



Universidad Autónoma de San Luis Potosí

Facultad de Ingeniería



**CONSTRUCCIÓN DE HETEROESTRUCTURAS LÁSER
DE $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ / GaAs POR EPITAXIA EN FASE LÍQUIDA**

TESIS

QUE PARA OBTENER EL GRADO DE :

MAESTRO EN INGENIERIA ELÉCTRICA

PRESENTA:

HÉCTOR ALFONSO CASTILLO MATADAMAS

Director de tesis: Dr. Andrei Yu Gorbachev



Agosto 22, 2002.

**AL SR. ING. HÉCTOR ALFONSO CASTILLO MATADAMAS
P R E S E N T E . -**

En atención a su solicitud de Temario, presentada por el Dr. Andrei Yu Gorbatcehv, Asesor de la Tesis que desarrollará Usted, con el objeto de obtener el Grado de *Maestría en Ingeniería Eléctrica*. Me es grato comunicarle que en la Sesión de Consejo Técnico Consultivo celebrada el día 22 de agosto del presente año, fue aprobado el Tema y Temario propuesto:

TEMARIO:

“CONSTRUCCIÓN DE HETEROESTRUCTURAS LÁSER DE $Al_xGa_{1-x}As/GaAs$ POR EPITAXIA EN FASE LIQUIDA”

INTRODUCCIÓN

- I. HETEROESTRUCTURAS DE SOLUCIONES SOLIDAS BINARIAS Y TERNARIAS DE GRUPOS A³B⁵
 - II. UNIONES SEMICONDUCTORAS Y LASERES DE HETEROESTRUCTURA
 - III. OBTENCION Y CARACTERIZACIÓN DE HETEROESTRUCTURAS DOBLES EN BASE A $Al_xGa_{1-x}As/GaAs$, POR EL MÉTODO DE EPITAXIA EN FASE LIQUIDA
 - IV. PROCESO POSTCRECIMIENTO PARA OBTENCION DE LASERES SEMICONDUCTORES
 - V. CARACTERIZACIÓN DE LASERES SEMICONDUCTORES
- CONCLUSIONES
REFERENCIAS Y BIBLIOGRAFÍA
ANEXOS

“MODOS ET CUNCTARUM RERUM MENSURAS AUDEBO”

**ING. JOSÉ ARNOLDO GONZÁLEZ ORTÍZ
DIRECTOR**

UNIVERSIDAD AUTONOMA
DE SAN LUIS POTOSI
FACULTAD DE INGENIERIA
DIRECCION

**mog

**A mi esposa Alma..... gracias por tu paciencia y apoyo
y a Karlita agradeciendo la motivación de su sonrisa.**

Mi agradecimiento al Dr. Andrei Gorbachev por la experiencia vertida en la dirección de este trabajo y al Dr. V. Michournyi por sus atinados comentarios y sugerencias.

Así mismo, agradezco a todos mis profesores por su excelente labor docente y al personal del IICO que hicieron posible la realización de este trabajo.

Contenido

INTRODUCCIÓN.....	5
1. HETEROESTRUCTURAS DE SOLUCIONES SOLIDAS BINARIAS Y TERNARIAS DE GRUPOS A ³ B ⁵	8
1.1. Conceptos básicos de Materiales Semiconductores optoelectrónicos.....	8
1.2. Diversas soluciones sólidas en base a Materiales A ³ B ⁵ con emisión entre 1.4 eV y 2 eV.....	11
1.3. La heteroestructura Al _x Ga _{1-x} As sobre GaAs.....	15
2. UNIONES SEMICONDUCTORAS Y LASERES DE HETEROESTRUCTURA.....	19
2.1. Unión p – n simple y heteroestructuras.....	19
2.2. El Láser semiconductor de doble heteroestructura basado en Al _x Ga _{1-x} As sobre GaAs.....	24
2.2.1. Condición de umbral para la cavidad resonante Fabri-Perot.	
2.2.2. Ganancia óptica y corriente de umbral en la heteroestructura Al _x Ga _{1-x} As sobre GaAs.	
2.2.3. Modos de propagación Longitudinales, Transversales y Laterales.	
3. OBTENCION Y CARACTERIZACION DE HETEROESTRUCTURAS DOBLES EN BASE A Al _x Ga _{1-x} As / GaAs, POR EL MÉTODO DE EPITAXIA EN FASE LIQUIDA.....	36
3.1. La heteroestructura doble propuesta.....	36
3.2. Diagramas de fase de GaAs y Al _x Ga _{1-x} As.....	38
3.3. El proceso de crecimiento de cristales por epitaxia en fase líquida.....	46
3.3.1. El sistema de epitaxia en fase líquida.	
3.3.2. El bote especial de grafito.	
3.3.3. Concentración en Fase líquida y determinación de la masa de los componentes.	
3.3.4. Proceso de crecimiento y régimen de temperatura.	
3.4. Mediciones de espesor en las heteroestructuras obtenidas.....	58
4. PROCESO POSTCRECIMIENTO PARA OBTENCION DE LASERES SEMICONDUCTORES.....	63
4.1. Fundamentos de los contactos sobre GaAs.....	63
4.2. Obtención y caracterización de contactos tipo n y tipo p.....	66
4.3. Preparación de los láseres semiconductores de emisión ancha.....	69
5. CARACTERIZACION DE LASERES SEMICONDUCTORES.....	71
5.1. Caracterización eléctrica de las heteroestructuras contactadas.....	71
5.2. Electroluminiscencia de las heteroestructuras láser.....	73
5.3. Características Generales de los dispositivos obtenidos.....	80
CONCLUSIONES.....	82
REFERENCIAS Y BIBLIOGRAFIA.....	83
ANEXO I.....	84

INTRODUCCIÓN

El objetivo del presente trabajo es obtener heteroestructuras dobles de $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ sobre GaAs por el método de Epitaxia en Fase Líquida (LPE) e investigar sus principales propiedades electro-ópticas; así como implementar dispositivos láser con emisión de área ancha, basados en esta heteroestructura para una concentración de aluminio en fase sólida de $x = 0.3$.

Con los materiales existentes de los grupos IIIA y VA de la tabla periódica, se pueden obtener diversas soluciones sólidas del tipo semiconductor, cuya estructura atómica con ordenamiento de largo alcance puede producir cristales de alta calidad con una estructura cúbica del tipo Zinc-blenda.

Estas soluciones sólidas, pueden fabricarse por diversos métodos como la epitaxia en fase líquida (LPE) para obtener una estructura cristalina, posibilitando la aparición de diversas características eléctricas y ópticas en estos materiales, como la llamada banda de energía prohibida (gap), con la cual se pueden generar transiciones de portadores entre bandas, y la consecuente emisión de energía en forma de luz, por lo que estas soluciones sólidas son muy útiles en aplicaciones optoelectrónicas donde se espera la emisión de luz como respuesta a la inyección de energía en forma de corriente eléctrica a un dispositivo.

Las heteroestructuras dobles de materiales semiconductores de los grupos IIIA y VA, formadas a partir de varias capas de crecimientos epitaxiales de materiales diferentes, son capaces de producir el confinamiento de portadores inyectados y una alta eficiencia en la recombinación banda-banda de dichos portadores, con lo cual, optimizan la emisión de luz y se convierten en las estructuras de materiales semiconductores más adecuadas para la construcción de diversos dispositivos optoelectrónicos como fotodetectores, fotoceldas y en especial de emisores de luz, ya sean diodos emisores de luz (LED's) o láseres semiconductores. Sin embargo la fabricación de heteroestructuras puede tomarse complicada debido al problema fundamental del

acoplamiento reticular entre los materiales que conforman la unión, por lo que no es posible obtenerlas para todas las combinaciones A^3B^5 de materiales del grupo IIIA (A^3) y de grupo VA (B^5).

Un caso de particular interés es el de $Al_x Ga_{1-x} As$ sobre GaAs donde el desacople debido a la diferencia entre los parámetros de red de los materiales es de apenas 0,1 % a temperatura ambiente, con lo que se asegura una buena calidad en la estructura de las capas cristalinas, evitando así pérdidas por recombinaciones no radiativas.

El estudio de heteroestructuras a partir de $Al_x Ga_{1-x} As$ sobre GaAs es muy extenso y desde la década de los sesentas, se han abordado muchos temas relacionados incluyendo la construcción de los primeros emisores láser a temperatura ambiente. En este trabajo de tesis se estudian las heteroestructuras de $Al_x Ga_{1-x} As$ fabricadas por LPE y se reproducen algunos resultados en la literatura para la obtención de láseres semiconductores basados en estas heteroestructuras. Así mismo, se describe el método para la fabricación de los dispositivos láser.

En el capítulo 1, se consideran las diversas soluciones sólidas de materiales semiconductores A^3B^5 , así como las características relevantes de las heteroestructuras $Al_x Ga_{1-x} As$ sobre GaAs.

En el Capítulo 2, se revisan los fundamentos de las uniones p-n y heteroestructuras fabricadas con los materiales IIIA y VA, así como el funcionamiento del láser semiconductor basado en la heteroestructura doble de $Al_x Ga_{1-x} As / GaAs$

En el capítulo 3, se propone una heteroestructura láser y se revisan los diagramas de fase líquido – sólido del GaAs y AlGaAs, así mismo, se describe detalladamente el proceso de crecimiento de las heteroestructuras dobles por LPE, poniendo especial atención a los problemas experimentales de mayor impacto en la calidad de la estructura. También se indican los resultados de las mediciones de espesor de las diferentes películas y su posible optimización. En este capítulo se cubre la primera etapa en la construcción de láseres que constan de la obtención de las películas epitaxiales que conforman la heteroestructura doble.

En el capítulo 4, se detalla la obtención de los contactos eléctricos y de los “chips” láser. A esta etapa se le denomina proceso postrecimiento y conforma la segunda etapa en la fabricación de láseres semiconductores de emisión ancha. En este capítulo se indican los resultados para los diferentes materiales de contacto utilizados, así como los regímenes para la evaporación y difusión de los mismos.

En el capítulo 5 se cubre la caracterización eléctrica de los dispositivos, la cual es la última etapa en la fabricación de láseres. Se reportan también los resultados de las pruebas Voltaje-Corriente y los espectros de electroluminiscencia para los láseres obtenidos.

CAPITULO 1

HETEROESTRUCTURAS DE SOLUCIONES SOLIDAS BINARIAS Y TERNARIAS DE GRUPOS A³B⁵

En el presente capítulo se presentan los conceptos básicos de los materiales optoelectrónicos, así como los principales materiales binarios A³B⁵, sus características optoelectrónicas y el método de crecimiento con el que se obtienen. De entre estos materiales se selecciona el de mejores características para ser obtenido por epitaxia en fase líquida considerando una emisión en el cercano infrarrojo entre 1,4 eV y 2 eV.

1.1. Conceptos básicos de materiales semiconductores optoelectrónicos.

Como resultado de la distribución periódica de los átomos en un cristal y de su ordenamiento reticular, los niveles energéticos propios de cada átomo se agrupan y forman bandas. Entre las bandas de conducción y de valencia que se forman en el sólido de un material semiconductor, no hay niveles energéticos disponibles para los electrones, lo cual da lugar a una región denominada Banda de energía prohibida o gap. Las recombinaciones entre electrones y huecos a través de este gap dan lugar a emisión de energía en forma de onda electromagnética, cuantos de luz, denominados fotones.

Entre los materiales semiconductores, aquellos que tiene propiedades adecuadas para la generación de luz, se les denomina materiales optoelectrónicos, y son la clase de material que se prefiere para la construcción de dispositivos generadores de luz como diodos emisores de luz (LED's), láseres semiconductores y todo tipo de fotodetectores y celdas solares. A este tipo de materiales pertenece el arsenuro de galio (GaAs) y sus materiales relacionados.

Una de las características más importantes entre los materiales optoelectrónicos, es que cuenten con un gap directo, esto es, que las bandas de valencia y conducción coincidan en sus máximos y mínimos respectivamente en el centro de la zona de Brillouin, de esta forma los electrones pueden pasar directamente

desde un estado excitado en la banda de conducción a la banda de valencia cediendo completamente su energía en forma de un fotón, sin pérdida de energía por cambio de momento o la intervención de alguna otra partícula durante la recombinación.

Por lo anterior, la probabilidad de una recombinación radiativa en un material directo es muy alta y consecuentemente su eficiencia para generar luz es mayor que la de un material con gap indirecto.

En Materiales con gap indirecto, la banda de valencia y conducción no coinciden en sus máximos y mínimos en el centro de la zona de Brillouin, de tal forma que un electrón que se encuentre en el fondo de la banda de conducción necesita cambiar su momento para poder recombinarse con un hueco en la banda de valencia, por esta razón se requiere la intervención de un fonón, que absorbe o cede el momento necesario al electrón a fin de compensar la posición fuera del centro de la zona de Brillouin de la de la banda de conducción.

Los fonones son cuasi partículas asociadas a la vibración de la estructura reticular del sólido y en los materiales con gap indirecto, se requiere un fonón disponible en la red para que se pueda generar una recombinación electrón – hueco y la consecuente radiación de energía, lo cual disminuye la probabilidad de la transición, así como la eficiencia en la generación de luz.

En la figura 1.1. se ilustra el mecanismo de recombinación en materiales directos e indirectos.

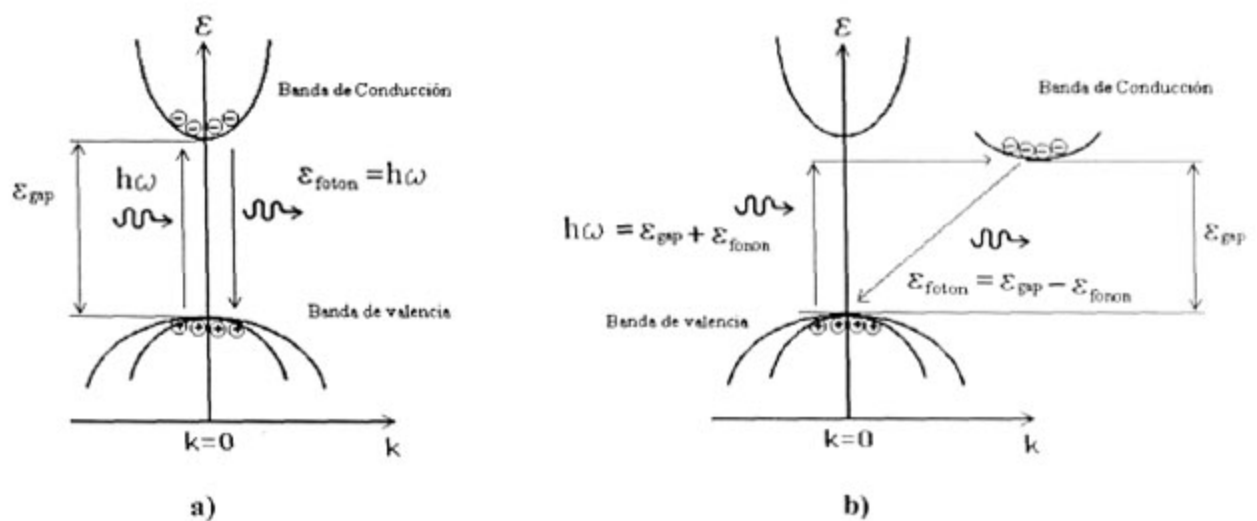


Figura 1.1. Material con gap directo a) y con gap indirecto b).

Para que exista una adecuada recombinación electrón – hueco en los materiales optoelectrónicos, es necesario incrementar el número de portadores a través de la introducción de átomos de impurezas (dopantes) en la estructura cristalina básica del material.

En los semiconductores clásicos del grupo IVA como el Si ó Ge, solo basta con agregar átomos del grupo IIIA para obtener exceso de huecos y del grupo VA para tener exceso de electrones ya que en las uniones covalentes de la estructura cristalina de estos semiconductores, solo se pueden acomodar 8 electrones en la capa de valencia, por lo que algunos portadores, electrones ó huecos quedan disponibles, y se dice que el material esta impurificado o dopado con una cierta concentración de portadores tipo p (huecos) ó tipo n (electrones). Para el caso de los materiales binarios A³B⁵, los elementos para impurificar pueden ser de diversos grupos.

La incorporación de elementos de impureza en los semiconductores introduce niveles energéticos dentro del gap, a estos niveles se les denomina niveles de impureza y generalmente se encuentran muy cercanos a la banda de conducción para materiales tipo n o a la banda de valencia para materiales tipo p.

Existe también la posibilidad de que aparezcan niveles profundos dentro del gap como consecuencia de defectos estructurales o elementos contaminantes en la estructura. Estos niveles afectan a la generación de luz ya que en muchos casos sirven como niveles intermedios en la recombinación electrón – hueco produciendo transiciones no radiativas, así mismo, pueden absorber fotones y disipar la energía resultante como fonones en la red.

Los materiales impurificados presentan conductividad eléctrica proporcional a la concentración de portadores y para el caso del GaAs la concentración de portadores se puede encontrar desde 10⁶ portadores / cm³ para GaAs intrínseco hasta 10¹⁹ portadores /cm³ o más para GaAs fuertemente extrínseco.

Los dispositivos optoelectrónicos generalmente son construidos en base a crecimientos de múltiples capas epitaxiales de material semiconductor, una sobre otra. De los diferentes tipos de uniones entre semiconductores, la más importante para la fabricación de dispositivos optoelectrónicos es la heteroestructura o heterounión, formada de la unión metalúrgica de dos capas epitaxiales de materiales con gap y composición diferente, como es el caso de Al_xGa_{1-x}As sobre una película cristalina de GaAs.

En base a los compuestos binarios A³B⁵ como GaAs, GaP, GaSb, InSb, InAs, InP, AlAs, AlP y AlSb, se pueden obtener 18 soluciones ternarias, sin embargo la mayoría de estas no pueden ser crecidas sobre los substratos comunes de GaAs, GaSb, GaP, InP, InAs, InSb, sin provocar gran cantidad de dislocaciones cercanas a la unión e incluso en el cuerpo de la estructura, debidas al desajuste en el parámetro de red y a la diferencia en los coeficientes de dilatación de los materiales que conforma la heteroestructura. En la tabla 1.1., se muestran los parámetros más importantes para las 18 soluciones binarias A³B⁵. Las soluciones binarias con asterisco tienen brecha de energía (gap) directo.

Solución Sólida		Parámetros de Red (Å)		Diferencia %	gap (300 K)		Coeficiente de expansión térmica (x 10 ⁻⁶ C ⁻¹)
A	B	A	B	A	A	B	
InSb	GaSb	6,479	6,095	6,1	0,17*	0,73	
InAs	GaAs	6,058	5,653	6,9	0,35*	1,42*	(GaAs) 6,63 ± 0,1
InP	GaP	5,869	5,451	7,3	1,34*	2,26	(InP) 4,75 ± 0,1
AlAs	GaAs	5,661	5,653	0,14	2,16	1,42*	(AlAs) 5,20 ± 0,05
InAs	InP	6,057	5,870	3,2	0,35*	1,34*	(InAs) 5,16 ± 0,1
AlP	GaP	5,451	5,451	0,01	2,4	2,26	(GaP) 5,91 ± 0,1
GaSb	AlSb	6,095	6,135	0,65	0,73*	1,65	
InAs	AlAs	6,057	5,661	6,7	0,35*	2,16	
InSb	AlSb	6,479	6,135	4,7	0,17*	1,65	
GaAs	GaP	5,653	5,451	3,6	1,42*	2,26	
InP	AlP	6,057	5,451	10,5	1,34*	2,4	
GaSb	GaAs	6,095	5,653	7,5	0,73*	1,42*	
InAs	InSb	6,057	6,479	6,8	0,35*	0,17*	
InSb	InP	6,479	5,869	10	0,17*	1,34*	
GaSb	GaP	6,095	5,451	11,1	0,73*	2,26	
AlSb	AlP	6,135	5,451	11,8	1,65	2,4	
AlSb	AlAs	6,135	5,661	8	1,65	2,16	
AlP	AlAs	5,451	5,661	3,8	2,4	2,16	

Tabla 1.1. – Parámetros de interés para soluciones sólidas binarias [ref. 1, sección 9.4.2.]

1.2. Diversas soluciones sólidas en base a Materiales A³B⁵ con emisión entre 1.4 eV y 2 eV.

La región de emisión entre 1,4 eV a 2 eV (885 nm a 620 nm) para soluciones binarias A³B⁵, es una región interesante ya que se encuentra entre el cercano infrarrojo y el rojo, por lo que los dispositivos en esta región tienen aplicación en sistemas ópticos que requieren emisores láser en el visible como en el caso de interferómetros, lectores de códigos, fuentes de bombeo para láseres de estado sólido y toda la gama de lectores comerciales de CD que operan con emisores en el infrarrojo cercano. Así mismo, algunas de las

aplicaciones que en la actualidad se resuelven con láseres de gas HeNe emitiendo a 632,8 nm, pueden ser remplazadas por láseres semiconductores, obteniendo mejoras en la potencia del emisor, el consumo de potencia y el tamaño. Por lo cual, es importante el estudio de heteroestructuras láser de materiales que emitan en esta región.

De todos los materiales posibles, los binarios y ternarios son los más simples de estudiar, sin embargo no siempre es posible obtener las características necesarias para la construcción de dispositivos con materiales cuyo parámetro de red y/o valor del gap se encuentra fijos, ya que en el caso de los materiales binarios, no hay ningún grado de libertad que permita ajustar su valor de gap o su parámetro red debido a que su concentración en fase sólida es constante.

Para el caso de los materiales ternarios, existe un grado de libertad, ajustando la concentración de uno de los elementos, con lo que se obtiene variación en el gap pero al mismo tiempo del parámetro de red, por lo que si se desea obtener una heteroestructura de un material ternario, se debe ajustar la concentración a fin de disminuir al mínimo posible el desacople de red con el sustrato o película base, quedando fija la región emisión del material (gap).

Por esta razón el uso de materiales cuaternarios es cada vez mas frecuente para la obtención de dispositivos optoelectrónicos, ya que estos tienen dos grados de libertad (se pueden ajustar dos concentraciones), de tal forma que se tiene la facilidad de ajustar el parámetro de red al valor deseado y además fijar el valor de la brecha de energía para tener la emisión de luz en el intervalo requerido.

En este trabajo se estudian únicamente heteroestructuras entre un material ternario ($\text{Al}_x \text{Ga}_{1-x} \text{As}$) y un binario (GaAs).

Como se puede ver en esta tabla 1.1 hay dos soluciones ternarias de gran interés $\text{Al}_x \text{Ga}_{1-x} \text{P}$ y $\text{Al}_x \text{Ga}_{1-x} \text{As}$, que por su mínimo desacople en el parámetro de red, producen heteroestructuras con baja cantidad de dislocaciones y poca tensión en la unión. La solución de $\text{Al}_x \text{Ga}_{1-x} \text{P}$ es poco útil para la construcción de dispositivos debido a que ambos binarios (AlP y GaP) son materiales con gap indirecto, razón por la cual el ternario $\text{Al}_x \text{Ga}_{1-x} \text{P}$ es un material con gap indirecto para todos los valores de concentración de Al,

produciendo baja eficiencia en la generación de luz lo que limita su aplicación en la fabricación de dispositivos.

El Caso del $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ es diferente, ya que esta conformado por un binario con gap Directo (GaAs) y otro de gap Indirecto (AlAs), con lo cual, se obtiene una solución ternaria con gap directo para la concentración de aluminio $x < 0,37$ y un gap Indirecto para concentraciones mayores ($x > 0,37$). De esta forma es factible obtener heteroestructuras muy cercanas a la ideal, creciendo $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ sobre una película o substrato de GaAs.

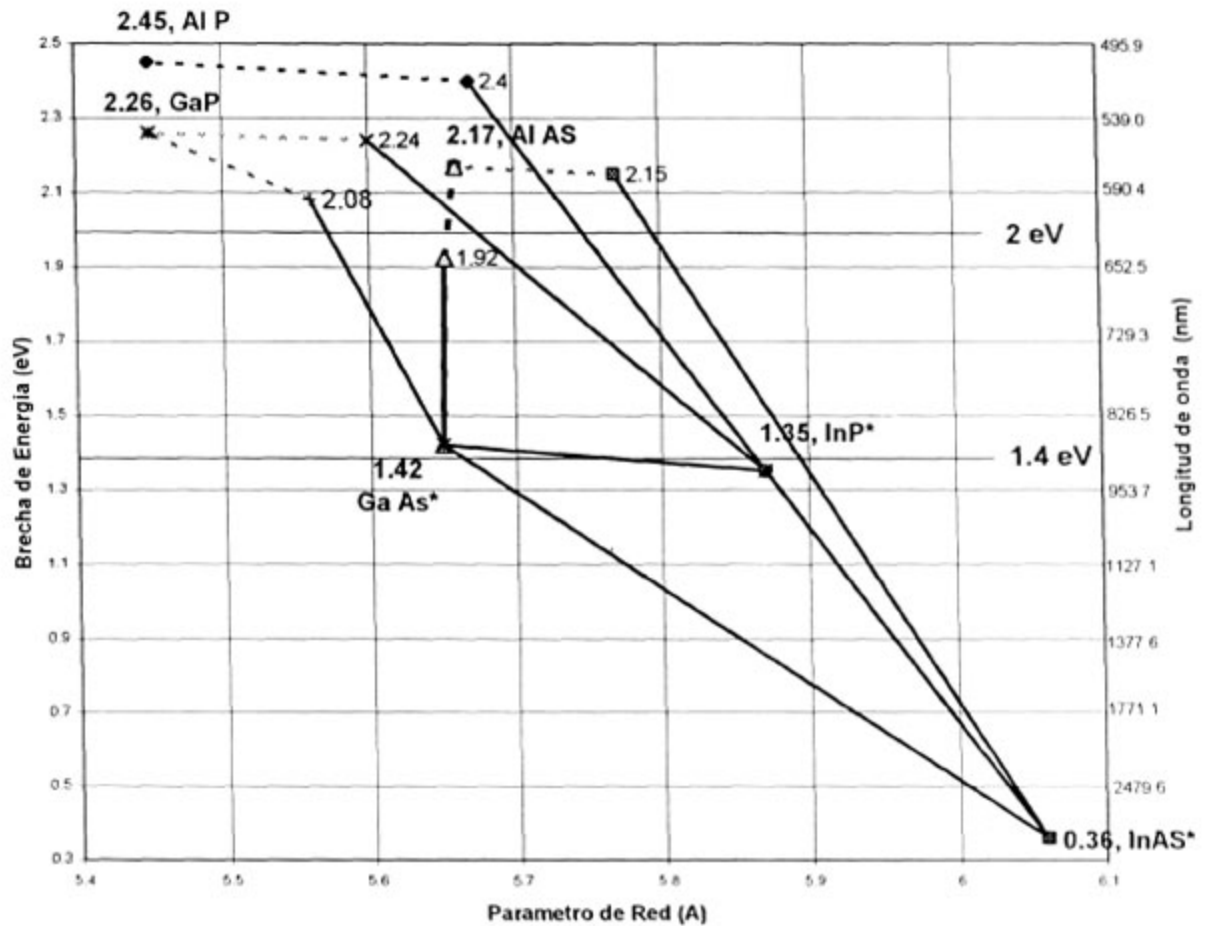


Figura 1.2. – Gráfica del parámetro de red Vs. gap para algunos materiales binarios.

En la figura 1.2. se muestran las diferentes soluciones binarias, en donde las líneas discontinuas denotan la región de gap indirecto para diferentes materiales ternarios. En esta figura se pueden observar al menos tres materiales ternarios además del $\text{Al}_x \text{Ga}_{1-x} \text{As}$, que cubren la región entre 1,4 eV a 2 eV, los cuales se describen a continuación:

1.2.1. $\text{GaAs}_x \text{P}_{1-x}$ (GaAs – GaP), Es un material ternario que se usa ampliamente para fabricar diodos emisores de luz (LED), sin embargo es muy difícil obtenerlo por medio de epitaxia en fase líquida debido al desajuste de red con un sustrato comercial.

El crecimiento de este ternario debe ser gradual, por lo que se debe variar la concentración lentamente hasta obtener el valor deseado, a fin de crecerlo a partir de un sustrato de GaAs, lo que usualmente se logra por medio de epitaxia en fase vapor.

La región de emisión es muy similar a la de $\text{Al}_x \text{Ga}_{1-x} \text{As}$, con un máximo del gap directo ligeramente mayor a 1,98 eV para $x = 0,45$ [2]. Debido a las dificultades que presenta por el desacople en el parámetro de red, es conveniente optar por otros materiales para esta región.

1.2.2 $\text{Al}_x \text{In}_{1-x} \text{P}$ (InP – AlP), Este ternario cubre una interesante región de emisión con gap directo, que va desde 1,34 eV a 2,33 eV, sin embargo el alto coeficiente de distribución del aluminio para este compuesto, dificulta su crecimiento por LPE, debido a que una muy baja concentración molar de Al en fase líquida, digamos $X_{\text{Al}}^l = 0,001$ produce una concentración aproximada en fase sólida del $x = 0,98$ [ref.1,fig. 11.3.14], aunado a lo anterior, no existen sustratos con parámetro de red compatible en la región de gap directo, por lo que el crecimiento necesariamente tendría que ser gradual usando un sustrato de InP.

1.2.3. $\text{Ga}_x \text{In}_{1-x} \text{P}$ (InP – GaP). Este ternario también cubre una amplia región de gap directo, que va desde 1,34 eV a aproximadamente 2,2 eV [3], tiene ajuste al parámetro de red del GaAs para $x = 0,49$ y un gap de $\approx 1,9$ eV, sin embargo la composición en fase sólida debe estar en el intervalo $0,48 < x < 0,53$ para obtener buenas capas epitaxiales [ref.1, sección 11.3.4], lo cual puede resultar un poco difícil para crecimientos por LPE. Este ternario puede ser interesante para formar las películas epitaxiales usadas como emisores en heteroestructuras láser, incluyendo una capa activa con gap menor de 2 eV para obtener emisión en el rojo.

1.2.4. El cuaternario $\text{Al}_x \text{Ga}_{1-x} \text{P}_y \text{As}_{1-y}$ – Este sistema cubre totalmente la región de interés entre 1,4 eV y 2 eV, se ajusta al parámetro de red del GaAs en región de emisión directa, por lo que puede ser usado como material activo en la construcción de láseres. De acuerdo a la referencia [4], la región de gap directo para una composición de $\text{Al}_x \text{Ga}_{1-x} \text{P}_{0,5} \text{As}_{0,5}$ esta dada por $E_{\Gamma} = 1,91 + 0,61x$ de tal forma que puede ser usado para las capas de emisores y la capa activa en láseres de doble heteroestructura. La dificultad en incorporar concentraciones muy bajas de Al en fase sólida, imposibilita la fabricación de este sistema cuaternario por LPE, ya que el alto valor del coeficiente de distribución del aluminio obliga a usar concentraciones extremadamente bajas del elemento en fase líquida. Sin embargo es posible su obtención por otros métodos como la epitaxia en fase vapor como se demuestra en la referencia [5] para la fabricación de láseres a 630 nm con capa activa tensada del ternario $\text{Ga}_{0,6} \text{In}_{0,4} \text{P}$.

1.3. La heteroestructura $\text{Al}_x \text{Ga}_{1-x} \text{As}$ sobre GaAs

El ternario formado a partir de AlAs y GaAs, tiene una característica sumamente útil, el parámetro de red del AlAs es muy cercano al GaAs, con solo 0,14 % de diferencia a temperatura ambiente, y debido a su diferente coeficiente de expansión térmica, los parámetros de red se igualan a 900 °C. Por lo que es fácil obtener heteroestructuras a partir de GaAs creciendo a dicha temperatura.

El hecho de que los binarios AlAs y GaAs tengan parámetros de red con valor tan próximo, brinda otra ventaja adicional, la posibilidad de variar la concentración de aluminio y de este modo mover el gap resultante en el ternario, ya que la variación en el parámetro de red con respecto a la concentración es prácticamente lineal y va desde 5,65 Å para $x = 0$ hasta 5,66 Å para $x = 1$ a temperatura ambiente, por lo que es posible obtener fácilmente heteroestructuras por LPE en prácticamente todo el intervalo de concentraciones de aluminio.

En la figura 1.3. se muestra la dependencia del gap directo e indirecto con la concentración molar de aluminio, y se observa la transición de gap directo a indirecto para el valor de $x = 0,37$, y un valor de energía $E_{\text{gap}} = 1,92$ eV [6]. Γ identifica el centro de la zona de Brillouin, mientras que X y L los extremos de dicha

zona en las direcciones [100] y [111] respectivamente. Antes del valor $x=0,37$, la transición en Γ tiene una menor energía que la transición en X, por lo tanto es más probable y el material se considera con gap directo. Después del valor $x=0,37$ la transición X tiene una menor energía y el material se convierte en indirecto. El alto coeficiente de distribución del Al comparado con el de Ga, provoca que para pequeñas cantidades de Al en fase líquida se obtengan grandes concentraciones de AIs en fase sólida, con lo cual se dificulta la

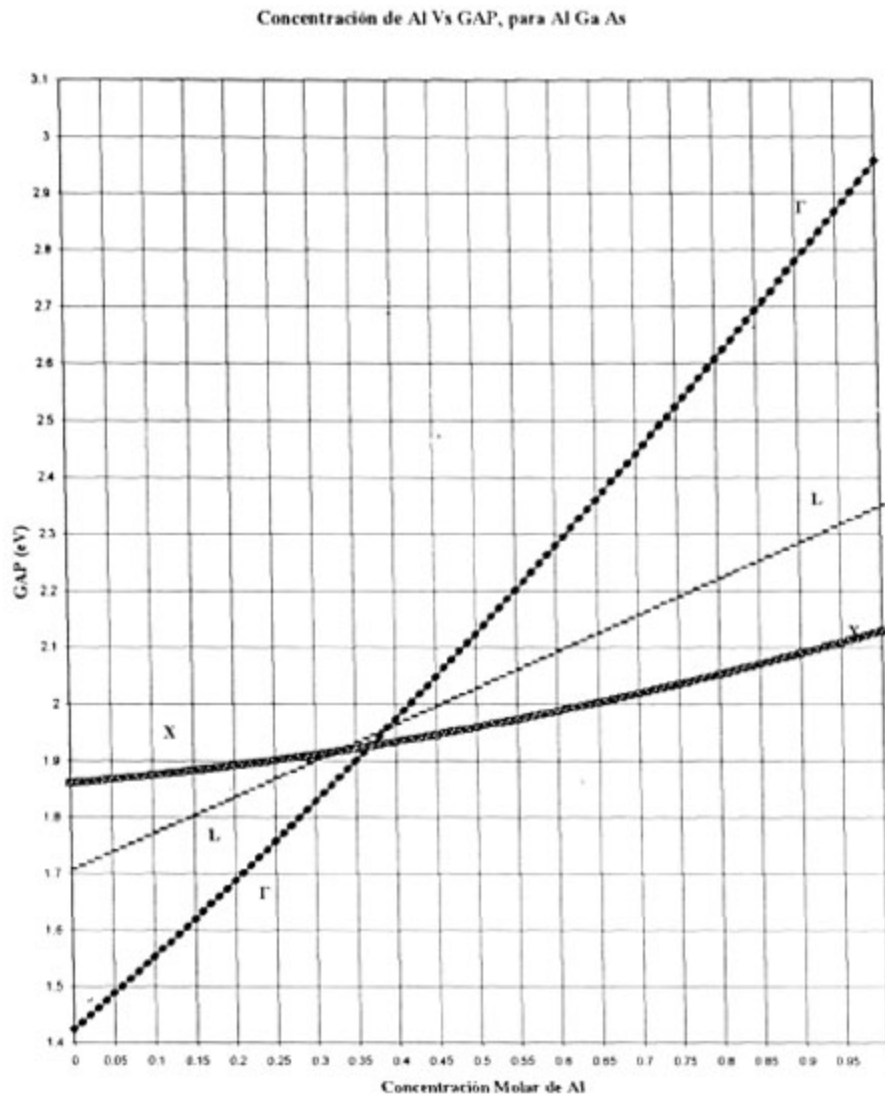


Figura 1.3. – Concentración de Al Vs gap de Al_xGa_{1-x}As

obtención de heteroestructuras con concentración controlada de Al por el método de LPE, además de que dicho coeficiente se incrementa cuando la temperatura decrece, por esta razón es conveniente crecer $\text{Al}_x \text{Ga}_{1-x} \text{As}$ a temperaturas entre 800°C y 900°C y así aprovechar que la diferencia entre los parámetros de red del GaAs y del AlAs se aproxima a cero en este intervalo de temperatura. De hecho, la concentración molar en fase líquida del Al normalmente no sobrepasa el valor $X^L = 0,05$ ya que para este valor se obtiene una concentración molar de AlAs $X^S \approx 0,9$ en fase sólida ($\text{Al}_{0,9} \text{Ga}_{0,1} \text{As}$).

Los elementos usados para incorporar impurezas (dopantes) en $\text{Al}_x \text{Ga}_{1-x} \text{As}$ son muy similares a los usados en GaAs. En donde se utiliza comúnmente Sn ó Te, para impurificar tipo n, y Zn ó Ge para tipo p, el Silicio se comporta como una impureza compleja que puede ser de tipo p ó n dependiendo de la temperatura de incorporación.

El Zn y el Te tienen coeficientes de distribución mas altos comparados con el Ge y Sn, lo cual se puede observar en la figura 1.4, ya que con menores cantidades de la impureza se pueden obtener altas concentraciones de portadores en la solución; sin embargo, el Zn en particular, puede difundirse fácilmente a otras capas de la heteroestructura así como evaporarse durante el crecimiento contaminando las otras fases líquidas.

El Zn tiene una energía de ionización de aproximadamente 30 meV para concentraciones de Aluminio entre 0 y 0,3 [7]. Y aunque en el caso del Ge la energía de ionización reportada es ligeramente mayor (entre 35 meV y 60 meV [8], se prefirió su uso en lugar de Zn para evitar los problemas arriba mencionados.

Para las impurezas tipo n, se prefirió el uso del Sn en lugar del Te, por razones similares a las anteriores con energías de ionización prácticamente iguales de aproximadamente 60 meV en ambos casos.

Para obtener los binarios de GaAs tipo p y tipo n, se utilizaron Ge y Sn respectivamente, en estos casos la cantidad de las impurezas en fase líquida disminuyen con respecto al $\text{Al}_{0,3} \text{Ga}_{0,7} \text{As}$ debido a que la concentración de portadores es inversamente proporcional a la concentración de aluminio, como se muestra en la figura 1.4

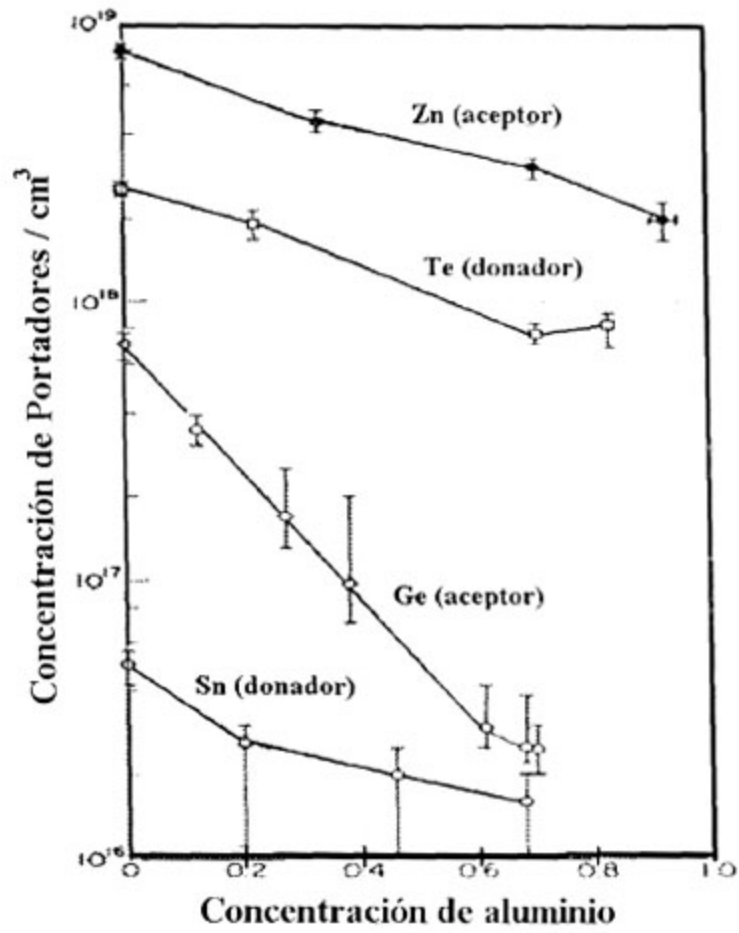


Figura 1.4. – Concentración de portadores en AlGaAs para $X^I=0,05$ de Zn, Te, Ge y Sn [8]

CAPITULO 2

Uniones Semiconductoras y Láseres de Heteroestructura

En el presente capítulo se exponen los modelos teóricos que fundamentan el funcionamiento del láser semiconductor, se analizan las características física y ópticas que producen algunos parámetros en el diseño del dispositivo y se propone un modelo simple para determinar la corriente de umbral de los dispositivos fabricados.

2.1. Unión p-n simple y heteroestructuras

En la figura 2.1 se muestra el diagrama de bandas de una homounión p-n con concentración de portadores de diferente tipo, el material tipo p, tiene portadores mayoritarios huecos, mientras que el tipo n electrones. En el inciso a) de esta figura se ilustran los principales niveles de energía en los materiales tipo p y n antes de la unión, los niveles de impureza en materiales extrínsecos (donadores o aceptores) se localizan muy cercanos a las bandas, por lo que el nivel de Fermi se sitúa entre el nivel de impureza y la banda correspondiente. Para el caso de materiales intrínsecos el nivel de Fermi se localiza aproximadamente a la mitad de la brecha prohibida por lo que la conductividad es muy.

En el inciso b) de la figura 2.1. se muestra como el nivel de energía de Fermi E_f de los materiales tipo p y n queda empatado después de la unión, mientras que la deformación de las bandas de conducción E_c y de valencia E_v de ambos materiales forman una diferencia de potencial ϕ_e (voltaje de unión) en la región de acumulación de portadores (X). Esta diferencia de potencial se puede explicar por la migración de carga cuando se genera la unión. El material tipo n con carga neta neutra, pero con electrones disponibles en la banda de conducción recibe huecos del material tipo p, quedando con carga neta positiva, mientras que el material tipo p queda con carga neta negativa, lo que da origen a la diferencia de potencial ϕ_e .

Cuando la unión se polariza en forma directa, esto es, aplicando un voltaje externo con las terminales positiva en el material tipo p y negativa en el material tipo n, el voltaje de unión ϕ_e que forma una barrera para los

portadores, disminuirá con el voltaje aplicado hasta reducirse lo suficiente para permitir un flujo de electrones del material tipo n al tipo p y de huecos en el sentido inverso. El hecho de que disminuya el voltaje de la unión implica que el ancho de la zona de acumulación de portadores también disminuye.

El flujo de portadores está regido por la difusión de portadores mayoritarios y minoritarios a través de la unión debido a la diferente concentración de portadores presente en ambos lados. Esta difusión se describe con ecuaciones de continuidad, las cuales se pueden consultar en cualquier texto de semiconductores como la referencia [13, capítulo 4].

Cuando la barrera de potencial disminuye lo suficiente por el voltaje externo aplicado, los portadores fluyen en la unión y tienen posibilidad de recombinarse radiativamente con los portadores mayoritarios del otro lado de la unión.

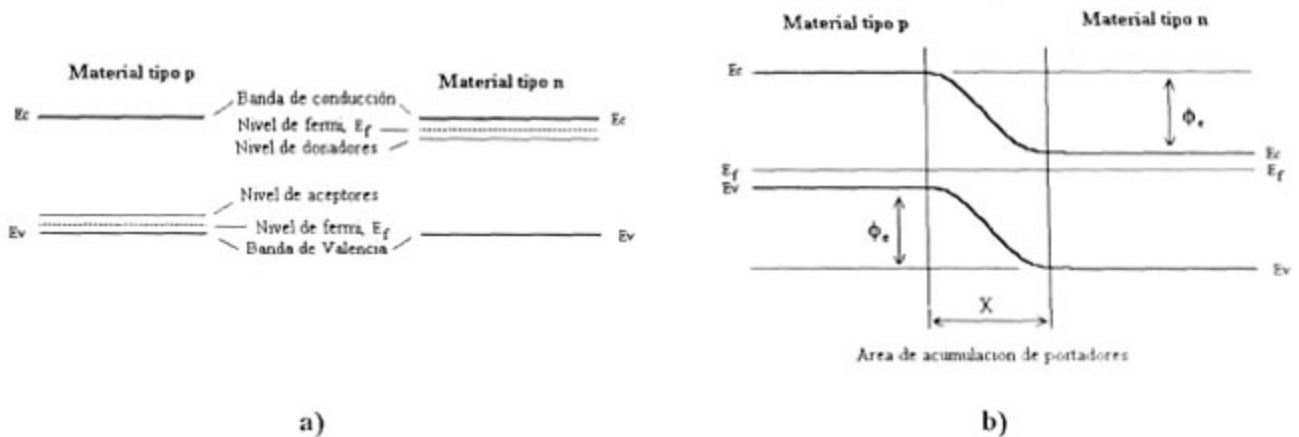
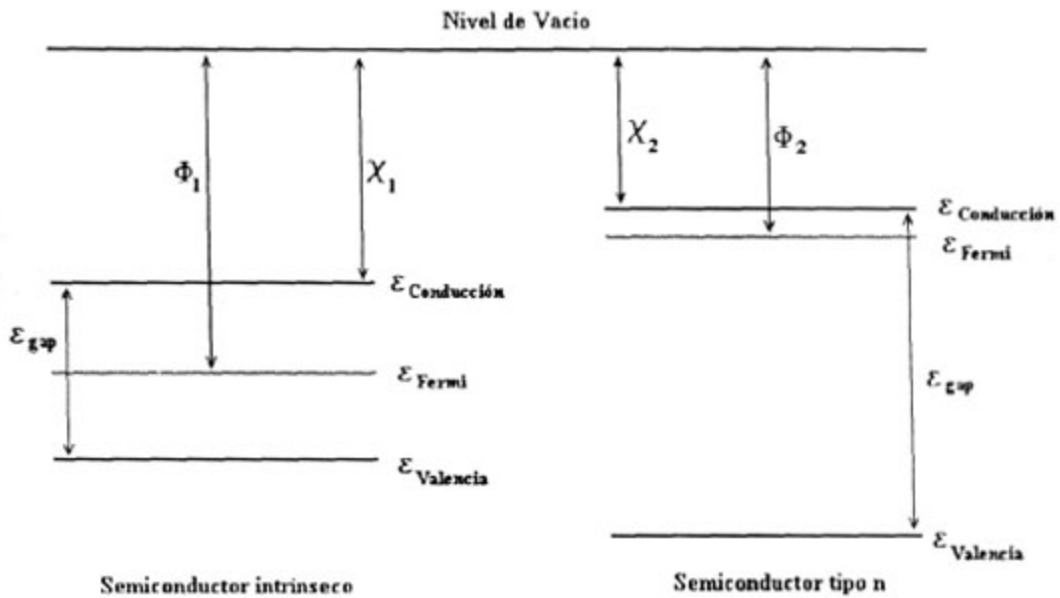


Figura 2.1 – Materiales semiconductores tipo p y tipo n; a) antes de la unión y b) después de la unión sin inyección de corriente.

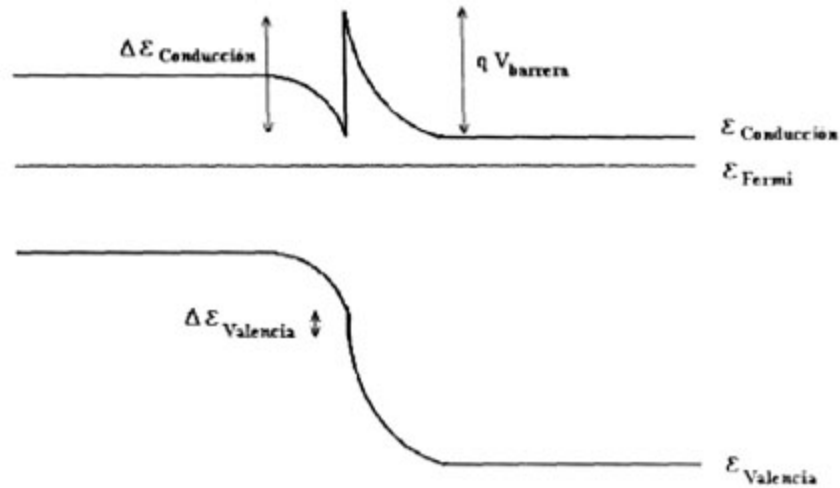
La luz generada en la unión p – n simple, la producen aquellos portadores que no llegan a la superficie del dispositivo y que ceden su energía pasando de la banda de conducción a la banda de valencia del material a lo que se le denomina recombinación. Esta recombinación produce luz con energía equivalente a la del gap. La luz producida de este modo se absorbe fácilmente en su tránsito a través del semiconductor formando nuevamente pares electrón – hueco, pero disminuyendo la emisión de luz.



Semiconductor intrínseco

Semiconductor tipo n

a)



b)

Figura 2.2. – diagrama de bandas de una heteroestructura simple, a) Antes de la unión, b) después de la unión.

En la figura 2.2. se ilustra una heteroestructura simple entre un material intrínseco con gap menor al de un material tipo n. En esta figura existe una barrera de potencial para los huecos del material intrínseco, de tal forma que cuando se aplica un voltaje externo y la barrera en la banda de conducción disminuye permitiendo el flujo de electrones, la barrera para los huecos disminuye en la misma proporción, pero aun puede ser

suficiente para confinar los huecos en el material intrínseco debido a la diferencia $\Delta\epsilon_{conduccion}$ en la banda de valencia, de esta forma se tiene una inyección preferente de electrones al material intrínseco y la posible recombinación radiativa con los huecos confinados en la banda de valencia. Los electrones inyectados al material intrínseco, podrían ser confinados por otra heteroestructura entre un material tipo n de mayor gap y el mismo intrínseco, con lo que se tendría una heteroestructura doble y confinamiento tanto de electrones como de huecos en la región del material intrínseco, optimizando de esta manera la recombinación radiativa a través del gap del material.

Para una heteroestructura ideal, en la que no se consideran defectos o dipolos en la interface, las relaciones para las alturas de las barreras formadas en la unión, son las siguientes [14]:

$$qV_{barrera} = \phi_1 - \phi_2 \quad (2.1)$$

$$\Delta\epsilon_{conduccion} = \chi_1 - \chi_2 = \Delta\chi \quad (2.2)$$

$$\Delta\epsilon_{valencia} = \Delta\epsilon_{gap} - \Delta\chi \quad (2.3)$$

$$\Delta\epsilon_{gap} = \Delta\epsilon_{conduccion} + \Delta\epsilon_{valencia} \quad (2.4)$$

Donde χ_1 y χ_2 son las afinidades electrónicas, ϕ_1 y ϕ_2 las funciones de trabajo y ϵ_{gap} , $\epsilon_{conduccion}$, $\epsilon_{valencia}$ las energías del gap, del fondo de la banda de conducción y del máximo de la banda de valencia para los materiales de la unión.

Adicional al confinamiento de portadores, si la relación entre los índices de refracción de los materiales es $n_1 > n_2$, se produce confinamiento de la onda electromagnética en el material intrínseco, con lo que se puede obtener una onda guiada si se utiliza una heteroestructura doble, usando como guía de onda un material con índice de refracción mayor al de las capas adyacentes. Esta propiedad de la heteroestructura doble es muy útil para la construcción de resonadores ópticos, los cuales son indispensables en la construcción de láseres.

Las discontinuidades presentes en el modelo propuesto para explicar las heteroestructuras, normalmente desaparecen en la práctica, donde se obtienen uniones graduales debidas a la difusión de portadores en la

unión por el propio gradiente de concentración durante los procesos térmicos de la fabricación como el crecimiento y la difusión de contactos; de tal forma que la barrera de potencial que tienen que pasar los portadores inyectados es menor que la descrita, y dependerá de la concentración de portadores en las capas de la heteroestructura y del ancho del material intrínseco.

2.2. El Láser semiconductor de doble heteroestructura basado en $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ sobre GaAs

El concepto de emisión estimulada que da origen al efecto LASER (Light Amplification by Stimulated Emission of Radiation) se conoce desde 1916, cuando Einstein propuso las tres interacciones básicas del campo electromagnético con la materia, la absorción, la emisión espontánea y la emisión estimulada, este último concepto propone la emisión de un cuanto de energía a partir de la interacción de un fotón con un electrón que se encuentra en un nivel excitado, dando origen a la emisión inducida o estimulada de otro fotón con la misma fase y dirección que el fotón de estímulo. De tal forma, que si se logra que un material tenga suficientes átomos excitados y se le provee de fotones suficientes y con la energía adecuada, existe la posibilidad de obtener multiplicación de los fotones inicialmente inyectados y de este modo amplificación de luz.

Siguiendo las ideas anteriores, para producir el efecto láser es necesario tener tres elementos básicos;

- a) Un material al cual se le denomina medio activo y que tenga la capacidad de producir suficientes átomos excitados para dar lugar a la inversión de población.
- b) Una cavidad resonante, en la cual parte de la luz generada por el medio activo quede confinada y viajando en una guía de onda, de este modo existe una retroalimentación óptica que dará origen a la amplificación de luz.
- c) Por último hace falta una fuente de energía que mantenga la excitación del medio activo y que de este modo continúe el efecto. Todos estos elementos básicos, los podemos obtener en una heteroestructura doble como la anteriormente propuesta de $\text{Al}_{0.3}\text{Ga}_{0.7}\text{As}$ sobre GaAs.

En la estructura propuesta, el medio activo será el GaAs de la capa activa, a este material llegarán suficientes portadores, electrones y huecos que serán inyectados desde las capas adyacentes de $\text{Al}_{0,3}\text{Ga}_{0,7}\text{As}$, como se ha explicado previamente, los portadores inyectados quedarán confinados en la región de GaAs por la acción de los potenciales formados en las heteroestructuras de $\text{Al}_{0,3}\text{Ga}_{0,7}\text{As}$ sobre GaAs. De este modo se asegura la producción de fotones por la recombinación radiativa de los portadores a través del gap. En este punto, se destaca la importancia de la tener una alta concentración de portadores (mayor a 1×10^{17} portadores/cm³) en los emisores de $\text{Al}_{0,3}\text{Ga}_{0,7}\text{As}$ para asegurar la inyección a la capa activa cuando al dispositivo se le conecte una fuente de corriente externa.

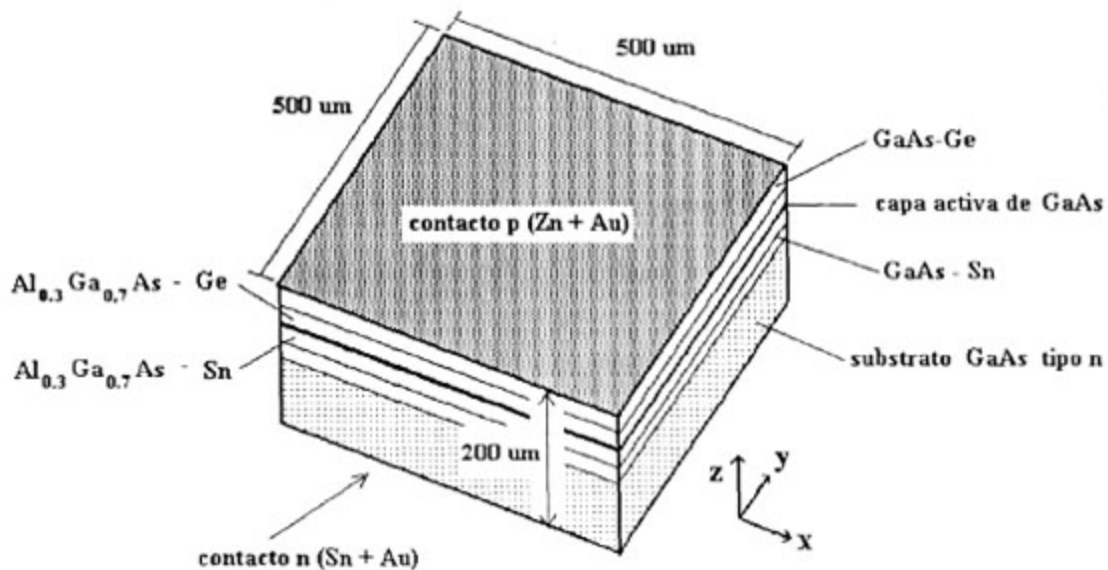


Figura 2.4. Esquema de láser semiconductor de $\text{Al}_{0,3}\text{Ga}_{0,7}\text{As}$ sobre GaAs.

El segundo elemento necesario para la generación láser, se obtiene cortando el material semiconductor para obtener “chips” en forma de caja como se muestra en la figura 2.4. Este tipo de láseres se denominan de emisión ancha, ya que la región de la capa activa tiene el mismo ancho del chip, el cual puede ser de entre 300 μm a 500 μm . En este tipo de dispositivo la cavidad resonante se forma por las paredes laterales del chip, las cuales coinciden con los planos {110} del material y producen superficies de muy alta calidad cuando se han cortado con suficiente cuidado. El cambio en el índice de refracción en la interface GaAs –

Aire produce que las superficies actúen como espejos semirreflejantes, obteniéndose de esta manera cavidades Fabri-Perot perpendiculares a la capa activa. El confinamiento en la dirección perpendicular a las capas se obtiene por el cambio de índice de refracción en las heteroestructuras $\text{Al}_{0,3}\text{Ga}_{0,7}\text{As} / \text{GaAs}$ de este modo la onda óptica se encuentra confinada a un plano dentro de la capa activa como se ilustra en la figura 2.5.

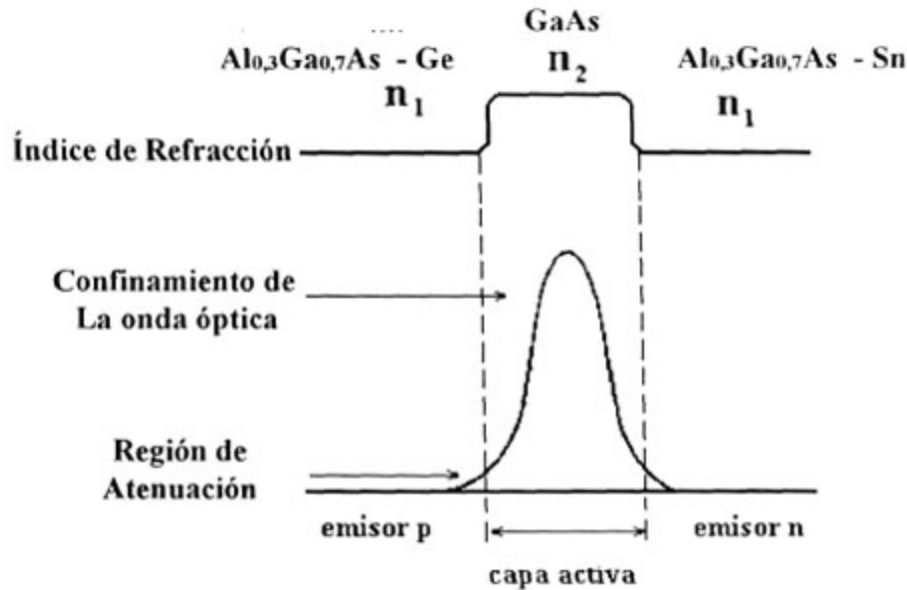


Figura 2.5. Confinamiento óptico en la capa activa del láser.

El índice de refracción del $\text{Al}_{0,3}\text{Ga}_{0,7}\text{As}$ es menor que el del GaAs y la diferencia de índices en la heteroestructura (Δn) se puede representar aproximadamente por $\Delta n = 0,6x$ donde x es la concentración de aluminio en $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ [ref.1, sección 12.2.1.], por lo que, para la estructura propuesta se espera tener un cambio de índice de refracción en las heteroestructuras $\Delta n \approx 0,18$. La penetración de la onda óptica en los emisores no es deseable debido a la atenuación que sufre por la alta conductividad de estos materiales, sin embargo las estructuras con capa activa mayor de $0,5 \mu\text{m}$ emitiendo en $\lambda \approx 900 \text{ nm}$, prácticamente tienen un confinamiento total y no existe penetración dentro de los emisores. Cabe mencionar que el confinamiento disminuye cuando la capa activa se reduce en espesor y también cuando la diferencia de índices de refracción Δn disminuye.

En las heteroestructuras dobles la energía necesaria para mantener el efecto láser se obtiene por medio de la inyección de corriente externa aplicada a los extremos metalizados del chip. La diferencia de potencial aplicada disminuye las barreras de potencial para los portadores mayoritarios en ambos sentidos (qV de la figura 2.2.), provocando que fluyan hacia la región de la capa activa, donde la barrera $\Delta\varepsilon$ de la siguiente heteroestructura confinará los portadores.

En la capa activa se produce un régimen de emisión espontánea, producida por la recombinación de portadores, esta recombinación, produce fotones aleatoriamente y con diferente fase, los cuales quedarán confinados en la cavidad resonante e iniciarán la estimulación de algunas recombinaciones dando origen a la emisión estimulada de otros fotones; también existe la posibilidad de que estos fotones espontáneos sean absorbidos durante su tránsito dentro de la cavidad para producir nuevos pares electrón – hueco.

El fenómeno láser no se dará hasta que la emisión espontánea sea sustituida por emisión estimulada y dado que los fotones generados estarán confinados dentro de la cavidad resonante, se multiplicará el número de fotones con fase y dirección semejante obteniéndose la llamada ganancia óptica ó amplificación. La condición que rige el cambio de emisión espontánea a emisión estimulada es llamada inversión de población y se obtiene cuando la razón de fotones producidos por estimulación es mayor que la razón de fotones absorbidos, esto es;

$$r_{estimulada} > r_{absorbida} \quad (2.5)$$

Las razones de absorción y emisión estimulada, las podemos representar a partir de los niveles de ocupación de portadores en las bandas $f(\varepsilon)$, del número de fotones presentes en la cavidad resonante $N(\varepsilon)$ y de la probabilidad P de que ocurra una transición entre las bandas. De tal forma que la emisión estimulada estará dada por :

$$r_{estimulada} = Pf_n(\varepsilon_2)(1 - f_p(\varepsilon_1))N(\varepsilon) \quad (2.6)$$

Donde $f_n(\varepsilon_2)$ es la función de distribución de Fermi con valores entre 0 y 1; la cual representa la ocupación de los niveles en la banda de conducción para la energía ε_2 , el término $(1 - f_p(\varepsilon_1))$ representa entonces los

estados desocupados en la banda de conducción para la energía ε_1 . Las energías ε_1 y ε_2 se encuentran dentro de las bandas de valencia y de conducción respectivamente.

En forma similar se puede representar la razón de absorción como:

$$r_{\text{absorbida}} = P(1 - f_n(\varepsilon_2))f_p(\varepsilon_1)N(\varepsilon) \quad (2.7)$$

de las ecuaciones 2.6 y 2.7 y la condición de inversión de población se obtiene fácilmente :

$$f_n(\varepsilon_2) > f_p(\varepsilon_1) \quad (2.8)$$

que es una forma de la condición de inversión de población muy representativa para el caso de semiconductores, ya que indica que el nivel de ocupación de estados en la banda de conducción para la energía ε_2 debe ser mayor que el nivel de ocupación en la banda de valencia para la energía ε_1 . Lo que implica que el nivel de Fermi, que para un semiconductor degenerado se encuentra entre la banda correspondiente y el nivel de impureza (figura 2.1.), debe moverse dentro de la banda de conducción a fin de obtener la condición de inversión de población. Esta última conclusión explica porque la inversión de población en un láser semiconductor se alcanza únicamente cuando se tiene una densidad de corriente de inyección alta, en el orden de kiloamperes por cm^2 .

2.2.1. Condición de umbral para la cavidad resonante Fabri-Perot.

Además de la inyección de suficientes portadores desde los emisores a la capa activa, se requieren también suficientes fotones dentro de la cavidad para generar la emisión estimulada. Sin embargo existen pérdidas de estos fotones debido a la transmisión a través de las paredes de la cavidad resonante así como su absorción y dispersión por estados superficiales. Así mismo, se pueden absorber en el material durante su tránsito dentro de la capa activa, y por los posibles defectos estructurales en las interfases de las heteroestructuras o falta de homogeneidad en el medio. Todos estos procesos de absorción se pueden representar por el coeficiente de absorción γ y los procesos que involucran la emisión estimulada por el coeficiente de ganancia g , de tal forma que para obtener generación estimulada se debe tener $g \geq \gamma$. Si consideramos la capa activa del

material como una cavidad resonante (Fabri-Perot) unidimensional de longitud L , la intensidad de los fotones para un viaje completo (ida y vuelta) dentro de la cavidad estará dado por:

$$I = I_0 R_1 R_2 e^{2(g-\gamma)L} \quad (2.9)$$

Esta expresión representa una intensidad que crece o decrece exponencialmente con el factor $(g-\gamma)$ y la distancia L recorrida dentro de la capa activa. La expresión 2.9. se obtiene a partir del análisis de la condición de inversión de población en un sistema hipotético con dos niveles energéticos. Sin embargo, es muy general y se puede aplicar a la representación de un sistema con dos bandas de niveles energéticos como es el caso de un semiconductor. La derivación explícita de esta ecuación se puede encontrar en la referencia [1, sección

2.2.],

$$g_{\text{umbral}} = \frac{1}{L} \ln \frac{1}{R} + \gamma \quad (2.10)$$

La expresión 2.9. se puede reducir a la expresión 2.10. cuando se aplica la condición de inversión de población, esto es cuando la ganancia neta se iguala a la absorción en el medio, por lo que no hay pérdidas en la intensidad ($I = I_0$) para un recorrido completo en la cavidad, y para esta condición se tiene la llamada ganancia de umbral $g = g_{\text{umbral}}$. Se considera también que las reflectancias de las paredes de la cavidad resonante son iguales, $R_1 = R_2$ ya que ambas paredes tienen interface GaAs – aire.

2.2.2. Ganancia óptica y corriente de umbral en la heteroestructura $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ sobre GaAs..

Para la derivación de expresiones que describan la ganancia óptica en un semiconductor directo usando primeros principios, se deben de considerar los procesos de emisión espontanea y estimulada, así como la absorción del medio para un sistema con niveles energéticos distribuidos en bandas, por lo que se deben considerar las funciones de densidad de estados para las bandas y la conservación del momento en las transiciones, una descripción detallada de este análisis, se puede consultar en la referencia [1, sección 2.3], sin embargo Stern [15], ha hecho cálculos numéricos para modelar la ganancia en función de parámetros ajustables para heteroestructuras dobles de AlGaAs con capa activa intrínseca de GaAs.

En general el coeficiente de ganancia se puede considerar lineal con respecto a la corriente nominal, la cual esta definida para un espesor de capa activa de 1 μm , de tal forma que el modelo de Stern se puede representar como sigue:

$$g = \beta_x (J_{nom} - J_1) \quad (2.11.)$$

donde β_x y J_1 son parámetros ajustables y dependientes de la temperatura de acuerdo a la tabla 2.1.

T (K)	β_x (Cm/A)	J_1 (A/cm ² μm)
80	0,16	900
160	0,08	2300
250	0,057	4100
300	0,044	5300
350	0,039	6500
400	0,036	7600

Tabla 2.1. – Constantes de ajuste para modelo de Stern.

Igualando la expresión 2.10 y 2.11, se obtiene una expresión para conocer las pérdidas y a partir de valores experimentales de corriente de umbral y espesor de la capa activa;

$$J_{nom} = \frac{1}{\beta_x} \left(\frac{1}{L} \ln \frac{1}{R} + \gamma \right) + J_1 \quad (2.12)$$

la densidad de corriente nominal J_{nom} unitaria, se puede relacionar con la corriente de umbral usando la definición siguiente;

$$J_{nom} d = J_{umbral} \eta_i \quad (2.13.)$$

donde d es el ancho de la capa activa en micrómetros y η_i es la eficiencia cuántica interna, que es la razón entre las recombinaciones radiativas y las recombinaciones totales (radiativas y no radiativas) en la capa activa. Para un dispositivo con heteroestructuras que presenten pocos defectos en la interfase, y cuya capa activa no tenga defectos o niveles profundos, se puede esperar una eficiencia cuántica interna muy cercana a la unidad.

Para predecir la corriente de umbral en una heteroestructura doble como la propuesta en este trabajo con capa activa intrínseca de GaAs, se puede emplear la relación 2.11. con la definición 2.13. y obtener ;

$$J_{umbral} = \frac{d}{n_i} \left(\frac{g_{umbral}}{\beta_s} + j_1 \right) \quad (2.14.)$$

La ganancia se puede consultar de los cálculos teóricos de la referencia [15] y de este modo calcular la corriente de umbral esperada. Valores numéricos para este parámetro son calculados en el capítulo 5.

Antes de alcanzar los niveles de inyección necesarios para la emisión estimulada (emisión láser), los fotones emitidos serán predominantemente espontáneos y el espectro de emisión de luz muy ancho (varios nm de ancho medio), sin embargo debido a la condición de resonancia dentro de la cavidad Fabri-Perot, solo algunos modos o frecuencia permitidas podrán coexistir en la cavidad y obtener ganancia óptica con el aumento de la corriente inyectada; de tal forma que se espera una reducción drástica del espectro de emisión de luz del dispositivo una vez que se alcance la corriente de umbral. El ancho medio de las curvas de emisión que se puede obtener después de alcanzar la corriente de umbral es de algunos Å en longitud de onda.

Adicional a lo anterior es conveniente indicar que la corriente de umbral en los láseres de heteroestructura, tiene una dependencia con la temperatura muy semejante a la del gap. Esta dependencia se puede caracterizar por el modelo empírico siguiente:

$$J_{umbral} = J_0 \exp\left(\frac{T}{T_0}\right) \quad (2.15)$$

Donde T es la temperatura del dispositivo y T₀ es el coeficiente de temperatura de umbral Para algunos láseres de AlGaAs T₀ se encuentra entre 100 K y 200 K.

2.2.3. Modos de propagación Longitudinales, Transversales y Laterales.

Una cavidad resonante unidimensional como la mostrada en la figura 2.6. seleccionará los modos o frecuencias que pueden coexistir dentro de la cavidad debido a condiciones del campo electromagnético en los extremos de la misma, de acuerdo a estas condiciones de frontera de la onda óptica, solo pueden existir

nodos del campo en los extremos de la cavidad, por que la longitud de onda se puede relacionar con las dimensiones de la cavidad como sigue:

$$L = m \frac{\lambda_{medio}}{2} = m \frac{\lambda}{2n_{medio}} \quad (2.16)$$

donde un número entero m de medias longitudes de onda en el medio (λ_{medio}) deben de ajustarse a la longitud de la cavidad L , el índice de refracción del medio (en este caso GaAs) esta representado por n_{medio} .

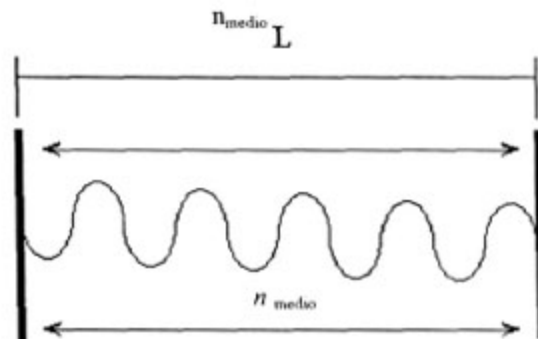


Figura 2.6 . Modo longitudinal en una cavidad Fabri-Perot .

A cada una de las longitudes de onda o frecuencias que se ajustan a la cavidad descritas por la ecuación 2.16., se le denominan modos longitudinales y la separación entre dos modos adyacentes es llamada ancho espectral libre de la cavidad, y se puede calcular diferenciando en la expresión 2.16. $\frac{dm}{d\lambda}$ para obtener lo siguiente:

$$\frac{dm}{d\lambda} = \frac{2L}{\lambda} \frac{dn_{medio}}{d\lambda} - \frac{2Ln_{medio}}{\lambda^2} \quad (2.17)$$

el primer término de la derecha corresponde a la dispersión del medio para las diferentes longitudes de onda, sin embargo en este caso, el cambio en el índice de refracción debido al pequeño cambio de longitud de onda

entre un modo y otro es despreciable y la expresión 2.17. se puede reducir a:

$$\frac{dm}{d\lambda} \approx \left| \frac{2Ln_{medio}}{\lambda^2} \right| \quad (2.18)$$

Esta expresión es de gran utilidad para interpretar los espectros de emisión de los dispositivos (como se detallará en el capítulo 5), ya que proporciona la separación en longitud de onda para diferentes modos, en

específico si se desea la separación entre modos adyacentes $dm = 1$ se tiene
$$d\lambda \approx \left| \frac{2Ln_{medio}}{\lambda^2} \right|^{-1} \quad (2.19)$$

Como se mencionó anteriormente, el espectro de emisión del dispositivo se estrecha drásticamente al alcanzar la corriente de umbral; a la curva resultante, se le denomina curva de ganancia y dentro del intervalo de frecuencias correspondientes a esta curva, pueden existir modos longitudinales separados por el intervalo $d\lambda$ descrito por la expresión 2.18. Una expresión equivalente en frecuencia se obtiene partiendo de la ecuación 2.16., considerando dos modos adyacentes y la conocida relación $c = \lambda\nu$.

$$\Delta\nu = \frac{c}{2Ln_{medio}} \quad (2.20)$$

Las expresiones 2.19 y 2.20 son equivalentes y no consideran la dispersión de la onda electromagnética en el medio.

Además de los modos longitudinales, la guía de onda del dispositivo puede generar modos de propagación transversales electromagnéticos, estos modos son el resultado de aplicar las condiciones a la frontera del campo electromagnético a la cavidad resonante en dirección perpendicular a la dirección de propagación de la onda (dirección del eje z de la figura 2.4.). Debido a que la onda electromagnética esta confinada por el cambio en el índice de refracción de la heteroestructura ($\Delta n \approx 0,18$), se puede aplicar el análisis de una guía de onda plana simétrica (figura 2.5.) en la cual las condiciones de corte para los modos transversales $m = 0,1,2,3,\dots$ mostrados en la figura 2.7. son las siguientes: [ref. 13, apéndice 7]

$$(n_2 - n_1) > \frac{m^2 \lambda^2}{4(n_2 + n_1)(d)^2} \quad (2.21)$$

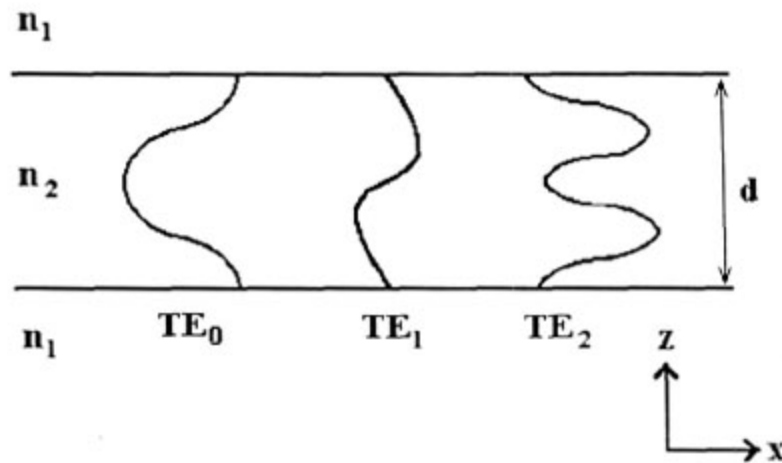


Figura 2.7. - Modos transversales eléctricos dentro de la cavidad

Esta expresión indica, que considerando los valores para los índices de refracción n_1 , n_2 de la guía, su espesor d y la longitud de onda, el número de modo transversal m que puede acomodarse a la guía, queda especificado al cumplir la relación 2.21. Si se considera la guía de onda de GaAs con $n_2 = 3,6$ y los índices de refracción del $Al_{0,3}Ga_{0,7}As$, $n_1 \approx 3,42$, para una longitud de onda de 875 nm y un espesor de capa activa de 0,6 μm , el cálculo para el término del lado derecho de la relación 2.21, arroja un valor de 0,076 con $m = 1$, de tal forma que para estas características de la estructura es posible encontrar el modo fundamental $m = 0$ y el modo $m = 1$ en la cavidad, sin embargo de acuerdo a [10, sección 7.4.] experimentalmente se encuentra que para una concentración de aluminio en fase sólida $x = 0,3$, el primer modo $m = 1$ aparece con un espesor mayor a 0,7 μm y no antes, por lo que es muy probable que para los espesores ordinarios de estos dispositivos solo se tenga el modo transversal de orden cero $m = 0$ en la emisión. Cabe mencionar que los modos transversales aparecen en el patrón de emisión de campo lejano del láser y se observan como puntos de diferente intensidad.

Existen también modos laterales de emisión que se producen a lo largo de la dirección y de la figura 2.8. y son generados porque el área de emisión en esa dirección no tiene confinamiento para la onda óptica. Estos modos, son equivalentes de los modos transversales, pero en la dirección perpendicular a estos últimos.

Adicionales a los modos longitudinales, transversales y laterales, se encuentran los canales de emisión, los cuales que se pueden observar como puntos de emisión a lo largo de la capa activa (en la dirección y de la figura 2.8.), y algunos de ellos se pueden observar en el espectro de electroluminiscencia del láser. Cada uno de estos puntos de emisión parece tener su propia corriente de umbral y la intensidad entre los diversos modos en general es diferente. En los láseres de emisión ancha como los presentados en este trabajo es común que modos de este tipo aparezcan debido a que la región de emisión (capa activa) tiene un ancho en la dirección y de entre 350 a 500 μm . y esta puede tener regiones no homogéneas de composición ligeramente diferente.

En el caso de láseres con contacto de línea, cuyo ancho en la dirección y es de aproximadamente 10 μm , no existen los canales de emisión y los modos laterales de pueden reducir notablemente.

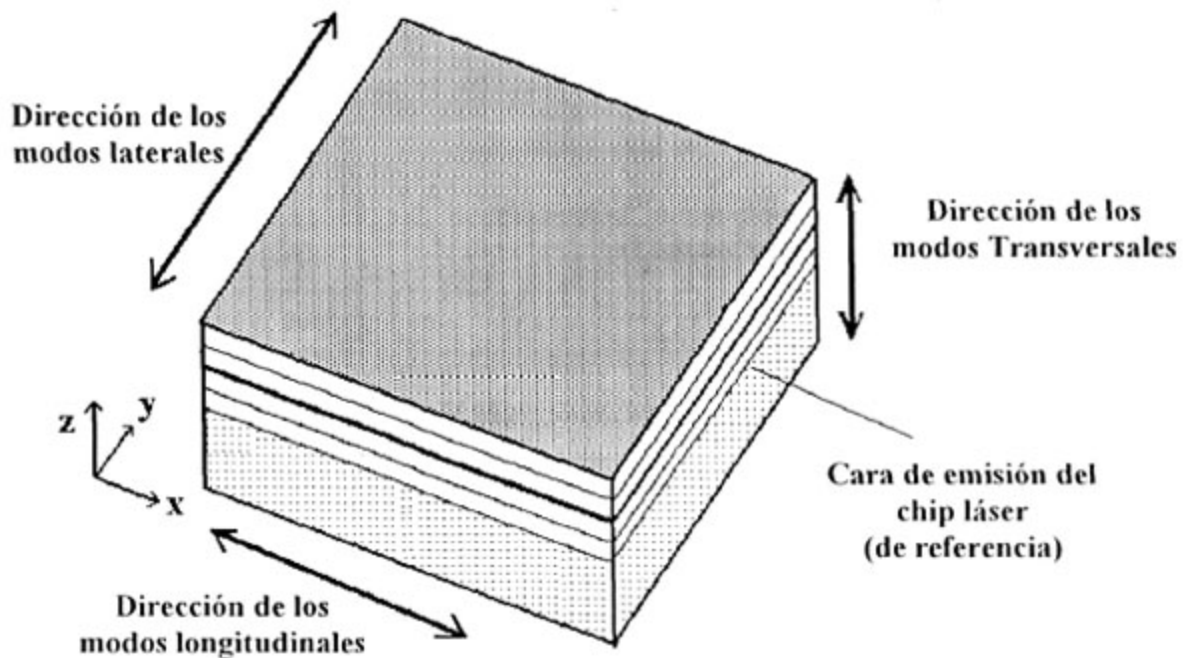


Figura 2.8. Esquema de modos de emisión en el chip láser.

CAPITULO 3

Obtención y caracterización de Heteroestructuras dobles en base a $\text{Al}_x \text{Ga}_{1-x} \text{As} / \text{GaAs}$ por el método de epitaxia en fase líquida.

La obtención de las heteroestructuras dobles de $\text{Al}_x \text{Ga}_{1-x} \text{As} / \text{GaAs}$ por el método de epitaxia en fase líquida fue uno de los problemas principales a resolver en el desarrollo del presente trabajo, la caracterización del sistema de crecimiento y la optimización de los regímenes, es uno de los problemas planteados que se desarrollan en el presente capítulo.

3.1. La heteroestructura doble propuesta.

La heteroestructura doble de $\text{Al}_{0,3} \text{Ga}_{0,7} \text{As}$ sobre GaAs que se reporta en este trabajo, esta diseñada de acuerdo a las características de la figura 3.1. En el eje horizontal se muestra el gap en eV. Y en el eje vertical, el tipo de material empleado. También se muestran las características previstas para cada una de las películas del dispositivo propuesto.

La primera película crecida sobre el sustrato de $\text{GaAs} - \text{Te}$ (tipo n) es la película de $\text{GaAs} - \text{Sn}$ (Buffer, tipo n), la cual tiene una calidad cristalina mejor que la del sustrato, disminuyendo la cantidad de defectos estructurales y dejando libre la superficie para el crecimiento del primer emisor de $\text{Al}_{0,3} \text{Ga}_{0,7} \text{As} - \text{Sn}$ (tipo n). Esta primera heteroestructura del mismo tipo provee una barrera para los portadores minoritarios del $\text{GaAs} - \text{Te}$, reduciendo de esta manera su difusión en la película del emisor y optimizando la recombinación únicamente en la capa activa.

En seguida del emisor, se deposita la película de GaAs intrínseco, que servirá como capa activa para la generación de luz, en esta película se confinará la onda óptica y los portadores inyectados de los dos emisores.

Se espera que los portadores confinados por ambos emisores (heteroestructura doble) se recombinen esta región produciendo transiciones radiativas con energía equivalente a 1,43 eV a temperatura ambiente, que es el gap del material.

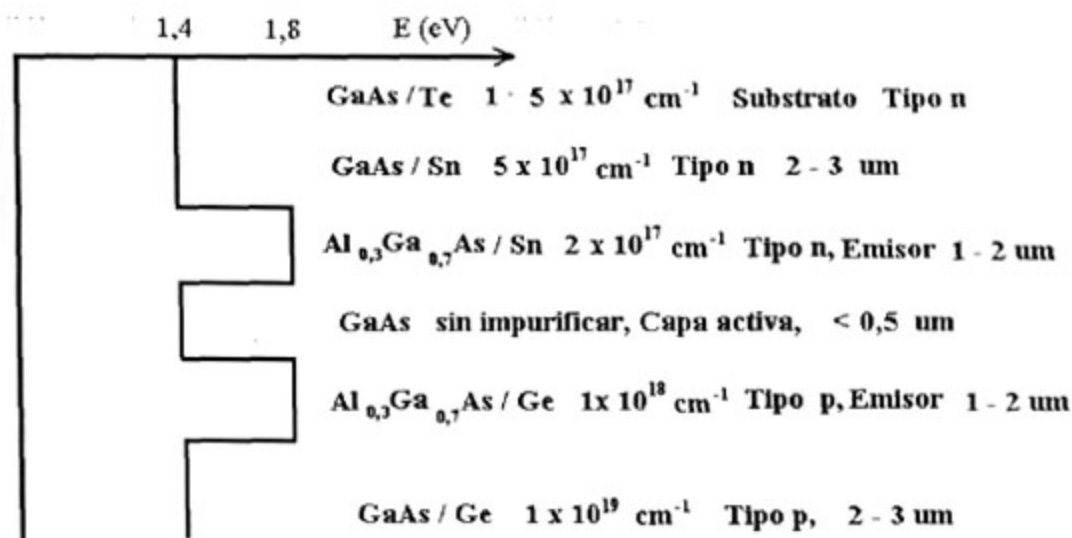


Figura 3.1. – Característica de la heteroestructura doble propuesta de $\text{Al}_{0,3}\text{Ga}_{0,7}\text{As}$ / GaAs

A continuación se crece la película de $\text{Al}_{0,3}\text{Ga}_{0,7}\text{As} - \text{Ge}$ (tipo p) que es el segundo emisor y por último se coloca una película de $\text{GaAs} - \text{Ge}$ con alta concentración de portadores para mejorar el contacto en la superficie tipo p del dispositivo.

Para obtener el fenómeno láser en estas estructuras, es muy importante obtener altas concentraciones de portadores, de entre 2×10^{17} y 1×10^{18} en ambos emisores, a fin de producir la inversión de población en la capa activa. De tal forma que la obtención de los ternarios de $\text{Al}_{0,3}\text{Ga}_{0,7}\text{As}$ con alta concentración de portadores tipo p (Ge) y tipo n (Sn), es el principal problema en la fabricación de estas heteroestructuras aunado a la caracterización del proceso; ya que la gran cantidad de elementos dopantes, Sn y Ge incorporados en los emisores, hacen que el diagrama de fase del $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ se aproxime al de un sistema cuaternario. Adicional a lo anterior, la obtención de las películas emisoras que contienen Al, se dificulta debido a la rápida oxidación de aluminio al contacto con el oxígeno, por lo que es necesario el uso de dispositivos especiales en el proceso de crecimiento para controlar el óxido formado.

3.2 Diagramas de fase del GaAs y $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$

Diagrama de fase de GaAs

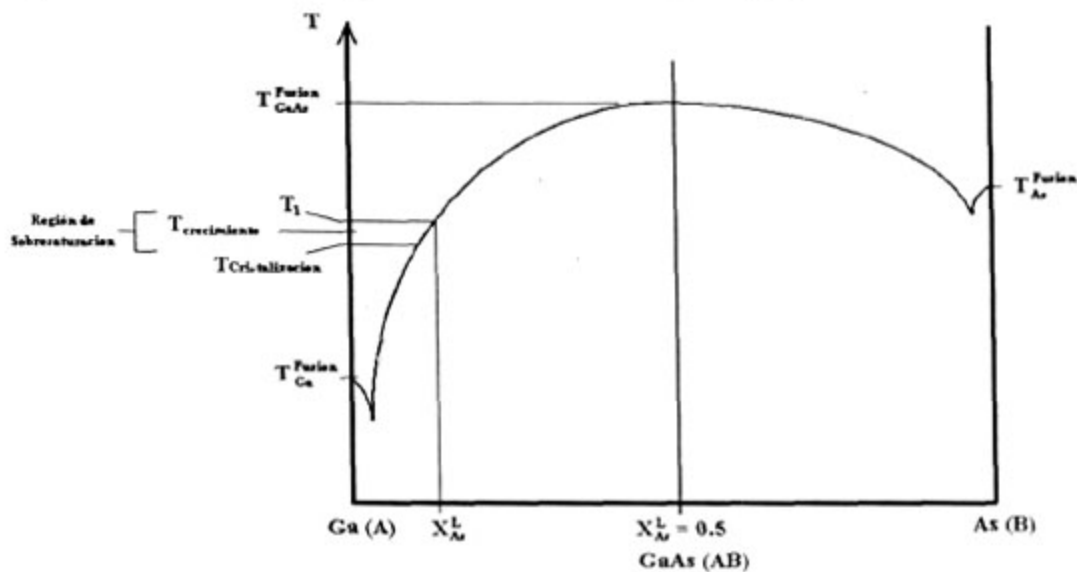
En el método de LPE, el crecimiento epitaxial de una película cristalina se lleva a cabo, a partir de una solución líquida saturada sobre un sustrato cristalino.

Los materiales binarios A^3B^5 como el GaAs, tienen una composición estequiométrica de 1:1 en fase sólida y es posible obtenerlos para diferentes composiciones de fase líquida, de tal forma que para ciertas condiciones de presión y temperatura, estos sistemas pueden estar en equilibrio sólido – líquido. Al diagrama que representa estos estados se le denomina diagrama de fase líquido – sólido y es necesario conocerlo para el crecimiento por LPE, a fin de determinar la composición en fase líquida que se encuentre en equilibrio con el sólido para la temperatura de crecimiento seleccionada.

El diagrama de fase genérico para los materiales A^3B^5 , se representa en la figura 3.2, donde se muestra en el eje horizontal la composición molar en fase líquida de los componentes Ga(A) y As (B); y en el eje vertical, la temperatura. La línea continua en el diagrama representa la curva de “liquidous”. Cada punto de esta línea representa el equilibrio entre el sólido y el líquido a una composición fija. De tal forma que si se prepara una mezcla de los componentes A y B calculada para una composición de fase líquida X_{As}^{L} y se calienta a la temperatura T_1 , se podrá tener en equilibrio la solución líquida y cualquier cantidad de fase sólida que se ponga en contacto con la solución líquida a esta temperatura. Si la temperatura disminuye ligeramente, la solución líquida se encontrará sobresaturada (T_{sb}). Si en este punto se ponen en contacto ambas fases, se iniciará la deposición de material y de esta forma el proceso de crecimiento de la película. Si se continúa bajando la temperatura, se encontrará que la solución líquida inicia la cristalización en ciertas regiones, y a esta temperatura se le denomina temperatura de cristalización (T_{cristal}).

La Temperatura de crecimiento se elige por debajo de la temperatura de sobresaturación y por encima de la temperatura de cristalización ($T_{sb} > T_{\text{crecimiento}} > T_{\text{cristal}}$); si la temperatura de crecimiento es muy cercana a la temperatura de sobresaturación, se depositará el material en forma lenta, sin embargo si se encuentra cercana a la temperatura de cristalización, la deposición inicial del material será más rápida, obteniéndose de esta manera mayores espesores de la película epitaxial sobre el sustrato. En el caso de GaAs la diferencia entre la temperatura de sobresaturación y la temperatura de cristalización es mayor a 15°C ($\Delta T_{sb} > 15^\circ\text{C}$).

Figura 3.2. Diagrama de fase de GaAs



La derivación del diagrama de fase, se fundamenta en la condición de equilibrio termodinámico de las fases, lo que implica igualdad en los potenciales químicos de los componentes. Estos potenciales están en función de los coeficientes de actividad y las concentraciones de los mismos. Haciendo las consideraciones anteriores y considerando a las soluciones A^3B^5 como soluciones simples (regulares), se obtiene una expresión analítica en función de las concentraciones de los componentes, y la temperatura, donde todos los demás parámetros (entropía de fusión, funciones lineales $\alpha(T)$ y temperatura de fusión de la solución) se pueden evaluar numéricamente. Una derivación explícita se puede encontrar en [ref.10 sección 6.2.], sin embargo una

expresión numérica empírica muy útil, para describir el diagrama de fase de GaAs en el intervalo de temperatura de 700°C a 900°C, es la siguiente:

$$X_{\text{As}}^L = 7073.1 e^{(-13595.3/T(k))}$$

donde T es la temperatura en grados kelvin y X_{As}^L la concentración de arsénico en fase líquida. Con esta expresión es simple encontrar la concentración molar de arsénico en fase líquida y la del galio ($X_{\text{Ga}}^L = 1 - X_{\text{As}}^L$) para una temperatura dada.

Diagrama de fase de $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$

A diferencia de un binario donde la composición en fase sólida es siempre 1:1, en un ternario, la composición en fase sólida (x) puede variar, y es diferente a la composición en fase líquida, de tal forma que es necesario conocer su diagrama de fase, para que, de acuerdo a una temperatura fija y una composición en fase líquida, se pueda predecir la composición en fase sólida.

La teoría que describe un ternario simple o regular, como es el caso de varios de los ternarios A^3B^5 , incluido el $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$, se deriva a partir de condiciones de equilibrio, considerando las soluciones binarias como componentes simples de tal forma que las condiciones de equilibrio termodinámico, implican la igualdad de la suma de los potenciales químicos de los elementos simples en estado líquido y el potencial del compuesto sólido. Lo anterior se puede expresar como sigue:

$$\mu^L_{\text{Al}}(T) + \mu^L_{\text{As}}(T) = \mu^S_{\text{AlAs}}(T) \quad (3.1)$$

$$\mu^L_{\text{Ga}}(T) + \mu^L_{\text{As}}(T) = \mu^S_{\text{GaAs}}(T) \quad (3.2)$$

si consideramos al sólido de $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ como una solución binaria con X moles de AlAs y (1-X) moles de GaAs, entonces podemos denotar los potenciales químicos como:

$$\mu^S_{\text{AlAs}}(T) = \mu^{\circ}_{\text{AlAs}}(T) + RT \ln[\gamma_{\text{AlAs}}(T)x_{\text{AlAs}}(T)] \quad (3.3)$$

$$\mu^S_{\text{GaAs}}(T) = \mu^{\circ}_{\text{GaAs}}(T) + RT \ln[\gamma_{\text{GaAs}}(T)(1 - x_{\text{AlAs}}(T))] \quad (3.4)$$

Donde $\gamma_{\text{AlAs}}, \gamma_{\text{GaAs}}, x_{\text{AlAs}}$ son los coeficientes de actividad y la concentración de las soluciones en estado sólido. Así mismo los potenciales químicos de los componentes simples en estado líquido serán:

$$\mu_{\text{Ga}}(T) = \mu^{\circ}_{\text{Ga}}(T) + RT \ln[\gamma_{\text{Ga}}(T)X_{\text{Ga}}(T)] \quad (3.5)$$

$$\mu_{\text{As}}(T) = \mu^{\circ}_{\text{As}}(T) + RT \ln[\gamma_{\text{As}}(T)X_{\text{As}}(T)] \quad (3.6)$$

$$\mu_{\text{Al}}(T) = \mu^{\circ}_{\text{Al}}(T) + RT \ln[\gamma_{\text{Al}}(T)X_{\text{Al}}(T)] \quad (3.7)$$

Donde $\mu^{\circ}_x(T)$ denota el potencial químico del componente puro fuera de una solución, $\gamma_x(T)$ el coeficiente de actividad, $X_x(T)$ es la concentración en fase líquida del componente y $x_{\text{AlAs}}(T)$ la composición en fase sólida de la solución AlAs. Con las ecuaciones anteriores, se obtiene:

$$\mu^{\circ}_{\text{Al}}(T) + RT \ln[\gamma_{\text{Al}}(T)X_{\text{Al}}(T)] + \mu^{\circ}_{\text{As}}(T) + RT \ln[\gamma_{\text{As}}(T)X_{\text{As}}(T)] = \mu^{\circ}_{\text{AlAs}}(T) + RT \ln[\gamma_{\text{AlAs}}(T)x_{\text{AlAs}}(T)] \quad (3.8)$$

$$\mu^{\circ}_{\text{Ga}}(T) + RT \ln[\gamma_{\text{Ga}}(T)X_{\text{Ga}}(T)] + \mu^{\circ}_{\text{As}}(T) + RT \ln[\gamma_{\text{As}}(T)X_{\text{As}}(T)] = \mu^{\circ}_{\text{GaAs}}(T) + RT \ln[\gamma_{\text{GaAs}}(T)x_{\text{GaAs}}(T)] \quad (3.9)$$

si para presión y composición constante, tenemos que $\left(\frac{\partial \mu_i}{\partial T}\right) = S_i$ donde S_i es la entropía parcial del

$$\text{componente } i, \text{ para un intervalo de temperatura entre } T_2 \text{ y } T_1, \mu_i^{\circ}(T_2) - \mu_i^{\circ}(T_1) = -\int_{T_1}^{T_2} S_i^{\circ}(T) dT \quad (3.10)$$

de donde para un proceso reversible, $dS = \frac{C_p^{\circ}}{T} dT$, donde C_p° es la capacidad calorífica a presión constante,

evaluando entre una temperatura arbitraria T y un valor T_2 , tenemos:

$$S_i^{\circ}(T) = S_i^{\circ}(T_2) + \int_{T_2}^T \frac{C_{p,i}^{\circ}}{T} dT \quad (3.11)$$

sustituyendo en la ecuación 3.10,

$$\mu_i^{\circ}(T_2) - \mu_i^{\circ}(T_1) = S_i^{\circ}(T) = S_i^{\circ}(T_2)(T_1 - T_2) - \int_{T_1}^{T_2} \int_{T_2}^T \frac{C_{p,i}^{\circ}}{T} dT dT \quad (3.12)$$

para cada uno de los componentes Ga, As, Al, GaAs, AlAs, tenemos:

$$\Delta \mu^{\circ} = \Delta S_i^{\circ}(T_2)(T_1 - T_2) - \int_{T_1}^{T_2} \int_{T_2}^T \frac{\Delta C_p^{\circ}}{T} dT dT \quad (3.13)$$

Donde
$$\Delta\mu_1^{\circ} = \mu_{\text{Ga}}^{\circ}(T_2) - \mu_{\text{Ga}}^{\circ}(T_1) + \mu_{\text{As}}(T_2) - \mu_{\text{As}}^{\circ}(T_1) - \mu_{\text{GaAs}}^{\circ}(T_2) + \mu_{\text{GaAs}}^{\circ}(T_1)$$

$$\Delta\mu_2^{\circ} = \mu_{\text{Al}}^{\circ}(T_2) - \mu_{\text{Al}}^{\circ}(T_1) + \mu_{\text{As}}(T_2) - \mu_{\text{As}}^{\circ}(T_1) - \mu_{\text{AlAs}}^{\circ}(T_2) + \mu_{\text{AlAs}}^{\circ}(T_1)$$

$$\Delta S_1^{\circ}(T_2) = S_{\text{Ga}}^{\circ}(T_2) + S_{\text{As}}^{\circ}(T_2) - S_{\text{GaAs}}^{\circ}(T_2)$$

$$\Delta S_2^{\circ}(T_2) = S_{\text{Al}}^{\circ}(T_2) + S_{\text{As}}^{\circ}(T_2) - S_{\text{AlAs}}^{\circ}(T_2)$$

$$\Delta C_{p,1}^{\circ} = C_{p,\text{Ga}}^{\circ} + C_{p,\text{As}}^{\circ} - C_{p,\text{GaAs}}^{\circ}$$

$$\Delta C_{p,2}^{\circ} = C_{p,\text{Al}}^{\circ} + C_{p,\text{As}}^{\circ} - C_{p,\text{AlAs}}^{\circ}$$

Los términos $\Delta C_{p,i}^{\circ}$, se pueden descartar, ya que la capacidad calorífica para la suma de los componentes simples, es muy cercana a la de los binarios GaAs y AlAs, de tal forma que la diferencia es muy pequeña comparada con los valores de los demás términos $\Delta S_i^{\circ}(T_2)$ y $\Delta\mu^{\circ}$ [ref. 10, sección 6.2].

De las ecuaciones 3.8. y 3.9., obtenemos la diferencia para las dos temperaturas T_2 y T_1 por lo tanto:

$$\begin{aligned} & \mu_{\text{Al}}^{\circ}(T_2) + RT_2 \ln[\gamma_{\text{Al}}(T_2)X_{\text{Al}}(T_2)] - \mu_{\text{Al}}^{\circ}(T_1) - RT_1 \ln[\gamma_{\text{Al}}(T_1)X_{\text{Al}}(T_1)] + \\ & + \mu_{\text{As}}^{\circ}(T_2) + RT_2 \ln[\gamma_{\text{As}}(T_2)X_{\text{As}}(T_2)] - \mu_{\text{As}}^{\circ}(T_1) - RT_1 \ln[\gamma_{\text{As}}(T_1)X_{\text{As}}(T_1)] = \\ & \mu_{\text{AlAs}}^{\circ}(T_2) + RT_2 \ln[\gamma_{\text{AlAs}}(T_2)x_{\text{AlAs}}(T_2)] - \mu_{\text{AlAs}}^{\circ}(T_1) - RT_1 \ln[\gamma_{\text{AlAs}}(T_1)x_{\text{AlAs}}(T_1)] \end{aligned} \quad (3.14)$$

$$\begin{aligned} & \mu_{\text{Ga}}^{\circ}(T_2) + RT_2 \ln[\gamma_{\text{Ga}}(T_2)X_{\text{Ga}}(T_2)] - \mu_{\text{Ga}}^{\circ}(T_1) - RT_1 \ln[\gamma_{\text{Ga}}(T_1)X_{\text{Ga}}(T_1)] + \\ & + \mu_{\text{As}}^{\circ}(T_2) + RT_2 \ln[\gamma_{\text{As}}(T_2)X_{\text{As}}(T_2)] - \mu_{\text{As}}^{\circ}(T_1) - RT_1 \ln[\gamma_{\text{As}}(T_1)X_{\text{As}}(T_1)] = \\ & \mu_{\text{GaAs}}^{\circ}(T_2) + RT_2 \ln[\gamma_{\text{GaAs}}(T_2)x_{\text{GaAs}}(T_2)] - \mu_{\text{GaAs}}^{\circ}(T_1) - RT_1 \ln[\gamma_{\text{GaAs}}(T_1)x_{\text{GaAs}}(T_1)] \end{aligned} \quad (3.15)$$

Sustituyendo la ecuación 3.13 en 3.14 y 3.15, y haciendo las siguientes consideraciones:

- $T_2 = T_i^F$, la temperatura de fusión del GaAs o AlAs y $T_1 = T$
- $X_{\text{As}}(T_{\text{AlAs}}^F) = X_{\text{Al}}(T_{\text{AlAs}}^F) = 0.5$ a la temperatura de fusión de AlAs, y lo mismo sucede para GaAs

- c) El término $\gamma_{\text{AlAs}}(T^F)x_{\text{AlAs}}(T^F)$ evaluado en la temperatura de fusión es 1 ya que el potencial químico dado por $\mu_{\text{AlAs}}(T) = RT \ln[\gamma_{\text{AlAs}}(T)x_{\text{AlAs}}(T)]$, es igual a cero en el equilibrio líquido-sólido, tanto para AlAs como para GaAs.

Las expresiones resultantes son las siguientes:

$$RT \ln \left(\frac{\gamma_{\text{Al}}(T)X_{\text{Al}}(T)\gamma_{\text{As}}(T)X_{\text{As}}(T)}{\gamma_{\text{AlAs}}(T)x_{\text{AlAs}}(T)} \right) - RT^F \ln \left(\frac{\gamma_{\text{Al}}(T^F)\gamma_{\text{As}}(T^F)}{4} \right) = \Delta S_2^\circ(T^F)(T - T^F) \quad (3.16)$$

$$RT \ln \left(\frac{\gamma_{\text{Ga}}(T)X_{\text{Ga}}(T)\gamma_{\text{As}}(T)X_{\text{As}}(T)}{\gamma_{\text{GaAs}}(T)x_{\text{GaAs}}(T)} \right) - RT^F \ln \left(\frac{\gamma_{\text{Ga}}(T^F)\gamma_{\text{As}}(T^F)}{4} \right) = \Delta S_2^\circ(T^F)(T - T^F) \quad (3.17)$$

Considerando que el término $\Delta S_2^\circ(T^F)$ es la diferencia entre la entropía del sólido GaAs y los componentes puros, se puede definir una entropía ideal de fusión como lo siguiente:

$$\Delta S_{F,1}^{\text{ideal}}(T^F) = R \ln 4 + \Delta S_F^\circ(T^F) \quad (3.18)$$

$$\Delta S_{F,2}^{\text{ideal}}(T^F) = R \ln 4 + \Delta S_F^\circ(T^F) \quad (3.19)$$

donde el término $R \ln 4$ es la contribución equimolar de los componentes simples del binario y $\Delta S_F^\circ(T^F)$ es la entropía del sólido [11]. Sustituyendo las expresiones anteriores en 3.16 y 3.17 se tiene:

$$RT \ln \left(\frac{4\gamma_{\text{Ga}}(T)X_{\text{Ga}}(T)\gamma_{\text{As}}(T)X_{\text{As}}(T)}{\gamma_{\text{GaAs}}(T)x_{\text{GaAs}}(T)} \right) - RT^F \ln(\gamma_{\text{Ga}}(T^F)\gamma_{\text{As}}(T^F)) = \Delta S_{F,1}^{\text{ideal}}(T^F)(T - T^F) \quad (3.20)$$

$$RT \ln \left(\frac{4\gamma_{\text{Al}}(T)X_{\text{Al}}(T)\gamma_{\text{As}}(T)X_{\text{As}}(T)}{\gamma_{\text{AlAs}}(T)x_{\text{AlAs}}(T)} \right) - RT^F \ln(\gamma_{\text{Al}}(T^F)\gamma_{\text{As}}(T^F)) = \Delta S_{F,2}^{\text{ideal}}(T^F)(T - T^F) \quad (3.21)$$

Para los sistemas que se pueden considerar regulares, el producto de los coeficientes de actividad de los componentes binarios, se puede aproximar por una relación lineal función del a temperatura, de la forma

$$\alpha(T) = a + bT.$$

$$RT \ln \gamma_{\text{Ga}} \gamma_{\text{As}} = \frac{1}{2} \alpha_{\text{Ga-As}}(T) = \frac{1}{2} (a_{\text{Ga-As}} + b_{\text{Ga-As}} T) \quad \text{en GaAs,} \quad (3.22)$$

$$RT \ln \gamma_{\text{Al}} \gamma_{\text{As}} = \frac{1}{2} \alpha_{\text{Al-As}}(T) = \frac{1}{2} (a_{\text{Al-As}} + b_{\text{Al-As}} T) \quad \text{en AlAs,} \quad (3.23)$$

de tal forma que evaluando T_i^F y T , en 3.22 y 3.23, se obtiene la diferencia;

$$RT_{\text{GaAs}}^F \ln \gamma_{\text{Ga}}(T_{\text{GaAs}}^F) \gamma_{\text{As}}(T_{\text{GaAs}}^F) - RT \ln \gamma_{\text{Ga}}(T) \gamma_{\text{As}}(T) = \frac{1}{2} b_{\text{Ga-As}} (T - T_{\text{GaAs}}^F) \quad (3.24)$$

$$RT_{\text{AlAs}}^F \ln \gamma_{\text{Al}}(T_{\text{AlAs}}^F) \gamma_{\text{As}}(T_{\text{AlAs}}^F) - RT \ln \gamma_{\text{Al}}(T) \gamma_{\text{As}}(T) = \frac{1}{2} b_{\text{Al-As}} (T - T_{\text{AlAs}}^F) \quad (3.25)$$

Debido a que el término $\frac{1}{2} b_{\text{Ga-As}} (T - T_{\text{GaAs}}^F)$ representa la diferencia entre la entropía de fusión real e ideal del GaAs para la aproximación del modelo regular usada [ref.10, sección 6.2], podemos hacer ;

$$\frac{1}{2} b_{\text{Ga-As}} = \Delta S_{F,1}^{\text{Ideal}} - \Delta S_F^{\text{GaAs}} \quad (3.26)$$

$$\frac{1}{2} b_{\text{Al-As}} = \Delta S_{F,2}^{\text{Ideal}} - \Delta S_F^{\text{AlAs}} \quad (3.27)$$

De las cuatro ecuaciones anteriores, tenemos:

$$\Delta S_{F,1}^{\text{Ideal}} (T - T_{\text{GaAs}}^F) - RT_{\text{GaAs}}^F \ln \gamma_{\text{Ga}}(T_{\text{GaAs}}^F) \gamma_{\text{As}}(T_{\text{GaAs}}^F) + RT \ln \gamma_{\text{Ga}}(T) \gamma_{\text{As}}(T) = \Delta S_{F,1} (T - T_{\text{GaAs}}^F) \quad (3.28)$$

$$\Delta S_{F,2}^{\text{Ideal}} (T - T_{\text{AlAs}}^F) - RT_{\text{AlAs}}^F \ln \gamma_{\text{Al}}(T_{\text{AlAs}}^F) \gamma_{\text{As}}(T_{\text{AlAs}}^F) + RT \ln \gamma_{\text{Al}}(T) \gamma_{\text{As}}(T) = \Delta S_{F,2} (T - T_{\text{AlAs}}^F) \quad (3.29)$$

Sustituyendo en las expresiones 3.20 a 3.21 y arreglando los términos y considerando que $x_{\text{GaAs}} = 1 - x_{\text{AlAs}}$

tenemos:

$$\left(\frac{4\gamma_{\text{Ga}}(T)X_{\text{Ga}}(T)\gamma_{\text{As}}(T)X_{\text{As}}(T)}{\gamma_{\text{Ga}}(T_{\text{GaAs}}^F)\gamma_{\text{As}}(T_{\text{GaAs}}^F)} \right) \exp\left(\frac{\Delta S_F^{\text{GaAs}}(T_{\text{GaAs}}^F)(T_{\text{GaAs}}^F - T)}{RT} \right) = \gamma_{\text{GaAs}}(T)(1 - x_{\text{AlAs}}) \quad (3.30)$$

$$\left(\frac{4\gamma_{\text{Al}}(T)X_{\text{Al}}(T)\gamma_{\text{As}}(T)X_{\text{As}}(T)}{\gamma_{\text{Al}}(T_{\text{AlAs}}^F)\gamma_{\text{As}}(T_{\text{AlAs}}^F)} \right) \exp\left(\frac{\Delta S_F^{\text{AlAs}}(T_{\text{AlAs}}^F)(T_{\text{AlAs}}^F - T)}{RT} \right) = \gamma_{\text{AlAs}}(T)X_{\text{AlAs}} \quad (3.31)$$

Las ecuaciones 3.30 y 3.31 describen el equilibrio entre el sólido – líquido del ternario en función de la concentración en fase sólida x_{AlAs} .

Los coeficientes de actividad para los componentes simples, necesarios para evaluar las expresiones anteriores, están dados en función de los parámetros de interacción como sigue [12] :

$$RT \ln \gamma_{\text{As}}(T) = \alpha_{\text{Al-As}} X_{\text{Al}}^2 + \alpha_{\text{Ga-As}} X_{\text{Ga}}^2 + (\alpha_{\text{Al-As}} + \alpha_{\text{Ga-As}} - \alpha_{\text{Al-Ga}}) X_{\text{Al}} X_{\text{Ga}} \quad (3.32)$$

$$RT \ln \gamma_{\text{Ga}}(T) = \alpha_{\text{Ga-As}} X_{\text{As}}^2 + \alpha_{\text{Al-Ga}} X_{\text{Al}}^2 + (\alpha_{\text{Ga-As}} + \alpha_{\text{Al-Ga}} - \alpha_{\text{Al-As}}) X_{\text{Al}} X_{\text{As}} \quad (3.33)$$

$$RT \ln \gamma_{\text{Al}}(T) = \alpha_{\text{Al-As}} X_{\text{As}}^2 + \alpha_{\text{Al-Ga}} X_{\text{Ga}}^2 + (\alpha_{\text{Al-As}} + \alpha_{\text{Al-Ga}} - \alpha_{\text{Ga-As}}) X_{\text{Ga}} X_{\text{As}} \quad (3.34)$$

considerando la conservación de la masa en la fase líquida del ternario $X_{\text{Al}} + X_{\text{As}} + X_{\text{Ga}} = 1$, y usando las expresiones 3.22, 3.23, 3.30 a 3.34 y considerando $\gamma_{\text{AlAs}} = \gamma_{\text{GaAs}} = 1$ como primera aproximación, se pueden resolver numéricamente las ecuaciones que describen el diagrama de fase usando los valores numéricos de la tabla 3.1 En el anexo I, se encuentra el programa utilizado en el paquete “Mathematica” versión 2.2.1. para el cálculo de la concentración de los elementos en fase líquida del ternario $\text{Al}_{x_{\text{AlAs}}}\text{Ga}_{1-x_{\text{AlAs}}}\text{As}$ a partir de una temperatura y concentración deseada de fase sólida x_{AlAs} .

Parámetro	Valor
ΔS_F^{AlAs}	1511 K
ΔS_F^{GaAs}	2043 K
T_{AlAs}^F	16,64 cal/mol K
T_{GaAs}^F	15,6 cal/mol K
$\alpha_{\text{Ga-As}}$	5160-9,16 T Cal/mol
$\alpha_{\text{Al-As}}$	-6390-5,5 T Cal/mol
$\alpha_{\text{Al-Ga}}$	104 cal/mol

Tabla 3.1. – Valores de los parámetros para el cálculo del diagrama de fase de $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$

3.2. El proceso de crecimiento de cristales por epitaxia en fase líquida.

3.2.1 El sistema de epitaxia en fase líquida.

El sistema de crecimiento por epitaxia en fase líquida empleado en este trabajo, es un sistema convencional basado en un horno de temperatura controlada, el cuerpo del horno tiene forma cilíndrica y está fabricado en cuarzo, el sistema de calentamiento es móvil y tiene soportes de material cerámico, cuenta con espiras de resistencia eléctrica distribuidas de manera que se minimicen los cambios de temperatura en la dirección axial. El cuerpo del sistema de calentamiento es semi-transparente a fin de permitir al usuario observar directamente los cambios en las fases líquidas dentro del bote de grafito.

El sistema completo se muestra en la figura 3.3 y a continuación se detallan los puntos importantes.

El punto número 1 señala la sección de entrada de hidrógeno de alta pureza, el cual es usado para desplazar el aire contenido dentro del horno frío cuando se introduce el bote, adicionalmente el hidrógeno ayuda a eliminar algunos óxidos formando vapor de agua cuando la temperatura del horno se eleva.

Punto número 2. Muestra el cilindro principal de Cuarzo, el cual está completamente sellado para evitar fugas de hidrógeno. El hidrógeno a altas temperatura y/o concentraciones, produce una reacción explosiva al mezclarse con el oxígeno del aire por lo que es necesario verificar que el horno se encuentre perfectamente cerrado antes de ingresar hidrógeno al cilindro principal.

Punto número 3. El sistema de calentamiento móvil se puede desplazar sobre la mesa para colocarlo en diferentes puntos del cilindro principal. Cuenta con espiras de resistencia eléctrica para elevar su temperatura y un termopar para el control de la temperatura, cilindro de cuarzo exterior está recubierto por su parte interna con una película de oro que disminuye la radiación de calor al exterior.

Punto número 4. Sección de salida de hidrógeno de la cámara (cilindro) principal.

Punto número 5. Tapa de ingreso del bote, esta tapa cuenta con tornillos y empaque plástico para asegurar el sellado del horno y evitar cualquier fuga de hidrógeno. También tiene varias varillas de tungsteno que se

insertan en la tapa a través de un sello de teflón y son necesarias para los movimientos de algunas partes del bote de grafito durante el crecimiento de las películas.

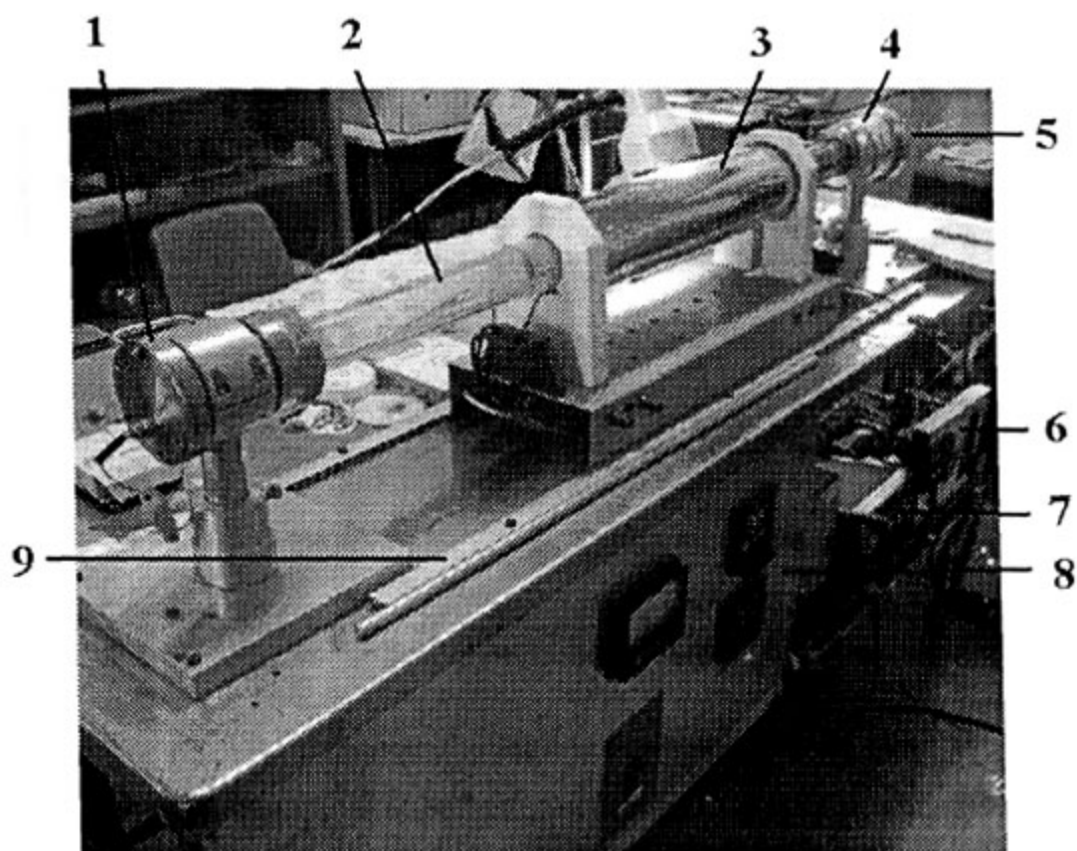


Figura 3.3.- Fotografía del sistema de epitaxia en fase líquida

Punto número 6. Filtro de hidrógeno, se utiliza para asegura la pureza del hidrógeno y evitar partículas de oxígeno dentro del flujo. Funciona basado en una celda de Paladio, el cual al calentarse permite el paso de las pequeñas moléculas de hidrogeno e impidiendo el paso de moléculas de mayor tamaño.

Punto número 7. Controlador de flujo de hidrógeno.

Punto número 8. Control de temperatura, permite programar rampas de temperatura y tiempos de horneado para conseguir los regimenes térmicos necesarios para alcanzar las temperaturas de equilibrio en la fabricación de las heteroestructuras.

3.2.2. El bote especial de grafito.

Uno de los principales problemas tecnológicos en el crecimiento de películas epitaxiales que contienen aluminio, es la rápida formación del óxido de aluminio al contacto con el aire. Este óxido es difícil de eliminar cuando los materiales del bote de grafito se han fundido dentro del horno, y aunque la cantidad de óxido se puede minimizar eliminando el oxígeno y la humedad dentro del tubo usando un filtro de hidrógeno, el óxido no se puede eliminar y en algunos casos impide el crecimiento de las películas epitaxiales.

Durante las pruebas iniciales de crecimiento de este trabajo, se empleó un bote de grafito convencional como el que se muestra en la figura 3.4. En este bote los componentes de la fase líquida se colocan en las celdas y el crecimiento se realiza a la temperatura necesaria, desplazando al deslizador con ayuda de una varilla, para ponerlo en contacto con la fase líquida que se desea crecer. Este método es adecuado para el crecimiento de películas libres de Aluminio y tiene la ventaja de permitir el reuso de las fases líquidas para minimizar el desperdicio de los materiales.

Con el uso del bote convencional no se obtuvieron buenos resultados, debido a que la capa de óxido presente en las fases líquidas que contenían aluminio no permitió el crecimiento de las películas, en la mayoría de los casos la calidad de la película no era satisfactoria juzgando por la apariencia de la superficie.

Para resolver el problema del óxido de aluminio, se utilizó un bote de diseño especial, en el cual se separa el óxido haciendo pasar la fase líquida a través de un orificio pequeño, de tal forma que el óxido que es un material duro y sólido aun a la temperatura de crecimiento, no pasa a través del orificio lo que permite limpiar efectivamente la fase líquida y posteriormente ponerla en contacto con el sustrato para obtener el crecimiento de la película deseada. En este método los materiales de la fase líquida no pueden volverse a usar, ya que cada una de las fases se “limpia” y se coloca sobre el sustrato para el crecimiento. Una vez transcurrido el tiempo necesario, se limpia la siguiente fase líquida y “empuja” a la fase líquida anterior, colocándose sobre el sustrato. La fase líquida que es empujada cae por gravedad a un contenedor donde se mezcla con las fases previamente usadas.

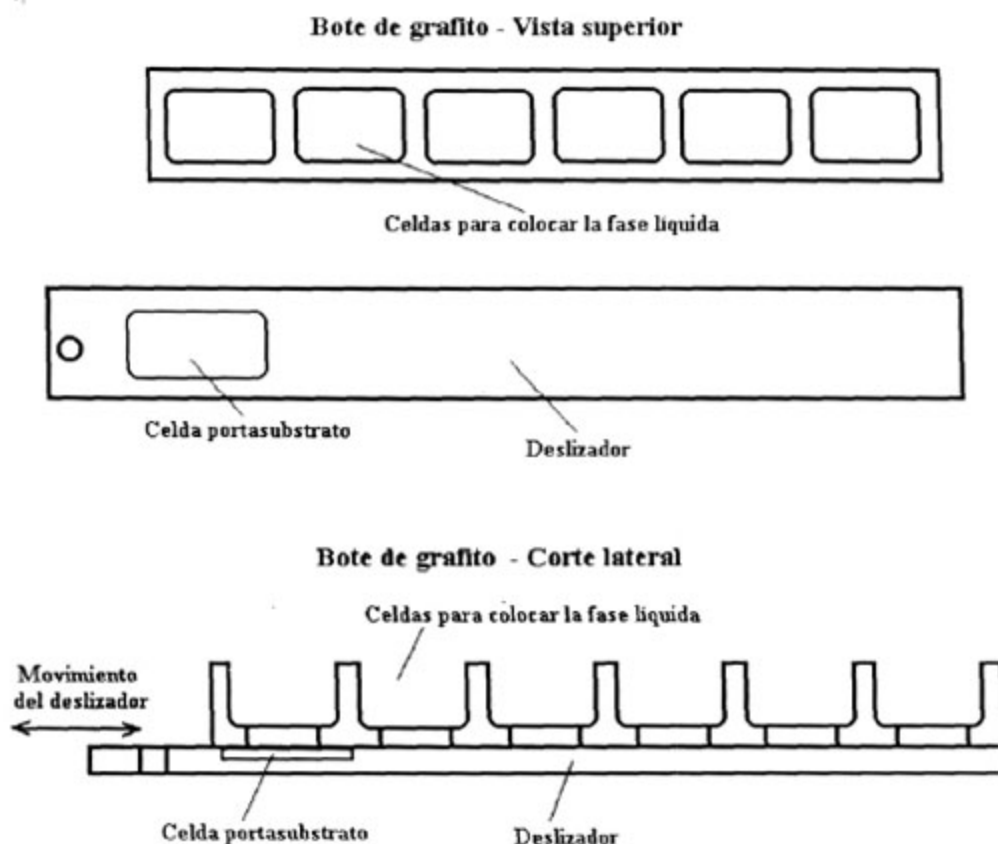


Figura 3.4. – Diagrama de bote de grafito convencional

En la figura 3.5. se muestra la fotografía y diagrama del bote de grafito especial. En su inciso a) se muestra el bote desensamblado, cada una de las partes se ensambla con guías de perfil rectangular a todo lo largo de las piezas, lo que les permite movimiento. El bote ensamblado se muestra con vista lateral en el inciso b), donde se puede observar que sobresale el deslizador porta-substrato. Las partes móviles del bote se sujetan a una varilla de tungsteno, las cuales se insertan en los orificios que se muestran. El bote completo es soportado por una varilla que se inserta en el primer orificio de derecha a izquierda en la misma figura 3.5. inciso b).

Las celdas para fases líquidas y el deslizador porta-substrato se mueven hacia la izquierda sujetadas por varillas.

En el inciso d) de la figura 3.5. se muestra un corte lateral del bote ensamblado. El bote tiene tres movimientos de tal forma que requiere de tres varillas para su operación, y una más de soporte.

La forma en que se opera el bote es la siguiente:

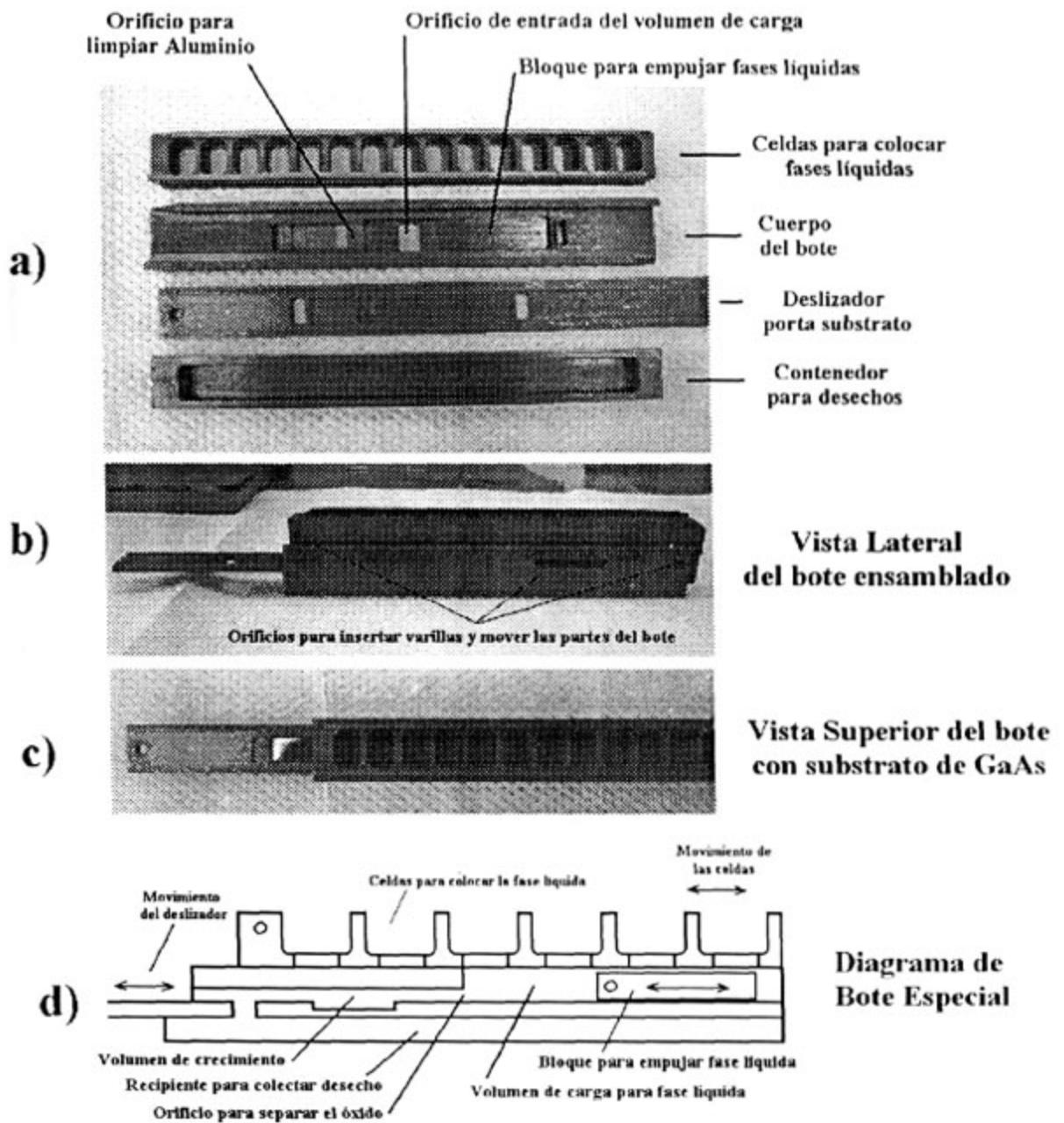


Figura 3.5. – Fotografía y diagrama del bote de grafito especial

1. Se selecciona una fase líquida colocando la varilla que tira de las celdas en la posición adecuada. Previo al crecimiento, se debe colocar alguna referencia de posición en las varillas para cada una de las celdas que se utilizarán durante el crecimiento.

2. La fase líquida seleccionada caen por gravedad cuando el bloque se recorre a la derecha; una vez lleno el volumen de carga, el bloque se recorre a su posición original (hacia la izquierda) empujando la fase líquida hacia el volumen de crecimiento. El bloque se acciona a través de una varilla la cual solo tiene dos posiciones y por lo tanto no es necesario tener una referencia externa para este movimiento.

3. Se espera el tiempo necesario de acuerdo al régimen de crecimiento establecido y posteriormente se mueven las celdas a la posición de la siguiente fase líquida a crecer. Repitiendo el proceso desde el punto número 1.

Con este método, la fase líquida que empuja un volumen de crecimiento previamente usado puede mezclarse y variar su composición, para algunos casos en los que se requieren interfases ligeramente graduales, este fenómeno puede ser conveniente, sin embargo si se desea evitar la variación en composición, es necesario usar un volumen de fase líquida mayor al volumen de carga de tal forma que se tenga que realizar el punto numero 2 dos veces continuas. En la primera carga se limpiará el volumen de crecimiento y en la siguiente carga prácticamente no habrá mezcla de componentes diferentes, por lo que se evitará el cambio de composición. El volumen de fase líquida necesario para sobrepasar el volumen de carga, se puede relacionar fácilmente con el peso en gramos del solvente (Ga), sin embargo los valores necesarios se especificarán en la siguiente sección junto con los valores para las masas de todos los componentes.

3.2.3. Concentración en Fase líquida y determinación de la masa de los componentes.

En la tabla 3.2. se muestran los valores optimizados para las concentraciones en fase líquida, a fin de obtener las heteroestructuras láser que se presentan en este trabajo, con estos valores se obtiene un crecimiento en ambos emisores de aproximadamente $1,5 \mu\text{m}$, en la capa buffer el espesor esperado es mayor de $3 \mu\text{m}$ y en la capa de contacto de GaAs- Ge de aproximadamente $2 \mu\text{m}$. El espesor de la capa activa puede variar entre $0,3$ y $0,8 \mu\text{m}$ dependiendo del tiempo de exposición y de la habilidad del operador para manipular rápidamente las varillas del bote, ya que el tiempo necesario para el crecimiento de esta capa es menor de 10 segundos.

Las características obtenidas en los dispositivos con las concentraciones de la tabla 3.2. así como las limitaciones en el uso de los dopantes se describen en la sección 5.1.

celda	Películas epitaxiales	X_{As}	X_{Al}	X_{Sn}	X_{Ge}
1	GaAs/Sn tipo n	0,0234	0	0,1	0
2	AlGaAs/Sn tipo n	0,0179	0,0019	0,15	0
3	GaAs activa	0,0194	0	0	0
4	AlGaAs/Ge tipo p	0,019	0,0019	0	0,05
5	GaAs/Ge tipo p	0,019	0	0	0,12

Tabla 3.2. – Concentración en fase líquida para heteroestructura doble.

Los componentes disponibles para obtener las fases líquidas fueron: GaAs sólido policristalino, Ga sólido preparado en forma de gotas, Ge sólido policristalino, Sn sólido en forma de gotas y Al sólido.

La determinación de la masa molar de cada uno de los componentes disponibles se obtuvo de la manera siguiente.

La suma de las concentraciones molares de los componentes X en la solución líquida debe ser la unidad, por

lo tanto:

$$X_{Ga} + X_{As} + X_{Al} + X_{impureza} = 1 \quad (3.35)$$

La concentración molar se define como el número de moles del componente N_i entre los moles totales.

$$X_i = \frac{N_i}{\sum N_i} \quad (3.36)$$

De la expresión anterior, tenemos:

$$\frac{N_{Ga}}{X_{Ga}} = \frac{N_{As}}{X_{As}} = \frac{N_{GaAs}}{X_{As}} \quad (3.37)$$

Lo que para una cantidad de GaAs, 1 mol de GaAs = 1 mol de Ga + 1 mol de As, el número de moles de Ga y As es igual al de GaAs.

$$N_{GaAs} = N_{Ga} = N_{As} \quad (3.38)$$

Sin embargo el número de moles de Ga proviene del galio puro más el galio del GaAs, por lo tanto de la

ecuación 3.37 tenemos.

$$\frac{N_{GaAs}}{X_{As}} = \frac{N_{Ga}^{puro} + N_{GaAs}}{X_{Ga}} \quad (3.39)$$

el número de moles esta dado por:

$$N_i = \frac{masa_i}{masa_atomica_i} \quad (3.40)$$

Elemento	Masa atómica g/mol	Elemento	Masa atómica g/mol
Ga	69,72	Ge	72,59
As	74,9216	Sn	118,69
Al	26,98154		

Tabla 3.3. – Masas atómicas de los elementos empleados

con las expresiones 3.39 y 3.40 y considerando las masas atómicas de la tabla 3.3. se obtiene:

$$m_{GaAs} = \frac{\mu_{GaAs} m_{Ga} X_{As}}{X_{Ga} - X_{As}} = \frac{2,07461 m_{Ga} X_{As}}{X_{Ga} - X_{As}} \quad (3.41)$$

haciendo las mismas consideraciones, se obtienen las masas de aluminio, germanio y estaño.

$$\frac{N_{Al}}{X_{Al}} = \frac{N_{Ga}}{X_{Ga}} = \frac{N^{Puro}_{Ga} + N_{GaAs}}{X_{Ga}} \quad (3.42)$$

De donde se obtiene:

$$m_{Al} = \frac{\mu_{Al} X_{Al}}{X_{Ga}} \left(\frac{m_{Ga}}{\mu_{Ga}} + \frac{m_{GaAs}}{\mu_{GaAs}} \right) = \frac{X_{Al}}{X_{Ga}} (0,387 m_{Ga} + 0,1865 m_{GaAs}) \quad (3.43)$$

Para el caso del Ge.

$$\frac{N_{Ge}}{X_{Ge}} = \frac{N^{Puro}_{Ga} + N_{GaAs}}{X_{Ga}} \quad (3.44)$$

$$m_{Ge} = \frac{\mu_{Ge} X_{Ge}}{X_{Ga}} \left(\frac{m_{Ga}}{\mu_{Ga}} + \frac{m_{GaAs}}{\mu_{GaAs}} \right) = \frac{X_{Ge}}{X_{Ga}} (1,04116 m_{Ga} + 0,5019 m_{GaAs}) \quad (3.45)$$

de la misma forma para el estaño

$$\frac{N_{Sn}}{X_{Sn}} = \frac{N^{Puro}_{Ga} + N_{GaAs}}{X_{Ga}} \quad (3.46)$$

$$m_{Sn} = \frac{\mu_{Sn} X_{Sn}}{X_{Ga}} \left(\frac{m_{Ga}}{\mu_{Ga}} + \frac{m_{GaAs}}{\mu_{GaAs}} \right) = \frac{X_{Sn}}{X_{Ga}} (1,70238 m_{Ga} + 0,82058 m_{GaAs}) \quad (3.47)$$

En la tabla 3.4. se muestra un ejemplo de las masas utilizadas para la fabricación de una heteroestructura doble, los datos mostrados se han calculado con las expresiones anteriores y de acuerdo a los valores de concentración de la tabla 3.2.

celda	Películas epitaxiales	M_{Ga} (gramos)	M_{GaAs} (gramos)	M_{Sn} (gramos)	M_{Ge} (gramos)	M_{Al} (gramos)
1	GaAs/Sn tipo n	3,04916	0,17349	0,60840	0,00000	0,00000
2	AlGaAs/Sn tipo n	3,19406	0,14602	1,00409	0,00000	0,00289
3	GaAs activa	5,02024	0,21021	0,00000	0,00000	0,00000
4	AlGaAs/Ge tipo p	3,16625	0,13713	0,00000	0,18111	0,00256
5	GaAs/Ge tipo p	3,57643	0,16743	0,00000	0,53069	0,00000

Tabla 3.4. – Ejemplo de valores para las masas de los componentes

3.1.4. Proceso de crecimiento y Régimen de temperatura.

El proceso general que se siguió para el crecimiento de las heteroestructuras, se describe a continuación:

1. Con los valores de concentración previamente fijados de acuerdo al diseño del dispositivo, se deben de calcular las masas de los componentes y pesarlos, ajustando cuidadosamente las cantidades de los elementos para obtener la mejor exactitud en la medición de masa y de este modo contribuir a la reproducibilidad de las heteroestructuras fabricadas. Para el ajuste de las masas de los componentes se utilizó una balanza Ohaus modelo Analytical Plus. con resolución de 0,01 mg. Los elementos pesados se guardan en un recipiente adecuado libre de polvo.
2. Se deben verificar los puntos de referencia para la varilla de las celdas del bote de grafito, las posiciones a las que se desplazará la varilla deben de coincidir con el orificio de entrada del volumen de carga (figura 3.5.).
3. De un sustrato comercial de GaAs, se corta una sección de sustrato de 10 mm x 16 mm, con ayuda de una punta de carburo o material similar.

El espesor del sustrato es muy importante ya que debe coincidir en $\pm 20 \mu\text{m}$ con la profundidad de la celda en el deslizador, si el espesor es menor, es posible que aparezcan sobre la superficie algunas gotas de fase

líquida en el momento de retirar el deslizador al final del crecimiento, en caso de que el espesor sobrepase esta tolerancia, las películas crecidas pueden rayarse al retirar el deslizador al final del crecimiento .

La profundidad de la celda medida con un micrómetro es de $500\ \mu\text{m}$. Sin embargo debido a que en los procesos postcrecimiento es necesario obtener espesores en las muestras crecidas de aproximadamente $200\ \mu\text{m}$, es preferible adelgazar el sustrato hasta aproximadamente $220\ \mu\text{m}$ y hacer uso de sustrato reusable a manera de calza, el cual se colocará debajo del sustrato en la celda del deslizador.

Los sustratos nuevos de fábrica deben ser atacados químicamente a fin de eliminar los óxidos formados durante el tiempo de almacenamiento, lo que además es muy adecuado para los propósitos de adelgazar el sustrato al espesor mencionado.

La solución atacante que se utiliza para sustratos de GaAs es: $3\ \text{H}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}_2$ esta solución tiene una reacción exotérmica por lo que se calienta abruptamente al momento de mezclarse, para aprovechar esta condición, es necesario colocar el sustrato que se desea decapar inmediatamente después de preparar la solución. Siguiendo este procedimiento se puede esperar una razón de decapado de aproximadamente $20\ \mu\text{m}$ por minuto durante los primeros 5 minutos. Una vez que la solución se enfría la razón de decapado se reduce. Es conveniente obtener una calza con espesor cercano a $280\ \mu\text{m}$. Una vez obtenida la calza, el sustrato deberá tener el espesor adecuado para que la suma de ambos espesores se encuentre en $500\ \mu\text{m} \pm 20\ \mu\text{m}$.

4. Una vez preparado el sustrato y la calza, ambos se deben colocar en la celda correspondiente en el deslizador y verificar que no haya contacto con la pared superior del bote y el deslizador se muevan sin rallar el sustrato.

5. Con los elementos previamente pesados, se procede a cargar el bote de grafito colocando cuidadosamente en la celda correspondiente únicamente la cantidad de galio de cada una de las fases líquidas, posteriormente este galio debe fundirse usando una lámpara o una fuente de calor adecuada a fin de insertar dentro del galio líquido los demás elementos de cada una de las fases líquidas, este procedimiento mejora la disolución de GaAs y los dopantes en las fases líquidas.

6. Una vez cargado el bote y ajustadas las varillas, se abre el horno y se coloca el bote, apretando los tornillos de la tapa a fin de asegurar que el interior del bote se encuentra sellado y libre de fugas.

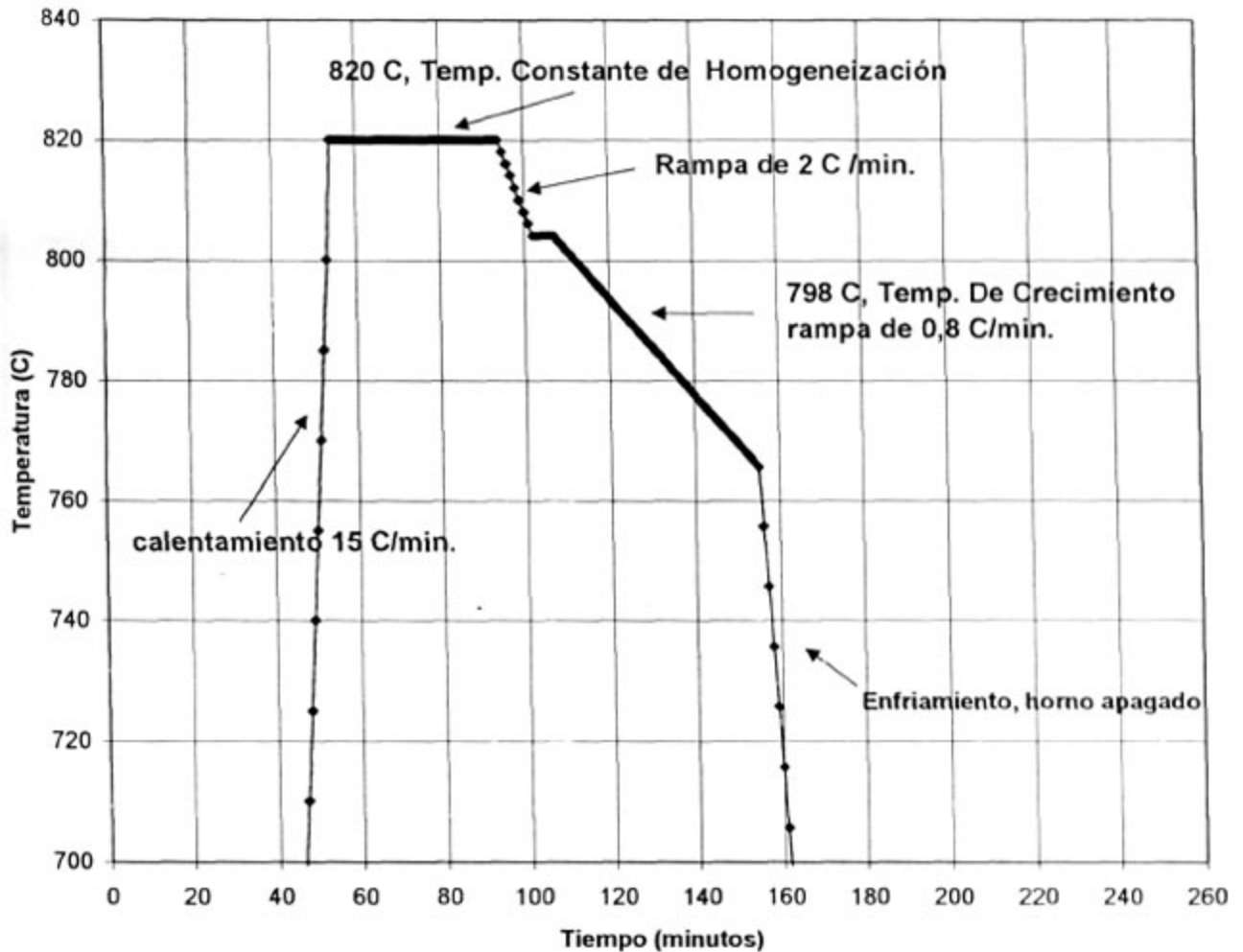


Figura 3.6. -Régimen de temperatura para crecimiento de heteroestructuras

7. El interior del horno debe de estar libre de oxígeno o humedad antes de calentar, por lo que se ajusta en el controlador de flujo de hidrógeno un valor de $5,0 \text{ cm}^3/\text{seg}$ durante al menos 10 minutos para eliminar todo el aire en el interior. Posteriormente el flujo se disminuye a $1,5 \text{ cm}^3/\text{seg}$ y se programa un régimen de temperatura como el que se muestra en la figura 3.6.

Al inicio y final de la etapa de homogeneización, es conveniente agitar ligeramente el bote para mejorar la disolución de los componentes y asegurar que las fases líquidas tengan la concentración deseada.

Después de la homogeneización la rampa de temperatura desciende a $2\text{ }^\circ\text{C}/\text{min.}$ y permanece a $804\text{ }^\circ\text{C}$ durante 5 minutos, después de lo cual se inicia la rampa $0,8\text{ }^\circ\text{C}/\text{min.}$, esta última rampa será utilizada durante el crecimiento.

8. El crecimiento de cada una de las películas, se lleva a cabo de acuerdo al procedimiento para la operación del bote de grafito de la sección 3.2.2. El crecimiento se inicia en $798\text{ }^\circ\text{C}$ con la película Buffer tipo n de GaAs-Sn, y continúa de acuerdo a los datos de la tabla 3.5.

La celda número 3 que contiene GaAs intrínseco, tiene una masa de fase líquida de aproximadamente 5 gramos, la cual supera el volumen de carga del bote, que se llena completamente con aproximadamente 3,5 gramos. Por lo anterior, se debe repetir la operación de carga dos veces seguidas, con lo que se consigue un crecimiento de GaAs suficientemente puro, como se observará en los resultados de electroluminiscencia del dispositivo en la sección 5.2.

Celda	Tiempo (segundos)	Película	Función	Temperatura de inicio de crecimiento (C)
1	120	GaAs- Sn tipo n	buffer	798,0
2	150	Al Ga As-Sn tipo n	emisor	796,4
3	0	Ga As intrínseco	limpieza	794,4
3	8	Ga As intrínseco	capa activa	794,4
4	180	Al Ga As-Ge tipo p	emisor	794,3
5	150	GaAs- Ge tipo p	Protección, capa de contacto	791,9

Tabla 3.5. – Tiempo de crecimiento de las diferentes películas

9. Cuando se ha concluido el crecimiento de la última película, se debe tirar de la varilla del deslizador hasta retirar completamente la muestra del bote, y que sea visible desde el exterior del horno. El control de temperatura del horno debe ser apagado y se deben colocar ventiladores para acelerar el enfriamiento.

Si el espesor de la calza y la muestra han sido adecuados, no se deben de observar gotas de galio sobre la superficie, ni tampoco rayaduras en la dirección del movimiento del deslizador.

Una vez recorrido el sistema de calentamiento móvil del horno, se puede ver la muestra a través del tubo de cuarzo; la superficie de la muestra debe de observarse altamente reflejante y muy lisa.

10- Es necesario esperar aproximadamente 1 hora y 30 minutos para que el horno se enfríe por debajo de 35 °C, después de lo cual se cierra el flujo de hidrógeno y se procede a abrir el horno para retirar la muestra.

3.3 Mediciones de espesor en las heteroestructuras obtenidas.

Una de las pruebas más importantes para verificar el proceso de crecimiento, es medir el espesor de las películas obtenidas, esta medición se realiza por dos métodos para poder contrastar los resultados y hacer un mejor análisis. El primer método se denomina Oxidación anódica y el segundo Ataque selectivo, en ambos casos se hace uso de un microscopio óptico tipo metalográfico marca Union modelo Versamet 3, con objetivo de 100x y ocular de 10x. Las muestras tratadas, son montadas sobre una pequeña prensa para colocarlas de canto y observar su perfil. La imagen de las películas es amplificada y medida posteriormente por medio de una retícula acoplada a un mecanismo micrométrico.

En ambos métodos, es necesario obtener secciones pequeñas de la muestra, las cuales son cortadas (clivadas) con un bisturí, a fin de que la sección transversal de la muestra se obtenga con los menores defectos posibles.

El método de oxidación anódica, hace uso de una solución electrolítica dentro de la cual se sumerge la muestra conectada a la terminal positiva de una fuente variable de corriente directa. La terminal negativa se coloca dentro de la solución electrolítica sumergiendo un material inerte como platino para evitar cualquier reacción con otros materiales como cobre o estaño.

La solución electrolítica tiene la siguiente composición:

- a) 7 ml. De H_2O + 15 gr. de ácido cítrico.
- b) 10 ml de NH_4OH + 30 ml de etilenglicol

Se preparan por separado ambas soluciones y se disuelven completamente, después de lo cual se mezclan para obtener la solución electrolítica final.

El principio de este método se basa en la formación de películas de óxido sobre la superficie de la muestra cuando es aplicado un voltaje. El espesor de la película depende del voltaje aplicado y de la conductividad de la muestra, por lo cual se esperan diferentes espesores para las diferentes capas epitaxiales crecidas. Al obtener diferentes espesores, el color de las películas observadas al microscopio, será diferente debido a