



Instituto de Investigación en
Comunicación Óptica
Facultad de Ciencias
Universidad Autónoma de San
Luis Potosí



Crecimiento y caracterización de películas
delgadas de AlGaAs sobre substratos de
GaAs (6 3 1)

TESIS

QUE PARA OBTENER EL GRADO DE
Maestro en Ciencias Aplicadas

PRESENTA

Miguel Ghebré Ramírez Elías

ASESOR: Dr. Víctor Hugo Méndez García

A mi familia:

Mis padres Alma Rosa y Miguel

Y mi hermano Jordi

AGRADECIMIENTOS

Agradezco especialmente al Dr. Víctor Hugo Méndez por su excelente asesoría para la realización de esta Tesis.

Al Dr. Máximo López por el apoyo en este proyecto, tanto en el análisis de los resultados como en la parte experimental.

A los Doctores Andrei Gorbachev, Luis Zamora y Ángel G. Rodríguez por su cooperación para la parte de caracterización óptica.

Resumen

En este trabajo de Tesis presentamos el crecimiento por MBE y caracterización de heteroestructuras AlGaAs crecidas a diferentes presiones equivalentes de haz molecular (BEP) de As_4 . Los patrones de difracción de electrones difractados de alta energía (RHEED) tomados a lo largo de la dirección azimut $[-1\ 2\ 0]$ mostraron que la reconstrucción de segundo orden, comúnmente observada durante el crecimiento de la capa colchón de GaAs, se conserva durante el depósito del AlGaAs. La caracterización óptica de las muestras mediante la técnica de fotoluminiscencia (FL) a temperatura de 10K, nos muestra transiciones relacionadas a la energía de banda prohibida del AlGaAs, a incorporación de impurezas y de niveles profundos. La dependencia en temperatura de la transición banda-banda encontrada mediante FL, fue ajustada utilizando los modelos desarrollados por Varshni, Pässler y Viña. La intensidad de los espectros de fotoluminiscencia disminuye drásticamente conforme la presión de As_4 se incrementa. La espectroscopia por fotorreflectancia mostró que la mejor calidad cristalina se obtiene para la muestra crecida a menor presión de As. Del análisis de los espectros de Fotorreflectancia en la región cercana al borde de banda (band edge) del GaAs, obtuvimos la intensidad del campo eléctrico interno y la energía de banda prohibida. Finalmente se presentan estudios preliminares concernientes a la síntesis de nanoalambres semiconductores.

Contenido

Agradecimientos	ii
Resumen	iii
Contenido	iv
Capítulo 1: Introducción	1
Capítulo 2: Fundamentos Teóricos	3
2.1 Semiconductores	3
2.2 Semiconductores III-V	5
2.3 Heteroestructuras AlGaAs/GaAs	7
2.4 Plano (631)	9
2.5 Sistemas de Baja dimensionalidad	10
Capítulo 3: Técnicas experimentales	13
3.1 Fundamentos de la Técnica de Epitaxia por Haces Moleculares	14
3.1.1 Ultra alto Vacío en MBE	16
3.1.2 Crecimiento Epitaxial	19
3.1.3 RHEED	20
3.1.4 Reconstrucción superficial	21
3.2 Microscopia de Fuerza Atómica	22
3.2.1 Interacción Punta-Muestra	24
3.2.2 Parámetros de medición importantes	25

3.3 Fotoluminiscencia	26
3.4 Fotorreflectancia	29
3.4.1 Cálculo de la concentración de Aluminio	30
Capítulo 4: Resultados y discusión	
32	
4.1 Crecimiento de las estructuras AlGaAs/GaAs(631)	33
4.2 RHEED	34
4.3 Microscopía de Fuerza Atómica (AFM)	37
4.4 Fotorreflectancia (FR)	39
4.5 Fotoluminiscencia (FL)	43
4.6 Hilos Cuánticos Semiconductores	48
Capítulo 5: Conclusiones	
50	
Bibliografía	52

Capítulo 1

Introducción

El uso de de substratos de alto índice en el crecimiento de compuestos semiconductores III-V ha generado un gran interés debido a que este tipo de planos cristalográficos presentan fuertes anisotropías ópticas, así como efectos piezoeléctricos [1,2]. Además los substratos semiconductores de alto índice tienen el potencial para actuar como plantillas (*templates*) abriendo la posibilidad de obtener fenómenos de autoorganización para sintetizar estructuras de baja dimensionalidad como hilos cuánticos semiconductores o arreglos de puntos cuánticos alineados. Con estos fines, el crecimiento de GaAs mediante epitaxia de haces moleculares (MBE, del inglés *molecular beam epitaxy*) ha sido estudiado para una variedad de substratos de alto índice, por ejemplo para (111), (122), (133), (012), (775) y (11 5 2) [3-7]. Recientemente hemos encontrado propiedades de difusión interesantes durante el crecimiento por MBE de GaAs sobre plano (631)A [8]. La motivación en el estudio del crecimiento por MBE sobre substratos (631) surge del hecho de que planos de esta orientación cristalográfica aparecen de forma natural bajo diferentes circunstancias durante el crecimiento por MBE de semiconductores III-V. Por ejemplo, se ha reportado que la forma de los puntos cuánticos de InAs autoensamblados sobre GaAs(100) es piramidal con facetas correspondientes a la familia de planos {631} [9]. Facetas (631)A también se forman durante el crecimiento por MBE de GaAs sobre substratos de GaAs(100) grabados con estructuras cuadradas tipo mesa (*square mesa shaped*) con sus lados orientados a lo largo de la dirección <010> [10].

Para esta tesis reportamos el crecimiento mediante MBE y la caracterización óptica de AlGaAs sobre sustrato GaAs (631). Las heteroestructuras fueron crecidas a diferentes presiones equivalentes del haz molecular de As₄ (BEP, por sus siglas en inglés *beam equivalent pressures*). La caracterización se llevó a cabo mediante reflexión de electrones difractados de alta energía (RHEED, *reflection high-energy electron diffraction*), microscopía de Fuerza Atómica (AFM, *atomic force microscopy*), espectroscopia de Fotoluminiscencia (PL, *photoluminescence*) y espectroscopia de Fotorelectancia (PR, *photorelectance*). Los crecimientos se llevaron a cabo en un sistema MBE Riber C21.

Esta tesis está organizada de la forma siguiente: El Capítulo 1 es una introducción del trabajo. En el segundo capítulo se repasan algunas características importantes de los materiales utilizados para los crecimientos de las estructuras como lo son los semiconductores III-V, específicamente GaAs y AlGaAs. En el Capítulo 3 se describen las Técnicas y equipos experimentales que se utilizaron tanto en la parte del crecimiento, que fue la de Epitaxia por Hazes Moleculares, así como en la posterior caracterización óptica y morfológica de las muestras, llevadas a cabo mediante espectroscopias de PL, PR y AFM.

En el Capítulo 4 los resultados de la investigación se presentan, analizan y discuten. Este se compone de Patrones de RHEED, imágenes de AFM, espectros de PL y espectros de PR, y algunos modelos teóricos que se emplearon para analizar en detalle los resultados. Y para finalizar, se presentan las conclusiones de la presente Tesis en el Capítulo 5.

Capitulo 2

Fundamentos Teóricos

En este capítulo se tratarán los principales aspectos teóricos que sirvieron de base para el posterior desarrollo de nuestro trabajo. Se comienza con una breve introducción a los semiconductores pasando por los semiconductores III-V. Después tratamos las heteroestructuras AlGaAs/GaAs, por ser este el tipo de estructura utilizada para los crecimientos. Luego se da una breve descripción del plano (631), por ser GaAs (631) el sustrato utilizado. Y finalizamos con una introducción a los sistemas de baja dimensionalidad.

2.1 Semiconductores

Desde el punto de vista eléctrico, la materia se puede clasificar principalmente en tres grandes grupos: aislantes, semiconductores y conductores. La principal diferencia entre estos materiales es un parámetro que se conoce como energía de banda prohibida E_g , frecuentemente denominada bandgap (del inglés: *band gap energy*) la cual determina la capacidad del material para conducir una corriente eléctrica.

Partiendo de la idea general de que cualquier material puede ser representado por dos bandas (de conducción y de valencia), la energía de brecha prohibida es la diferencia de energía entre los límites de estas dos bandas. La Figura 2.1 presenta un esquema de la banda de energía prohibida asociada a cada material. Los materiales aislantes tienen una banda de energía muy grande de tal forma que cuando se pretende llevar un electrón de la banda de valencia a la banda de conducción es necesaria una gran cantidad de energía. Un caso opuesto es el de los conductores, en los cuales E_g es prácticamente nula de manera que cualquier energía por pequeña que sea es suficiente para excitar electrones hasta la banda de conducción. El caso intermedio es el de los semiconductores, debido a que estos pueden ser aislantes o conductores dependiendo de parámetros externos controlables como la temperatura, campos magnéticos, presión, etc. Otra forma de determinar el comportamiento de un semiconductor es ponerlo en contacto con otros materiales que alteran su funcionamiento y que de manera conjunta pueden operar de una manera predecible como es el caso de las heteroestructuras semiconductoras, de las cuales se hablará en las siguientes secciones.

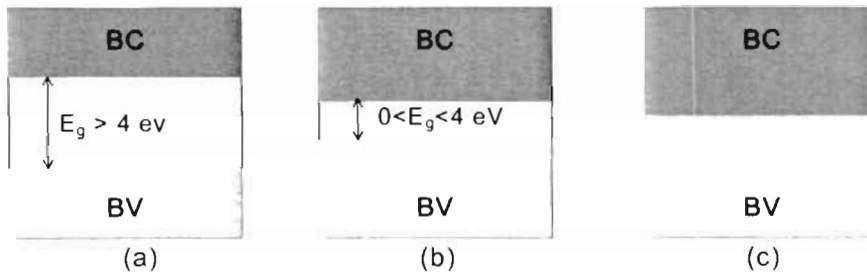


Figura 2.1 Diagrama de bandas para los materiales a) aislantes b) semiconductores y los c) conductores. BC es la banda de conducción, BV es la banda de valencia y E_g es la energía de banda prohibida.

La Tabla 1.1 muestra algunos parámetros como la brecha de energía prohibida, la densidad de portadores y la conductividad para los conductores, semiconductores y los materiales aislantes. Existen otros tipos de materiales como los semi-metales o los superconductores, que no serán discutidos aquí.

Tipo	Brecha de energía (eV)	Densidad de portadores (cm ⁻³)	Resistividad (Ω.cm)
Conductor	0	$N \sim 10^{22}$	$\sigma < 10^{-3}$
Semiconductor	$0 < E < 4$	$N < 10^{19}$	$10^{-3} < \sigma < 10^8$
Aislante	$E > 4$	$N \ll 1$	$\sigma > 10^8$

Tabla 2.1 Brecha de energía prohibida, densidad de portadores y resistividad de los materiales conductores, semiconductores y aislantes

2.2 Semiconductores III-V

Los materiales semiconductores que han adquirido mucha importancia son los semiconductores compuestos, y en particular los denominados compuestos III-V, debido a sus numerosas aplicaciones en dispositivos electrónicos y optoelectrónicos. Ejemplo de compuestos III-V de aplicación tecnológica son el GaAs, InP, GaSb, InAs, GaP. Además, a partir de las propiedades de los semiconductores III-V se han desarrollado aleaciones semiconductoras ternarias y cuaternarias, en las que intervienen tres o cuatro elementos de los grupos III y V (AlGaAs, InGaAsP, etc.). Lógicamente la aparición de estas aleaciones semiconductoras incrementa enormemente el abanico de propiedades de estos materiales ya que, seleccionando la composición adecuada, se puede controlar con gran precisión características tales como la energía de banda prohibida o el parámetro de red. La razón para utilizar estos materiales, incluso más que el silicio (Si), es la diferencia en la estructura de bandas: muchos semiconductores III-V tienen una brecha de energía directa resultando en una absorción o emisión óptica eficiente, en cambio el Si es un semiconductor con "band gap" indirecto lo cual en su forma cristalina tiene pocas aplicaciones en dispositivos optoelectrónicos.

La estructura cristalina de estos materiales es la llamada de sulfuro de zinc (zincblenda). La red cristalina puede considerarse compuesta por dos subredes cúbicas centradas en las caras interpenetradas, una desplazada respecto de la otra por una traslación ($a/4$) en la dirección $[111]$, siendo a el parámetro de la red. En ausencia de imperfecciones cada subred está ocupada por un mismo tipo de átomos, una de ellas por átomos del grupo III y la otra por átomos del grupo V, como se muestra en la Figura 2.2. La red recíproca de la red de Bravais es una red cúbica centrada en el cuerpo. La primera zona de Brillouin de la red recíproca es un octaedro truncado, como aparece en la Figura 2.3.

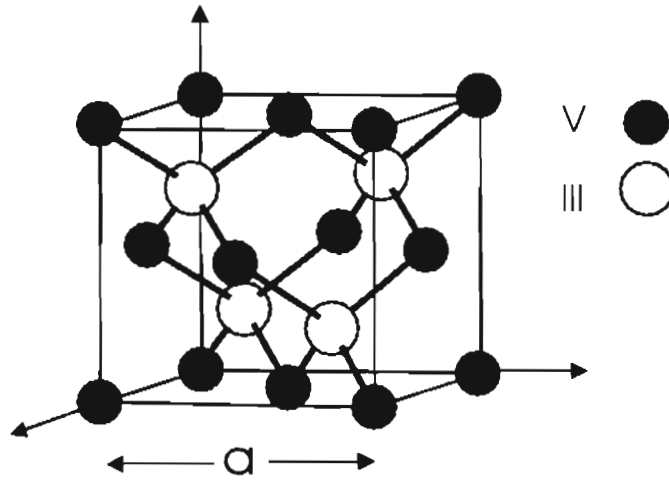


Figura 2.2 Estructura cristalina de los compuestos III-V.

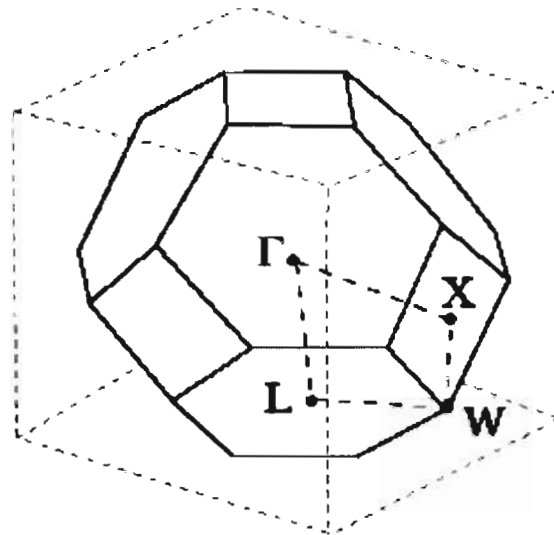


Figura 2.3 Primera zona de Brillouin de los compuestos III-V mostrando los diferentes puntos de simetría.

2.3 Heteroestructuras AlGaAs/GaAs

Una heteroestructura se forma cuando se ponen en contacto termodinámico dos materiales semiconductores distintos creando así un sistema heteroepitaxial dentro de los cuales podemos distinguir dos categorías: por un lado, aquellos sistemas en los que todos sus componentes tienen el mismo parámetro de red, y por otro, aquellos en los que el parámetro de red de los constituyentes es diferente. La Figura 2.4 muestra un diagrama con los parámetros de red y el ancho de la banda prohibida de varios materiales semiconductores.

Específicamente el GaAs y AlGaAs son ampliamente utilizados en heteroestructuras por sus casi coincidentes constantes de red (desacople de red menor del 0.15 %), lo cual nos permite crecer muestras con muy buena calidad cristalina. Además, la aleación $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ posee un bandgap determinado por la cantidad de aluminio x por lo que se pueden diseñar distintas heteroestructuras en las que el AlGaAs tenga diferentes concentraciones de aluminio y modificar así las propiedades de la heterounión.

Para concentraciones mayores al 36% el compuesto AlGaAs pasa a ser un material de bangap indirecto.

En la Tabla 2.1 listamos algunas de las propiedades mecánicas, térmicas y ópticas más importantes del GaAs y $Al_xGa_{1-x}As^{[1]}$ En el caso de nuestras heteroestructuras la concentración de aluminio es de aproximadamente 26% ($x \sim 0.26$) con la cual la energía de banda prohibida está en torno a 1.75 eV, dentro del rango de transición directa.

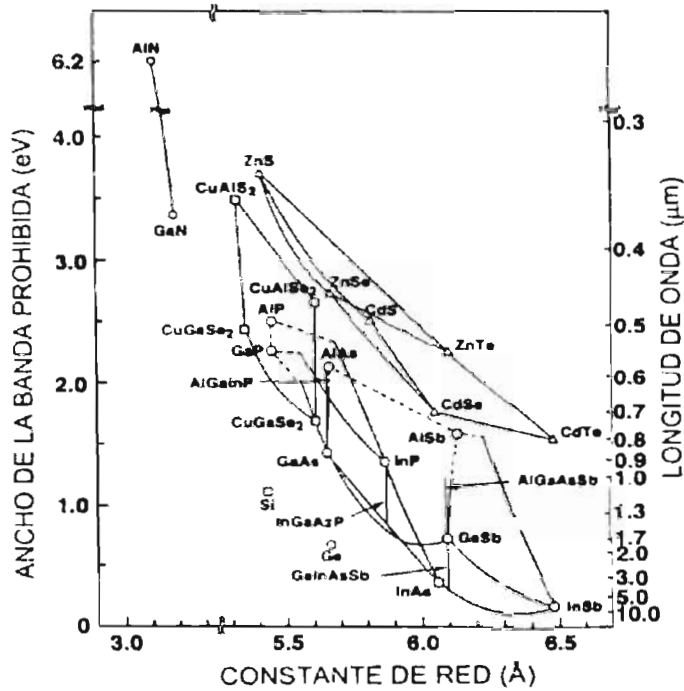


Figura 2.4 Bandgap de algunos semiconductores vs. Constante de red.

Parámetro	GaAs	AlAs	Al _x Ga _{1-x} As
Constante de red a (Å)	5.6533	5.6611	$5.6533 + 0.0078x$
Coefficiente de expansión térmica α ($\times 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}$)	6.4	5.2	$6.4 - 1.2x$
Energía de banda prohibida E_g (eV)	1.424	2.168	$1.424 + 1.247x \quad (0 \leq x \leq 0.45)$ $1.900 + 0.125x + 0.143x^2 \quad (0.45 < x \leq 1.0)$
E_0	1.425	3.02	$1.425 + 1.155x + 0.37x^2$
$E_0 + \Delta_0$	1.765	3.32	$1.765 + 1.115x + 0.37x^2$
E_1	2.89	3.82	$2.89 + 0.94x$
Afinidad electrónica χ (eV)	4.07	3.5	$4.07 - 1.1x \quad (0 \leq x \leq 0.45)$ $3.64 - 0.14x \quad (0.45 < x \leq 1.0)$

Tabla 2.1 Algunas propiedades mecánicas, térmicas y ópticas más importantes del GaAs y AlGaAs

2.4 Plano (631)

Para obtener la celda unitaria superficial (631), debemos considerar todos los átomos que, ignorando reconstrucción superficial, están expuestos al vacío. La figura 2.5 muestra la celda unitaria superficial (631). Esta tiene una estructura rómbica definida por los vectores unitarios $u_1 = a_{\text{GaAs}}[-1 \ 2 \ 0]$ y $u_2 = 1/2 a_{\text{GaAs}}[0 \ 1 \ -3]$, donde a_{GaAs} es la constante de red del GaAs. En la celda unitaria superficial hay dos tipos de átomos de superficie, α y β . Para los átomos α los enlaces libres se dirigen a lo largo de $[1 \ 1 \ 1]$ y $[1 \ -1 \ -1]$. Para los átomos tipo β los enlaces libres se orientan sobre $[1 \ 1 \ -1]$ y $[1 \ -1 \ 1]$. Los átomos superficiales que están más arriba son los tipo α , que en el caso de GaAs (631) superficie A (B) son átomos de Ga(As).

Para un pozo cuántico tenemos una función escalón:

$$\rho_{2D} = \frac{m^*}{\pi \hbar^2 t_x} \sum_l \Theta(E - E_l) \quad (2-2)$$

Para un hilo cuántico quedaría:

$$\rho_{1D} = \frac{(2m^*)^{1/2}}{\pi \hbar t_x t_y} \sum_{l,m} (E - E_{l,m})^{1/2} \quad (2-3)$$

Y para un punto cuántico tenemos:

$$\rho_{0D} = \frac{2}{t_x t_y t_z} \sum_{l,m,n} \delta(E - E_{l,m,n}) \quad (2-4)$$

Donde Θ es la función escalón de Heaviside y δ la función delta de Dirac.

La figura 2.6 muestra la representación gráfica de la densidad de estados para los cuatro tipos de estructuras.

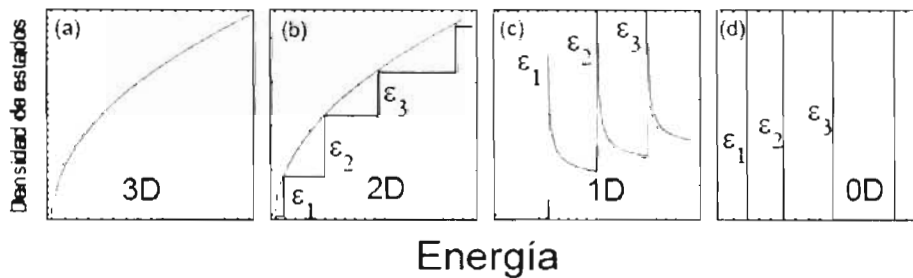


Figura 2.6 Densidad de estados en función de la energía para estructuras de diferente dimensionalidad: a) Bulto, b) Pozo cuántico, c) hilo cuántico, d) punto cuántico

Cuando se forma un hilo o un punto cuántico, la cuantización de la energía cinética acumula la densidad de estados en los bordes de las sub-bandas. Esto lleva a una densidad de estados muy singular en los bordes de las sub-bandas para un hilo cuántico. Cada sub-banda se corre hacia mayor energía a causa del confinamiento,

pero permanece como una banda continua. Para un punto cuántico, la energía cinética para estados localizados en el punto están totalmente cuantizados y las sub-bandas para estos estados se convierte a una serie de estados discretos.

Si extendemos el confinamiento a una segunda o tercera dimensión la densidad de estados (DOS) se acumula en rangos de energía más estrechos. Esto es ideal para el desempeño óptico, porque más transiciones pueden contribuir al desempeño óptico a la misma energía. Bajo esta consideración, un punto cuántico es ideal debido a que todas las transiciones están concentradas en una serie de energías discretas, en lugar de estar distribuidas sobre un continuo de energías.

Capítulo 3

Técnicas Experimentales

En este capítulo presentamos los fundamentos teóricos de las técnicas utilizadas para el crecimiento y la caracterización de nuestras muestras. Primeramente se describe brevemente la técnica de epitaxia por haces moleculares, la cual fue utilizada para la síntesis de las mismas. Después se detallan las técnicas de caracterización que fueron utilizadas para determinar propiedades ópticas y morfológicas de los materiales. Para la caracterización óptica se utilizaron espectroscopia de Fotoluminiscencia y de Fotoreflectancia. Mediante la última pudimos conocer la concentración de Aluminio en el ternario AlGaAs. Por su parte la técnica de fotoluminiscencia fue utilizada para conocer la calidad cristalina de las muestras y para estudiar las distintas transiciones de nuestra estructura. Otra técnica utilizada fue la de Microscopía de fuerza Atómica, la cual nos permitió conocer la morfología de las muestras obtenidas.

3.1 Fundamentos de la Técnica de Epitaxia por Haces Moleculares

La técnica de epitaxia por Haces Moleculares (MBE, del inglés: *molecular beam epitaxy*) fue inicialmente desarrollada por J. R. Arthur y A. Y. Cho para el crecimiento de GaAs y estructuras GaAs/AlGaAs^[12]. Ésta ha sido subsecuentemente extendida a una gran variedad de materiales manteniendo ventajas sobre otras técnicas de crecimiento de películas epitaxiales tales como deposición química en vapor (CVD, del inglés: *chemical vapor deposition*), epitaxia en fase líquida (LPE, del inglés: *liquid phase epitaxy*), epitaxia metal-orgánica en fase vapor (MOVPE, del inglés: *metal-organic vapor phase epitaxy*), y técnicas relacionadas. Estas ventajas incluyen la capacidad de controlar la reproducibilidad del crecimiento para dimensiones del orden de monocapas atómicas y monitorear el crecimiento en tiempo real. Debido al ambiente de ultra alto vacío existente en el sistema MBE es posible estudiar la dinámica de los propios procesos de crecimiento usando técnicas como reflexión de electrones difractados de alta energía (RHEED, del inglés: *reflection high-energy electron diffraction*), además otras técnicas *in-situ* tales como espectroscopía de reflectancia diferencial (RDS, del inglés: *reflectance difference spectroscopy*) pueden usarse para examinar la superficie de la muestra en crecimiento. Por lo tanto, mediante esta técnica es posible crecer películas epitaxiales de excelente calidad con interfaces muy abruptas con un buen control de los espesores, impurificación y composición dando lugar al desarrollo de nuevos y avanzados dispositivos electrónicos y optoelectrónicos.

En la técnica de MBE los elementos constituyentes del material a crecer son propulsados en forma de "haces moleculares" hacia un sustrato cristalino sobre el cual se formará la película epitaxial en crecimiento. Estos haces emergen al evaporar térmicamente el material de muy alta pureza contenido en crisoles de nitruro de boro pirolítico (PBN) ubicados dentro de celdas situadas frente al sustrato. En algunos sistemas suelen utilizarse fuentes de gases, como el nitrógeno o hidrógeno. Las cámaras de crecimiento se mantienen en un ambiente de ultra alto vacío (UAV), una presión del orden de 10^{-11} torr, el cual nos garantiza la pureza del material en las fuentes. Debido a las bajas razones de crecimiento que se utilizan en esta técnica es posible obtener interfaces casi abruptas entre un material y otro. En las cámaras de

crecimiento de los sistemas MBE de elementos III-V las celdas contienen materiales sólidos de alta pureza de Al, Ga, As, Be, In, y Si. Rodeando a las celdas, sobre las paredes internas de la cámara se localizan criopáneos los cuales se mantienen a temperatura de nitrógeno líquido convirtiéndolo en un medio efectivo para atrapar impurezas. Frente a las celdas, justamente en el centro de la cámara, se encuentra el sustrato montado sobre un porta-sustrato de molibdeno (*moliblock*) y que a su vez esta sujetado a un mecanismo manipulador que le permite rotar con respecto a la normal del sustrato y que durante el crecimiento este movimiento ayuda a homogeneizar el crecimiento de la película. En la parte posterior del moliblock se encuentra un medidor de ionización tipo Bayard-Alpert con el cual se calibra los flujos y por lo tanto es un componente indispensable para el control del crecimiento. La manipulación del sustrato dentro de la cámara de crecimiento nos permite utilizar técnicas de caracterización *in-situ* tales como RHEED o como RDS, que nos proporcionan información útil del proceso de crecimiento en tiempo real.

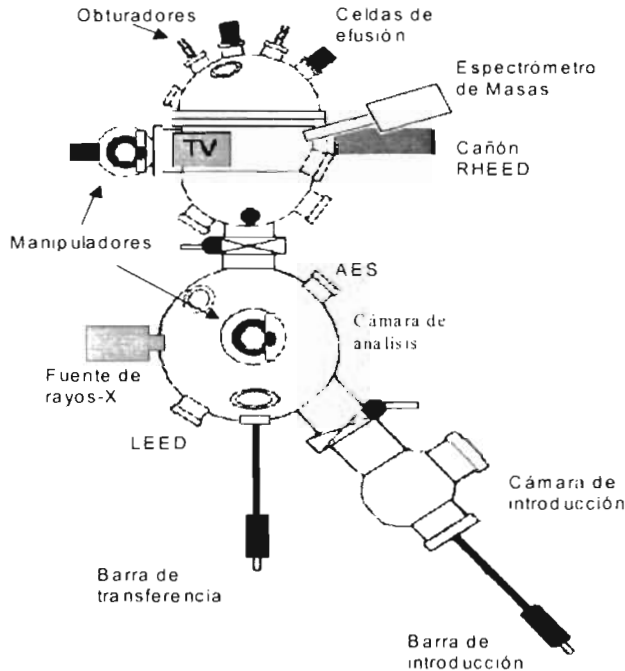


Figura 3.1 Diagrama esquemático del sistema de MBE empleado en el presente trabajo.

La Figura 3.1 muestra un esquema del sistema de MBE similar al utilizado en este trabajo, el cual está compuesto por tres cámaras principales: cámara de introducción, cámara de análisis y cámara de crecimiento. Además, se señalan los principales componentes como el cañón RHEED, los sistemas de manipulación, celdas, obturadores, la fuente de rayos-X, entre otros. La cámara de introducción se utiliza para llevar las muestras de presión atmosférica hasta condiciones de UAV y viceversa sin perder el nivel de vacío en las demás cámaras. La cámara de análisis está equipada con dispositivos que permiten el empleo de técnicas de caracterización como: espectroscopía de electrones Auger (AES, del inglés: *Auger electron spectroscopy*), espectroscopía de fotoemisión de rayos-X (XPS, del inglés: *X-ray photoemission spectroscopy*), difracción de electrones de baja energía (LEED, del inglés: *low energy electron diffraction*). Por último tenemos la cámara de crecimiento, en la cual se realizan los crecimientos epitaxiales y se monitorea la evolución de los mismos a través de RHEED.

3.1.1 Ultra alto vacío en MBE

El vacío provee un ambiente único en el cual los materiales pueden ser preparados, caracterizados, y modificados, y por lo tanto juega un papel importante en un gran rango de tecnologías. Podemos clasificar el vacío de acuerdo a las condiciones de presión en que se trabaje, como lo muestra la Tabla 3.1.

Vacío Bajo (VB)	$1 - 10^{-3}$ Torr
Vacío Medio (VM)	$10^{-3} - 10^{-5}$ Torr
Alto Vacío (AV)	$10^{-6} - 10^{-8}$ Torr
Ultra Alto Vacío (UAV)	$< 10^{-9}$ Torr

Tabla 3.1 Clasificación de los rangos de vacío según la presión.

Típicamente el crecimiento de películas delgadas se realiza en el rango de VM y UAV, la calidad cristalina necesaria o el propósito de los crecimientos son los que determinan el valor de vacío a utilizarse. Para la técnica de MBE, como ya se mencionó antes, se trabaja con ultra alto vacío y las dos principales razones son las siguientes:

a) Se requiere que la longitud de la trayectoria libre media del haz incidente sobre el sustrato (λ), sea mayor que la distancia entre fuente y sustrato para asegurar que el haz de moléculas saliente de la fuente sea lineal y alcance a incidir en el sustrato, antes de que las moléculas colisionen entre sí o con el material residual.

b) El vacío debe ser lo suficientemente grande de tal manera que el tiempo de depósito de una monocapa t_{ML} del material residual (contaminante) sea mucho mayor que el tiempo de depósito de los haces provenientes de las fuentes

La concentración de moléculas en el vacío la podemos relacionar con la trayectoria libre media con la siguiente ecuación:

$$\lambda = \frac{1}{2\pi n d^2} \quad (3.1)$$

Donde d es el diámetro molecular, n es la concentración de moléculas de gas en el vacío, la cual a su vez esta relacionada con la presión P y la temperatura T de acuerdo a la siguiente expresión:

$$n = \frac{P}{k_B T}, \quad (3.2)$$

Donde, k_B es la constante de Boltzmann.

Entonces, tomando unidades del sistema internacional, tenemos la expresión final para la trayectoria libre media para un gas ideal:

$$\lambda = 3.11 \times 10^{-24} \frac{T}{P d^2} \quad (3.3)$$

Una expresión más cercana a la realidad, surge cuando se toma en cuenta la variedad de especies residuales y no como un gas ideal. La Figura 3.4 muestra las mediciones directas de λ para diferentes valores de presión. Como la distancia entre la celda y el sustrato es de algunas décimas de metro, de acuerdo con la figura, es suficiente con un vacío alto para tener las condiciones adecuadas del flujo molecular. Por otra parte, considerando el tiempo en que se forma una monocapa con la presión residual, que

equivale al tiempo que se mantiene limpia la superficie, podemos determinar si este nivel de vacío es el óptimo para una buena calidad.

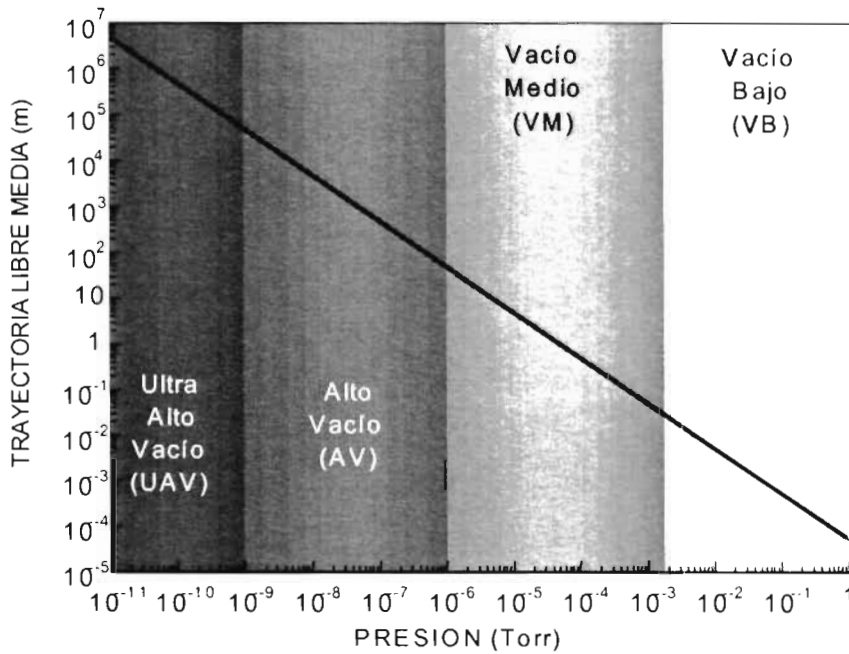


Figura 3.2 Trayectoria libre media en función de la presión.

De la ecuación del gas ideal y la distribución de Maxwell-Boltzmann podemos deducir la formula de Hertz-Knudsen para el flujo incidente:

$$F = \frac{P}{2\pi mk_B T} \tag{3.1}$$

Donde m es la masa molecular del gas. En esta ecuación se observa que el flujo es proporcional a la presión. Considerando que el coeficiente de pegado S es igual a uno, es decir todas las moléculas que llegan se pegan, y sabiendo que una monocapa se completa con 10¹⁹ moléculas por m² aproximadamente, entonces el tiempo en que se deposita una monocapa de material residual a la presión P (Torr) es:

$$\tau_{VL} \approx \frac{10^{-5}}{P} \text{ seg.} \tag{3.2}$$

Suponiendo que un proceso de crecimiento nos puede llevar hasta 36 horas, desde de la introducción hasta el fin del crecimiento; entonces necesitamos una presión del orden de 10^{-9} torr (o menor) para evitar la incorporación de impurezas no deseadas, esto justifica la necesidad de un ambiente de ultra alto vacío en la cámara de crecimiento.

3.2.2 Crecimiento Epitaxial

Los procesos de crecimiento en MBE pueden ser divididos en dos etapas. La primera etapa relaciona los procesos superficiales de la quimiadsorción molecular, migración superficial, y la subsecuente formación de enlaces entre átomos. La segunda consiste de la interacción termodinámica y el reordenamiento para formar el bulto del cristal, el cual ocurre en la región cercana a la superficie (a 3 o 4 capas atómicas).

Alguna porción de las especies moleculares, provenientes de las fuentes, que alcanzan el sustrato llegan a ser químicamente absorbidas a la superficie. Entonces estas pueden:

- i) Migrar a sitios de la red energéticamente favorables y ligarse allí,
- ii) Unirse a especies contaminantes superficiales para formar defectos,
- iii) Formar aglomeraciones con especies similares,
- iv) Migrar sobre la superficie y eventualmente desorberse.

Para crecer materiales de calidad aceptable, las condiciones de crecimiento deben ser ajustadas de tal forma que se favorezca el primer proceso. Para especies moleculares de compuestos III-V, el crecimiento epitaxial ocurre vía la nucleación de islas, donde los enlaces químicos se forman^[12]. Finalmente, la interacción termodinámica y la redistribución de la capa cristalina cercana a la superficie establecen la configuración final. Este último proceso ha sido observado por espectroscopía Auger y fotoemisión de rayos-x durante el crecimiento de compuestos ternarios como InGaAs y AlGaAs^[13]

3.1.3 Reflexión de Electrones Difractados de Alta Energía (RHEED)

El éxito de la técnica de epitaxia por haces moleculares ha sido en gran parte por su compatibilidad con la caracterización superficial *in-situ* (justo cuando es depositado el material). El ambiente de vacío y la geometría de la cámara de crecimiento del sistema de MBE permiten convenientemente el uso de la técnica de RHEED en la cual solo se necesita un cañón de electrones y una pantalla fosforescente para su aplicación. Esta técnica puede utilizarse para calibrar las velocidades de crecimiento, observar la remoción de óxidos de la superficie, calibrar la temperatura del sustrato, obtener información de la morfología de la superficie y, además, nos proporciona información de la cinética del crecimiento.

El esquema experimental de RHEED se muestra en la Figura 3.3 donde un cañón de 12 keV es apuntado de forma tal que el haz de electrones incide en la muestra con un ángulo casi rasante ($1-3^\circ$) a la superficie de la muestra. Los electrones son difractados y finalmente reflejados hasta la pantalla en donde se presenta la información de la estructura superficial de la muestra. Una imagen típica de un patrón RHEED después de la remoción de óxidos de un sustrato de GaAs en un sistema MBE de compuestos III-V se presenta en la Figura 3.4, en donde se puede identificar el haz especular (la parte del rayo incidente que se refleja especularmente en la superficie de la muestra) y la presencia de barras, las cuales hablan de una superficie con un arreglo atómico ordenado y que por lo tanto podemos considerar nuestra superficie "atómicamente limpia".

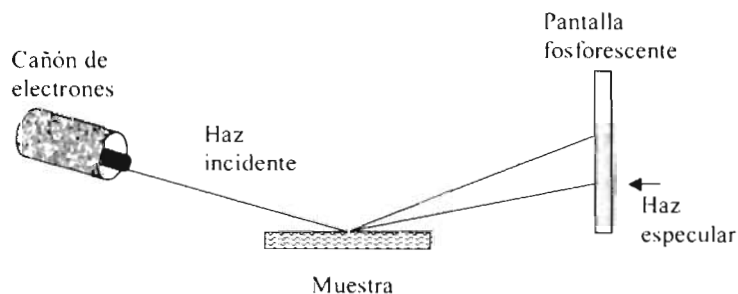


Figura 3.3 Esquema del arreglo experimental de la técnica de RHEED.

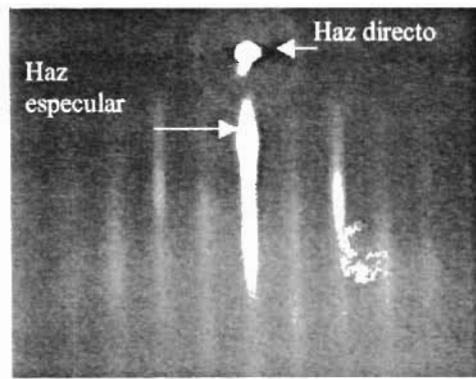


Figura 3.4 Patrón RHEED de una reconstrucción superficial 2x4 de GaAs (100) después de la desorción.

3.2.4 Reconstrucción superficial

El proceso de remoción (desorción) de óxidos del sustrato puede ser observado con esta técnica. Cuando el sustrato es introducido a la cámara de crecimiento, después de su tratamiento químico, se le aumenta la temperatura para evaporar los óxidos que se formen en su superficie, durante su introducción. Este proceso puede ser monitoreado mediante RHEED el cual nos indicará el estado superficial del sustrato. Un patrón típico de una superficie cubierta de óxidos se muestra en la Figura 3.5(a). Podemos observar únicamente el punto asociado al haz directo en la parte superior de la figura y en la parte inferior una nube brillante la cual es asociada con la presencia de óxidos amorfos. El patrón RHEED va evolucionando conforme se aumenta la temperatura del sustrato.

En la Figura 3.5(b) se presenta un patrón RHEED una vez concluida la desorción, la presencia de barras indica una superficie en un estado cristalino, las barras de menor intensidad "R" que se observan entre las mas alargadas nos indican que existe reconstrucción superficial (es decir: una vez que se evaporan los óxidos, los átomos superficiales del GaAs se reacomodan de una manera distinta que el acomodo que se tiene en el bulto del material), el tipo de reconstrucción se denota dependiendo del número de líneas "R" que se observen entre dos inmediatas intensas ^[14] Para el GaAs

a una temperatura de 585 °C con sobrepresión de arsénico (As) se observa la reconstrucción 2×4.

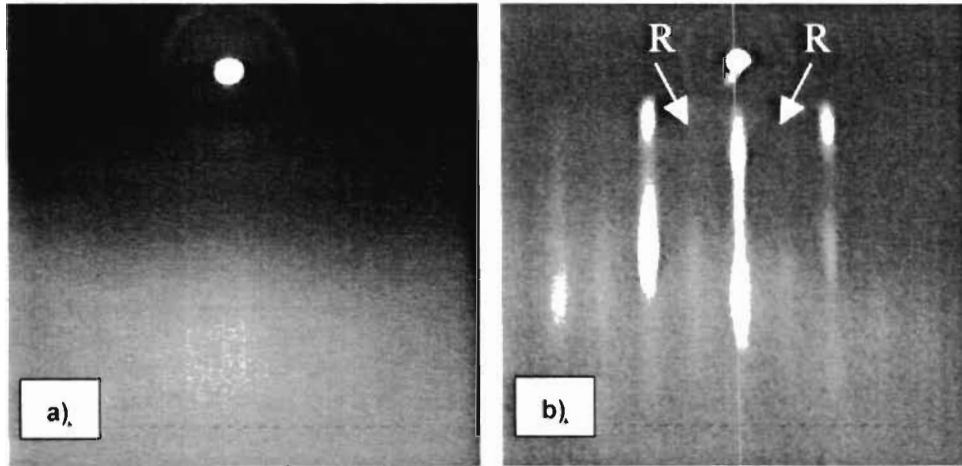


Figura 3.5 Patrón RHEED de una película de GaAs (a) antes y (b) después de la desorción.

Entonces, mediante RHEED es posible contribuir a la optimización de la calidad cristalina de la película ya que nos permite conocer del estado superficial del sustrato antes de iniciar el depósito.

3.2 Microscopía de Fuerza Atómica (AFM)

Básicamente el microscopio por fuerza atómica en el modo de contacto mide las fuerzas repulsivas entre átomos en la punta prueba y los de la superficie de la muestra. La punta está localizada al final de una viga flexible (Figura 3.6). Cuando la punta responde a los picos y valles de la superficie de la muestra, la viga se dobla. Un sensor de deflexión colocado en la cabeza prueba sigue este doblamiento, o deflexión, de la viga. El sensor de deflexión funciona al dirigir la reflexión de un haz de láser en la parte posterior de la viga hacia un fotodetector sensible a la posición (FDSP). Esta técnica es conocida como detección del "haz rebotado" Conforme la viga se dobla, la posición del punto del láser en el PSPD cambia. La variación en la posición nos da una medida de

Con formato: Fuente: (Predeterminado) Arial, Negrita, Español (México)

Con formato: Fuente: (Predeterminado) Arial, Negrita, Español (México)

cuanto se ha deflectado la viga. La señal del PSD se manda a un circuito electrónico de retroalimentación en z (CERz) Ahí, la señal prueba se compara con un punto fijo, el cual sirve de señal de referencia para el CERz. Entonces se genera una señal de error, la cual es proporcional a la diferencia entre a señal prueba del FDSP y el punto fijo. La señal de error se utiliza para generar un voltaje de retroalimentación, el cual se manda al rastreador piezoeléctrico y provoca contracciones y expansiones del rastreador, consecuentemente se baja y sube la muestra a fin de mantener constante la deflexión de la guía. Este movimiento hacia arriba y hacia abajo del rastreador coincide entonces con la topografía de la superficie y es utilizado para generar una imagen en z de la superficie. Finalmente un generador de barrido mueve el tubo rastreador en las direcciones x y y.

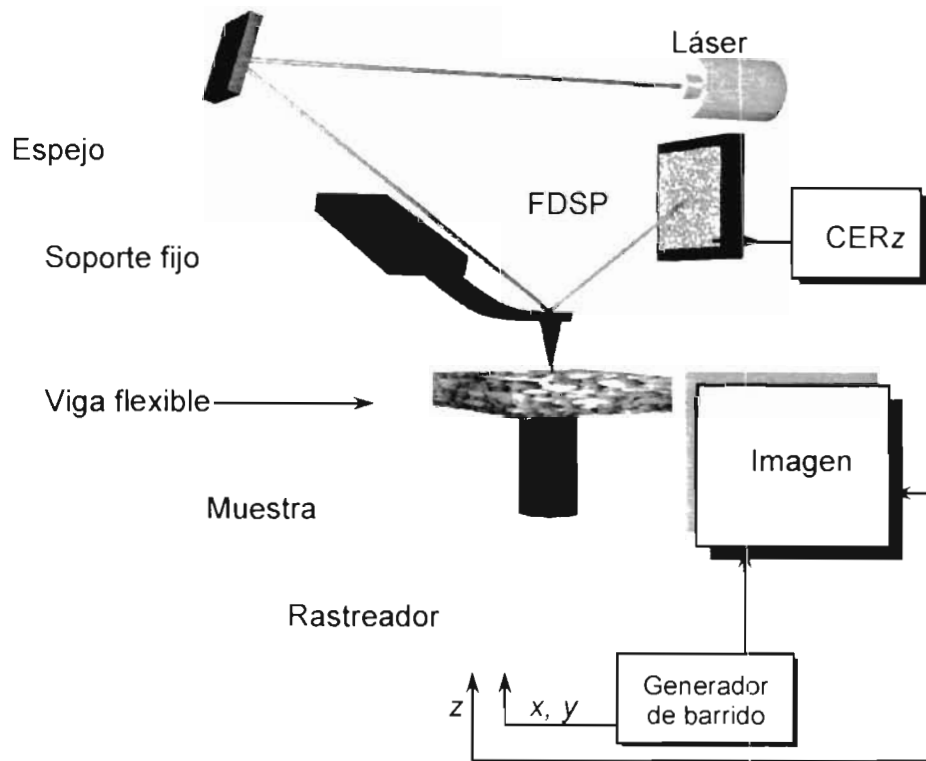


Figura 3.6. Esquema del arreglo experimental del microscopio por fuerza atómica.

3.2.1 Interacción Punta-Muestra

La **¡Error! No se encuentra el origen de la referencia.** muestra una curva de fuerza interatómica contra la distancia, la cual ilustra la fuerza de los átomos de la punta de la sonda con los de la superficie de la muestra en función de la distancia de separación entre la punta y la muestra. Se han etiquetado dos regiones en la figura: a) el régimen de contacto, de apenas unos cuantos angströms, representa el espaciado punta-muestra para AFM de contacto; b) el régimen de no contacto, que se encuentra en el rango de decenas a cientos de angströms, representa el espaciado punta-muestra para AFM de no contacto (NC-AFM), no utilizada en el presente trabajo. En el régimen de contacto las fuerzas interatómicas son repulsivas, mientras en el régimen de no contacto estas son atractivas y básicamente son el resultado de interacciones van der Waals de largo alcance.

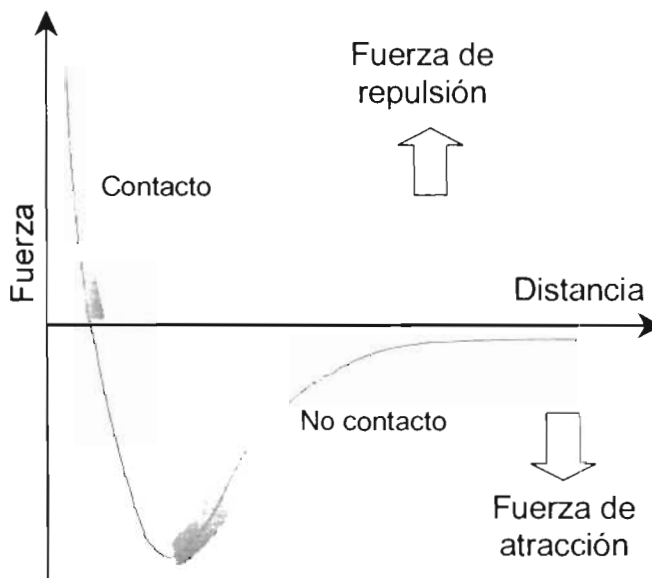


Figura 3.7. Curva de fuerza interatómica contra distancia punta-muestra.

3.2.2 Parámetros de medición importantes

Una vez obtenida la imagen de AFM es posible el procesamiento de datos a fin de obtener información cuantitativa de la morfología de la superficie. Los parámetros generalmente utilizados para este propósito son:

a) *Rugosidad promedio*

La rugosidad promedio es dada por la desviación promedio de los datos con relación al promedio de los datos dentro de las áreas incluidas. Entonces si N es el número de datos en las áreas incluidas, la rugosidad promedio se determina mediante la definición estándar

$$R_{\text{prom}} = \frac{\sum_{n=1}^N z_n - z}{N} \quad (3.4)$$

Donde z es la altura media definida como

$$z = \frac{1}{N} \sum_{n=1}^N z_n \quad (3.5)$$

b) *Rugosidad rms*

La rugosidad rms (del inglés "root-mean-squared") es dada por la desviación estándar de los datos, determinada por la definición estándar

$$R_{\text{rms}} = \sqrt{\frac{\sum_{n=1}^N (z_n - z)^2}{N - 1}} \quad (3.6)$$

Las cantidades R_{rms} y R_{prom} provienen de estadística elemental, pero también tiene una base en la experiencia común. Una superficie se considerará rugosa de acuerdo a valores grandes de R_{rms} y R_{prom} , si son pequeños será una superficie suave. Si se selecciona un área con un pico grande o un hoyo, los cálculos de R_{rms} y R_{prom} aumentarán.

Dado que R_{rms} contiene términos cuadráticos, desviaciones mayores de la altura promedio z toman mayor factor de peso que aquellas en el cálculo de R_{prom} . Por la misma razón pequeñas desviaciones en z promedio son dadas con menor peso en el cálculo de R_{rms} en comparación con R_{prom} .

3.3 Fotoluminiscencia (FL)

Fotoluminiscencia es una técnica espectroscópica, en la cual se generan pares electrón-hueco (e-h) mediante la fotoexcitación de electrones en la banda de valencia. Estos pares se difunden y se relajan en una distribución de cuasi-equilibrio mientras son agotados por recombinación radiativa y no-radiativa, de las cuales, la energía de los fotones emitidos a través de la recombinación radiativa es el objeto de estudio de la fotoluminiscencia. Las principales ventajas de esta técnica son:

- Es una técnica no destructiva.
- Provee información principalmente de las propiedades de los portadores minoritarios y, entonces, es complementaria a técnicas de caracterización eléctrica. El tiempo de vida, la longitud de difusión, la eficiencia cuántica pueden ser inferidos mediante el estudio de las curvas de recombinación (estas cantidades son influenciadas por el dopaje).
- Cuando la densidad de pares electrón-hueco fotogenerados es mayor que la concentración de portadores libres (condiciones de alta excitación), también las propiedades de portadores mayoritarios son accesibles.

La Figura 3.10 muestra el arreglo experimental para mediciones de PL a temperatura ambiente, donde un láser pulsado se hace incidir sobre la muestra, después la radiación emitida se enfoca a un monocromador donde se descompone en sus diferentes longitudes de onda para ser registrada con el detector, el cual se coloca a un ángulo diferente al de incidencia del láser.

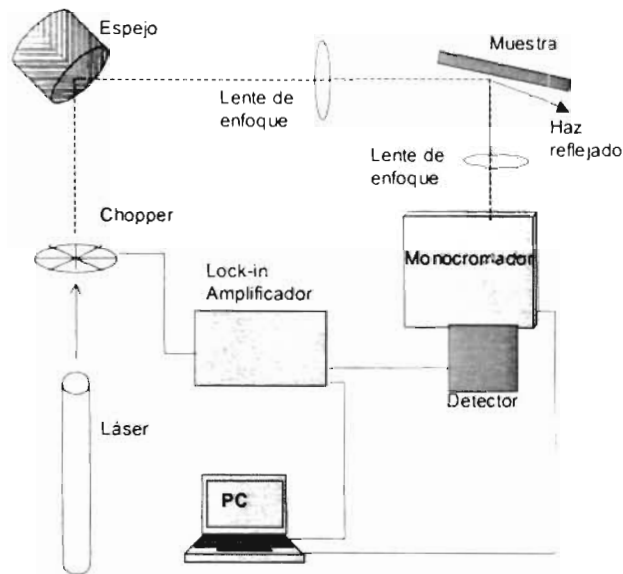


Figura 3.10 Esquema del arreglo experimental para fotoluminiscencia.

Tres diferentes procesos pueden distinguirse en fotoluminiscencia^[14], los cuales son esquematizados en la Figura 3.11:

- a) *Excitación de pares e-h*: La absorción de un fotón es debido a la excitación de un electrón en la banda de conducción, la cual puede ser a través de transiciones directas (el electrón no cambia su vector de onda) o transiciones indirectas (el electrón cambia su vector de onda). El estado inicial y final depende de la energía de excitación $h\nu_{exc}$ y por lo tanto diferentes bandas de valencia y de conducción pueden estar involucradas. Los electrones pueden ser excitados de la banda de valencia dividida en: banda de huecos ligeros y banda de huecos pesados. La mayor parte de transiciones serán de la banda de huecos pesados debido a su alta densidad de estados.
- b) *Termalización y difusión de pares e-h*: Usualmente $h\nu_{exc}$ es mayor que E_g y los pares e-h fotoexcitados tienen exceso de energía cinética por arriba de la energía térmica de la red cristalina. Por lo que, los portadores fotoexcitados tienden a alcanzar el equilibrio térmico con la red (termalización) y,

consecuentemente, se relajan hasta el límite (o mínimo) de la banda de conducción mediante la pérdida del exceso de energía.

c) *Recombinación de pares e-h*: en semiconductores, la luminiscencia es causada por recombinación radiativa de portadores de carga excitados, individuales o acoplados. Estos pueden ser:

- Electrones libres o huecos que ocupan niveles de energía en las bandas de conducción y de valencia, respectivamente.
- Electrones o huecos ligados a impurezas.
- Excitones libres (pares electrón-hueco acoplados por interacción coulombiana), los cuales pueden moverse a través de la red cristalina del semiconductor ó excitones ligados, fotones que llegan a ser localizados por la interacción con un defecto puntual activo de la red o en una interfaz de la estructura.

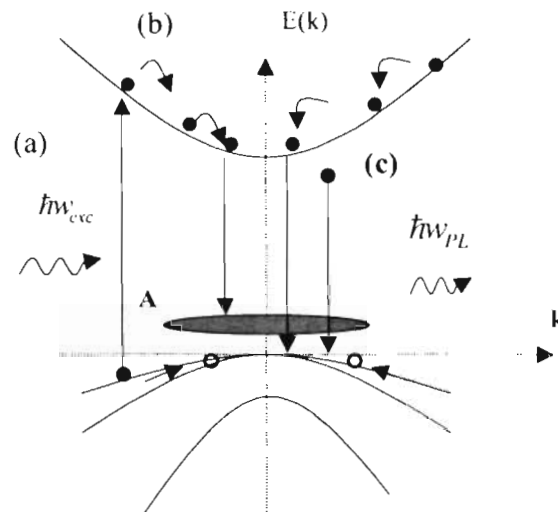


Figura 3.11 Procesos de a) generación, b) termalización y c) recombinación presentes en fotoluminiscencia. La región A representa el nivel de los aceptores.

3.4 Fotorreflectancia (FR)

La fotorreflectancia es una técnica de modulación espectroscópica muy poderosa para el estudio y caracterización de semiconductores. PR está basada en la modulación de campos eléctricos superficiales e interfaciales a través de la recombinación de portadores fotogenerados por la acción de luz con energía más alta que la energía de brecha prohibida del semiconductor.

El arreglo experimental de la técnica de FR es mostrado en la Figura 3.12. La luz de una lámpara de Xenón se hace pasar a través de un monocromador. El haz resultante es polarizado y dirigido hacia la muestra en donde se refleja y posteriormente es registrado mediante un detector. El agente modulador es el láser mostrado en la figura el cual se hace incidir a una cierta frecuencia que modula el campo eléctrico superficial en la muestra a través de la creación de pares electrón-hueco. Modulando el campo eléctrico superficial modulamos también la función dieléctrica del material, obteniendo de esta forma una mayor sensibilidad en el espectro de reflectividad. Esta técnica se le conoce como "de tercera derivada" porque su forma de línea esta en función de la tercera derivada de la función dieléctrica.

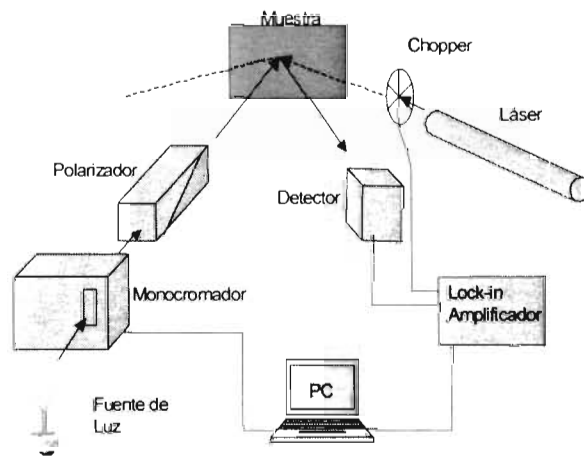


Figura 3.12 Configuración del montaje experimental para fotorreflectancia.

La técnica de fotorreflectancia no requiere un montaje especial de la muestra, puede realizarse a baja o alta temperatura y ha sido utilizada como una técnica de

caracterización para determinar la brecha de energía prohibida, la concentración de Aluminio y magnitud de los campos eléctricos internos.

3.4.1 Cálculo de la concentración de Aluminio

Analizando, el espectro de fotorreflectancia para la región de $\text{Al}_{1-x}\text{Ga}_x\text{As}$ podemos determinar la concentración de aluminio x presente en el compuesto mediante la siguiente expresión^[11]:

$$E_g^{\text{AlGaAs}}(x) = 1.424 + 1.247x \quad (3.4)$$

Donde $E_g^{\text{AlGaAs}}(x)$ es la brecha de energía del AlGaAs.

La determinación de la brecha de energía se puede realizar mediante un análisis análogo al desarrollado anteriormente, aunque cuando el material esta altamente dopado la señal de fotorreflectancia puede no presentar oscilaciones en el rango de energías menor a 2eV. Para esta situación se puede ajustar el espectro a una sola transición, empleando la bien conocida teoría de la tercera derivada de electrorreflectancia modulada [16]:

$$\frac{\Delta R}{R} = \text{Re}\left(Ce^{i\theta} (E - E_g^{\text{AlGaAs}} + i\Gamma)^{-m}\right) \quad (3.5)$$

Donde C es la amplitud, E_g^{AlGaAs} es la energía de brecha prohibida del compuesto AlGaAs, y $m = 2.5$ como corresponde a un punto critico tridimensional.

Capitulo 4

Resultados y Discusión

En este capítulo presentamos los resultados del crecimiento por MBE y la caracterización morfológica y óptica de las muestras crecidas para el presente trabajo. Primero se muestran las imágenes de los patrones RHEED para las muestras obtenidas. Después pasamos las imágenes obtenidas mediante microscopia de fuerza atómica (AFM). Mediante el análisis de rugosidad pudimos a conocer los efectos de la presión de As sobre la morfología AFM también permitió observar la formación de estructuras alargadas (*hillocks*) de tamaño micrométrico. Después pasamos al análisis y discusión de los espectros obtenidos por espectroscopias de Fotoluminiscencia y los de Fotorelectancia, mediante los cuales pudimos obtener la energía de Banda prohibida para el compuesto AlGaAs, calcular la concentración de Aluminio en el mismo, y conocer la calidad cristalina de nuestras muestras.

4.1 Crecimiento de las estructuras AlGaAs/GaAs(631)

Antes de introducir los substratos al sistema de crecimiento y comenzar la epitaxia, es deseable someterlos a un proceso de remoción química de algunas capas superficiales con el fin de eliminar las últimas capas oxidadas. Se ha demostrado que ciertos contaminantes absorbidos por la superficie del substrato durante su manejo previo a la carga son muy difíciles de remover sin que se dañe la superficie. Con tales contaminantes presentes, se verían seriamente afectadas la morfología y las propiedades ópticas, no siendo posible en algunos de estos casos la epitaxia. Para solucionar estos problemas, los substratos deben de someterse a un riguroso régimen de preparación antes de ser cargados en el sistema de MBE. Los pasos para la preparación del substrato son el desengrasado, el tratamiento químico, la formación de una capa protectora delgada de óxidos y secado. El desengrasado consiste en la ebullición en tricloroetileno durante 10 minutos, luego baño en metanol durante 10 minutos y al final enjuague con agua desionizada. La remoción de la capa de óxidos de la superficie se hace con la inmersión de los substratos en una solución de H₂O:H₂SO₄:H₂O₂ (1:5:1) durante 2 min. Luego se crea una capa de óxido fresco que protegerá la superficie durante el tiempo necesario para introducir la oblea al sistema de UAV. Nuevamente se enjuague con agua desionizada. Finalmente se realiza el secado. Los substratos son secados usando N₂ de alta pureza.

Para el crecimiento de las heteroestructuras mediante la técnica de epitaxia de haces moleculares, utilizamos el equipo Riber C21 MBE System. El substrato utilizado fue GaAs(631) y la temperatura de éste se fijó a 580°C. Sobre este substrato primero se depositó una capa colchón de GaAs con un espesor de 800Å. Después continuamos con el crecimiento de una capa de Al_xGa_{1-x}As de 400 Å de espesor, con una concentración de aluminio x=0.26.

Las presiones de haz equivalentes (BEP, del inglés beam equivalent pressures) de los haces moleculares fueron $P_{Ga}=2.4 \times 10^{-7}$ y $P_{Al}=1.2 \times 10^{-7}$ Torr, para Galio y aluminio, respectivamente. Las As₄-BEP que se utilizaron para el crecimiento del compuesto ternario fueron 4.2, 5.5 y 7.6×10^{-6} Torr para las muestras etiquetadas como m108,

m109 y m110, respectivamente. Finalmente, con el fin de evitar la oxidación, la capa de AlGaAs fue cubierta con una capa de GaAs de 20 Å de espesor. Los parámetros de crecimiento se resumen en la tabla 4.1

Muestra	108	109	110
Tsubstrato (°C)	580	580	580
PMBE (Torr)	1.9E-7	4E-7	3E-7
PAI (Torr)	1.2E-7	1.2E-7	1.2E-7
PGa (Torr)	2.4E-7	2.4E-7	2.4E-7
PAAs (Torr)	4.2E-6	5.5E-6	7.6E-6

Tabla 4.1 Parámetros utilizados para el crecimiento por MBE

4.2 RHEED

En secciones anteriores hemos descrito la celda unitaria superficial del plano GaAs(631) y se han identificado los vectores unitarios $u_1 = a_{\text{GaAs}} [-1, 2, 0]$, y $u_2 = 1/2 a_{\text{GaAs}} [0, 1, -3]$, donde a_{GaAs} es la constante de red del GaAs.^[8] Las Figuras 4.1 a) y b) muestran los patrones RHEED a lo largo del azimut $[-120]$ (u_1) tomados después del depósito de la capa colchón de GaAs para las muestras crecidas a presiones de $PA_s = 4.2 \times 10^{-6}$ y 7.6×10^{-6} Torr, respectivamente.

Se observaron líneas de difracción de orden medio en los patrones de difracción RHEED compuestos por barras (*streaky*). Después del crecimiento de la capa de AlGaAs de 400 Å, la reconstrucción superficial se mantiene, como se observa en los patrones RHEED de las Figuras 4.1c) y 4.1d)

Cabe señalar que para crecimiento homoepitaxial de GaAs(631) observamos una reconstrucción superficial 2X para la superficie A. Este tipo de reconstrucción en la superficie GaAs(631)A se ha relacionado con la formación de dímeros de As.

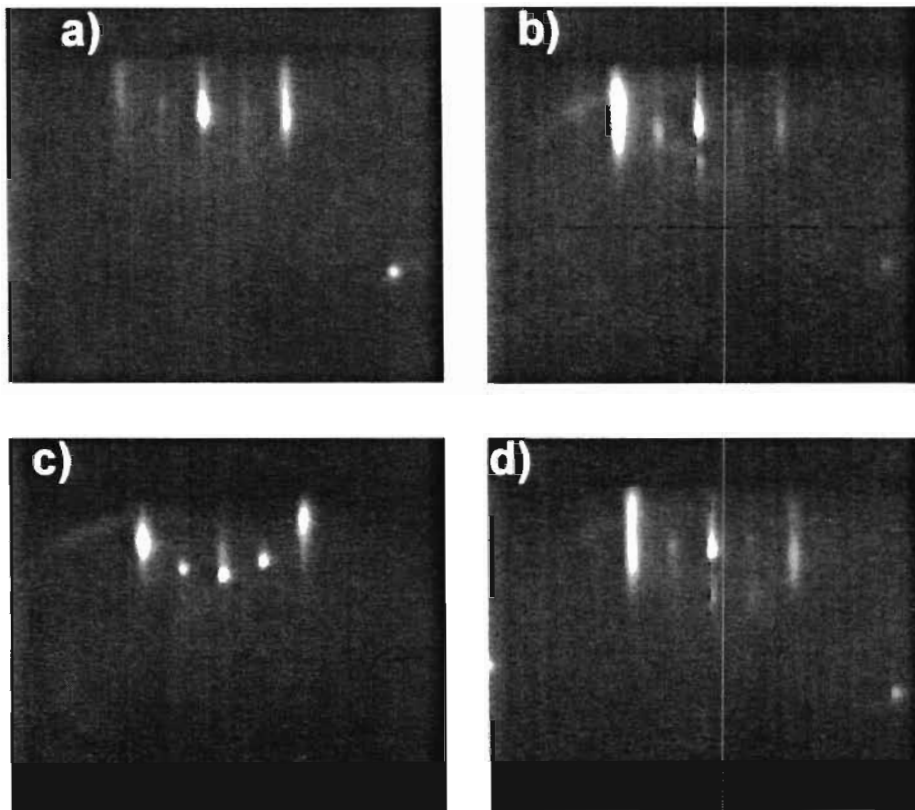


Fig. 4.1 Patrones RHEED Tomados a lo largo del azimut $[-1,2,0]$ después del crecimiento de de la capa colchón de GaAs con presiones de As de (a) 4.2 y (b) 7.6×10^{-6} Torr Después del crecimiento de AlGaAs, se mantiene la reconstrucción superficial. El patrón de la muestra 108 c) muestra *spots* bien definidos de la zona de Laue de orden medio, no observados para la muestra 110 d)

Cabe mencionar que bajo diversas condiciones de crecimiento en el crecimiento de AlGaAs sobre substratos GaAs(100) la reconstrucción superficial se mantiene ^[17, 18]. Sin embargo, para substratos de alto índice existe poca información acerca de la evolución de la reconstrucción superficial durante el crecimiento de AlGaAs no dopado. Esta dificultad para calcular las reconstrucciones superficiales en superficies de alto índice, puede ser explicada basándose en los estudios llevados a cabo por Notzel et al para superficies de GaAs ^[19]. Dado que estamos tratando con escalones manométricos desorientados y arreglos de terrazas, los patrones RHEED provenientes de espacio recíproco asimétrico se cambiarían de un patrón de barras a un patrón de líneas quebradas, haciendo difícil identificar claramente las reconstrucciones superficiales en superficies de alto índice. En nuestro caso particular, GaAs(631), la reconstrucción $\frac{1}{2}$ está perfectamente definida en el patrón RHEED. Esto explicarse en términos de las longitudes de la periodicidad lateral l y la altura de escalón h . La Figura 4.2 nos muestra la superficie (631) vista desde la dirección azimut [-120]. Nosotros calculamos que la periodicidad lateral l de las terrazas es $l=3.48 \text{ \AA}$ y la altura de escalón $h=0.6 \text{ \AA}$ para nuestra superficie, estas longitudes son mucho menores a las propuestas para otras superficies de alto índice, lo que propiciaría que nuestra superficie se observara como una película bastante plana, facilitando la reconstrucción formada por líneas. Por que para la muestra crecida con la menor presión (BEP) de As (4.2×10^{-6} Torr), su patrón RHEED (Figura 4.1(c)) presentó *spots* muy bien definidos de la zona de Laue de orden medio que, comparadas con otros crecimientos, sugieren una alta calidad cristalina para esta muestra. Esta observación será confirmada con los análisis de fotoluminiscencia y de fotorreflectancia.

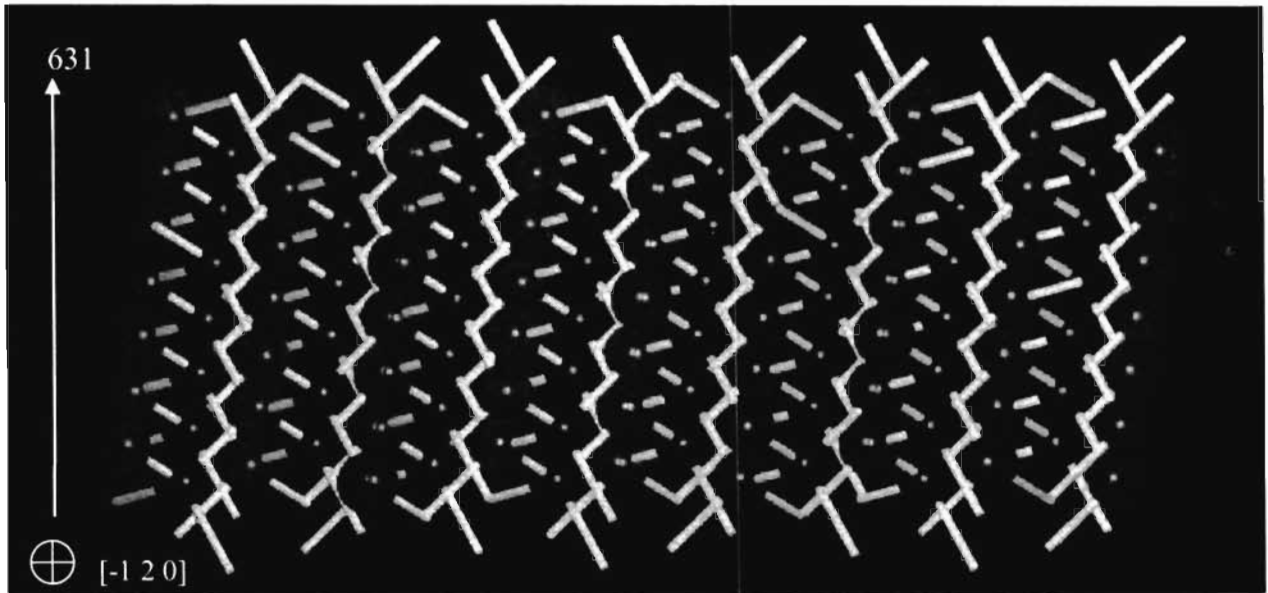


Figura 4.2 Modelo gráfico de la superficie (631) vista en la dirección azimut [-1 2 0].

4.3 Microscopía de Fuerza Atómica

En las Figuras 4.3 a), 4.3b) y 4.3c) se muestran las imágenes de AFM. En general, todas las muestras son planas con una rugosidad cuadrática media (*rms*) superficial en el orden de 2\AA . La rugosidad *rms* de las muestras presenta un pequeño decremento cuando la presión de As incrementa., lo cual podría ser debido a un decremento en la difusión superficial de los átomos superficiales.

Los efectos de la presión de As en la morfología superficial han sido estudiados de forma extensa. Sin embargo, cabe señalar que no existe una regla general para predecir esta dependencia. De hecho, se ha observado comportamiento opuesto entre la cara A y la cara B. Por ejemplo, en el crecimiento de AlGaAs sobre sustrato GaAs(111)B, se han obtenido superficies rugosas para altas presiones de As. De forma opuesta, durante el crecimiento de pozos cuánticos dobles asimétricos de AlGaAs/GaAs crecidos sobre sustratos (n11)A ($n=1-4$) ha sido reportado que la superficie cambia de rugosa a plana con el incremento de la presión de As, lo que concuerda con nuestras observaciones.

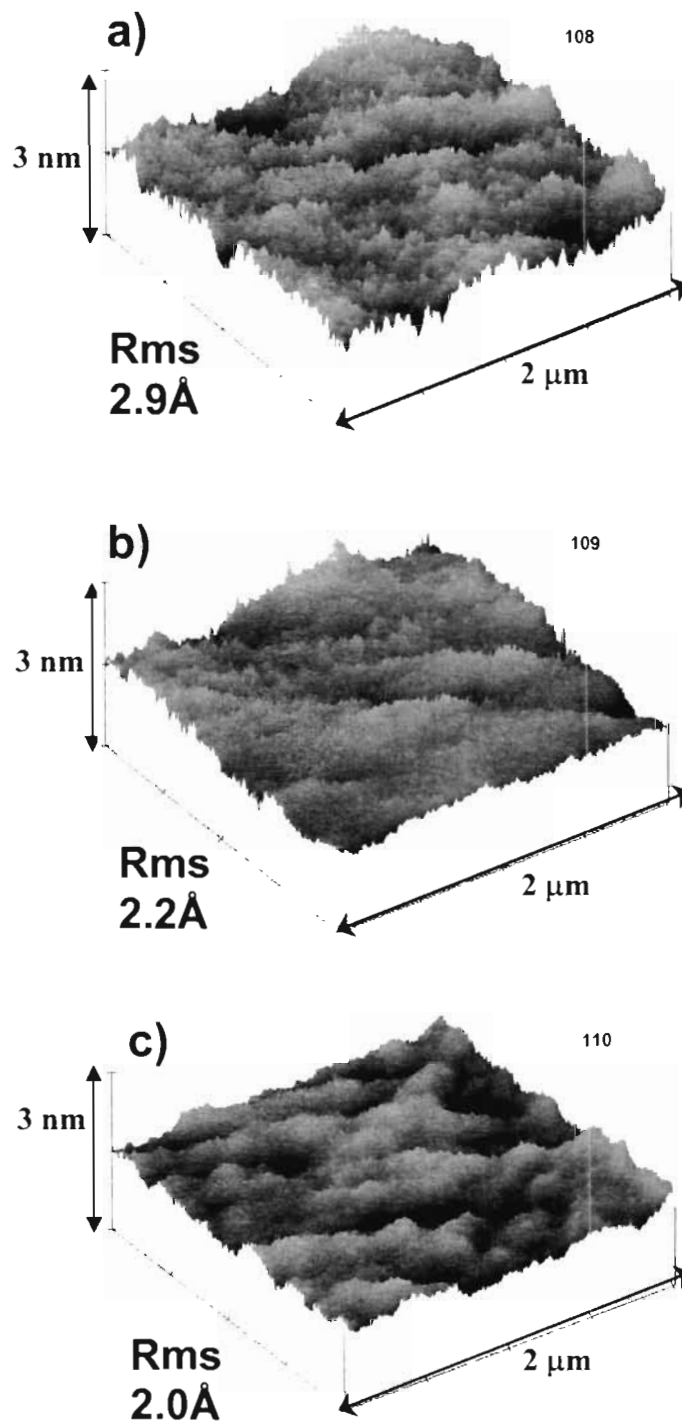


Figura 4.3 Imágenes de AFM. Los valores de rugosidad RMS se indican en cada una de las imágenes a), b) y c).

4.4 Fotorreflectancia

La caracterización óptica mediante espectroscopia de Fotorreflectancia, se llevó a cabo mediante el arreglo experimental mencionado en el capítulo anterior. Para este arreglo específicamente, el haz de prueba fue producido usando una lámpara de xenón de 75W y un monocromador con 1200gr/mm. El espectro fue analizado con un fotodetector de Si usando técnicas estándares de lock-in. Las mediciones fueron hechas a temperatura ambiente. Para la modulación del haz se utilizo un láser verde ($\lambda=530\text{nm}$) con una potencia de 80mW.

Los espectros de Fotorreflectancia (FR) se muestran en la Figuras 4.4, 4.5 y 4.6 Se puede apreciar una estructura interesante cercana al borde de banda del GaAs. En esta región observamos oscilaciones amortiguadas por arriba de la energía de banda prohibida, conocidas como oscilaciones Franz- Keldysh (FK), las cuales son una señal clara de la presencia de campos eléctricos internos altos en las muestras ^[20].

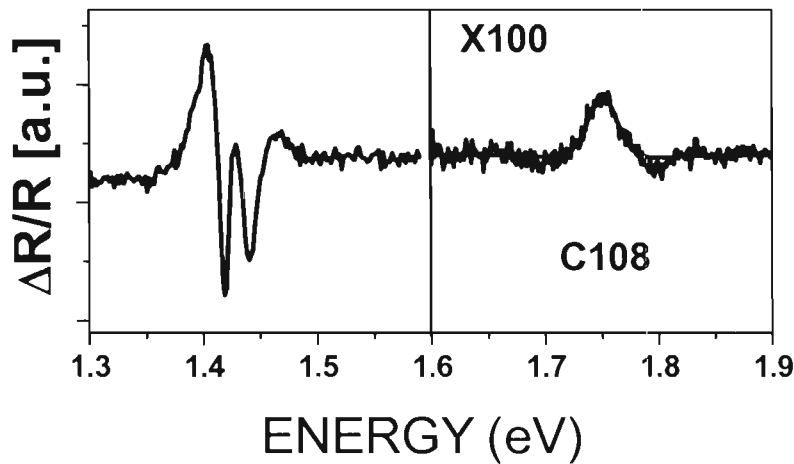


Figura 4.4 Espectros de Fotorreflectancia para la muestra 108.

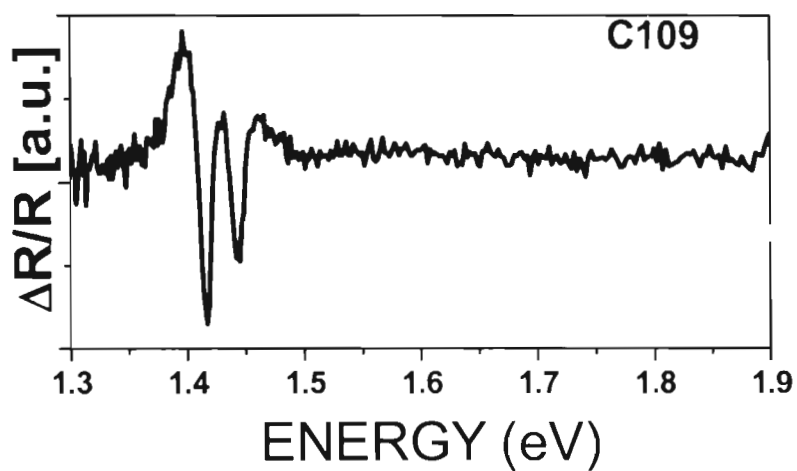


Figura 4.5 Espectros de Fotorelectancia para la muestra 109.

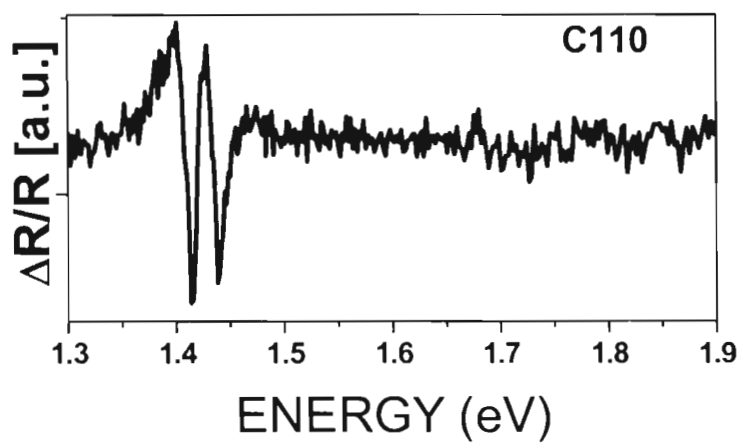


Figura 4.6 Espectros de Fotorelectancia para la muestra 110.

Analizando las oscilaciones FK podemos obtener una evaluación cuantitativa de la intensidad de los campos eléctricos internos y de la energía de banda prohibida del GaAs. En este análisis empleamos la teoría asintótica de Franz-Keldysh, que según este modelo, el componente oscilatorio de las oscilaciones FK esta dado por:^[20]

$$\frac{\Delta R}{R} \propto \cos \left(\frac{2}{3} \left[\frac{E - E_g}{\hbar\Omega} \right]^{\frac{3}{2}} + \theta \right) \quad (4.1)$$

donde E_g es la energía de banda prohibida del semiconductor, θ es el factor de fase y $\hbar\Omega$ es la energía electro-óptica característica dada por $\hbar\Omega = (e^2 F_{int}^2 \hbar^2 / 8\mu)^{1/3}$; F_{int} es la intensidad de campo eléctrico interno, y μ es la masa interbanda reducida envuelta en la transición.

De la ecuación (4.1) notamos que una señal clara de la existencia de campos eléctricos internos intensos en una muestra semiconductor es la presencia de oscilaciones amortiguadas, en energías mayores que la brecha prohibida en el espectro de fotorreflectancia, conocidas como oscilaciones de Franz-Keldysh (FKO). Analizando estas oscilaciones es posible determinar la energía de brecha prohibida y la magnitud del campo eléctrico.

De acuerdo a la ecuación (4.1), los extremos de las oscilaciones de Franz-Keldysh ocurren en energías dadas por:

$$\frac{2}{3} \left[\frac{E_j - E_g}{\hbar\Omega} \right]^{\frac{3}{2}} + \theta = j\pi \dots \dots j = 1, 2, \dots \quad (4.2)$$

la cual puede ser reordenada como:

$$E_j = \hbar\Omega F_j + E_g \quad (4.3)$$

Donde

$$F_j = \left[\frac{3}{2} \pi \left(j - \frac{1}{2} \right) \right]^2, \quad (4.4)$$

De la ecuación (4.3), podemos graficar E_j en función de F_j , de la cual obtenemos una línea recta cuya ordenada al origen es el valor de la brecha prohibida de energía E_g , mientras que de su pendiente podemos evaluar la magnitud del campo eléctrico.

Los valores de las intensidades del campo eléctrico interno así como los de energía de banda prohibida se presentan en la tabla 4.2

Los valores de energía de banda prohibida obtenidos concuerdan con el valor aceptado para este material. La magnitud de los campos eléctricos internos es del orden de 2×10^6 V/m, que coincide con el valor típico hallado en las heteroestructuras AlGaAs/GaAs. [20]

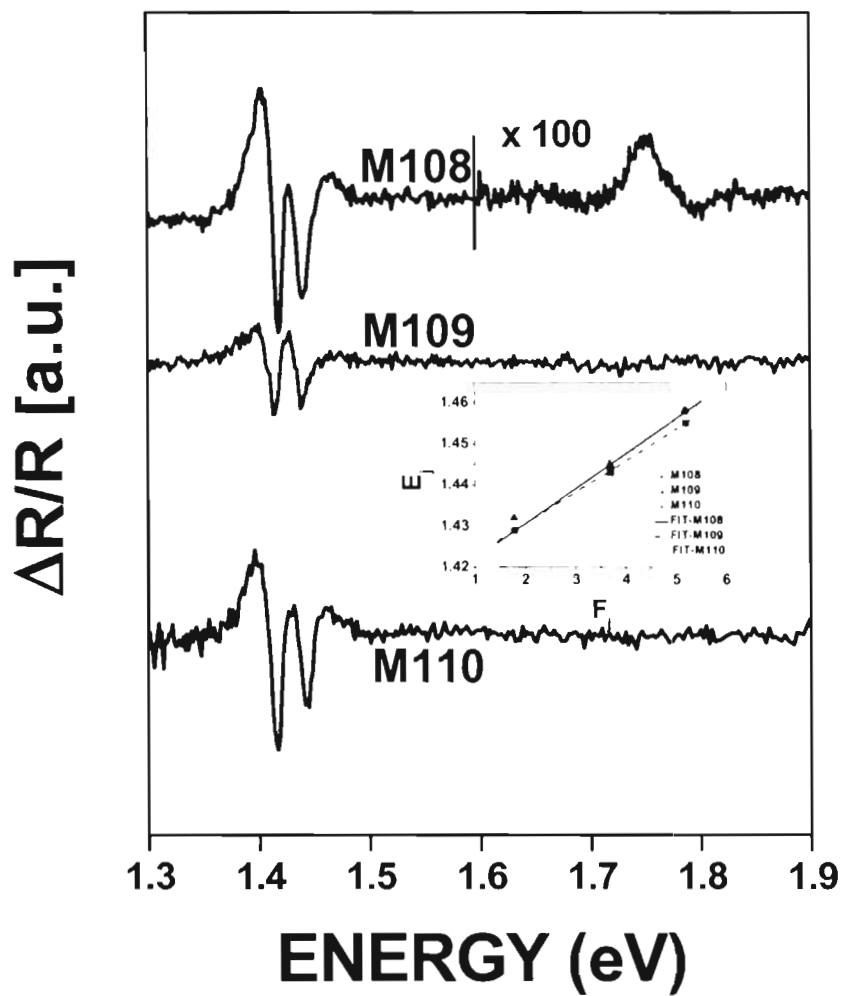


Figura 4.7 Espectros de Fotorelectancia

Sample	As ₄ BEP ×10 ⁻⁶ Torr	E _g (eV)	F _{int} ×10 ⁶ (V/m)
M108	4.2	1.414	2.1
M109	5.5	1.415	2.8
M110	7.6	1.418	2.7

Tabla 4.2 Valores de energía de banda prohibida y de intensidad de campo eléctrico interno obtenidos mediante el modelo de oscilaciones Franz-Keldysh.

En lo que respecta a la región del espectro de FR para el AlGaAs, únicamente la muestra crecida con la más baja presión de As (M108) mostró una señal relacionada con el ternario. Como se observa en la figura 4.4 y en la 4.7 (arriba).

Con el fin de obtener los valores de energía de las transiciones observadas en los espectros de FR se utilizó la forma funcional de la tercera derivada para campos bajos, desarrollada por Aspnes^[20]:

$$\frac{\Delta R}{R} = \text{Re} \left[C e^{i\theta} (\hbar\omega - E_i + i\Gamma)^{-3} \right] \quad (4.5)$$

Donde C es la amplitud, θ el ángulo de fase, $\hbar\omega$ la energía de fotón incidente, Γ el ancho de línea, y E_i la energía de transición.

Empleando la forma funcional de la tercera derivada (Ec. 4.5), obtuvimos que la energía de banda prohibida del AlGaAs está localizada en 1.750 eV.

La concentración real de aluminio x , en el $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ se puede determinar empleando la siguiente expresión:^[21]

$$E_g^{\text{AlGaAs}}(x) = 1.424 + 1.247x \quad (4.6)$$

La concentración de Al fue $x=0.261$ la cual está muy cercana al valor nominal.

El que no aparezcan transiciones de FR del AlGaAs en las muestra crecidas a mayores presiones de As, puede estar relacionado con una calidad cristalina pobre, como será discutido más adelante.

4.5 Fotoluminiscencia

Las mediciones de Fotoluminiscencia (FL) se hicieron en función de la temperatura usando como fuente de excitación un láser con una longitud de onda $\lambda=530\text{nm}$ y una potencia de 80mW. El espectro de emisión fue analizado mediante un monocromador con 1200gr/mm y detectado con un Fototubo usando técnicas estándar de lock-in. Las mediciones se efectuaron a baja temperatura y temperatura ambiente.

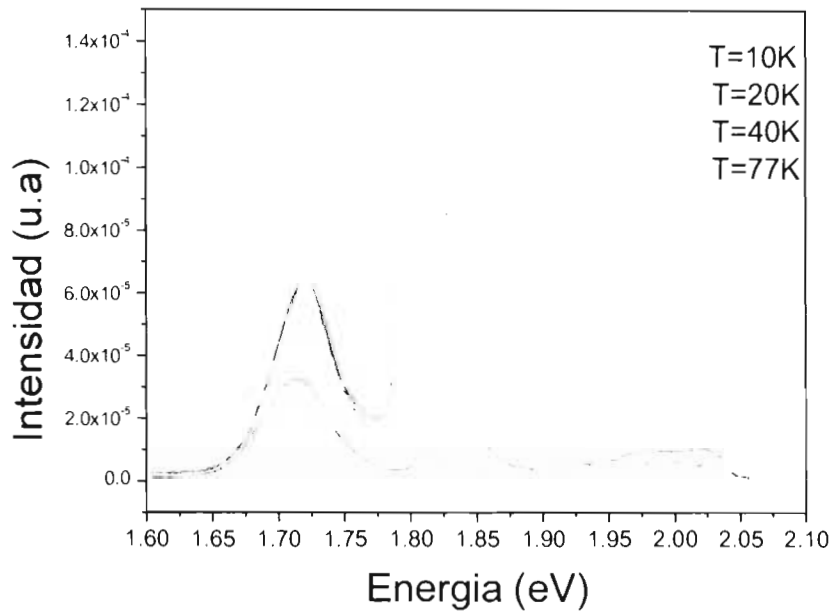


Figura 4.8 Espectros de Fotorelectancia

Para conseguir bajas temperaturas se utilizó un sistema de enfriamiento a base de helio. La Figura 4.8 muestra los espectros de FL de la muestra 108 en función de la temperatura. Las temperaturas a las que se hicieron las mediciones fueron 10K, 20K, 40K, y 77K. El espectro de FL de la muestra crecida a la menor presión de As (muestra 108) se observa en la Figura 4.9. El espectro PL de las otras muestras (no se muestran aquí) mostraron señal muy débil de luminiscencia, lo que concuerda con los resultados de fotorelectancia que nos indicaron una deficiente calidad cristalina para las muestras 109 y 110. Características ópticas degradadas en las películas de AlGaAs debido al incremento de la presión (BEP) de As han sido observadas al crecer sobre GaAs(100) [22].

Siguiendo con el análisis del espectro de FL, éste fue ajustado con cuatro líneas Gaussianas que para una $T=10K$, están centradas en $E_1=1.840$, $E_2=1.818$, $E_3=1.802$ y $E_4=1.7194$ como lo indica la figura 4.9

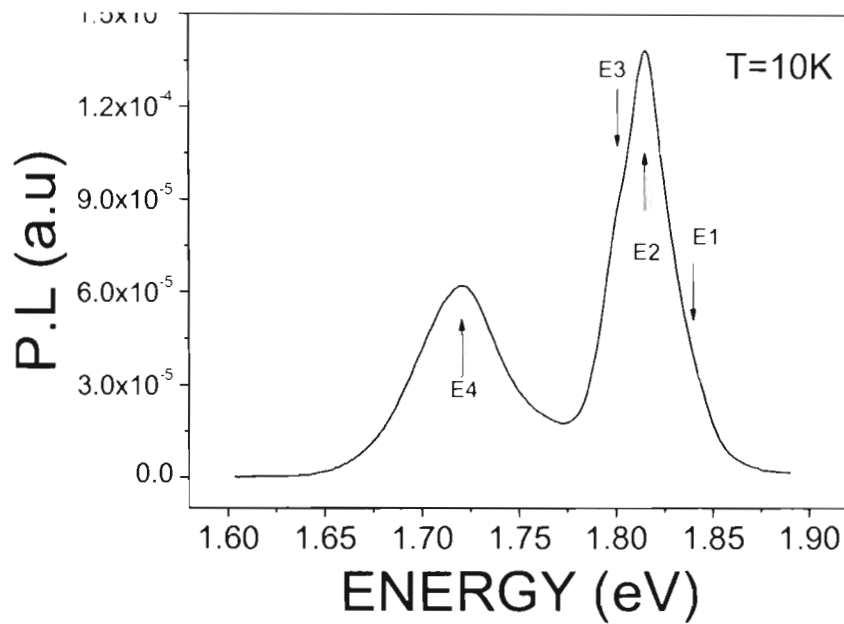


Figura 4.9 Espectro de Fotoluminiscencia para la muestra crecida a $P_{As}=4.2 \times 10^{-6}$ Torr

E_1 puede ser atribuido a la emisión banda-banda, (BB); E_2 a la emisión libre ligada (*free to bound emission*) debido a aceptores de C (eC) lo que puede haber sido sobrepuesta a una emisión de excitón (dX).^[23]

Las superficies de alto índice son algo sensibles a la incorporación de impurezas que por momentos cambian no solo las propiedades ópticas sino también las eléctricas.^[23-25] Para el resto de las transiciones, la repentina caída en su intensidad conforme la temperatura se incrementa, además de sus energías de ligado, sugiere que están relacionadas con la recombinación a centros profundos (deep centers). Por ejemplo emisión de niveles profundos de vacancias de As y de antisitios de As_{Ga} han sido observados previamente en el crecimiento del AlGaAs sobre GaAs (100), (111) y (311).^[26] La asignación de E_1 como transición banda-banda, puede ser verificada por su comportamiento con respecto a la temperatura, el cual se muestra en la Figura 4.10. Las líneas muestran los tres modelos empleados, desarrollados por Varshni, Viña y Pässler^[27], cuyas ecuaciones se describen a continuación.

Donde a_B representa la fuerza de interacción electrón-fonón, $\Theta_B = \hbar\omega / k_B$ es la temperatura característica que representa la energía efectiva de fonón en la escala de temperatura y $E_g(T=0) = E_B - a_B$.

Y finalmente, un modelo analítico más reciente que fue propuesto por Pässler y que se puede representar por la siguiente ecuación:

$$E_g(T) = E_g(T=0) - \frac{\alpha\Theta}{2} \left[p \left(1 + \left(\frac{2T}{\Theta} \right)^p \right) - 1 \right] \quad (4.9)$$

Donde $E_g(T=0)$ es la energía de banda prohibida a 0K, $\alpha = S(\infty) = -(dE(T)/dT)_{T \rightarrow \infty}$ es el valor limite para alta temperatura de la entropía prohibida (forbidden gas entropy), Θ es un parámetro de temperatura característica del material que representa la energía del fonón $\hbar\omega = k_B\Theta$ en unidades de temperatura absoluta, y p es un parámetro empírico relacionado a la forma de las funciones espectrales de electrón-fonón.

A continuación se muestra la Tabla 4.3 que contiene los parámetros encontrados en los ajustes mediante los modelos anteriormente mencionados, Varshni, Viña y Pässler:

Varshni	Viña	Pässler
$E_g(T=0)$ (eV) = 1.8409±0.0008	E_B (eV) = 1.9105±0.0005	$E_g(T=0)$ (eV)= 1.8396±0.0007
$\alpha_{\text{Var}} (10^{-4} \text{ eV/K}) = 8.2$	a_B (meV) = 71.5	$\alpha (10^{-4} \text{ eV/K}) = 5.6$
β (K) = 514.205±17.40	Θ_B (K)=287.203±2.686	Θ (K)=325.04±21.56
		$p = 2.5476 \pm 0.321$

Tabla 4.3 Parámetros encontrados en los ajustes mediante los tres modelos.

Los razonablemente buenos ajustes de las formulas, mostrados en la Figura 4.10, así como la parámetros encontrados que se listan en la Tabla 4.3 que se encuentran muy

cercanos a lo reportado para estructuras similares crecidas sobre substratos GaAs(100), sustentan la asignación de la transición E_1 como una transición banda-banda en AlGaAs.

4.6 Hilos Cuánticos Semiconductores

Finalmente discutimos la Muestra 111 cuyo propósito fue buscar el confinamiento electrónico en barreras de AlGaAs estudiadas en este trabajo. Esta estructura fue crecida a la temperatura del sustrato de $T=600^\circ\text{C}$ como en las muestras anteriores. Otras condiciones de crecimiento fueron: $T_{\text{As}}=167^\circ\text{C}$, $T_{\text{Al}}=1060^\circ\text{C}$, $T_{\text{Ga}}=860^\circ\text{C}$, para As, Al y Ga, respectivamente. Primero se creció una capa colchón de GaAs con un espesor de 80 nm sobre sustrato GaAs(631). Después se crece una capa de AlGaAs de 30 nm de espesor la cual tendría la función de barrera inferior. Luego se deposita una capa de GaAs de 20 nm y encima de ésta crecemos otra capa de AlGaAs de 30 nm para formar la barrera superior. Finalmente la estructura es sellada con una capa de protección de GaAs de 2 nm. (Fig. 4.11)

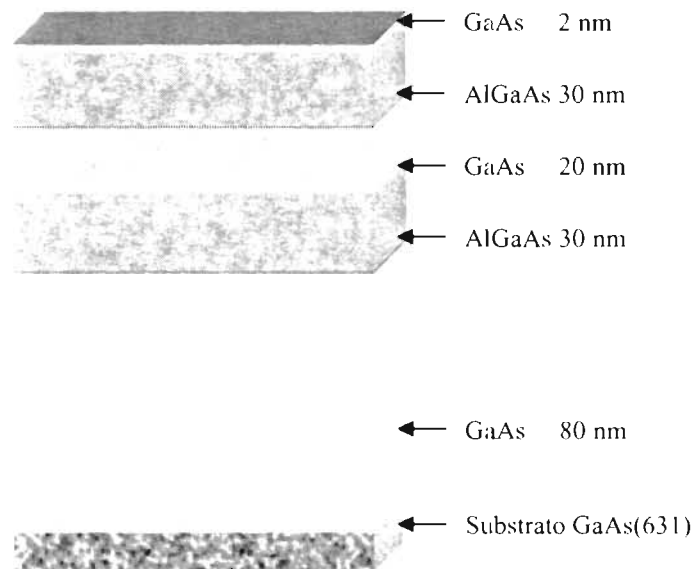


Figura 4.11 Estructura muestra 111

Las propiedades ópticas de esta muestra fueron estudiadas mediante espectroscopía de Fotorelectancia (FR) empleando la configuración mencionada con anterioridad. La figura 4.12 muestra el espectro de FR a 300K (línea punteada) y el ajuste (línea continua) mediante la forma funcional de la tercera derivada de Aspnes.

Un ajuste razonable fue obtenido empleando siete transiciones de energía E_i como indican las flechas verticales en la figura.

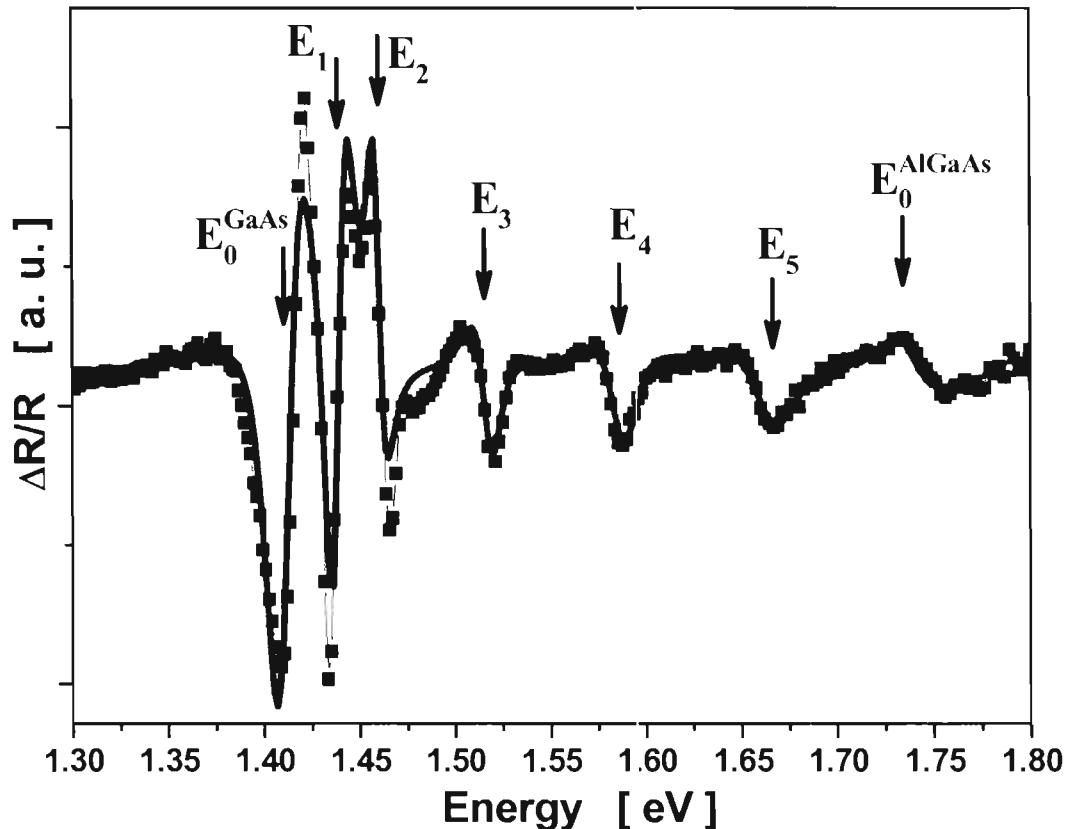


Figura 4.12 Espectro de FR de la muestra 111 a $T=300K$

Las transiciones en 1.42 y 1.74 eV corresponden a la energía de banda prohibida del GaAs en bulto (E_0^{GaAs}) y a la energía de banda prohibida de las barreras de AlGaAs (E_0^{AlGaAs}), respectivamente. Por otro lado, las transiciones E_1 a E_5 corresponden a las transiciones en los hilos cuánticos de GaAs. Para explicar el origen de las transiciones se empleó el modelo de hilos cuánticos cilíndricos incorporados en barreras de

$\text{Al}_{0.23}\text{Ga}_{0.77}\text{As}$. Con este modelo y dentro de la aproximación de masa efectiva se calcularon los niveles de energía de las bandas de conducción y valencia de los hilos cuánticos. Así se pudo conocer que las transiciones calculadas están muy cercanas a las transiciones que ajustan mejor en el espectro de FR.

Este resultado es de suma importancia, dado que no existen reportes sobre las síntesis de hilos cuánticos para heteroestructuras AlGaAs sobre sustrato GaAs(631).

Capitulo 5

Conclusiones

Hemos estudiado el crecimiento por MBE y la caracterización de AlGaAs sobre substratos de GaAs(631) variando las presiones equivalentes de haz molecular (BEP) de As.

- Basándonos en los patrones RHEED podemos decir que se obtuvo un material de alta calidad cristalina para la muestra crecida a la menor presión (BEP) de As.
- Los espectros de FR cercanos al borde de banda del GaAs fueron analizados utilizando el modelo de oscilaciones de Franz-Keldysh. Con dicho modelo obtuvimos los valores de intensidad del campo eléctrico interno y de energía de banda prohibida. Para el análisis de la región de FR correspondiente a la energía del AlGaAs empleamos la forma funcional de la tercera derivada de Aspnes.
- La caracterización de las muestras mediante fotoluminiscencia (FL) a temperatura de 10K, mostró transiciones relacionadas a la energía de banda prohibida, a impurezas y a niveles profundos. La intensidad del espectro de FL decrece drásticamente conforme la presión de As se incrementa.

- La espectroscopía de FR también mostró que la mejor calidad cristalina se obtiene para compuestos ternarios crecidos a una presión de As $P_{As} = 4.2 \times 10^{-6}$ Torr.
- Para la muestra 111 pudimos obtener mediante FR señales relacionadas a la presencia de hilos cuánticos. Esto nos dice que si es posible obtener este tipo de estructuras de baja dimensionalidad para AlGaAs/GaAs(631).

Bibliografía

- [1] Y. Kajikawa, O. Brandt, K. Kanamoto and N. Tsukada, *J. Cryst. Growth* 150 (1995) 431.
- [2] C. M. Yee-Rendon, A. Perez-Centeno, M. Melendez-Lira, G. Gonzalez de la Cruz, M. López-López, K. Furuya, and P. O. Vaccaro, *J. Appl. Phys.* 96, 3702 (2004).
- [3] See for example, D. I. Lubyshev, P. P. Gonzalez-Borrero, E. Marega, Jr., E. Petitprez and P. Basmaji: *J. Vac. Sci. Technol. B* 14, 2212 (1996), and references therein.
- [4] K. Jacobi, J. Platen, C. Setzer, J. Marquez, L. Geelhaar, C. Meyne, W. Richter, A. Kley, P. Ruggerone and M. Scheffler: *Surf. Sci.* 439, 59 (1999).
- [5] H.-P. Schonherr, J. Fricke, Z. Niu, K.-J. Friedland, R. Notzel and K. H. Ploog: *Appl. Phys. Lett.* 72, 566 (1998).
- [6] M. Higashiwaki, S. Shimomura, S. Hiyamizu and S. Ikawa, *Appl. Phys. Lett.*, 74, 780 (1999).
- [7] L. Geelhaar, J. Marquez, P. Kratzer and K. Jacobi: *Phys. Rev. Lett.* 86, 3815 (2001).
- [8] E. Cruz-Hernández, A Pulzara-Mora, F. J. Ramírez-Arenas, J.S. Rojas-Ramírez, V.H. Méndez-García, and M. López-López, *Jpn. J. Appl. Phys.* 44, L1556 (2005).
- [9] H. Lee, R. Lowe-Webb, W. Yang, and P.C. Sercela, *Appl. Phys. Lett.*, 72, 812 (1998).
- [10] M. Lopez, T. Ishikawa and Y. Nomura: *Electron. Lett* 29, 2225 (1993).
- [11] S. Adachi, *Multitopic Reviews*, 63.
- [12] A. Y. Cho, *J. Appl. Phys.*, 41 (1970) 2780
- [13] F. Houzay, J. M. Moison, C. Guille, F. Barthe, y M. van Rompay, *J. Crystal Growth*, 95 (1989) 35.
- [14] D. P. Woodruff y T. A. Delchar, *Modern Techniques of Surface Science*, Cambridge University Press, New York (1986).

- [15] Pavesi, L., y Guzzi, M., J. Appl. Phys., 75 (1994) 4780
- [16] Aspnes, D. E., Surf. Sci. 37 (1973) 418
- [17] R.F.C. Farrow, Molecular Beam Epitaxy, Noyes Publications, 139-140 (1995).
- [18] K.C. Rose, S. J. Morris, D. I. Westwood, D. A. Woolf, R. H. Williams, and W. Richter, Appl. Phys. Lett. 66, 1930 (1995).
- [19] R. Nötzel, L. Däweritz and K. Ploog, Phys. Rev. B 46, 4736 (1992).
- [20] F.H Pollack, Surf. Interface Anal. 31, 983
- [21] S. Adachi, J. Appl. Phys. 50, R1 (1985).
- [22] G. Wicks, W. I. Wang, C. E. C. Wood, L. F. Eastman, and L. Rathbun, J. Appl. Phys., 52, 5792 (1981).
- [23] N. Galbiati, L. Pavesi, E. Grilli, M. Guzzi and M. Henini, Appl. Phys. Lett., 69, 4215 (1996).
- [24] W.I. Wang, E.E. Mendez, T.S. Kuan, and L. Esaki, Appl. Phys. Lett., 47, 826 (1985)
- [25] M.A. Herman and H. Sitter, Molecular Beam Epitaxy, Springer-Verlag, 2nd edition.
- [26] L. Pavesi, M. Henini, D. Johnston and I. Harrison, Semicon. Sci. Technol. 10, 49 (1995).
- [27] S.A. Lourenço, I.F.L. Dias, J.L. Duarte, E. Laureto, E.A. Meneses, J.R. Leite and I. Mazzaro, J. Appl. Phys., 89, 6159 (2001).