes en la solución de crecimiento.

Se hicieron medidas de espectroscopia Raman a las películas de $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ en la configuración "backscattering" en las direcciones cristalinas [100] y [110]. En ambas direcciones se observaron los modos LO y TO lo cual es indicativo de la buena calidad cristalina de las películas.

En ambas direcciones cristalinas se observaron también modos no permitidos asociados a una ligera pérdida de orientación cristalina en la dirección del crecimiento. Dicha pérdida puede deberse a la presencia de una monocapa de carbono ≥ 0.3 en la superficie del substrato previo al crecimiento de la película.

La razón de el área bajo la curva de los picos $\text{LO}(\text{AlAs})/\text{LO}(\text{GaAs})$ presenta un incremento lineal con el incremento del contenido de Al, lo cual pone de manifiesto la incorporación de éste en la misma proporción en todo el rango estudiado.

Los resultados de difracción de rayos X de alta resolución corroboran la alta calidad cristalina de las películas de $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$.

El valor de a (paralelo) se mantiene constante en todo el rango de contenido de Al estudiado, dicho valor es igual al del substrato de GaAs. Por otra parte el a (perpendicular) se incrementa con el contenido de Al. Esto es un indicativo que la película crecida a estos espesores no presenta relajación y por consiguiente la película debe presentar una baja densidad de dislocaciones.

Mediante un método iterativo se obtuvo el contenido de Al en la película. Estos valores estuvieron muy cercanos a los valores nominales calculados de los diagramas de fase para el sistema AlGaAs.

Hasta donde se conoce, no existe un estudio similar en películas de $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ en el rango de contenido de Al y con el intervalo Δx (~ 0.5) estudiado, lo cual muestra la importancia del presente trabajo.

REFERENCIAS Y BIBLIOGRAFÍA.

- [1] A.Krier, S.E krier, Z. Labadi, Photoluminescence from InAs quantum wells grown by liquid-phase epitaxy, Applied Physics A, Materials Science and Processing, © Springer-Verlag 2000
- [2] B. Cardozo, J.W. Beeman and E.E. Haller, High purity LPE GaAs for far infrared blocked impurity band detectors, Materials Science and Engineering, University of California at Berkeley, CA 94720
- [3] G.Torres-Delgado and R. Castanedo-Perez, Low temperture photoluminescence study in Al_xGa_{1-x}As alloys in the indirect band gap region ($x > 0.4$), J. Applied Physics 78(8), 15 October 1995.
- [4] H. Kressel and H.Nelson, Proprieties and applications of III-V compound films. Deposited by liquid phase epitaxy. Vol. 7 Academic Press, New York, 1973.
- [5] Heterostructures Laser, Part B, H.C Casey Jr, M.B. Panish, Academic Press, 1978
- [6] G.B Stringfellow and P.E. Greene, J. Elcetrochem
G.A Antupass and T.O Yep, J Appl. Phys.
G.A Antupass and L.W. James, J. Appl. Phys.
- [7] M.S Kusgwaha, Phys. Rev. B.24, 2115 (1981)
- [8] G.W. Farnell, in Physical Acoustics, edited by W.P Mason and R.N Thurston (Academic New York, 1970), Vol. 6 p.109
- [9] J.Sapriel, J.C. Michael, J. Tolédano, R. Vacher, J Kervarec, and A. Regreny, Phys. Rev. B28, 2007 (1983).
- [10] Lorenzo Pavesi and Mario Guzzi, J. Appl. Phys. 75(10), 15 May 1994
- [11] Y.S.Toulouskian, R.K. Kirby,R.E. Taylor, and T.Y.R. Lee, Thermophys, Prop. Matter 13, 747 (1977)
- [12] J.S.Blakemore, .J. Appl. Phys. 53, R123 (1982).
- [13] A.S, Barker, Jr. and A. J Sievers, Rev. Mod. Phys. 47, S1 (1975).
- [14] A. Onton, in Proceedings of the 10th International Conference on the Physics of Semiconductors (Cambridge, Mass., 1970), p. 107.

- [15] W.H. Berninger and R.H.Rediker, Bull. Am. Phys. Soc. 16m 305 (1971)
- [16] H.B.Huntington, The Elastic Constants of Crystals (Academic, New York, 1958)
- [17] W.Both and F.P.Herrman, Cryst. Reserch tecnol. 17, K117 (1982).
- [18] U.Piesbergen, in Semiconductors and Semimetals, edited by R.K.Willardson and A.C Beer (Academic, New York, 1967), Vol.2, p.49.
- [19] O.Berolo and J.C.Woolley, Can.J. Phys. 49, 1335 (1971)
- [20] E.Hess, I. Topol, K. Rschulze, H. Neuman, and K. Unger, Phys. Status Solidi B 55, 187 (1973)
- [21] R.L. Sarkar and S. Chatterjee, Phys. Status Solidi B 94, 641 (1979)
- [22] Goldberg Yu.A. Handbook Series on Semiconductor Parameters, vol.2, M. Levinshtein, S. Rumyantsev and M. Shur, ed., World Scientific, London, 1999, pp. 1-36.
- [23] M.Ilegems and G.L. Pearson, Phys. Rev B1, 1576(1970).
- [24] R.L Anderson, Solid-State Electron. 5, 341 (1962).
- [25] R. V. G. S. Rao, Current Sci. (India) 16, 91 (1947).
- [26] H. Harada and S. Narita, J. Phys. Soc. Jpn. 30, 1628 (1971)
- [27] R. Bonneville, Phys. Rev. B 24, 1987 (1981)
- [28] C.W. Myles, Phys. Rev. B 28, 4519 (1983), and reference therein.
- [29] R. Bonneville, Phys. Rev. B29, 907 (1984)
- [30] M.G. Holland, in Semiconductors and Semimetals, edited by R.K. Wilardson and A.C. Beer (Academic, New York, 1967), Vol. 2, p.3
- [31] B.Jusserand and J. Sapriel, Phys. Rev. B 24, 7194 (1981).
- [32] P.J Dean, G. Kaminsky, and R.B. Zetterstrom, J. Appl. Phys. 38, 3551 (1967)

- [33] W. Paul, J. Appl. Phys. 32, 2082 (1961)
- [34] N. Lifshitz, A. Jayaraman, R.A Logan and R.G. Maines, Phys. Rev. B 20, 2398 (1979)
- [35] M.Zvara, Phys. Status Solidi 27, K 157 (1968)
- [36] R.W. Keyes, J. Appl. Phys. 33, 3371 (1962)
- [37] J.C. Phillips, Bonds and Bands in Semiconductors (Academic, New York, 1973)
- [38] P.J Dean and D.G. Thomas, Phys. Rev. 150, 690 (1966)
- [39] H. Nelson, RCA Rev. 2, 603 (1963)
- [40] J.M Woodal, H. Rupprecht, and W. Reuter, J. Electrochem. Soc. 116, 899 (1969)
- [41] H. Nelson, U.S. Patent No. 3,565,702 (1971)
- [42] Handbook on semiconductor, Vol. 3 North-Holland Publishing Company.
- [43] J.J Hsieh, Thickness and surface morphology of GaAs LPE layers grown by supercooling, step-cooling, equilibrium-cooling, and two-phase solution techniques, Lincoln Laboratory, Massachusetts Institute of Technology, Lexington, Massachusetts 02173, U.S.A
- [44] G. Torres Delgado, J.G. Mendoza Alvarez and B.E. Zendejas, Photoluminescence characterization of crystalline Quality in intrinsic GaAs epitaxial Layers. Springer proceeding in physics, volume 62, Surface Science.
- [45] M. Ilegems, M.B.Panish, and J.R.Arthur, J. Chem. Thermodyn. 6, 157 (1974)
M. Ilegems and G.L Pearson, Proc. Int. Symp. Gallium Arsenide 2nd, 1968 Inst. Phys. Soc. Conf. Ser. No. 7, p. 3 (1969)
A.S Jordan. J. Electrochem. Soc. 119, 123(1972)
- [46] M. Ilegems, M.B.Panish, and J.R.Arthur, J. Chem. Thermodyn. 6, 157 (1974)
- [47] M. Ilegems and G.L Pearson, Proc. Int. Symp. Gallium Arsenide 2nd, 1968 Inst. Phys. Soc. Conf. Ser. No. 7, p. 3 (1969)

- [48] A.S Jordan. J. Electrochem. Soc. 119, 123(1972)
- [49] Sidney Perkowitz, Optical Characterization of Semiconductor. Infrared, Raman, and Photoluminescence Spectroscopy. Academic press limited.
- [50] S. Jiménez Sandoval, Micro-Raman spectroscopy: a powerful technique for materials research, Microelectronics Journal, 31 419-427 (2000).
- [51] John R. Ferrao, Kazuo Nakamoto, Introductory Raman Spectroscopy, Academia Press, Inc., Harcourt Brace and Company, Publishers. 1994.
- [52] Charles Kittel, Introduction to Solid State Physics, John Wiley and sons Inc. New York Chichester.
- [53] Hayes, W, and Loudon, R., Scattering of light by crystals, John wiley and Sons, 1978
Light Scattering in Solids, Vol 1, Springer-Verlag, 1975.
- [54] Anastassakis. E.M., Morphic Effects in Lattice Dynamics, North-Holland, p. 158, 1980
- [55] Rübloff, G.W., Anastassakis, E and Pollak, F.H., solid State Comm., Vol 13, p. 1755, 1973.
- [56] M.A. Capano, K.L Kavanagh, S. Bensoussan and L.W. Hobbs, Analysis of semiconductors by double-crystal X-ray diffractometry.
- [57] H. Pérez Ladrón de Guevara, A Gaona-Couto, M.A Vidal, J Luyo Alvarado, M Meléndez Lira and M López López. Structural study of ZnSe films grown on substrate with $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ and $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ buffer layers: strain, relaxation and lattice parameter, J. Phys. D: Apply. Phys 35 (2002) 1408-1413.
- [58] Macrander A.T and Schartz G.P 1998 J. Appl. Phys. 64 6733
- [59] Bartels W.J 1983 J. Vac Sci. Technol. B 1 338
- [60] D. Olego and M. Cardona, Phys. Rev., B24, 7217 (1981)

- [61] B. Jusserand and J. Sapriel, Phys. Rev. B 24, 7194 (1981)
A. S. Barker, Jr., J. L. Merz, and A.C. Gossard, Phys. Rev. B 17, 3161 (1978)
J. Sapriel, J. C. Michel, J. C. Toledano, R. Vacher, J. Kervaree, and A. Regreny, Phys. Rev. B28, 2007 (1983)
- [62] G. Absteiter, E. Bauser, A. Fiser, and K. Ploog, Appl. Phys. 16, 345-346 (1978)
- [63] O.K. Kim and W. G. Spitzer, J. Appl. Phys. 50(6), (1979)
- [64] A.S. Barker, Jr., J.L. Merz, and A.C. Gossard, Phys. Rev. B17, 3181 (1978)
- [65] R. Tsu, Kawamura, and L. Esaki, in Proc. Of Int. Conf. Phys. Of Semiconductors, Warsaw (Elsevier Amsterdam, 1972), Vol. 2, p. 1135; H
R. Tsu, Kawamura, and L. Esaki Phys Rev. Lett. 29, 1397 (1972)

EL JURADO DESIGNADO POR LA UNIDAD QUERÉTARO DEL CENTRO DE INVESTIGACIÓN Y DE ESTUDIOS AVANZADOS DEL INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL, APROBÓ LA TESIS DEL C. ARTURO MARTÍNEZ AYALA TITULADA: "CRECIMIENTO Y CARACTERIZACIÓN DE PELÍCULAS EPITAXIALES DE $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ CON ALTOS CONTENIDOS DE ALUMINIO ($0.5 \leq x \leq 0.95$)", FIRMAN AL CALCE DE COMÚN ACUERDO LOS INTEGRANTES DE DICHO JURADO, EN LA CIUDAD DE QUERÉTARO, QRO., A LOS DIECINUEVE DIAS DEL MES DE SEPTIEMBRE DEL AÑO DOS MIL CINCO.



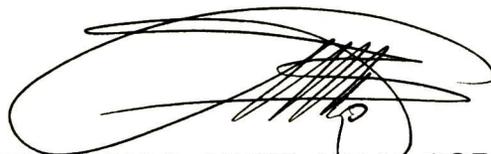
DR. GERARDO TORRES DELGADO



DRA. REBECA CASTANEDO PÉREZ



DR. JULIO GREGORIO MENDOZA ALVAREZ



DR. MIGUEL ANGEL VIDAL BORBOLLA



CINVESTAV
BIBLIOTECA CENTRAL



SSIT000008240