

UNIVERSIDAD AUTONOMA DE SAN LUIS POTOSI

Facultad de Ciencias

**CRECIMIENTO DE $(\text{GaAs})_{1-x}(\text{Ge}_2)_x$
POR PULVERIZACION CATODICA
Y SU CARACTERIZACION**

Tesis que presenta

Fís. Bulmaro Salazar Hernández

para obtener el título de Maestro en Ciencias con especialidad en
Física

Director de Tesis
Dr. Miguel A. Vidal Borbolla

San Luis Potosí, S. L. P. Enero de 1996



UNIVERSIDAD AUTONOMA DE SAN LUIS POTOSI
POSGRADO EN FISICA

TESIS DE MAESTRIA

TITULO: *Crecimiento de $(GaAs)_{1-x}(Ge_2)_x$ por pulverización catódica y su caracterización.*

NOMBRE DEL ESTUDIANTE: *Fís. Bulmaro Salazar Hernández*

JURADO QUE ACEPTA LA TESIS:

N O M B R E

F I R M A

Dr. Miguel A. Vidal Borbolla (Asesor)

Dr. Hugo Navarro Contreras

Dr. Alfonso Lastras Martínez

Dr. Jesús G. Dorantes Dávila

Dr. René Asomoza. (Examinador Externo)
Dpto. de Ing. Eléctrica CINVESTAV-IPN

P.A. Jaime Ruiz García / subcoordinador ✓
Coordinador del Posgrado en Física

FECHA: 22 de enero de 1996.

A mi madre y a mi padre.

A mi hermana y a mi hermano.

A la memoria de mi abuelo:
José Salazar Zárata.

Este trabajo fue posible gracias al Dr. Miguel Ángel Vidal Borbolla quien con mucha paciencia y tenacidad me acercó al arte y la ciencia de la física experimental. Fueron muchas las ocasiones en que despejó mis dudas y supo escuchar pacientemente mis inquietudes.

No puedo ignorar la labor del Dr. Hugo R. Navarro Contreras por sus múltiples comentarios durante el desarrollo y la conclusión de la tesis.

Fueron los Drs. Vidal y Navarro quienes se preocuparon continuamente por la tranquilidad y comodidad de su servidor.

Agradezco infinitamente al Dr. Alfonso Lastras, director del IICO-UASLP, por las facilidades prestadas para la realización de la tesis.

Los Drs. Jesús G. Dorantes D. y René Asomoza tienen mi agradecimiento por la revisión de la tesis. El Dr. Dorantes estuvo pendiente de que no surgieran complicaciones con nuestras documentaciones durante el primer año del Posgrado.

Doy las gracias al Dr. Pedro Villaseñor G., quien tuvo abiertas las puertas de su oficina para atender discusiones extra-clase y aligerar mis preocupaciones.

Para el Dr. Jesús Urías Hermosillo van mi admiración y respeto por ilustrarnos, en principio, lo accesible que puede ser todo aquello que parece complicado.

Únicamente existe una palabra que puede encerrar mi reconocimiento al apoyo y solidaridad de Martha Elena Constantino Gutiérrez: gracias. Con ella compartí muchas horas de discusiones

para desenredar y comprender muchos misterios y complicaciones de la física que en su momento yo no lograba entender.

También agradezco la amistad y el apoyo del Dr. Gustavo Ramírez Flores.

Este trabajo no hubiese salido adelante sin la ayuda del personal del taller mecánico y de la Quím. Blanca E. Torres Loredó.

A todos aquellos que de una u otra forma intervinieron en este trabajo: muchas gracias.

INDICE

RESUMEN	1
---------------	---

CAPITULO UNO ANTECEDENTES

1.1. Introducción	2
-------------------------	---

CAPITULO DOS TECNICA DE CRECIMIENTO

2.1. Erosión Cádodica	7
2.2. Emisión de Partículas Neutras	8
2.3. El Sistema de Pulverización	11
2.4. Pulverización con Magnetrón	12
2.5. Pulverización Rf	13
2.6. Pulverización Rf con Magnetrón Planar	17

CAPITULO TRES PROCEDIMIENTOS EXPERIMENTALES Y RESULTADOS

3. Resumen	19
3.1. Preparación de Substratos	19
3.2. Procedimiento para el Crecimiento	20
3.3. Caracterización con Microscopio Metalográfico	22
3.4. Caracterización con Rayos X	28
3.5. Caracterización Óptica	37
3.6. Análisis Cualitativo por Espectroscopía Auger	41

CAPITULO CUATRO COMENTARIOS Y CONCLUSIONES

4.1. Comentarios y Conclusiones	53
---------------------------------------	----

PERSPECTIVAS DE TRABAJO	59
REFERENCIAS	60

RESUMEN

Se crecieron aleaciones de $(\text{GaAs})_{1-x}(\text{Ge}_2)_x$, para $x \leq 0.18$, y sistemas multicapas de GaAs y Ge sobre substratos de GaAs con orientación (100) utilizando un sistema magnetrón de pulverización catódica. Las películas obtenidas fueron caracterizadas por transmitancia, microscopía metalográfica, difracción de rayos x (en baja y alta resolución) y espectroscopia Auger. Dichas caracterizaciones muestran principalmente que: (1) las películas crecidas tienen la orientación (100), (2) la brecha energética fundamental E_0 de las aleaciones es una función de la concentración x de Ge, de la temperatura de crecimiento y de los tiempos en que el substrato permanece bajo cada blanco, (3) los sistemas multicapas presentan fuerte absorción muy posiblemente de carácter excitónico, (4) las razones de crecimiento son elevadas y (5) las películas con razones de deposición más elevadas exhiben dislocaciones de borde.

CAPITULO UNO

ANTECEDENTES

1. INTRODUCCION.

Las aleaciones metaestables monocristalinas basadas en el compuesto semiconductor GaAs con los elementos de la columna IV, particularmente con Ge y Si, han sido sintetizadas a partir de técnicas de crecimiento fuera de equilibrio termodinámico [NOR74, BAR82, SHA86]. En la década pasada, J. E. Greene inició un programa de trabajo que entre otras aleaciones del tipo III-V incluía la síntesis de $(\text{GaSb})_{1-x}(\text{Ge}_2)_x$ y $(\text{GaAs})_{1-x}(\text{IV}_2)_x$ con el fin de estudiar sus propiedades ópticas, eléctricas y estructurales [BAR82, SHA86, NEW83, MEI89].

De particular interés es la variación no parabólica del ancho de banda prohibido E_0 de las aleaciones $(\text{GaSb})_{1-x}(\text{Ge}_2)_x$ y $(\text{GaAs})_{1-x}(\text{Ge}_2)_x$ en función de la concentración x del elemento IV [NEW83]. Un cambio abrupto en la pendiente de E_0 para valores pequeños de x en el valor mínimo de E_0 por abajo del ancho de banda del Ge a $x \approx 0.3$ ha originado una amplia discusión acerca del origen de este comportamiento [NEWM83, DAV87, OSO91].

Newman [NEWM83] interpretó el comportamiento mencionado arriba como una transición de fase de segundo orden del GaAs que tiene una estructura Zinblendas (ZB) a una estructura Diamante (D) del Ge. En este modelo se tiene bien definida cada una de las subredes de los átomos de Ga y As hasta $x_c < 0.3$ (estructura ordenada), mientras que por arriba de este valor aparecen cantidades iguales o comparables del número de átomos del grupo III y V que del IV, como se esquematiza en la Fig. 1.1.. No se impusieron restricciones sobre la formación de enlaces Ga-Ga o As-As. Haciendo uso de la suposición anterior además de la consideración de la aproximación de cristal virtual y un modelo de amarre fuerte, se obtuvo un Hamiltoniano con el que se calculó la estructura de bandas de la aleación, de ahí se propuso un parámetro de orden que predice la concentración

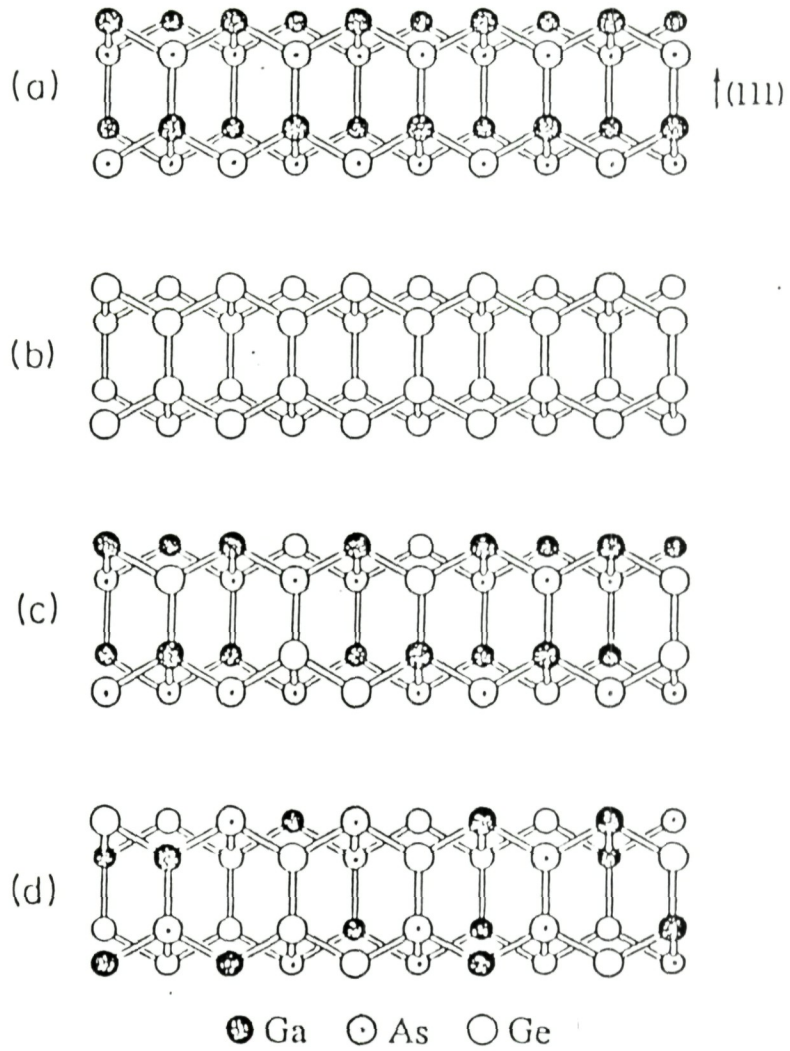


Fig. 1.1. Diagrama esquemático de la estructura de (a) GaAs, (b) Ge, (c) $(\text{GaAs})_{1-x}(\text{Ge}_2)_x$ ordenada rica en GaAs, y (d) $(\text{GaAs})_{1-x}(\text{Ge}_2)_x$ desordenada rica en Ge.

crítica a $x_c = 0.3$. Una falla importante en este modelo es la ausencia del orden a corto alcance (se permiten enlaces III-III o V-V, que por otro lado se ha encontrado que son extremadamente escasos): cuando explícitamente se introduce este orden a corto alcance la concentración crítica aumenta.

Posteriormente Holloway y Davis [DAV84], propusieron un modelo simple estadístico que es conocido como modelo de percolación. La característica principal de este modelo es la eliminación de los pares Ga-Ga y As-As como vecinos cercanos, también se eliminan las inexactitudes de la aproximación de cristal virtual, consiguiendo con esto una muy buena correlación con el orden a corto alcance. De esta forma el efecto del orden a largo alcance postulado por Newman es despreciable. Posteriormente la ausencia de enlaces III-III V-V fue confirmada mediante mediciones de EXAFS [STE85], este modelo de percolación que no tiene parámetros de ajuste, como en el caso del modelo de Newman, predice también una concentración crítica $x_c = 0.75$, que por lo menos en mediciones de Rayos X no se ha observado [SHA86, KIM94].

Kim y Stern [KIM85] realizaron una aproximación más exacta al modelo de percolación donde se considera el orden a corto alcance, mediante una simulación del crecimiento en la dirección (100), con consideraciones apropiadas para eliminar los enlaces As-As, encontrando una transición orden desorden a concentraciones $x \approx 0.3$. Estos autores desarrollaron un modelo de crecimiento esférico, partiendo de una “semilla” o núcleo desde donde inicia el crecimiento, con el cual se deduce que la composición a largo alcance depende de la dirección de crecimiento. En este modelo se supone un flujo idéntico de átomos de Ga y As arribando sobre el substrato con el fin de alcanzar un equilibrio estequiométrico del compuesto GaAs. Sin embargo en los crecimientos hechos hasta la fecha se han usado técnicas en las que se tiene una alta concentración de As [BAR82, SHA86, KIM94].

Una simulación más “realista” del crecimiento de la aleación $(\text{GaAs})_{1-x}(\text{Ge}_2)_x$ en la dirección (100) fue hecha por Davis y Holloway [DAV87], usando técnicas tipo Monte Carlo, como en los casos anteriores (excepto el de Newman) se prohibió explícitamente los enlaces Ga-Ga y As-As, sin embargo se supuso un mecanismo para proveer un exceso de As en el crecimiento. En ese trabajo se reproducen las características más importantes observadas en la aleación, como la dependencia del ancho de banda prohibida E_0 con la composición y la concentración crítica $x_c = 0.3$.

Aparentemente los resultados de Kim *et al.* y Holloway *et al.* indican que la concentración crítica esta determinada por aspectos “geométricos” únicamente, es decir por consideraciones de número de coordinación, del tipo de enlace que presentan estos compuestos y la dirección del crecimiento. Esto se estableció recientemente con un modelo tipo Monte Carlo, desarrollado por Rodríguez [ROD92] en el que se consideró exclusivamente el número de coordinación y el orden a corto alcance.

Sin embargo, modelos termodinámicos [OSO91] donde se minimiza la energía libre de la aleación, en alguna configuración de la estructura atómica a una concentración y a una temperatura dada que representa un mínimo local o global de un Hamiltoniano que expresa el estado del cristal, no han sido completamente desechados. Los resultados obtenidos por estos métodos no dependen de la secuencia de crecimiento, de la dirección u orientación del cristal y si de la concentración y de la temperatura.

De lo anterior se desprende que existe una controversia, no resuelta, en la que la concentración crítica se encuentra determinada por aspectos geométricos o aspectos termodinámicos. Es decir desde el punto de vista geométrico, la concentración crítica y la composición de la aleación cambia con la dirección de crecimiento. Mientras que desde el punto de vista termodinámico la concentración crítica y la composición de la aleación no dependen de la dirección de crecimiento y de la secuencia particular de crecimiento.

La controversia, continuará mientras no se sinteticen estas aleaciones en direcciones diferentes de crecimiento y ha diferentes temperaturas, así que uno de los objetivos de este trabajo se encamina a encontrar una solución experimental a esta controversia.

Otro de los aspectos interesantes de estas aleaciones metaestables basadas en GaAs, es la variación del ancho de banda prohibido en función de la concentración, reportado en la literatura. Existen sólo dos grupos en el mundo que han logrado crecimientos exitosos de $(\text{GaAs})_{1-x}(\text{Ge}_2)_x$: los grupos de Alferov [ALF82] y de Greene [BAR82]. Los datos de los anchos de banda reportados por ambos grupos se ven en las Figs. 3.12.a. y 3.12.b.. En estas figuras existe un comportamiento muy diferente de los anchos de banda de ambos grupos de muestras. De las muestras del grupo de Alferov, solo se reportan estos resultados y no existe ningún reporte adicional que nos informe de la calidad de dichas muestras. En este trabajo

presentamos resultados del ancho de banda prohibido, para muestras con concentraciones de $x = 0.18$, que muestran un comportamiento más parecido a los obtenidos por el grupo de Greene. De estas muestras, existe una mejor caracterización, sin embargo hay una gran ausencia de estudios sistemáticos de las propiedades ópticas y eléctricas de estas aleaciones, principalmente debido a la falta de muestras de alta calidad cristalina, dado que son muy difíciles de sintetizar.

Así que otro de los intereses en este trabajo es obtener muestras de $(\text{GaAs})_{1-x}(\text{Ge}_2)_x$ con el fin de llevar a cabo un estudio más completo de las propiedades de estas aleaciones.

CAPITULO DOS

TECNICA DE CRECIMIENTO.

1. EROSION CATODICA.

Cuando sometemos un sólido o un líquido, en cualquier temperatura, al bombardeo por partículas (iones o átomos neutros, neutrones, electrones) de energía adecuada, es posible que los átomos individuales adquieran suficiente energía, vía proceso de colisión, para escapar de la superficie. Esta forma de causar expulsión de átomos desde una superficie se conoce como erosión superficial, sputtering (del inglés) o pulverización (de la palabra en francés *pulvérisation*) [BEH91]. La superficie que ha de ser pulverizada, llamada “blanco”, comúnmente se constituye en el cátodo de un circuito eléctrico (de aquí el término *erosión o pulverización catódica*) lo que implica la conveniencia de usar como erosionador los iones provenientes de un plasma generalmente de Argón, los cuales resultan fácilmente acelerables por un campo eléctrico de ω rf apropiado.

La pulverización ha llegado a ser una herramienta indispensable de depósito de películas delgadas de diferente naturaleza [BEH91]. También en las tecnologías modernas como microanálisis superficial y profundo, limpieza y micromaquinamiento de superficies ha sido muy extensamente utilizada.

Además de las partículas neutras liberadas desde la superficie bombardeada hay otros eventos que pueden ocurrir en la superficie blanco, los cuales pueden influenciar profundamente en el crecimiento de películas. Estos procesos incluyen: emisión de procesos secundarios y Auger, emisión de iones positivos y/o negativos secundarios, emisión de radiación (fotones, rayos x), reflexión de partículas incidentes, calentamiento, disociación o reacción química, difusión de bulto, cambios cristalográficos y reflexión de algunas de las partículas emitidas que regresan a la superficie bombardeada.

2. EMISION DE PARTICULAS NEUTRAS.

La cantidad más importante para describir procesos de pulverización es la de eficiencia de pulverización Y (o S), la cual se define como el número de átomos expulsados desde una superficie blanco por ion incidente. Y depende de la masa, la energía y el ángulo de impacto de las partículas incidentes; de la masa y la energía de enlace de los átomos en el sólido y en la superficie [SIG81]; y de la cristalinidad de la muestra y la orientación de las direcciones de bajo índice con respecto a la dirección de las partículas incidentes [ROB81].

Generalmente la eficiencia de erosión puede describirse por dos términos: uno describe la densidad de energía depositada por las partículas incidentes hacia el movimiento nuclear de los átomos blancos cerca de la superficie, y el otro, un factor material que contiene la densidad y la energía de enlace en la superficie del sólido [SIG81, SIG69].

Una primera descripción de la eficiencia de erosión se logró considerando la pulverización como el proceso global de transferencia de energía desde el ion incidente hacia los átomos erosionados, entonces, como estos últimos pueden provenir solamente de las capas superficiales del blanco, tendremos una transferencia mayoritaria de energía a las capas superficiales del blanco. Por lo tanto, podríamos esperar que la eficiencia de erosión S sea proporcional a la energía depositada en una capa delgada cercana a la superficie. Esta pérdida de energía está dada por el “poder de frenado” dE_i/dx donde E_i es la energía del ion incidente y dx es un espesor infinitesimal del blanco. Con estas consideraciones escribimos

$$S = k \{de_i/dx\} = k \{(dE_i/dx)_n + (dE_i/dx)_e\} = k N [s_n + s_e] \quad (2.1)$$

en donde $(dE_i/dx)_n$ y $(dE_i/dx)_e$ son las contribuciones de frenado nuclear y electrónico, N es el número de centros dispersores, k es una constante de proporcionalidad y, s_n y s_e son las secciones transversales de la contribución nuclear y electrónica respectivamente, de cada centro dispersor. Entre los modelos más importantes que explican la eficiencia de

pulverización se encuentran los de Thompson [THO68] y Sigmund [SIG81]. Thompson encontró que la eficiencia de pulverización está dada por

$$S = \frac{\pi^2 a^2 n_0^{2/3}}{8e} \frac{E_R}{E_b} \frac{M_1 (Z_1 Z_2)^{5/6}}{M_1 + M_2} \sec \phi . \quad (2.2)$$

Esto es, S es proporcional a: una función de las masas atómicas de los iones incidentes M_1 y de los átomos blanco M_2 , al ángulo de incidencia de los iones.

La expresión que dió Sigmund es

$$S = \frac{3\alpha}{4\pi^2} \frac{4M_1 M_2}{(M_1 + M_2)^2} \frac{E}{U_0} , \quad (2.3)$$

donde M_1 y M_2 son las masas de los iones incidentes y los átomos blanco respectivamente, U_0 es el calor de sublimación y α es función de M_2 / M_1 . Sigmund asumió que la pulverización del blanco por iones energéticos o átomos aislados resulta de cascadas de colisión atómica. El campo de pulverización se calcula bajo la suposición de desaceleración aleatoria en un medio infinito. Esta expresión, derivada de la teoría de colisiones mediante el modelo de esfera dura tiene relacionado el término central a la máxima transferencia de energía posible T_m en una primera colisión elástica mediante la razón T_m / E siendo E la energía de los iones incidentes y es válida para energías menores de 1 keV. Para energías superiores a 1 keV, la implantación iónica se hace presente y llega a ser dominante a unas cuantas decenas de keV, por lo cual la ecuación es modificada y no es recomendable para propósitos de deposición. La teoría de la cascada lineal desarrollada por Sigmund puede evaluar satisfactoriamente el comportamiento de la pulverización de blancos elementales policristalinos o amorfos. Una excepción posible a esta teoría es el caso de colisiones que incluyen blancos simples, región de baja energía, y/o incidencia oblicua.

Existen varias tablas de campos de erosión y datos relacionados [KAM65, MAI66, CAR68, VOS72, DAV67]. Estas deben manejarse con precaución ya que debemos considerar ciertas situaciones como por ejemplo:

- El campo S del material A de una matriz A+B es frecuentemente muy diferente del campo S del material A de una matriz A.
- Cuando se dan los campos de compuestos frecuentemente se ignoran reacciones de disociación.

El campo de pulverización se ve seriamente implicado en la composición química de una película pulverizada desde una aleación blanco. Esto fue establecido por Patterson al demostrar que la variación de la composición superficial durante la deposición por pulverización para una aleación binaria blanco A+B estaba expresada por las relaciones [PAT67]

$$A = \left[A_0 - \frac{S_b N_0 A_0}{A_0 S_b + B_0 S_a} \right]_{\text{exp}}^{-\left(\frac{A_0 S_b + B_0 S_a}{N_0^2} F t \right)} + \frac{S_b N_0 A_0}{A_0 S_b + B_0 S_a} \quad (2.4.a)$$

$$B = \left[B_0 - \frac{S_a N_0 B_0}{A_0 S_b + B_0 S_a} \right]_{\text{exp}}^{-\left(\frac{A_0 S_b + B_0 S_a}{N_0^2} F t \right)} + \frac{S_a N_0 B_0}{A_0 S_b + B_0 S_a} \quad (2.4.b)$$

donde A_0 y B_0 denotan la densidad superficial de la composición A+B en la etapa inicial de la pulverización, respectivamente. S_a y S_b son las eficiencias de pulverización de A y B, respectivamente. N_0 es la densidad atómica de la superficie de la aleación blanco, F es la densidad de corriente de iones en la superficie del blanco, y t es el tiempo de pulverización.

Estas relaciones son obtenidas asumiendo que los valores S_a y S_b para la aleación A+B son los mismos que aquellos de cada elemento A y B, respectivamente; y son útiles cuando cada elemento A y B muestran pequeñas diferencias en sus pesos atómicos.

Las composiciones instantáneas de la película para A y B se expresan por la integración directa desde 0 a t de los productos $S_A A$ y $S_B B$, respectivamente. Por lo tanto la razón entre las composiciones de la película pulverizada en tiempos muy grandes, A_S/B_S llega a ser

$$A_S/B_S = A_0/B_0.$$

Esta relación sugiere que la película pulverizada tendría la misma composición química que el blanco en el estado estacionario cuando la difusión del estado sólido es despreciada. En temperaturas ordinarias (unas pocas centenas de grados centígrados), tal difusión no será importante [PAT67].

Este resultado es empleado más adelante cuando se calcula la composición de las películas de $(\text{GaAs})_{1-x}(\text{Ge}_2)_x$, ya que implica la conservación de la composición química del compuesto GaAs al ser depositado desde el blanco correspondiente.

3. EL SISTEMA DE PULVERIZACION.

El sistema de pulverización más común es el sistema conocido como de diodo dc. Este sistema está compuesto de un par de electrodos planares. Uno de ellos es un cátodo frío y otro es un ánodo. La superficie frontal del cátodo, esto es, la que ve a hacia el plasma está cubierta con un material blanco y el lado posterior esta enfriado por agua. Los substratos son colocados en el ánodo. La cámara de pulverización se llena con un gas “de pulverización”, comúnmente gas de Argón a 0.1 Torr. La descarga incandescente se mantiene bajo la aplicación de un voltaje dc entre los electrodos. Los iones Ar^+ generados en la descarga incandescente son acelerados hacia el cátodo produciendo entonces la pulverización del blanco y consecuentemente la deposición de las películas del material pulverizado sobre los substratos. En el sistema de pulverización dc el blanco está constituido de metal, ya que la descarga incandescente (i.e. el flujo de corriente) se mantiene entre electrodos metálicos fácilmente porque el metal permite una conducción fácil de electrones a través de él.

Para el caso de un material blanco aislante o semiaislante como es el de semiconductores, el sistema de pulverización dc no puede ser mantenido debido a la formación gradual de una carga superficial de electrones sobre el lado frontal del blanco debido a que no pueden fluir a través del él. Para sostener la descarga incandescente con el blanco aislante, se suministra al blanco un voltaje rf que como se verá en la sección 5 permite que en una parte del tiempo el blanco se polarice negativamente. En esta parte de tiempo los electrones acumulados sobre la superficie del blanco se expulsan permitiendo que los iones positivos bombardeen el blanco.

4. PULVERIZACION CON MAGNETRON.

En la pulverización con magnetron un campo magnético se superpone en el cátodo y la descarga incandescente. Los electrones en la descarga incandescente muestran movimiento cicloidal y el centro de la órbita se desplaza en una dirección $E \times B$, con velocidad de arrastre E/B , donde E y B denotan el campo eléctrico en la descarga y el campo magnético superpuesto, respectivamente. El campo magnético está orientado en forma tal que las trayectorias desplazadas de los electrones formen una espira cerrada. Este efecto de atrapamiento de electrones incrementa el rango de colisión entre los electrones y las moléculas del gas de pulverización. Esto permite a uno disminuir la presión del gas de pulverización tan bajo como 10^{-4} Torr, pero comúnmente hasta 10 mTorr. En el sistema de pulverización con magnetron, que es el que usamos en el desarrollo del presente trabajo, el campo magnético incrementa la densidad del plasma lo cual conduce al incremento de la densidad de corriente en el cátodo (blanco), incrementando efectivamente la razón de pulverización en el blanco. Debido a la baja presión de gas de trabajo, las partículas pulverizadas atraviesan el espacio de descarga sin colisiones, lo cual produce un rango de deposición más alto que los sistemas de deposición a presiones más altas.

Históricamente, la pulverización con magnetron fue propuesta inicialmente por Penning en 1936. Un prototipo del magnetron planar fue inventado por Wasa en 1967. Chapin mejoró este sistema.

El magnetron planar ha surgido como un elegante logro de la larga búsqueda de una fuente de pulverización de rango elevado. En esencia es el clásico arreglo de pulverización de o rf consistente de un cátodo planar y su cubierta de espacio oscuro circundante con la adición esencial de magnetos permanentes directamente detrás del cátodo. Los magnetos son arreglados tal que hay al menos una región en frente de la superficie del cátodo donde el lugar de las líneas de campo magnético paralelas a la superficie del cátodo es una trayectoria cerrada. Aunque hay muchas variaciones en la geometría todas tienen en común una trayectoria o región cerrada en frente de una superficie del cátodo substancialmente plana donde el campo magnético es normal al campo eléctrico. Delimitando a esta región, las líneas de campo magnético entran en la superficie del cátodo. Idealmente, en el punto de entrada las líneas del campo son normales a la

cara del cátodo. El campo magnético puede ser producido por electromagnetos en un caso simple.

El plasma de descarga (región de ionización) se restringe a una área adyacente a la superficie del cátodo por una o más de las numerosas regiones toroidales de atrapamiento electrónico delimitadas por un “túnel” de campo magnético. El principio básico de todas las técnicas de pulverización magnéticamente intensificadas fue descubierta por Penning [PEN36] en 1936 y posteriormente desarrolladas por Wasa, Kay y otros [WAS70, KAY62, KAY63, KAY66, DAV68]. La estructura del magnetrón planar es un ejemplo de una solución embarazosamente “obvia” a un problema tecnológico que eludió su descubrimiento e implementación por más de 30 años. Una de las primeras descripciones de un magnetrón planar podría haber sido aquella de Kesaev y Pashkova [KES59] quienes, en estudios de lamparas de mercurio, usaron un electromagneto para estabilizar un plasma en la superficie de una posa de mercurio. Knauer y Stack [KNA64] reportaron el uso de magnetos permanentes dentro de un cátodo tubular para una aplicación en una bomba de iones. Estos dispositivos fueron olvidados o ignorados por quienes intentaron desarrollar la pulverización de alta razón. 15 años mas tarde el principio fue reintroducido en la forma del magnetrón planar por Chapin [CHA74]. Para 1976, sistemas de pulverización con magnetrón tanto dc como rf estaban siendo usados en la producción diaria. Un sistema de pulverización con magnetrón planar se presenta en la Fig. 2.1.c..

5. PULVERIZACION RF.

No podemos usar métodos dc para erosionar blancos no conductores debido a la acumulación de carga positiva sobre la superficie blanco causado por el bombardeo de iones. Si aplicamos un voltaje V_s antes de iniciar la descarga incandescente ambas caras del aislador caerán a $-V_s$. Entonces inicializamos la descarga incandescente y el blanco polarizado negativamente será bombardeado por los iones positivos. El aislador se carga positivamente, no porque colecte los iones, sino porque pierde electrones cuando los iones son neutralizados en su superficie, y entonces el potencial V de la superficie expuesta a la descarga aumenta

tendiendo a cero. Cualquiera que sea la forma en que el potencial de la superficie del aislador tienda a cero, la descarga se extinguirá con el valor cero del potencial. Esta dificultad se supera pulverizando con radio frecuencia (rf). Un simple aparato de pulverización rf puede usarse para depositar películas conductoras, semiconductoras y aislantes.

El aparato para rf más comúnmente usado es el diodo planar mostrado en la Fig. 2.1.a.. En tal dispositivo, el blanco no conductor es colocado sobre un electrodo y se aplica un potencial rf entre los electrodos. Cada medio ciclo los electrodos invierten su papel cátodo - ánodo. La descarga es operada en una frecuencia que es suficientemente alta tal que no ocurre acumulación de carga iónica durante el ciclo en que un electrodo esta sirviendo como cátodo. Esto se logra con frecuencias de pocos Mhz. La mayoría de aparatos son operados en la frecuencia de 13.560 Mhz, ya que esta es la frecuencia en el rango de 10 a 20 Mhz que fue asignado por la Comisión Federal de Comunicaciones (FCC) de los E. U. para propósitos medico - científico - industriales.

En las frecuencias de operación de Mhz los iones masivos no pueden seguir las variaciones temporales en el potencial aplicado. Sin embargo la nube de electrones que constituye la componente electrónica del plasma incandescente negativo se moverá hacia atrás y adelante en un mar de iones relativamente estacionarios en la frecuencia aplicada. Cuando la nube electrónica se aproxima a un electrodo, descubre a los iones para formar una cubierta de iones positivos en el otro electrodo, el cual absorbe el voltaje total aplicado como en el caso dc. El electrodo blanco no conductor constituye un capacitor en el circuito eléctrico entre los electrodos (un capacitor externo podría tener el mismo efecto). Las corrientes totales electrónica e iónica para un electrodo dado durante un ciclo rf debe irse a cero. No obstante, debido a la alta movilidad de los electrones relativa a los iones, una gran corriente electrónica tiende a fluir hacia un electrodo dado cuando la nube electrónica hace contacto. Así la nube electrónica necesita aproximarse a un electrodo por únicamente una pequeña fracción de un medio ciclo para propósitos de suministrar electrones suficientes para satisfacer el requerimiento del ánodo; esto es, balancear el flujo de corriente iónica a través del ciclo. Consecuentemente, en estado estacionario ambos electrodos desarrollan una polarización de negativa en relación al potencial del plasma (convirtiéndose en ánodos) solo por pequeñas porciones de su ciclo rf. Debido a su inercia, el movimiento de los iones puede ser aproximado como si siguiera el potencial

de y pasará a ambos electrodos durante el ciclo. La nube de electrones gasta la mayor parte de su tiempo cerca de la posición central entre los electrodos. Visualmente, la descarga aparece como una descarga dc con un espacio oscuro catódico cerca de cada electrodo.

En principio, lo mencionado en líneas anteriores nos puede hacer pensar que la pulverización ocurre desde ambos electrodos pero como veremos en el párrafo siguiente que la implementación del sistema nos permite solo pulverizar desde el electrodo donde se encuentra el material blanco.

Para permitir la pulverización del blanco en el sistema rf se conecta un capacitor bloqueante entre la caja de ajuste (caja de capacitancias) y el blanco. Este capacitor bloqueante crea una asimetría evitando que el blanco pierda su polarización, esto es, induce al electrodo blanco a mantener una polarización negativa como se ve en la Fig. 2.1.b..

La polarización V negativa inducida fue estimada por Maissel considerando que:

a. Los iones positivos de masa M vienen desde el plasma y atraviesan los espacios oscuros sin hacer colisión alguna, y forman una región de carga espacial cerca del electrodo con una densidad de corriente j

$$j = \frac{KV^{3/2}}{M^{1/2}d} \quad (2.5)$$

donde K es una constante.

b. El flujo de corriente total es igual en ambos electrodos, por lo tanto

$$j_1A_1 = j_2A_2. \quad (2.6)$$

Combinando a y b obtenemos

$$\frac{A_1V_1^{3/2}}{d_1^2} = \frac{A_2V_2^{3/2}}{d_2^2} \quad (2.7)$$

c. La capacitancia a través de un espacio oscuro es proporcional al área del electrodo e inversamente proporcional al espesor del espacio oscuro.

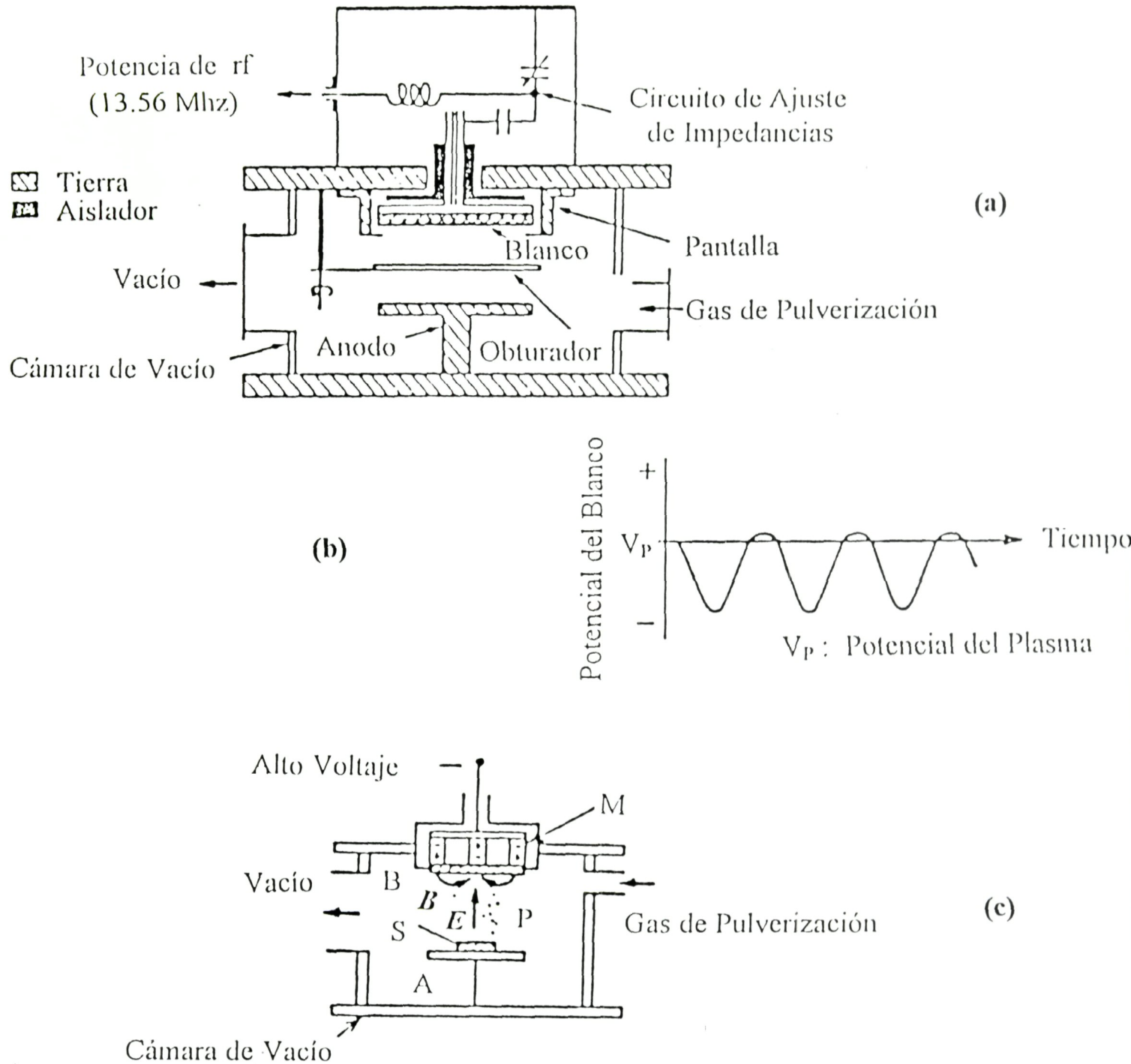


Fig. 2.1. Diagrama esquemático de: (a) un sistema de pulverización rf, (b) el comportamiento del potencial del blanco y (c) un sistema de pulverización con magnetrón.

d. El voltaje rf esta capacitivamente dividido entre las dos zonas oscuras cercanas a los electrodos, teniendo entonces

$$\frac{V_1}{V_2} = \frac{C_2}{C_1} = \frac{A_2 d_1}{d_2 A_1} \quad (2.8.a)$$

donde C_1 y C_2 son las capacitancias a través del espacio obscuro para cada electrodo. Sustituyendo esto en b,

$$\frac{V_1^{3/2}}{V_2^{3/2}} = \frac{A_2 d_1^2}{d_2^2 A_1} = \frac{A_2 V_1^2 A_1^2}{A_1 V_2^2 A_2^2}$$

$$\frac{V_1}{V_2} = \frac{A_2^2}{A_1^2} \quad (2.8.b)$$

Esto sugiere que la razón del voltaje de autopolarización V_1/V_2 es proporcional al cuadrado de la razón inversa de las áreas A_2/A_1 . Koenig y Maissel (1970) y Koenig (1972) asumieron que la densidad de corriente de los iones positivos es igual en ambos electrodos y obtuvieron que la razón V_1/V_2 era proporcional a $(A_2/A_1)^4$, lo cual es erróneo.

Para propósitos de pulverización, los sistemas rf son usados en presiones inferiores a aquellas en que se usan los sistemas dc. Presiones de operación comunes son desde arriba de 1 mtorr hasta cerca de los 40 mtorr. Trabajar a presiones mas bajas permite disminuir la pérdida de electrones primarios. Estos electrones son obligados a estar avanzando y retrocediendo entre electrodos debido a que estos están cargados negativamente respecto al plasma la mayor parte del tiempo, incrementando así su posibilidad de causar ionizaciones por impacto y consecuentemente sostener la descarga.

6. PULVERIZACION RF CON MAGNETRON PLANAR.

En tal sistema la descarga tiene baja impedancia, lo que hace posible trabajar con altas densidades de potencia para potenciales rf aplicados bajos [LAM74], y los aisladores pueden ser pulverizados en razones altas y constantes ($\pm 10\%$) para una potencia dada independiente

de la presión desde 1 a 20 mTorr. Los blancos que tengan un coeficiente de expansión relativamente alto combinado con conductividad térmica pobre pueden estrellarse debido al calentamiento por bombardeo localizado. Para una densidad de potencia promedio dada (potencia dividida por el área del cátodo), las razones de deposición son comparables a la pulverización rf convencional, esto es, las pendientes de las curvas de las razones de deposición contra densidad de potencia son similares. Las presiones de pulverización rf con magnetrón planar son comúnmente más bajas que aquellas para pulverización rf convencional.

CAPITULO TRES

PROCEDIMIENTOS EXPERIMENTALES Y RESULTADOS.

3. RESUMEN.

En este capítulo presentamos simultáneamente los procedimientos realizados en los diferentes estudios experimentales a que se sometieron las muestras así como los resultados respectivos. Además incluimos algunos aspectos más importantes de los equipos usados en el crecimiento y la caracterización de las películas. De esta manera se tiene una imagen secuencial del trabajo. Damos una descripción detallada del procedimiento utilizado para la limpieza de los substratos y el crecimiento de las películas. En la sección correspondiente a la caracterización con Rayos X, se da una revisión sobre los fundamentos de la definición de la razón normalizada R que esta directamente relacionada con el parámetro de ordenamiento de largo alcance S . Parte importante de nuestros resultados es la disminución de la banda prohibida de energía cuando se aumenta la concentración x de Ge. Se muestra también, un análisis cualitativo por Espectroscopia de Electrones Auger (AES, por sus siglas en inglés).

3.1. PREPARACION DE SUBSTRATOS.

Para la realización del presente trabajo utilizamos obleas de GaAs (100) semiaislantes dopadas con cromo como substratos. Justamente antes de introducirlas en la cámara de vacío fueron limpiadas y desengrasadas usando sucesivamente enjuagues en tricloroetileno, acetona y metanol calientes de 20 minutos de duración e intercalando después de cada uno de ellos un enjuague en metanol durante 1 minuto. Una vez realizado este proceso fueron secadas con N_2 . Posteriormente fueron

sometidas a ataque químico durante un minuto con una solución a temperatura ambiente de $\text{H}_2\text{SO}_4:\text{H}_2\text{O}_2$ en proporción 7:1, lavadas en metanol con agitación manual y nuevamente secadas en N_2 .

Una vez introducidas en la cámara de vacío, la cual se encuentra en una presión base de 10^{-6} a 10^{-7} mbar debemos considerar que durante la preparación de los substratos de GaAs es inevitable la formación de una capa de óxido sobre la superficie. La literatura señala la formación de dos óxidos químicamente diferentes [MAS85, ING86]: uno térmico y otro ozónico, los que se forman por exposición con calentamiento al aire libre e iluminación directa con luz ultravioleta intensa del substrato, respectivamente. Estos óxidos se desorben desde el GaAs a temperaturas completamente diferentes [SPR87]: $582\text{ }^\circ\text{C}$ para el óxido térmico y $638\text{ }^\circ\text{C}$ para el ozónico. Por lo señalado anteriormente calentamos primero el substrato hasta los $600\text{ }^\circ\text{C}$ durante 10 minutos y luego enfriamos hasta la temperatura de crecimiento.

3.2. PROCEDIMIENTO PARA EL CRECIMIENTO.

Las películas que se involucran en este trabajo fueron crecidas en un sistema magnetrón de pulverización catódica polarizado por rf que tiene capacidad para tres blancos el cual se muestra esquemáticamente en la Fig. 3.1. Este sistema permite visualizar el voltaje de pulverización (voltaje de polarización) del blanco con fines de reproducir o mantener las condiciones. Así mismo, constantemente se tiene la medición de la potencia de rf en forma que nos aseguremos que la potencia reflectada sea mínima [SEQ86], esto es, que exista una transferencia de potencia máxima [LOG90]. La presión base durante estos experimentos es de 10^{-7} mbar, mientras la presión del gas de Argón utilizado para pulverización fue de 2×10^{-2} mbar. El gas de Ar fue de ultra alta pureza con 99.999% de calidad mínima. El material fuente para el crecimiento de la película fue proporcionado por dos blancos de 10 cm de diámetro enfriados con agua - GaAs, Ge - cada uno con una pureza de 99.999%. El sistema de pulverización usado permitió mantener polarizados simultáneamente ambos blancos, mientras que el plato con los substratos eran llevados por rotación a posiciones bajo los blancos mediante un programa de tiempo que nos

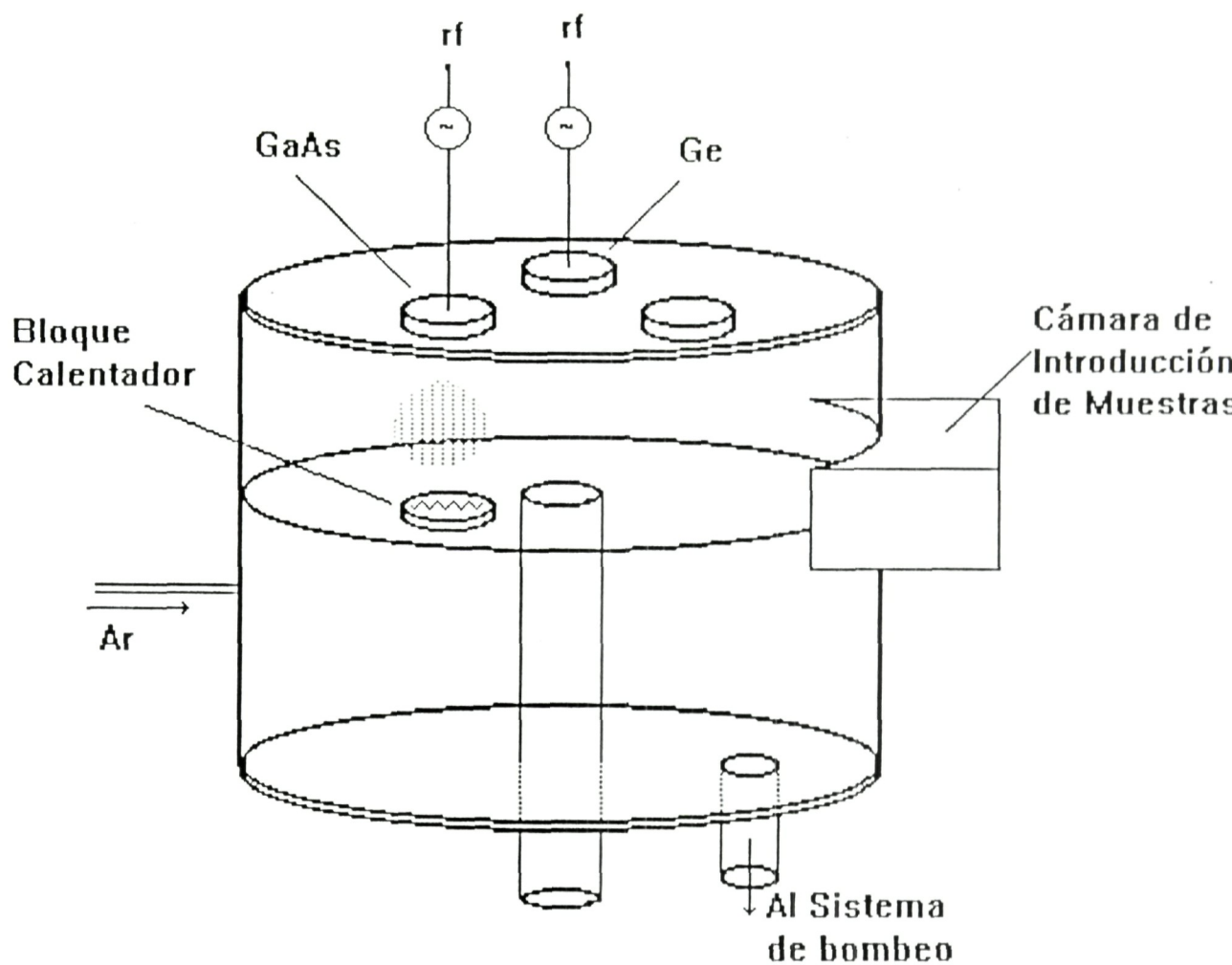


Fig. 3.1. Aspecto esquemático del sistema de pulverización rf.

permitía obtener las concentraciones de Ge deseadas según los cálculos hechos al tomar los valores de la eficiencia de pulverización S reportados en la literatura [VOS78]. Estos valores son 1.1 y 0.9 para Ge y GaAs(110) respectivamente cuando la energía del ión incidente es de 500 eV. Un resumen de las condiciones en que se realizaron los crecimientos está incluido en la Tabla 3.1 donde $N. P.$ indica cuantos plasmas se mantenían simultáneamente, $Tiempo$ es el tiempo de crecimiento total, $V. P.$ es el voltaje de polarización, $P. de\ rf$ indica la potencia de rf, $T_1 (T_2)$ es el tiempo que el sustrato permanece bajo el blanco de GaAs (Ge) antes de pasar a la siguiente posición, T_s es la temperatura del sustrato medida en la posición del sustrato y que se calibraba con los valores de lectura de un termopar ubicado bajo el portasustratos, $x (1 - x)$ indica la concentración del Ge (GaAs) y $Razón\ de\ Crec.$ es una abreviación para la razón de crecimiento en Angstrom/seg. Obsérvese que existen celdas en las que aparecen $No.$ y $n.m.$. La abreviación $No.$ es para el número de crecimiento y $n.m.$ indica no monitoreado.

3.3. CARACTERIZACION CON MICROSCOPIO METALOGRAFICO.

Con el fin de determinar el espesor, la razón de crecimiento y la morfología de las películas crecidas se realizaron observaciones microscópicas y se tomaron fotografías de la sección transversal y de la superficie mediante un microscopio metalográfico VERSAMET 3 UNION. En la Fig. 3.2.a. se muestra una fotografía de una sección transversal en la que se nota un crecimiento tipo columnar, mientras que la Fig. 3.2.b. revela la presencia de multicapas en los crecimientos 4 y 5 aparentemente intermezcladas formadas por los grandes tiempos de exposición del sustrato bajo los blancos y las altas razones de crecimiento. Una fotografía en la que se observa la existencia de dislocaciones tipo borde asociadas con una frontera de grano [MCK87] se presenta en la Fig. 3.3. Los pozos se hicieron visibles después de lavar la muestra en acetona hirviendo, enjuagada en metanol y secada en N_2 . El origen de las fronteras de grano, lo atribuimos conjuntamente a las nucleaciones de átomos en distintas regiones de la muestra, a las altas razones de crecimiento y al excesivo bombardeo que es sometido el sustrato durante el crecimiento. Estos tres

No.	N. P.	Tiempo	V. P. (Volts)	P. de rf (Watts)	T ₁ /T ₂	T _s	x	1 - x	Razon de Crec.(A/seg)
1	1	1 h.	520	300	60'/0'	565	0	1	22.51
2	1	30 min.	400	200	1'/1''	500	0.01	0.99	18.2
3	1	1 h.	400	200	3'/9''	570	0.06	0.94	20.8
4	1	1 h.	400	200	3'/18''	575	0.12	0.88	20.7
5	1	1 h.	400	200	3'/27''	575	0.18	0.82	20.8
6	1	30 min.	400	200	2'/6''	525	0.06	0.94	17.20
7	2	56 min	400 n.m.	200 100	30''/5''	550	0.10	0.90	10
8	2	56 min	400 n.m.	200 70	30''/8''	550	0.11	0.89	12.68
9	1	30 min	400	200	1'/7''	550	0.15	0.85	15.77
10	2	37 min	400 n.m.	200 90	30''/10''	550	0.18	0.82	14.3

Tabla 3.1. Resumen de las condiciones de crecimiento para las aleaciones (GaAs)_{1-x}(Ge₂)_x para $x \leq 0.18$ reportadas en este trabajo.

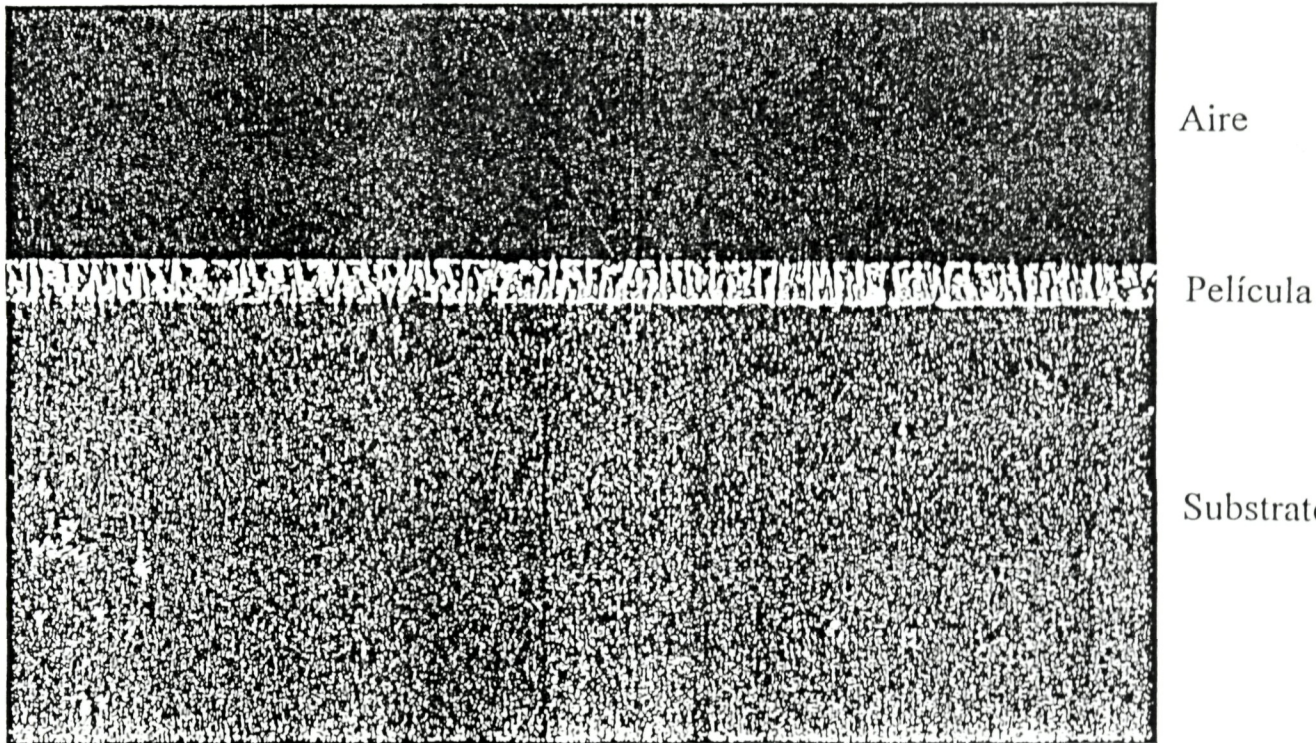


Fig. 3.2.a. Sección transversal de una muestra de $(\text{GaAs})_{1-x}(\text{Ge}_2)_x$ con $x=0.18$, mostrando un crecimiento de tipo columnar. La franja central es la capa crecida de $\sim 7 \mu\text{m}$. La región inferior corresponde al sustrato.

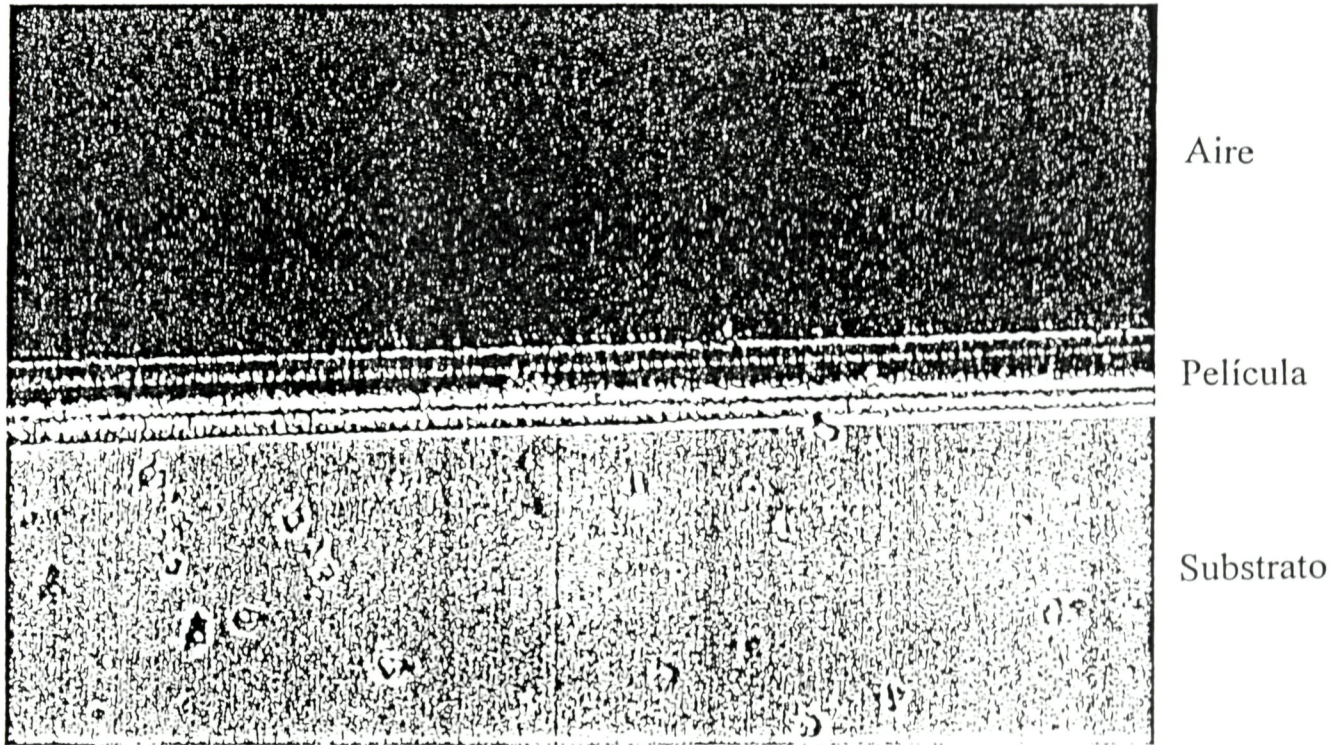


Fig. 3.2.b. Sección transversal de una muestra de $(\text{GaAs})_{1-x}(\text{Ge}_2)_x$ con $x=0.12$, mostrando multicapas. Esta característica fue notoria en los crecimientos 4 y 5. La franja central es la capa crecida de $\sim 7 \mu\text{m}$. La región inferior corresponde al sustrato. La amplificación es de 100X.

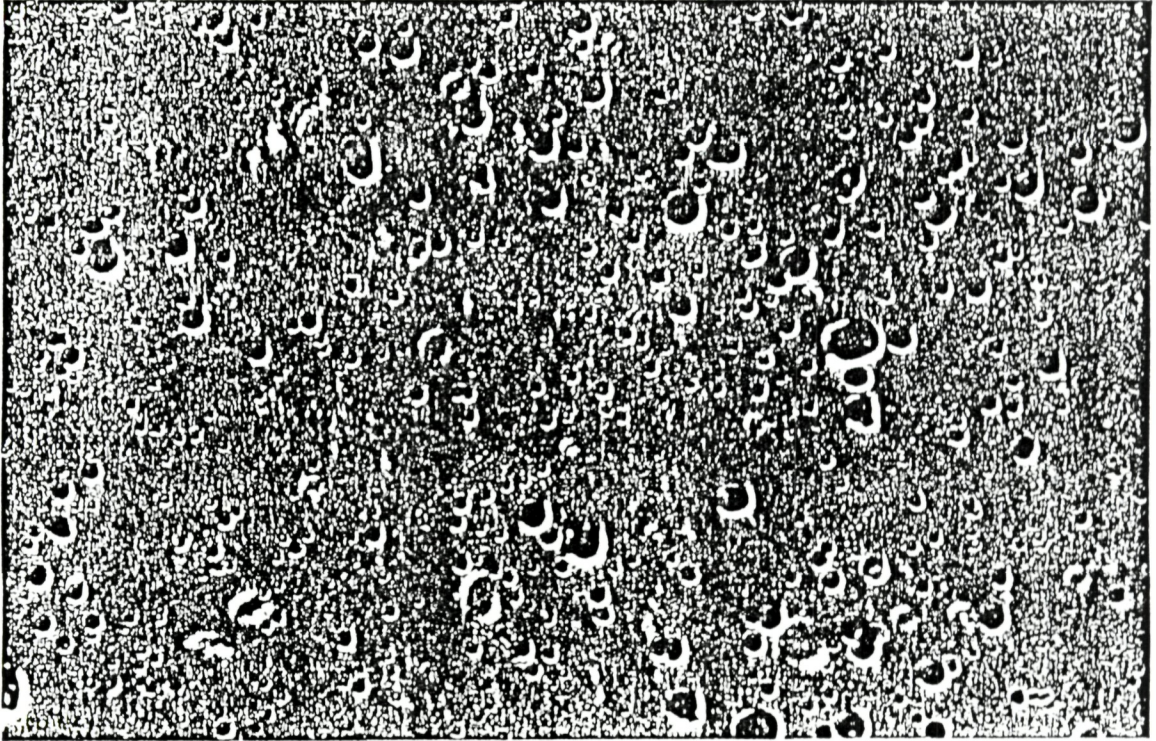
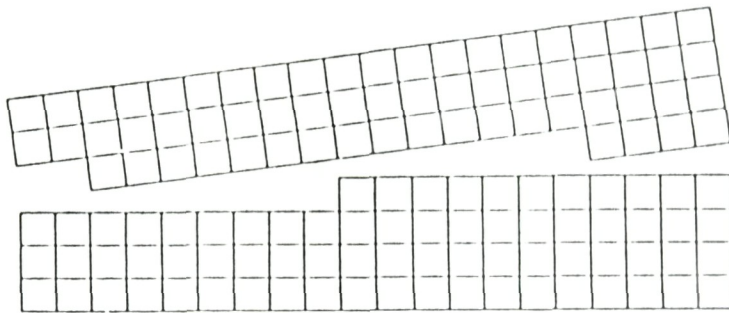
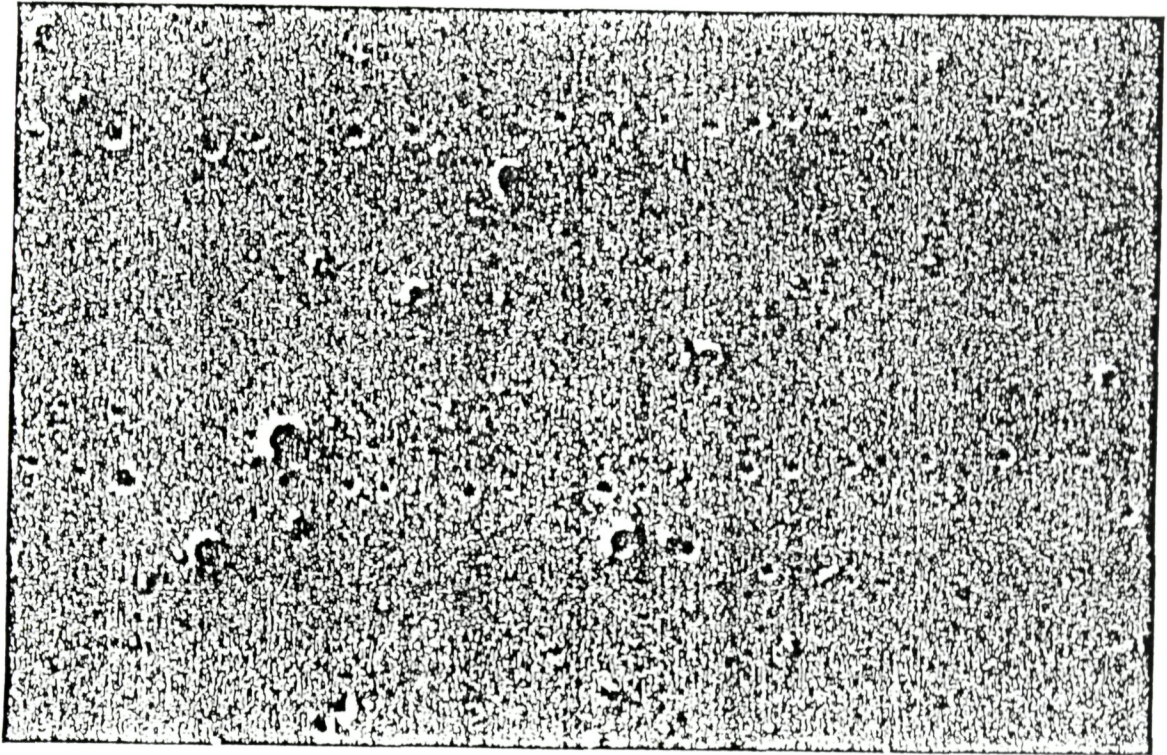
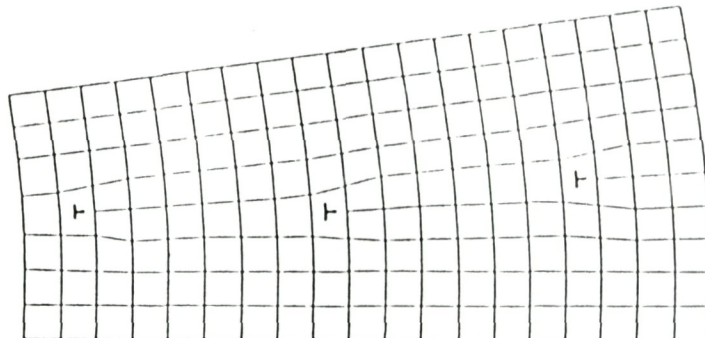


Fig. 3.3.a. Imagen de la superficie de una película de $(\text{GaAs})_{1-x}(\text{Ge}_2)_x$ donde se muestran líneas definidas por series de puntos. Estas líneas corresponden a dislocaciones tipo borde asociadas con frontera de grano. Esta característica fue notada en los crecimientos 3,4 y 5 realizados a 575°C .



Antes de nuclearse.



Después de nuclearse.

Fig. 3.3.b. El problema de un desajuste atómico de una frontera de grano se resuelve por la formación de una hilera de dislocaciones tipo borde. Los pozos visibles al microscopio marcan la intersección de tales dislocaciones con la superficie del cristal.

procesos son razón suficiente para: incrementar el crecimiento en la dirección normal a la superficie del sustrato, retardar el crecimiento en un plano paralelo a la superficie del sustrato y dificultar la unión entre nucleaciones. La Fig. 3.4. resalta el favorecimiento del crecimiento por la presencia de dislocaciones de borde [MCK87]. Los rangos de crecimiento que se determinaron pueden hallarse en la Tabla 3.1..

3.4. CARACTERIZACION CON RAYOS X.

El GaAs y el Ge cristalizan en la estructura cúbica centrada en la cara (fcc). En Ge los ocho átomos por celda unidad son cristalograficamente equivalentes y corresponden a un conjunto de ocho puntos con átomos localizados en $(0,0,0)$, $(1/4,1/4,1/4)$ y posiciones equivalentes. Sin embargo, en GaAs los conjuntos de puntos $(0,0,0)$ y $(1/4,1/4,1/4)$ no son equivalentes ya que ellos están ocupados por especies atómicas con diferentes factores de dispersión atómica. Así podemos considerar la estructura zinc blenda del GaAs como constituida por dos subredes fcc, una que contiene átomos Ga y otra conteniendo átomos As. Esto da lugar a la aparición de reflexiones adicionales en los patrones de difracción del GaAs las cuales son prohibidas para la estructura diamante del Ge.

Con estas consideraciones medimos difracción de Rayos X usando un difractómetro MRD de Phillips cuya fuente de Rayos x es un ánodo de Cu. El ánodo de Cu fue operado típicamente en 40 kV y 40 mA. La configuración del difractómetro permite seleccionar entre dos modos de medición: baja y alta resolución.

En el modo de baja resolución, que es esencialmente la técnica de difracción del polvo, la línea de Rayos X es enfocada hacia la muestra a través de un colimador que cuenta en la salida con un filtro de Ni que reduce la intensidad de la línea $K\beta$ y solo permite la salida de la línea $K\alpha$ del Cu.

Para el modo de alta resolución se cuenta con un monocromador Bartels de cuatro cristales manejado por dos motores d.c.. El monocromador puede ponerse en la configuración del cristal (440) o (220) de Ge mediante un software de sintonización. Para la realización del

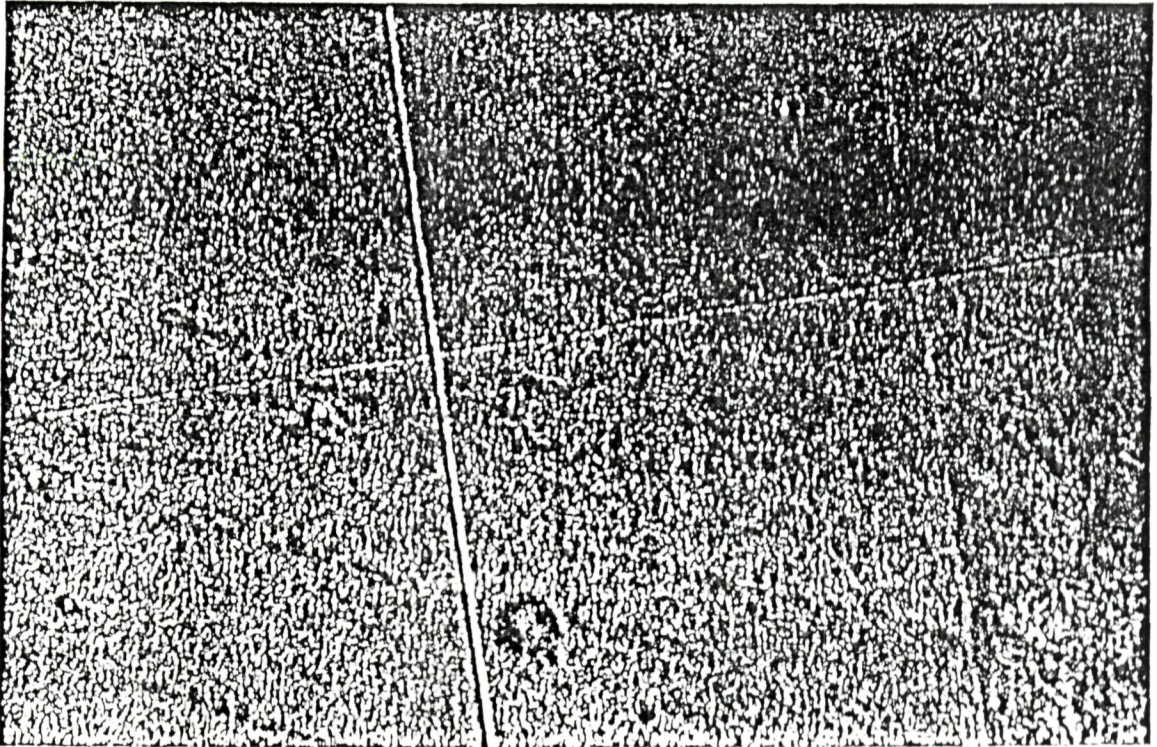


Fig. 3.4. Fotografía de la superficie que muestra fronteras de grano bien definidas. Los crecimientos 6-10 exhiben superficies como aquellas de las regiones más uniformes en la fotografía. La superficie de un sustrato se ve como espejo.

presente trabajo se usaron ambas configuraciones. Este tipo de óptica se conoce como la óptica de ultra alta resolución (UHR, por sus siglas en inglés) de 5 cristales. La Fig. 3.5. esquematiza un difractor de 5 cristales. El monocromador tiene dos bloques en forma de U de Ge perfectamente cristalino. Los bloques son cortados en forma que permiten escoger las reflexiones ya citadas. El haz de Rayos X proveniente desde la fuente de Cu ($\lambda=1.540511 \text{ \AA}$, $\Delta\lambda=0.000461 \text{ \AA}$) “policromática” incide sobre el primer cristal con todas las componentes $\Delta\lambda$ satisfaciendo la condición de Bragg. Luego inciden sobre el segundo cristal donde son difractadas hacia el segundo bloque en forma de U. En este segundo bloque la radiación incide inicialmente en el tercer cristal. Este cristal está invertido y hace que únicamente una pequeña componente pueda satisfacer la condición de Bragg en el cuarto cristal. El segundo bloque actúa entonces como un cristal monocromador que restringe el rango de longitudes de onda saliendo del monocromador Bartels. La divergencia de las reflexiones de Bragg para la configuración (440) es de aproximadamente 5 arcosegundos mientras que para la configuración (220) es de 12 arcosegundos. Esto permite que solo 0.05 y 0.25 de la anchura de la línea espectral $K\alpha_1$ del Cu ($\lambda=1.5406 \text{ \AA}$) pase a través del monocromador e incida sobre la muestra para las configuraciones (440) y (220) respectivamente. De esta manera se logra tener una resolución angular de 0.00025° que sería imposible de obtener con cualquier otra configuración. La muestra se coloca en un dispositivo de montaje de muestras intercambiable, que se monta en una plataforma firmemente sujeta a la unidad motora omega soportada por el goniómetro o unidad base. Todo este elemento permite cuatro movimientos: x , y , ψ y ϕ . Los primeros dos dan la posibilidad de coleccionar datos de diferentes áreas de la muestra y los últimos son usados para alinear los vectores \mathbf{P} y \mathbf{S} de la muestra en el plano horizontal. El vector \mathbf{P} está en la dirección normal a la superficie de la muestra y \mathbf{S} es cualquier otro vector de la muestra que no es paralelo a \mathbf{P} . La Fig. 3.6. es un diagrama que esquematiza lo citado en renglones superiores.

La radiación difractada en ambos modos es seleccionada por una rejilla receptora. La radiación que pasa por la rejilla es detectada por un contador proporcional. Los pulsos producidos son amplificados y registrados por una computadora. Durante todas las mediciones el detector gira con una velocidad angular 2ω y la muestra con una velocidad ω .

Todas las muestras analizadas crecieron en la orientación (001). Esto se deduce de mediciones de difracción de Rayos X en el modo de baja

Tubo de Rayos X

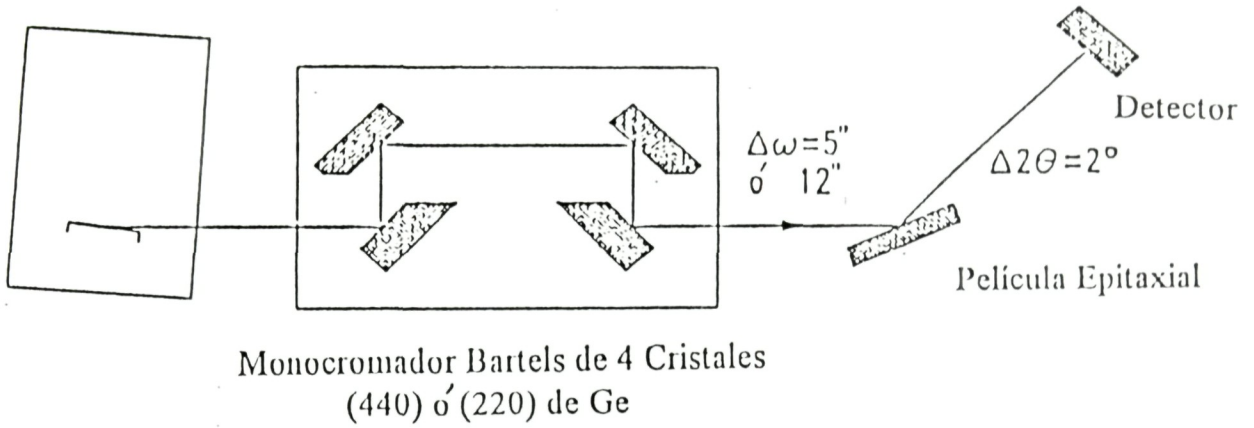


Fig. 3.5. Diagrama esquemático de la configuración óptica del difractómetro de ultra alta resolución.

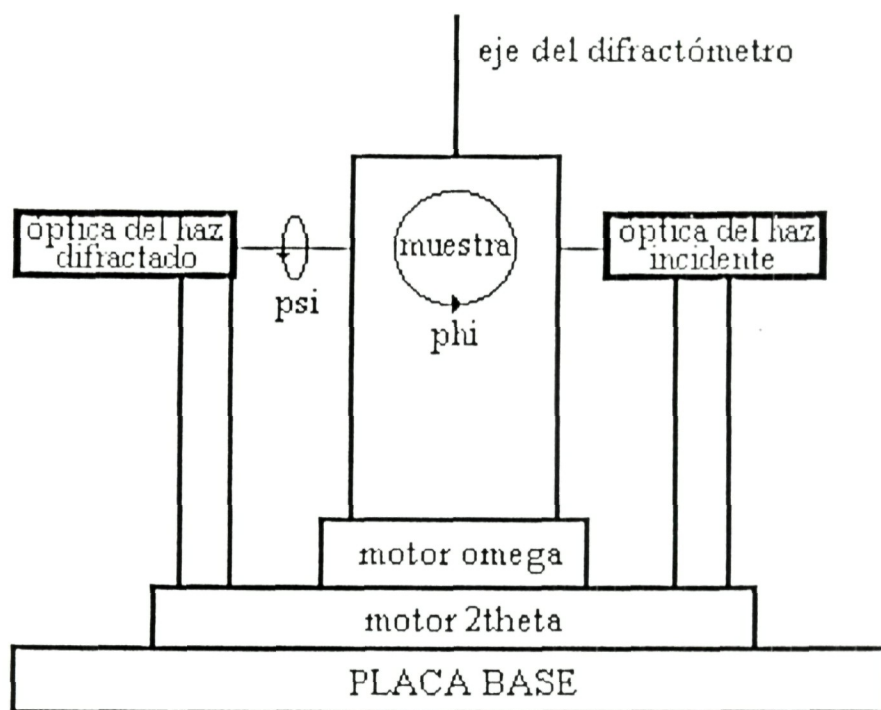


Fig. 3.6.a. Vista esquemática del difractómetro MRD utilizado en el presente trabajo.

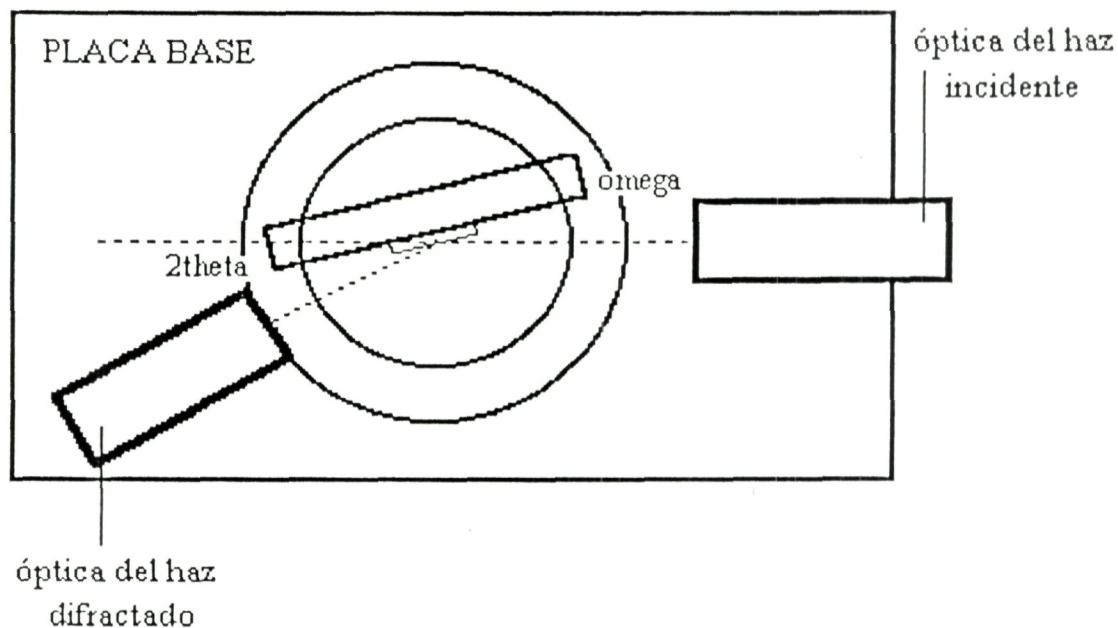


Fig. 3.6.b. Otro aspecto del difractómetro visto desde arriba.

resolución como se ilustra en la Fig. 3.7.a., donde se observan los picos de difracción (115), (004) y (002). La Fig. 3.7.b. corresponde a una comparación de los picos de reflexión, obtenidos en el modo de alta resolución configurado en las reflexiones (220), de una película crecida a aquellos de un sustrato. La reflexión (004) es una reflexión fundamental permitida en tanto que la reflexión (002) es una reflexión de la superestructura. La existencia de reflexiones de superestructura es una evidencia de ordenamiento [WAR69]. Las intensidades integradas de las superestructuras miden el ordenamiento de largo alcance. La razón de la intensidad integrada de una reflexión de la superestructura a alguna de las fundamentales, por ejemplo, $I_{(002)}/I_{(004)}$, es una manera común y más precisa de medir el grado de orden atómico a largo alcance en las aleaciones [WAR69, SHA86, CUL78].

La intensidad integrada $I_{(hkl)}$ difractada por un conjunto de planos (hkl) se da por el producto del cuadrado del factor de estructura F y una serie de términos de la intensidad de dispersión con dependencia angular [WAR69, SHA86, CUL78]. El factor de estructura F puede en cambio escribirse en términos de los factores de dispersión atómicos promedio para átomos que ocupan las subredes del “grupo IV” [escogida arbitrariamente para representar la posición base (0,0,0)] y del “grupo V” [representando la posición (1/4,1/4,1/4)], f_{III} y f_V , respectivamente,

$$F = 4 \{ f_{III} + f_V \exp [\pi i(h + k + l)/2] \} \quad (3.1)$$

donde (hkl) es el plano de reflexión. Multiplicando por el complejo conjugado y considerando que en los presentes experimentos h es un entero par y k=l=0. Entonces,

$$|F|^2 = 16 (f_{III} - f_V)^2, \quad (3.2)$$

para las reflexiones (200), (600), etc. y

$$|F|^2 = 16 (f_{III} + f_V)^2, \quad (3.3)$$

para las reflexiones (400), (800), etc. La penúltima ecuación predice que $|F|^2$ varía como la diferencia entre f_{III} y f_V . Entonces las intensidades integradas de los picos de la superestructura dependen sensitivamente del grado de ordenamiento atómico de largo alcance en los cristales. Para el Ge

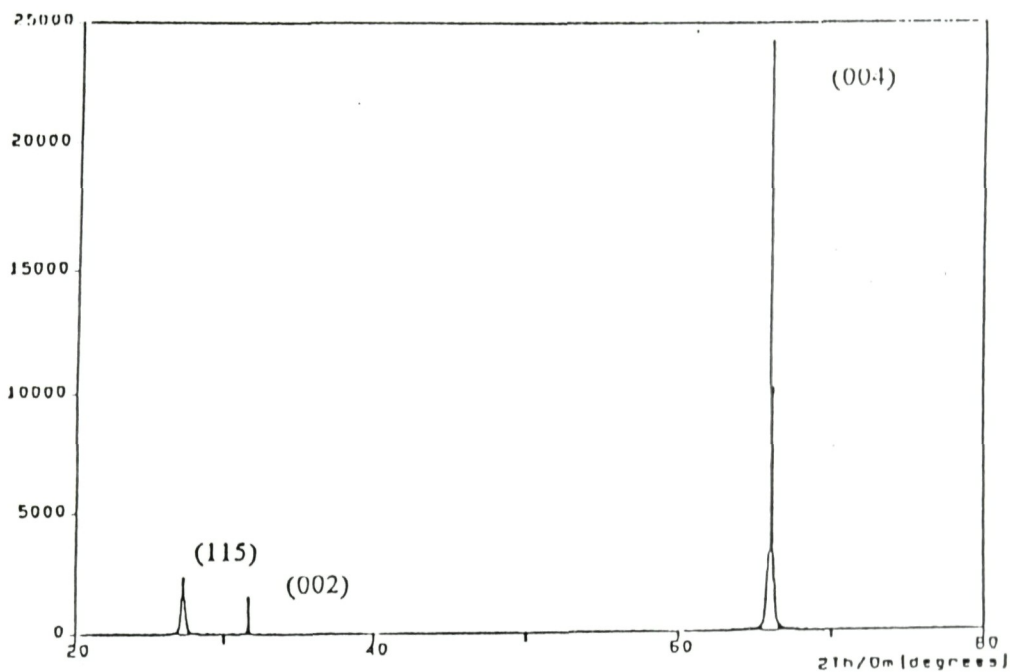


Fig. 3.7.a. Difractograma típica del sistema $(\text{GaAs})_{1-x}(\text{Ge}_2)_x/\text{GaAs}$.

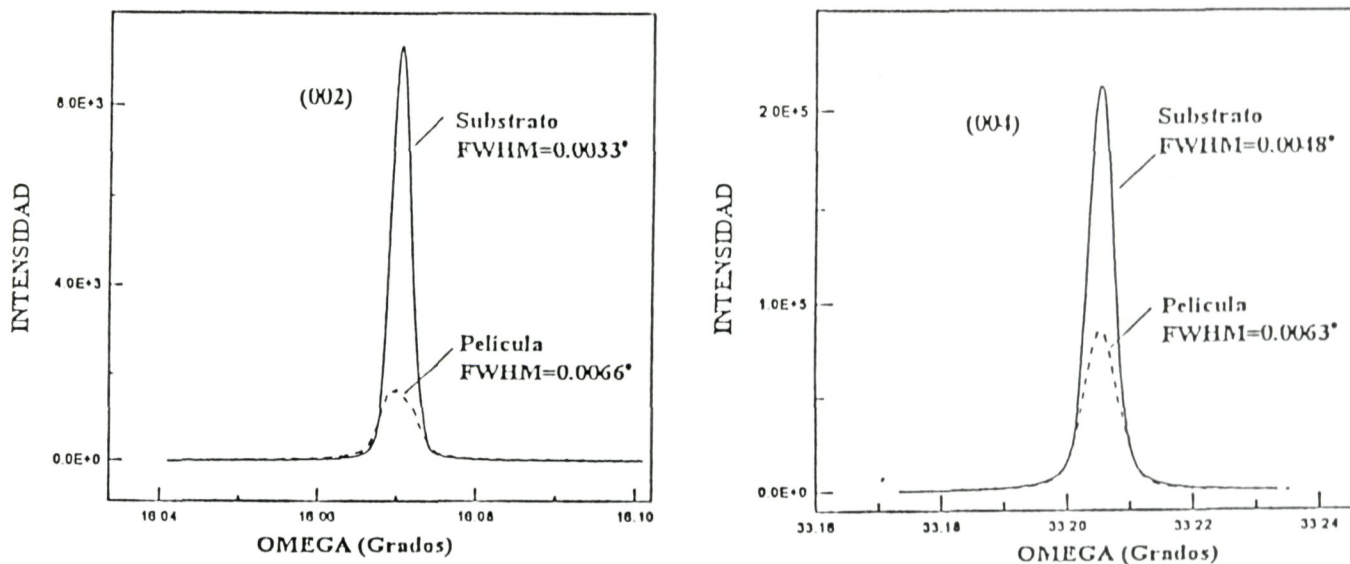


Fig. 3.7.b. Comparación de las picos de reflexión (002) y (004) de una película crecida y de un sustrato. Los picos más intensos son del sustrato (sin deposición alguna) y los menos intensos de la película donde la concentración x es 0.18 (crecimiento 5). No es posible separar los picos de la aleación y los del sustrato debido a que sus constantes de red son muy parecidas.

puro, $I_{(200)}$ es esencialmente cero, como se requiere, ya que $f_{III} \approx f_V$. $I_{(200)}$ no es estrictamente cero para materiales con estructura diamante debido a diferencias entre las distribuciones del enlazamiento electrónico en las dos posiciones base de los átomos.

Los factores de dispersión promedio de las subredes, f_{III} y f_V , en las dos últimas ecuaciones pueden ser calculados de los factores de dispersión atómicos f_{As} , f_{Ga} y f_{Ge} como [SHA86]

$$f_{III} = x f_{Ge} + (1 - x) [(1 - r) f_{As} + r f_{Ga}] \quad (3.4)$$

y

$$f_V = x f_{Ge} + (1 - x) [r f_{As} + (1 - r) f_{Ga}], \quad (3.5)$$

donde x es la fracción de Ge en la aleación $(GaAs)_{(1-x)}(Ge_2)_x$. La diferencia y la suma entre estas dos últimas ecuaciones para $x=0$ dan

$$f_{III} - f_V = f_{Ga} - f_{As}, \quad (3.6)$$

y

$$f_{III} + f_V = f_{Ga} + f_{As} \quad (3.7)$$

respectivamente, que es lo que se espera. El término r es, en general, la probabilidad de que cualquier átomo Ga (o As) ocupe un sitio sobre su subred correspondiente. Para una mezcla “desordenada”, i.e., totalmente aleatoria, $r = 0.5$ mientras que para el caso en el cual hay un orden atómico de largo alcance perfecto $r = 1$. Los términos idénticos $x f_{Ge}$ aparecen en las ecs. 3.4 y 3.5 ya que las concentraciones de Ge de las dos subredes son iguales.

Sustituyendo las ecs. 3.4 y 3.5 en las ecs. 3.2 y 3.3 da los siguientes factores de estructura para las reflexiones (200) y (400):

$$|F_{(200)}|^2 \approx 16 [(1 - x) (2r - 1) (f_{Ga} - f_{As})]^2, \quad (3.8)$$

$$|F_{(400)}|^2 \approx 16 [2 x f_{Ge} + (1 - x)(f_{Ga} + f_{As})]^2. \quad (3.9)$$

La ec. 3.8 muestra que $|F_{(200)}|^2$ varía con r . Para el caso especial en el cual la sustitución de Ga y As es aleatoria, $r = 0.5$ y por lo tanto $|F_{(200)}|^2 = 0$, y la reflexión (200) es prohibida como en Ge puro. La ec. 3.9, por el otro lado, muestra que $|F_{(400)}|^2$ es independiente de r y que $I_{(400)}$ es también independiente de r .

El factor r está directamente relacionado con el parámetro de orden de largo alcance S [CUL78],

$$S = (r - Q)/(1 - Q) \quad (3.10)$$

donde $Q = 0.5$ es la fracción de sitios III (o V) en la aleación. Esta ecuación conduce a una expresión para el parámetro de orden de las aleaciones $(\text{III-V})_{(1-x)}(\text{IV}_2)_x$ como sigue,

$$S(x) = 2r(x) - 1, \quad (3.11)$$

Podemos entonces, determinar en principio $r(x)$ y luego $S(x)$ desde la razón $F_{(200)} / F_{(400)}$ dada por las ecs. 3.8 y 3.9. Sin embargo, en el presente trabajo medimos $I_{(200)}$ y $I_{(400)}$, por lo que conocemos la razón entre ellas, $I_{(200)} / I_{(400)}$. Esta última razón está directamente relacionada con aquella de los correspondientes factores de estructura, $F_{(200)} / F_{(400)}$, pero aún contiene factores de la intensidad de dispersión con dependencia angular como se deduce de las expresiones para las intensidades integradas dadas en la literatura [WAR69, CUL78]. Estos factores son cancelados por normalización de la razón $I_{(200)}/I_{(400)}$ de la aleación a aquella del GaAs ya que las diferencias de los ángulos de difracción entre los picos de la aleación y los correspondientes picos del GaAs son extremadamente pequeñas. La razón normalizada R se define como

$$R \equiv I_{(200)}/I_{(400)}_{\text{Aleación}} / (I_{(200)}/I_{(400)})_{\text{GaAs}} \quad (3.12)$$

De la relación entre las intensidades integradas y los factores de estructura, la ec. 3.12 puede escribirse como

$$R \equiv (|F_{(200)}|^2 / |F_{(400)}|^2)_{\text{Aleación}} / (|F_{(200)}|^2 / |F_{(400)}|^2)_{\text{GaAs}}. \quad (3.13)$$

Sustituyendo las ecs. 3.8, 3.9 y 3.11 en la ec. 3.13, con $x = 0$ y $r = 1$ cuando tenemos GaAs puro, obtenemos

$$R \cong \{S^2 (1 - x)^2\} / \{2xf_{Ge}/(f_{Ga} + f_{As}) + (1 - x)\}^2 \quad (3.14)$$

donde los valores de los factores de dispersión atómica son evaluados en el ángulo de difracción $\theta = 33.02^\circ$ correspondiente a la reflexión (400) del GaAs. Los factores de dispersión atómica los determinamos con los datos existentes en la literatura [CULI78]. Para la línea Ka_1 del Cu tenemos

$$\sin\theta/\lambda = 0.35 \text{ nm}^{-1}$$

entonces

$$f_{Ga} = 31, f_{Ge} = 32 \text{ y } f_{As} = 33.$$

Finalmente, la sustitución de estos valores en la ec. 3.14 conduce a

$$R \cong S^2 (1 - x)^2. \quad (3.15)$$

La ecuación (3.15) se usa lógicamente para determinar el parámetro de orden partiendo de resultados experimentales para R.

Las mediciones con Rayos X revelan que el pico (200) se ensancha cuando la concentración x de Ge aumenta, mientras que el pico (400) se mantiene constante. Este resultado se muestra particularmente para las muestras de los crecimientos 3, 4 y 5 en la Fig. 3.8. En las Figs. 3.9.a. y 3.9.b. se presentan los resultados para R y S, respectivamente, en función de x para diferentes condiciones de crecimiento que son resumidas en la Tabla 3.1..

3.5. CARACTERIZACION OPTICA.

La determinación de la brecha energética fundamental E_0 se realizó del análisis de los datos de transmisión obtenidos por las mediciones realizadas con un espectrofotómetro Varian CARY 5E totalmente automatizado. Las muestras se colocan en posición tal que el haz de luz

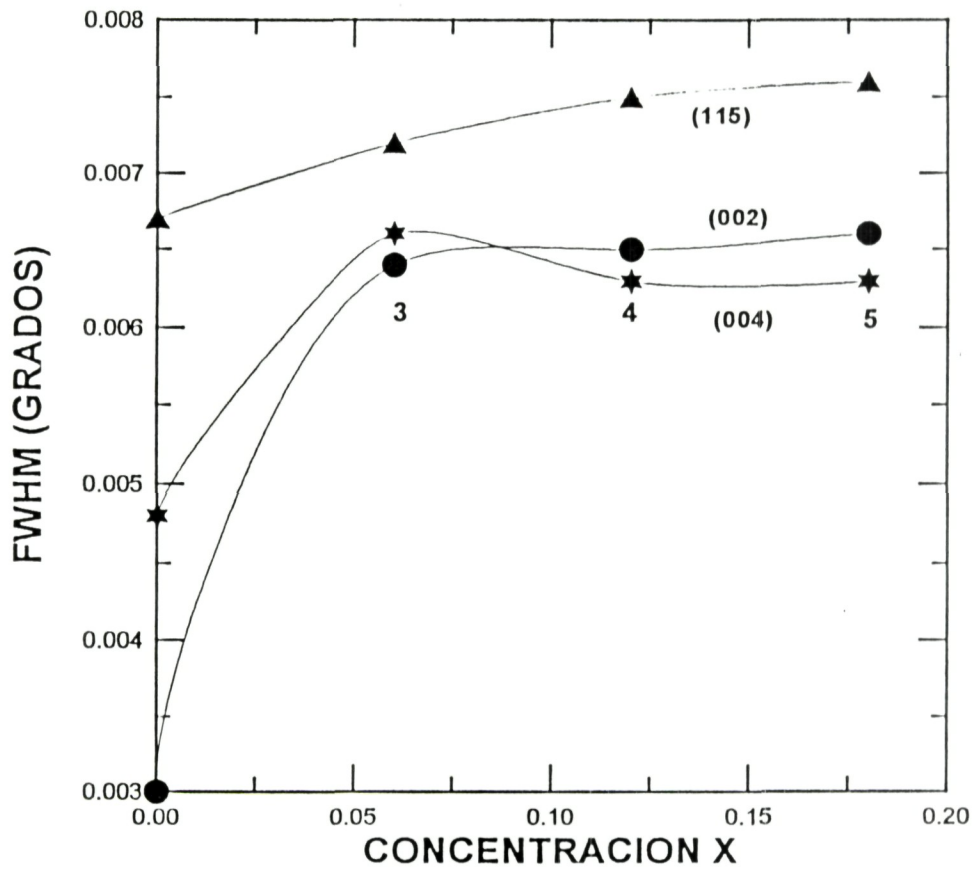


Fig. 3.8. Ancho de los picos (115), (002) y (004) a la mitad de su altura máxima. Los índices bajo los símbolos indican el número de crecimiento como en la tabla 3.1.

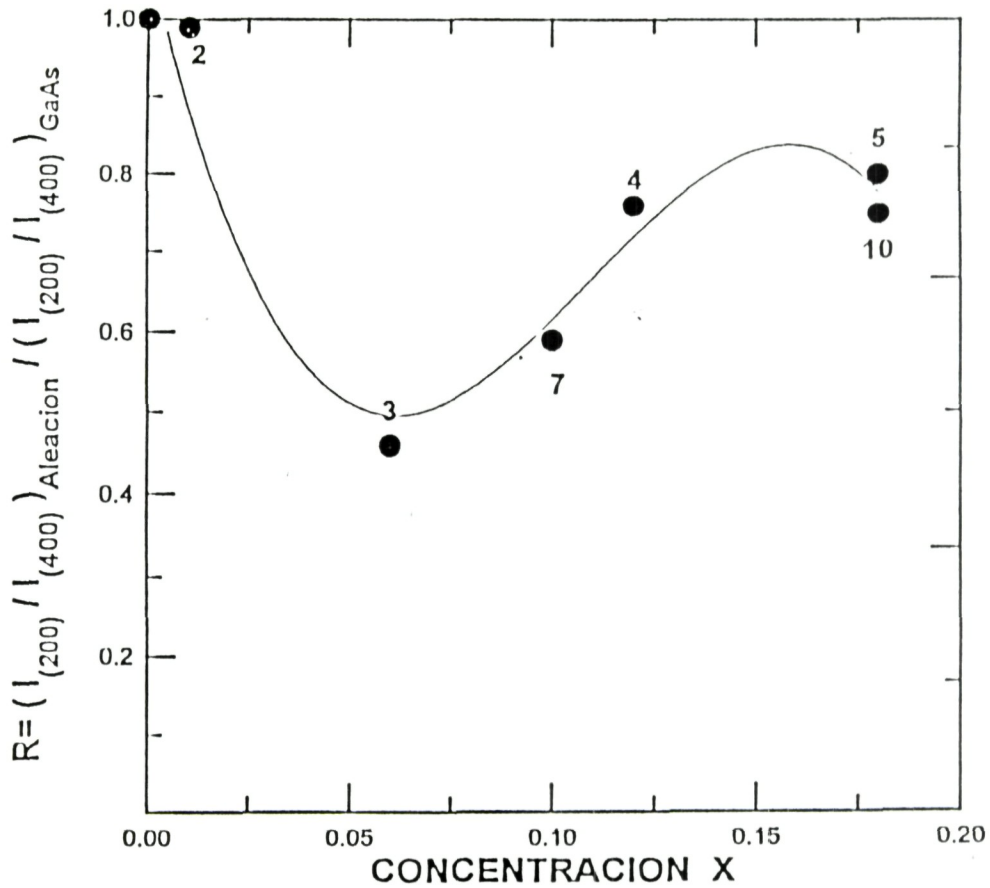


Fig. 3.9.a. Las razones de las intensidades integradas de los picos (002) a los (004) de $(\text{GaAs})_{1-x}(\text{Ge}_2)_x$ para $x \leq 0.18$ normalizadas a aquellas intensidades de los picos para GaAs puro. La línea continua es solo para referencia visual.

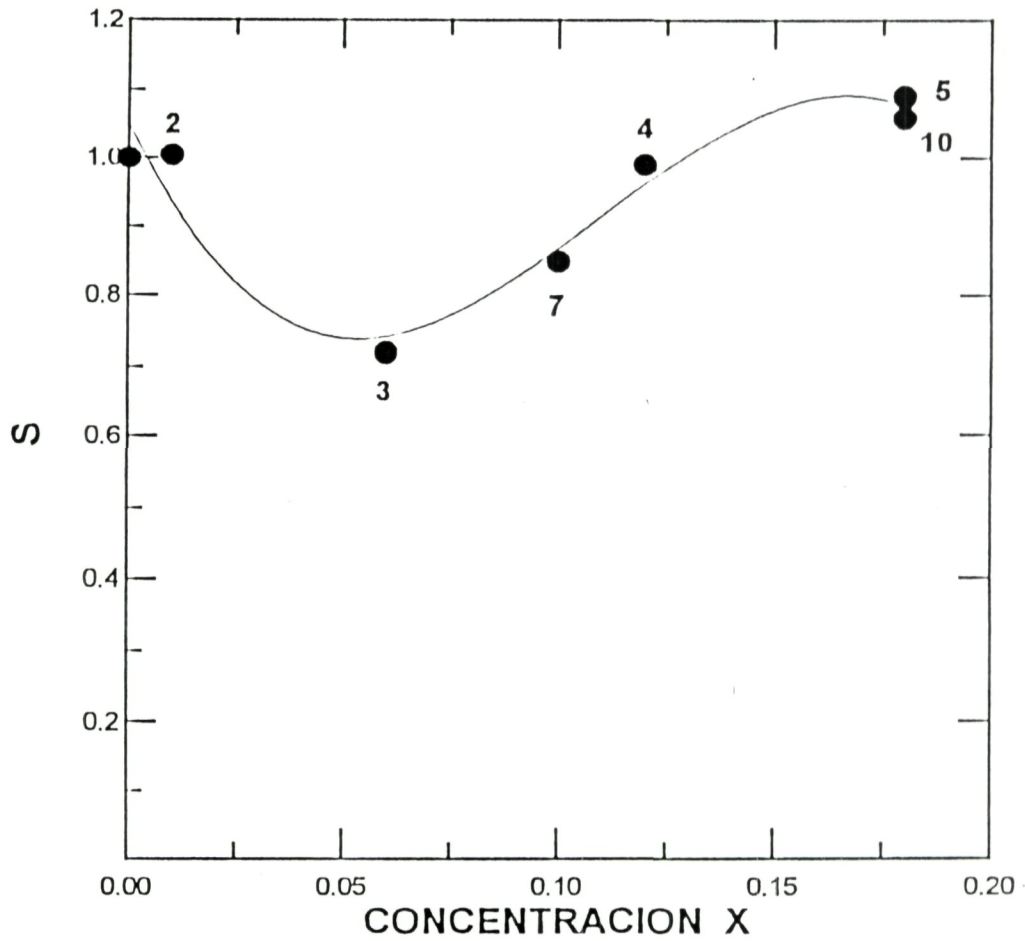


Fig. 3.9.b. El parámetro de ordenamiento de largo alcance S para la aleación $(\text{GaAs})_{1-x}(\text{Ge}_2)_x$ con $x \leq 0.18$. La línea continua es solo para referencia visual.

incide en forma normal sobre la superficie de la capa crecida. De los datos experimentales determinamos primero el coeficiente de absorción α considerando la relación [WAN89]

$$I(x) = I(0) \exp(-\alpha x) \quad (3.16)$$

donde $I(0)$ es la intensidad del haz de luz que entra hacia el semiconductor en $x = 0$ y, $I(x)$ es la intensidad del haz cuando sale de la película de espesor x . Conociendo α determinamos el valor de la brecha energética fundamental E_0 que aparece como el borde de absorción [WAN89, MCKE87] de nuestras mediciones. Usamos en nuestro trabajo este procedimiento que es válido para semiconductores de brecha energética directa porque aunque estamos agregando Ge no encontramos mediante las mediciones de Rayos X un cambio de fase de estructura zinc blenda para el GaAs a una diamante para el Ge. Las Figs. 3.10.a., 3.10.b. y 3.11. muestran el corrimiento de la banda de energía prohibida hacia valores más pequeños conforme la concentración x aumenta. Estos resultados son comparados con los reportados por Newman *et al.* y por Alferov *et al.* en las Figs. 3.12.a. y 3.12.b..

3.6. ANALISIS CUALITATIVO POR ESPECTROSCOPIA AUGER.

La espectroscopía de electrones Auger (AES, por sus siglas en inglés) tiene su base en los electrones Auger que se emiten en una forma no radiactiva para disipar la diferencia de energía entre dos estados que surge cuando un átomo de un sólido es ionizado por pérdida de un electrón desde una capa interna - por ejemplo por colisión con un electrón primario de un haz de electrones - y otro electrón de un nivel de energía más alto (ocupado) llena inmediatamente la vacancia. La radiación producida, cuando el átomo regresa a su estado normal (neutro) puede escapar del átomo como radiación electromagnética característica, conocida como Rayos X, o puede perderse en el átomo haciendo que se expulse un electrón. Ambos procesos, emisión de Rayos X y emisión de electrones, ocurren en una muestra simultáneamente. Estas señales secundarias son utilizadas para identificar elementos en la muestra por sus energías de transición electrónicas

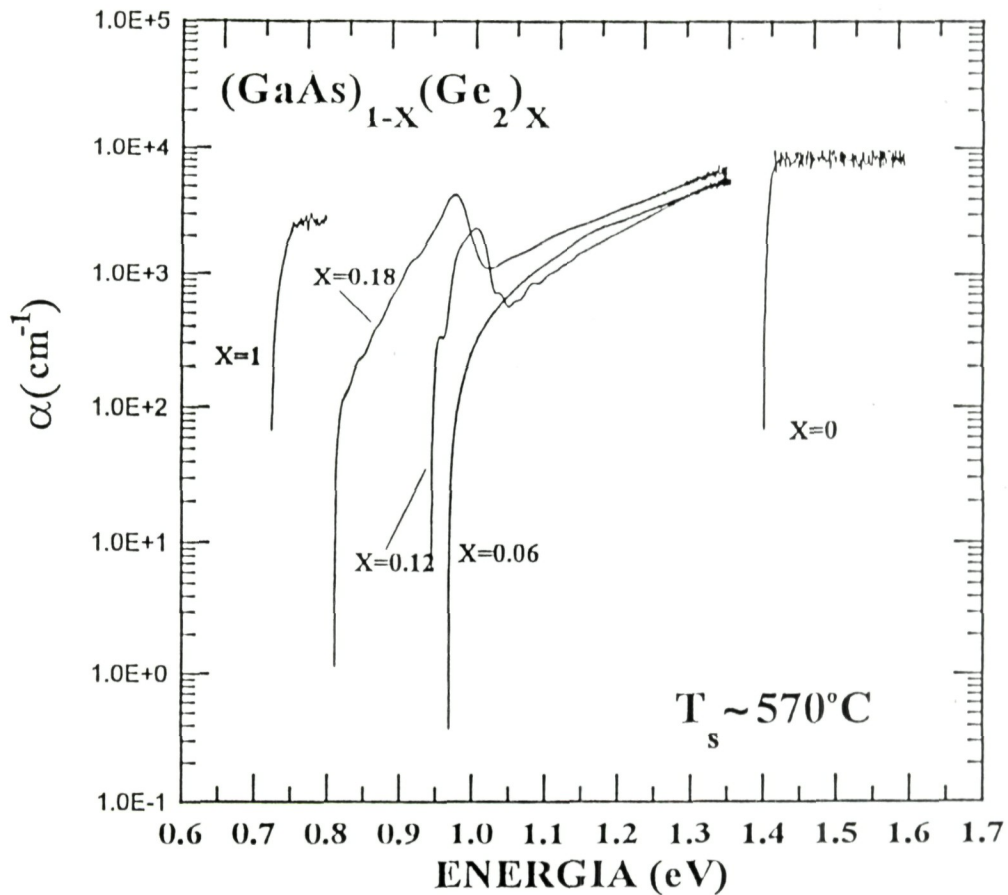


Fig. 3.10.a. El coeficiente de absorción para los crecimientos 1,3,4,5 con $x=0, 0.06, 0.12$ y 0.18 , respectivamente, medidos a temperatura ambiente. La curva para $x=1$, que corresponde a una película de Ge puro, fue normalizada al espesor de las capas epitaxiales. T_s es la temperatura de crecimiento.

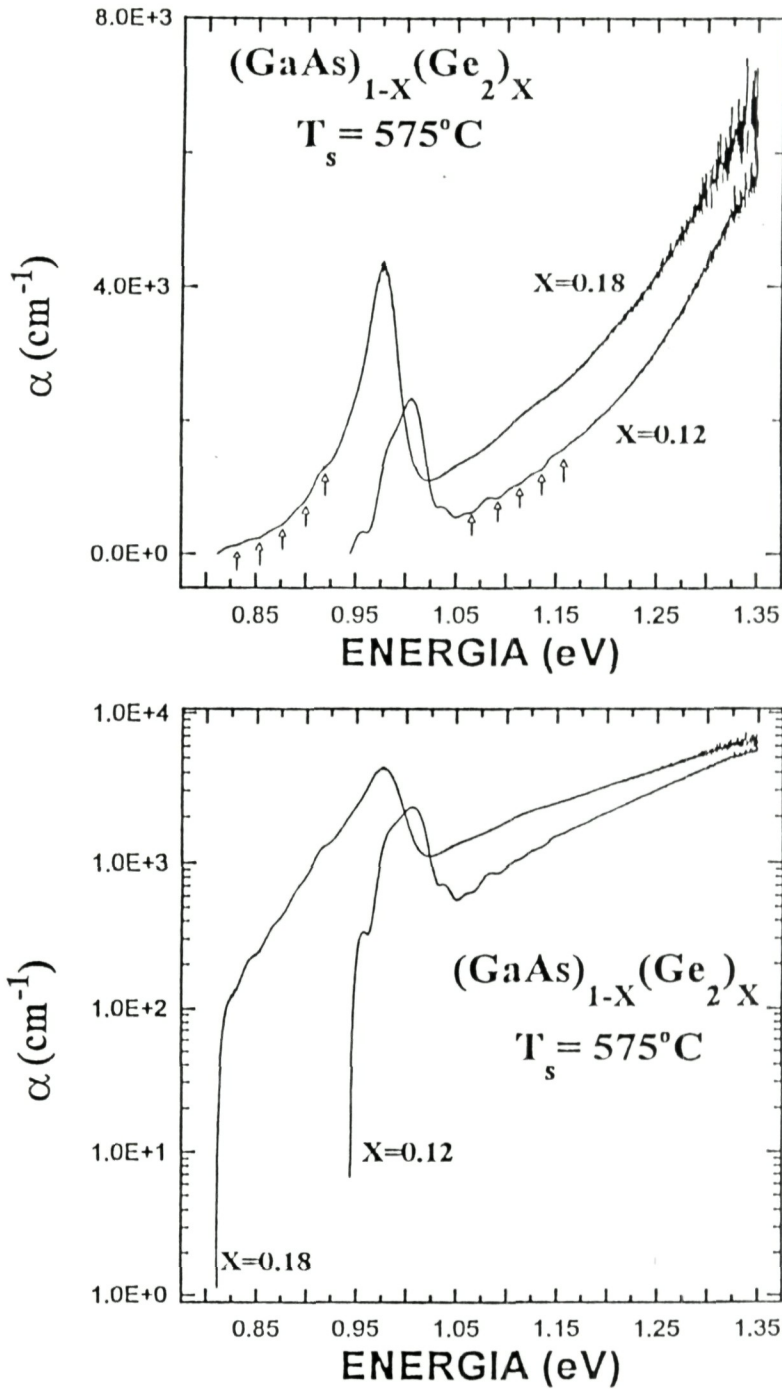


Fig.3.10.b. El coeficiente de absorción en función de la energía en dos escalas: lineal y semilogarítmica. Se observan dos picos de absorción fuerte en 1.007 y 0.975 eV para $x=0.12$ y $x=0.18$, respectivamente.

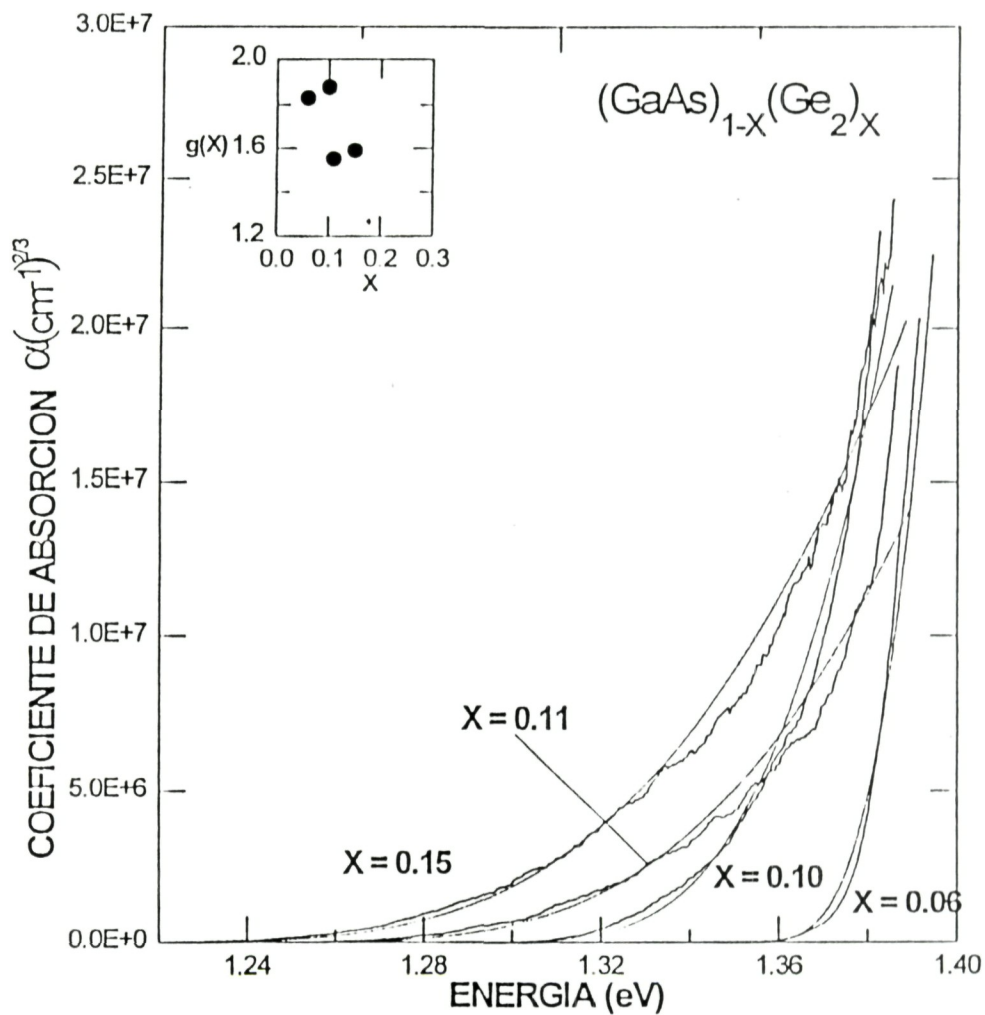


Fig. 3.11. El coeficiente de absorción para los crecimientos 6,7,8 y 9 con $x=0.06$, 0.10 , 0.11 y 0.15 , respectivamente, medido a temperatura ambiente. Las curvas más suaves son los ajustes a una curva del tipo $\alpha=B(h\nu - E_0)^g$ de los resultados experimentales, por mínimos cuadrados. Se presenta una inserción de los valores encontrados para el parámetro g .

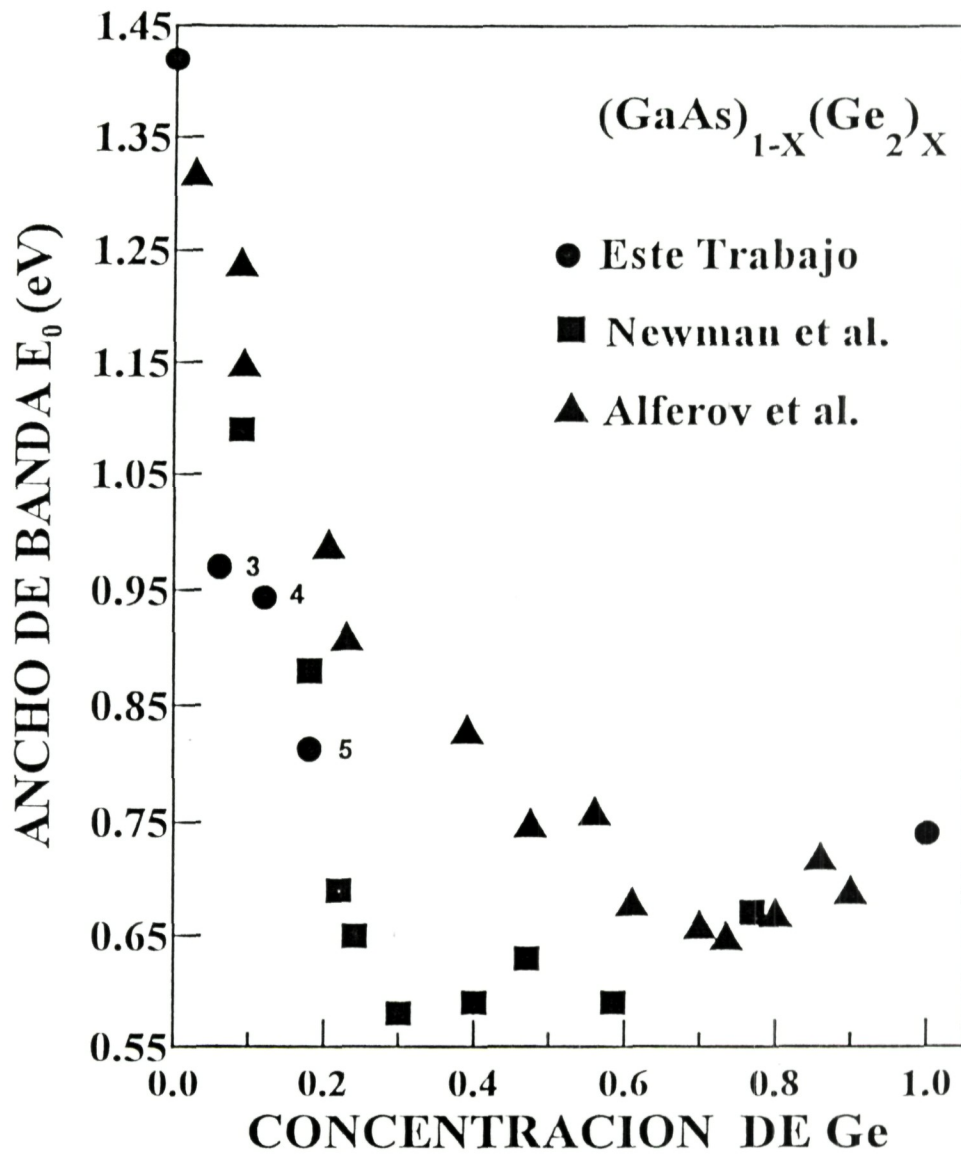


Fig. 3.12.a. Ancho de la banda prohibida en función de la concentración de Ge en la aleación $(\text{GaAs})_{1-x}(\text{Ge}_2)_x$. El número a la derecha de los símbolos indica el número de crecimiento de acuerdo a la Tabla 3.1.. La temperatura de crecimiento es $T_s \approx 575^\circ\text{C}$.

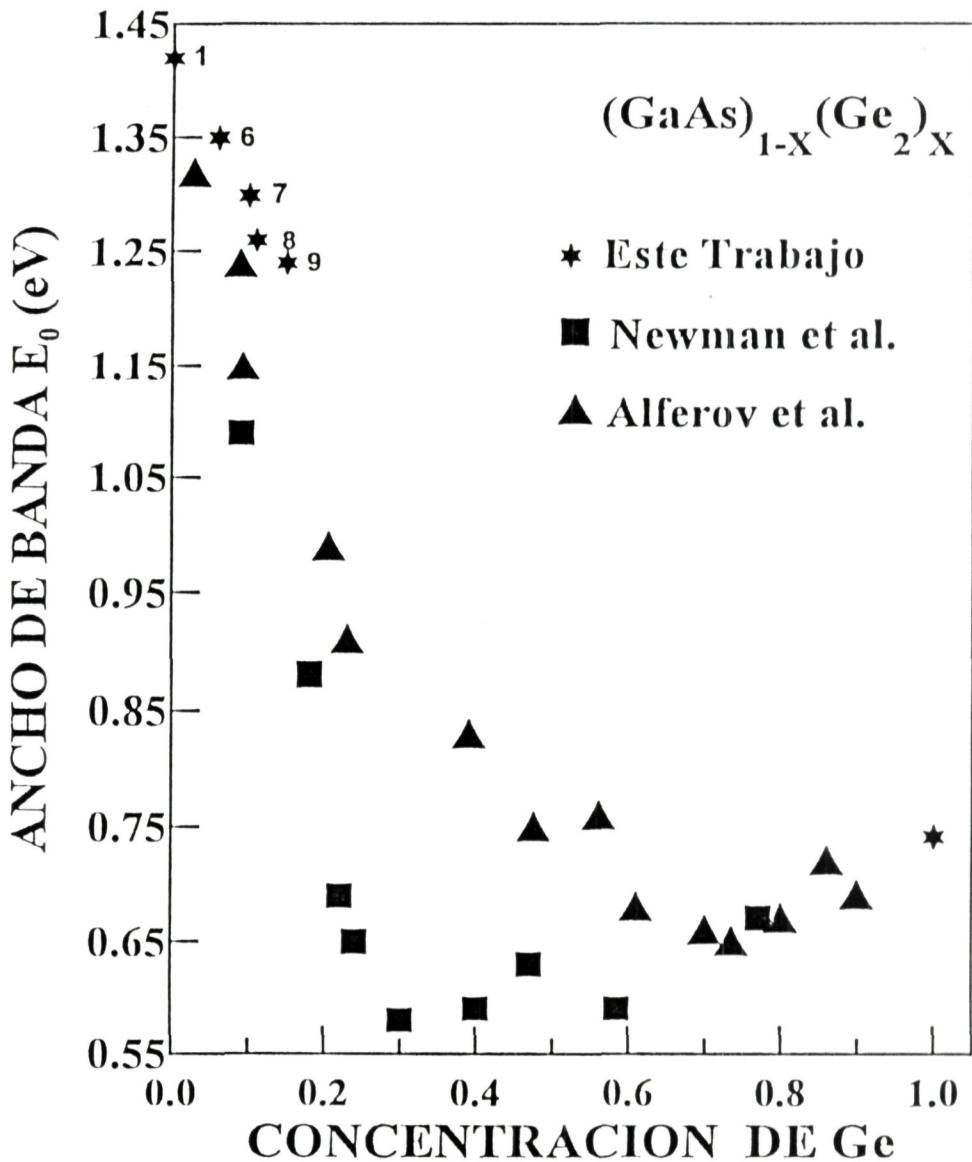


Fig. 3.12.b. Ancho de la banda prohibida en función de la concentración de Ge en la aleación $(\text{GaAs})_{1-x}(\text{Ge}_2)_x$. El número a la derecha de los símbolos indica el número de crecimiento de acuerdo a la Tabla 3.1.. La temperatura de crecimiento T_s es 565°C para el crecimiento 1, 525°C para el crecimiento 6 y 550°C para los crecimientos 7, 8 y 9.

específicas. En la Fig. 3.13. se muestra el principio de ambos procesos. Con los símbolos definidos en la Fig. 3.13. la energía cinética E_{cin} del electrón emitido sería

$$E_{cin} = E_{KLIL_2} = EK - E_{L_2^*} - E_{L_3^*} + \Phi \quad (3.17)$$

El asterisco (*) en $E_{L_2^*}$ y $E_{L_3^*}$ indica que la energía de amarre de los niveles L_2 y L_3 en la presencia de un hueco en el nivel L_1 es diferente de la energía de amarre en el estado base. La energía cinética del electrón Auger es únicamente una función de niveles de energía atómica, tal que para cada elemento en la tabla periódica hay un conjunto único de energías, no habiendo dos elementos con el mismo conjunto de energías de amarre atómico.

En este trabajo, aplicamos la AES para analizar cualitativamente las películas que se crecieron. El análisis cualitativo [CRI91] se realiza investigando la energía de los electrones emitidos desde la muestra y posteriormente reconociendo e identificando las transiciones de los electrones Auger (picos Auger) en un espectro $N(E)$ de energía del electrón. $N(E)$ es el número de electrones registrado en la energía de paso E . En el espectro diferenciado los picos Auger asumen la forma de picos dobles, con una excursión positiva correspondiente al gradiente positivo en el lado de baja energía del pico $N(E)$ y una excursión negativa correspondiente al gradiente negativo en el lado de alta energía, los cuales están superpuestos sobre un nivel de fondo casi constante. La distancia (sobre la escala de intensidad) entre los picos positivo y negativo (“altura pico a pico”) es tomado como la intensidad de los picos Auger. Los valores de energía que son asignados a los picos Auger son leídos por convención en el mínimo de la excursión negativa en la derivada del espectro $N(E)$ [BIS69]. El procedimiento seguido en este trabajo para la obtención de los espectros Auger es bombardear la muestra con un haz de electrones de 4 keV de energía para que se emitan electrones. Aunque los electrones que escapan provienen de una profundidad hasta de 1 μm , únicamente resultan de interés en el presente estudio los electrones que aún conservan sus energías características, estos son los emitidos desde 1 nm de profundidad [SEA79]. La muestra, que emite los electrones de energía cinética E , esta localizada en la entrada de un analizador de energía Mac3 que ofrece un ángulo de aceptación del 7% de 2π . Un diagrama esquemático de la unidad de espectroscopía Auger se da en la Fig. 3.14.. La acción del analizador de

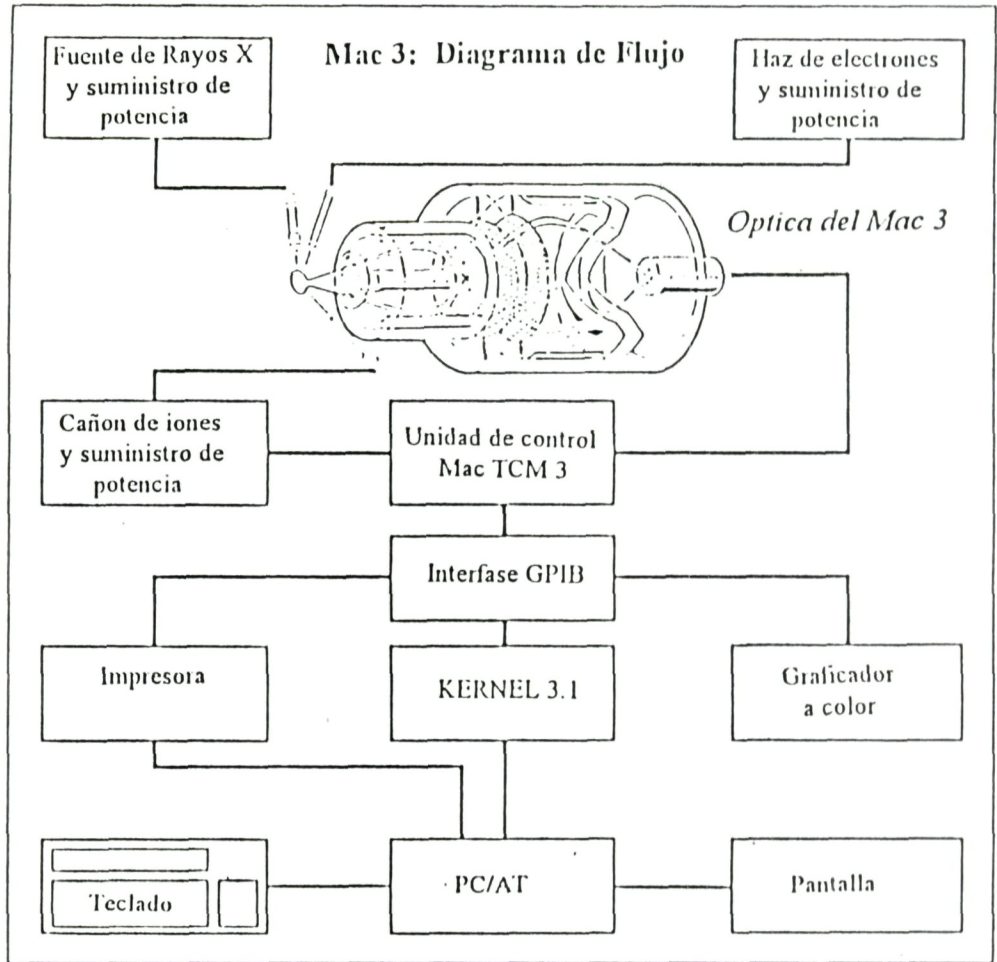


Fig. 3.14. Diagrama esquemático de la unidad de espectroscopía AES - XPS.

energía sobre los electrones ha sido descrita por Staib y Dinklage [STA77]. Los electrones con adecuada energía “de paso” alcanzan la apertura de salida y son detectados por un multiplicador electrónico (el cual tiene una resolución de energía de hasta 0.3 eV) conectado a un sistema electrónico de almacenamiento (computadora). De esta manera obtuvimos los espectros $N(E)$ y $dN(E)/dE$. En orden a obtener una razón señal ruido suficientemente alta, los espectros fueron grabados en una forma repetitiva de 100 ciclos y posteriormente sumados.

Las mediciones de espectroscopía Auger revelan la presencia de Ge en las películas crecidas. Presentamos en la Fig. 3.15. un aspecto general del espectro del electrón Auger diferenciado, en el intervalo comprendido entre 800 y 1600 eV, para el complejo $(\text{GaAs})_{1-x}(\text{Ge}_2)_x$ obtenido para una muestra que estuvo expuesta al aire libre. Una comparación de las mediciones realizadas con distintas muestras es mostrada en la Fig. 3.16. Incluimos en este trabajo la medición realizada en un amplio rango de energía (Fig. 3.17.) donde se ve el efecto de recocer la muestra a una temperatura (T_R) de 600°C . Cuando se mide la muestra que ha estado expuesta al aire libre, sin ningún tratamiento térmico dentro de la cámara, se nota apreciablemente la presencia de Oxígeno y en menor grado de Nitrógeno; mientras que una vez tratada térmicamente la presencia de estos elementos disminuye lo que implica que estos están presentes en la superficie. Es importante notar que no tenemos la presencia de Cobre, Níquel, Hierro y Aluminio: impurezas que frecuentemente son incorporadas en los sistemas de crecimiento.

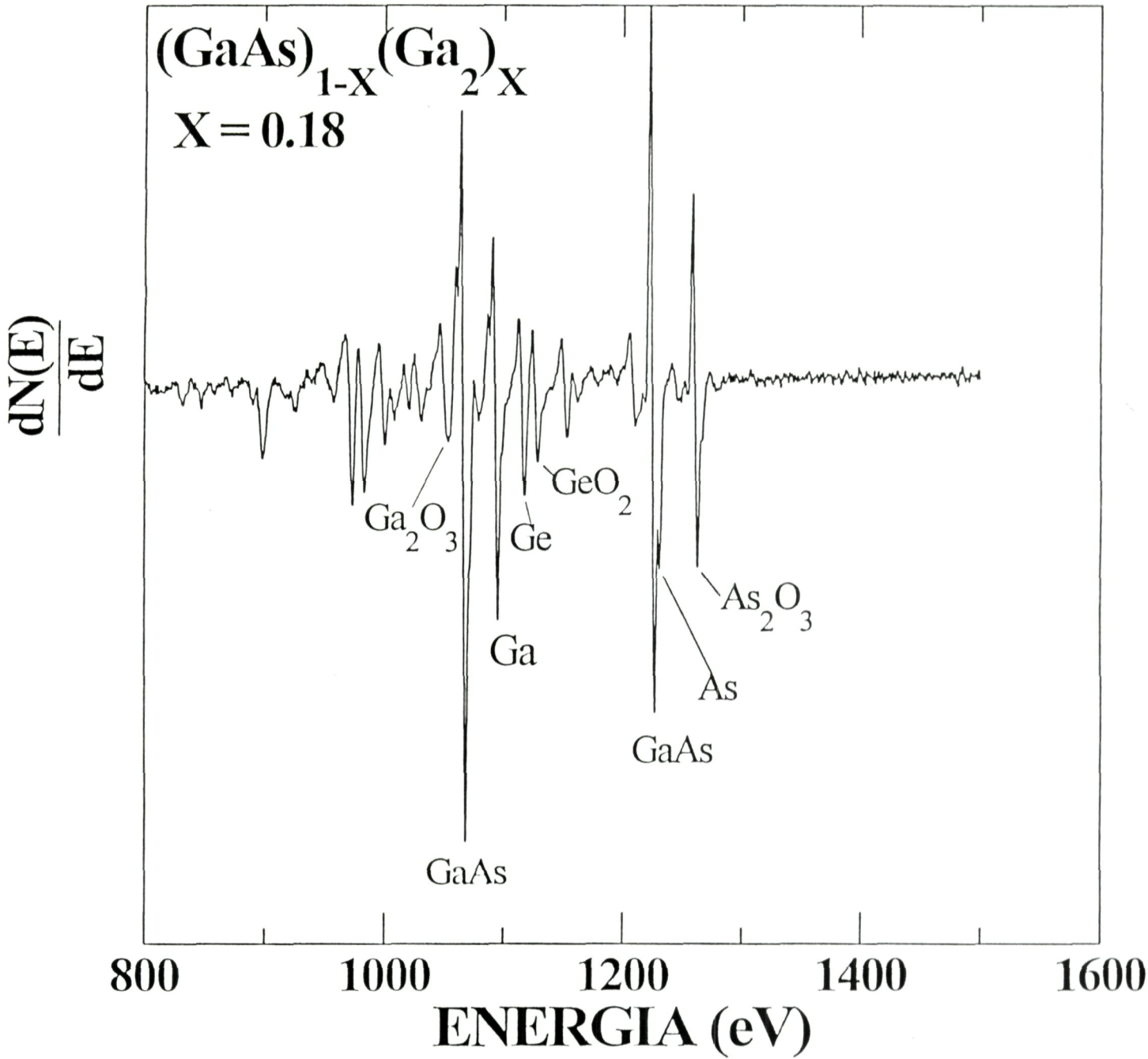


Fig. 3.15. Aspecto general del espectro del electrón Auger diferenciado para el sistema $(\text{GaAs})_{1-X}(\text{Ge}_2)_X$ tomado sin recocer la muestra.

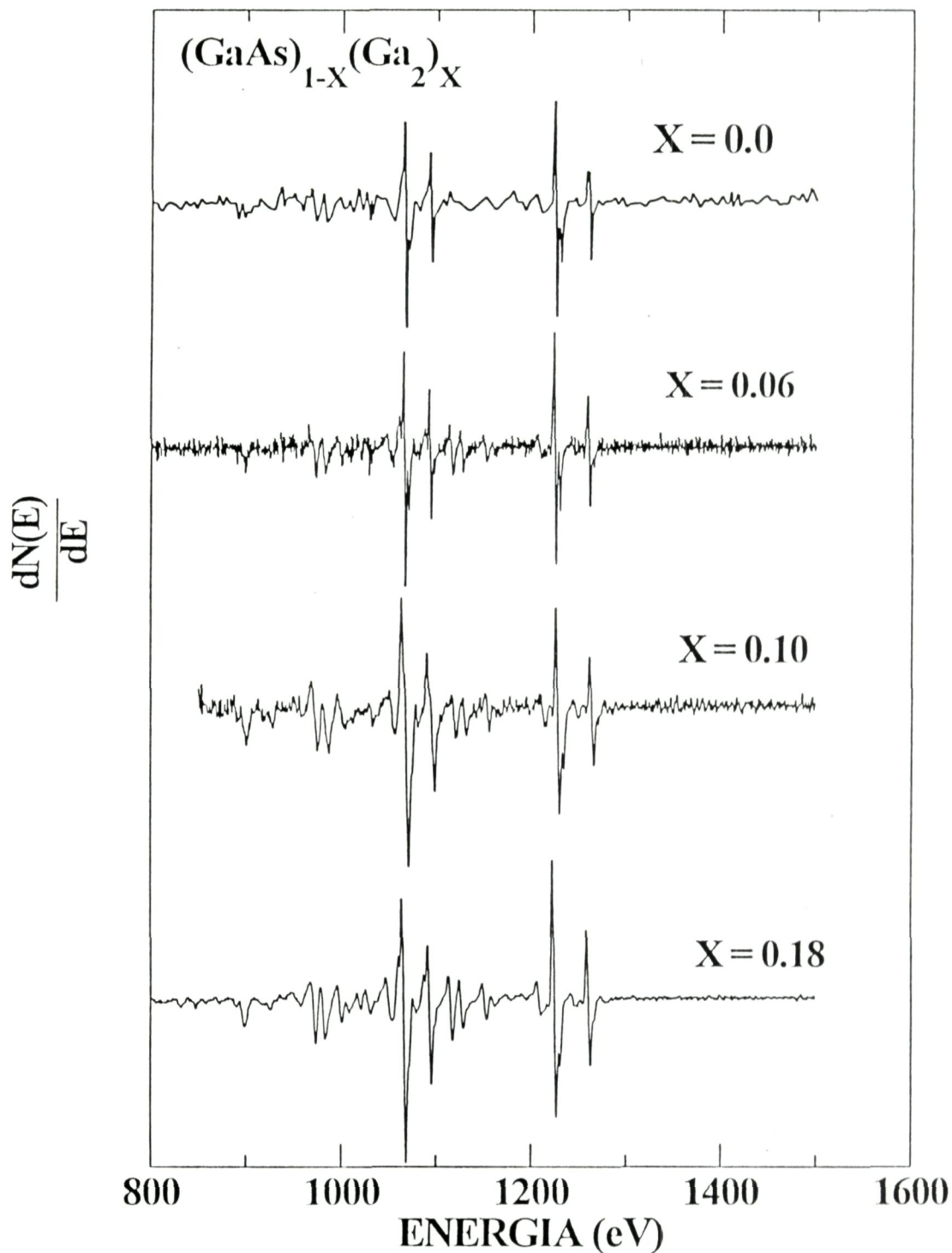


Fig. 3.16. Comparación de los espectros Auger diferenciados para los crecimientos 1, 3, 7 y 9 con $x = 0, 0.06, 0.1$ y 0.18 respectivamente, tomados sin recocer la muestra.

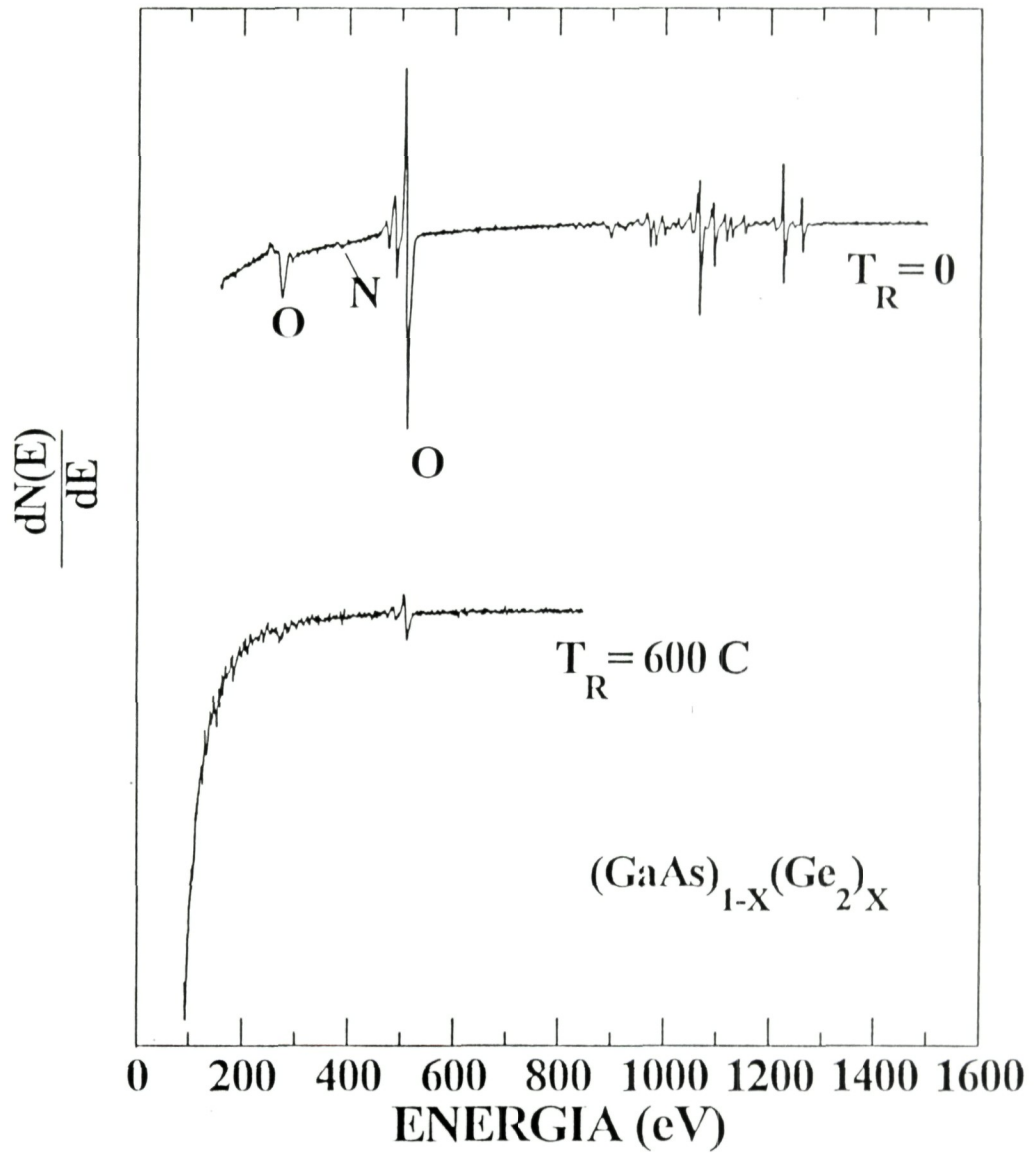


Fig. 3.17. La curva superior corresponde a una medición Auger en un rango de energía amplio. Una vez que la muestra recibe un tratamiento térmico la presencia de Oxígeno y Nitrógeno en la superficie disminuye.

CAPITULO CUATRO

COMENTARIOS Y CONCLUSIONES

De las Figs 3.2, 3.3 y 3.4 es posible hacer las siguientes observaciones interesantes: a) En la Fig. 3.2.a. se observa un crecimiento, que al menos a la resolución del microscopio, se ve como un crecimiento tipo columnar. En este tipo de crecimientos, los centros de nucleación de la película crecen con una razón de crecimiento mayor hacia arriba que hacia los lados originando columnas que eventualmente se unen. El crecimiento es epitaxial en la dirección del sustrato (100). Este tipo de crecimiento por lo menos se observa a temperaturas iguales o menores a 550° C. A temperaturas mayores, fue muy difícil llevar a cabo crecimientos debido a las limitaciones del calefactor con el que se contaba. b) Se observan líneas punteadas muy rectas a largo de la superficie de las películas. Estas líneas son originadas por dislocaciones tipo borde, y estas a su vez son resultado de la unión de dos o más cristales, como lo representamos en la Fig. 3.3.b., Este proceso ocurre, como se dijo arriba, debido a que centros de nucleación de la película, crecen rápidamente hacia arriba, generándose las dislocaciones cuando uno o mas cristales se unen. c) En algunos casos, Fig. 3.2.b., se observó claramente la presencia de multicapas. Estas se originan como se mencionó en el capítulo anterior, a consecuencia de largos tiempos de crecimiento de la película debajo de cada blanco, lo que origina la presencia de capas GaAs y Ge alternadas, desde luego en las películas donde no se observa la presencia de estas multicapas se tubo el cuidado de mezclar con tiempos mucho más cortos debajo de cada blanco las películas.

En relación a la caracterización estructural, en la Fig. 3.7 se gráfica un difractograma típico de las películas de $(\text{GaAs})_{1-x}(\text{Ge}_2)_x$. En este

se observan las líneas de difracción correspondientes a los índices de Miller (004), (002) y (115) que corresponden a un crecimiento en la dirección (001). En el caso de que durante el crecimiento se hubiera inducido un crecimiento policristalino, tendríamos la aparición de todas las líneas de difracción correspondientes a un material zicblenda de GaAs como si estuviéramos en el caso de la técnica del polvo. El resultado indica que esta técnica de crecimiento induce un crecimiento fuertemente orientado para las capas obtenidas. Si recordamos el efecto de las dislocaciones de borde discutidas arriba, podemos decir sin lugar a dudas que las capas obtenidas corresponden a material monocristalino que al coalescer forman una capa de $(\text{GaAs})_{1-x}(\text{Ge}_2)_x$ con dislocaciones de borde en las fronteras donde se unieron estos monocristales.

El parámetro de red del GaAs es 5.6538 Å y el del Ge es 5.6577 Å. La diferencia entre parámetros de red es menor a 0.1 %. Así que en una aleación de $(\text{GaAs})_{1-x}(\text{Ge}_2)_x$ la diferencia debe ser menor, sobretodo a concentraciones de $x < 0.2$, que es nuestro caso. Para la reflexión más intensa (004), cuando $x = 0$ el pico de difracción ocurre a 33.0368° . Considerando que la ley de Vegard es válida podemos deducir el valor del parámetro de red de la aleación para $x = 15$ a través de $a = 0.004699x + 5.6532$ y conocer el ángulo en que resultaría el pico de difracción de la dirección (004), este es 33.0316° , que corresponde a una diferencia angular de 0.0052. Desde luego una resolución angular de esta naturaleza no es posible con un difractómetro estándar y aún para un difractómetro de alta resolución resulta muy difícil diferenciar estos picos.

Se mencionó en el capítulo anterior, que el paso angular más pequeño del difractor de alta resolución utilizado en este estudio es de 0.00025. Sin embargo, el ensanchamiento natural del pico principal del sustrato es del orden de 0.0048° como se ve en la Fig. 3.7.b., que corresponde a casi la separación angular entre ambos picos y como comúnmente se espera, encontramos en este trabajo que las películas crecidas tienen un ensanchamiento del pico (FWHM) mayor que el del sustrato. En el caso de la Fig. 3.7.b. se muestra un ensanchamiento del orden de 0.0063° inducido principalmente por la densidad de dislocaciones presentes en la película, así que no es posible resolver ambos picos: el del sustrato y el de la aleación aún utilizando un difractor de alta resolución.

A pesar de lo anterior se hicieron mediciones de difracción en alta resolución y los resultados se muestran en las Figs. 3.7.b., 3.8. y 3.9.a. y 3.9.b., como se discutió en la sección 3.4 del capítulo anterior. Los

ensanchamientos de los picos muestran un aumento consistente, a medida que se aumenta la concentración de Ge, excepto en el pico (004) que es el más intenso. Este ensanchamiento puede interpretarse en el sentido de que al aumentar la concentración de Ge, los picos de la capa y el sustrato se separan, pero no lo suficiente para observarlos por separados y sólo se observa un ensanchamiento neto del pico.

Con el fin de determinar el orden a largo alcance se midió la razón de las intensidades integradas de los picos $I_{(002)}/I_{(004)}$ para la aleación y la película, como se explicó en la sección 3.4 del capítulo anterior. Los resultados de las Figs. 3.9.a. y 3.9.b. muestran que las películas crecidas son ordenadas a excepción de las muestras 3 y 7 que presentan un comportamiento diferente posiblemente debido a que no se les desorben completamente los óxidos nativos antes del crecimiento lo que indujo un crecimiento con un desorden significativo. Sin embargo, estos resultados muestran que el parámetro de orden depende muy fuertemente de las condiciones de crecimiento, así como de la concentración de Ge.

Uno de los resultados más interesantes obtenidos con estas películas, son aquellos que se refieren al coeficiente de absorción con el que se determinó el ancho de la banda prohibida de la aleación, como se ve en la Fig. 3.12. Estos anchos de banda se obtuvieron de ajustar una curva del tipo $\alpha = B(h\nu - E_0)^g$ mediante mínimos cuadrados como se muestra con línea continua en la Fig. 3.11.. Insertado en esta figura se muestra el parámetro g , de aquí se correlaciona el tipo de transición posible que es responsable de esta absorción. Vemos que para el caso de baja concentración de Ge (menor al 0.10) se tiene que g es alrededor de 1.8 y para concentraciones mayores (hasta 0.20) se tiene que g es alrededor de 1.5.

Uno de los aspectos más interesantes de los espectros de absorción es la presencia al parecer de absorción excitónica a temperatura ambiente. Este tipo de fenómeno es uno de los más característicos en los pozos cuánticos [SUG90, RAL88]. En las Figs. 3.10.a. y 3.10.b. mostramos dos casos (muestras 4 y 5) en los que fue posible obtener una fuerte absorción excitónica, por lo que podemos considerar que en estas capas se logró crecer multicapas con características de pozo cuántico. Si observamos las condiciones de crecimiento de estas películas se constata que los tiempos en que el sustrato se mantuvo debajo del blanco de Ge fue mayor que el del resto de las películas. En estos casos por los tiempos de exposición puede calcularse que las películas de Ge crecidas entre películas de GaAs es de 370 y 560 Å para las películas 4 y 5 respectivamente.

Uno de los accidentes comunes en los sistemas de crecimiento por pulverización catódica es la contaminación de la película, debido a que en ocasiones se pulveriza además del blanco parte de los sujetadores de éste o parte de las pantallas u obturadores de los blancos o la campana misma, depositándose así entre otros metales Fe, Ni, Cu, Al y C. Con el objetivo de determinar el contenido de contaminantes en las muestras, se llevo a cabo espectroscopia Auger. Los resultados de esta caracterización se presenta en las Figs. 3.15, 3.16 y 3.17. En la Fig. 3.15 se observa un espectro Auger común de la aleación $(\text{GaAs})_{1-x}(\text{Ge}_2)_x$ con $X = 0.18$, alrededor de los picos característicos de Ga, As y Ge, (1068.8, 1225 y 1145.2 eV) y las diferentes especies químicas presentes en la película. En esta figura se observa además de GaAs la presencia de As, Ga y Ge y sus respectivos óxidos. En la Fig. 3.16 se muestran espectros Auger a diferentes concentraciones de Ge. Debido a que la espectroscopia Auger puede determinar concentraciones de alrededor de 5%, no es útil para determinar con precisión la concentración de Ge, sin embargo en la serie presentada en la Fig. 3.16, se ve un aumento consistente del Ge conforme al programa de tiempos utilizado para introducir el Ge en la aleación. Se determinó la estequiometría de las muestras mediante la relación $I_{\text{As}}/I_{\text{Ga}}$. Para todas las muestras estudiadas se encontró que esta relación varía de 0.85 a 0.96 como se muestra en la Fig. 3.16.

En la Fig. 3.17 se muestra un espectro Auger en un rango amplio: de 100 eV a 1400 eV. En este caso como se comentó en la sección 3.6 del capítulo anterior no se observan picos alrededor de 702.4, 846.2, 918.65 y 1393.29 eV que son las energías en las que se puede esperar Fe, Ni, Cu y Al, respectivamente. Se observa sin embargo la presencia de Oxígeno y una traza pequeña de N. Con el fin de asegurarnos que el Oxígeno se encuentra superficial calentamos la muestra por 5 minutos a 600°C y nuevamente realizamos la espectroscopia observando efectivamente que el oxígeno presente ha disminuido drásticamente: el oxígeno es superficial.

A continuación hacemos un recuento preciso de los principales resultados obtenidos en este trabajo.

1. Hemos demostrado que con la Pulverización Catódica es posible obtener crecimientos exitosos de aleaciones metaestables basadas en GaAs y Ge, a concentraciones de Ge menores al 20 por ciento.

La anterior aseveración se hace en base a los siguientes resultados:

- Se observa en las Figs. 3.2.a. y 3.2.b., una capa crecida como resultado del proceso.
- Como resultado de un análisis cualitativo por espectroscopia Auger de las películas, se observa (Figs. 3.15., 3.16. y 3.17.) que estas películas están formadas por GaAs y Ge.
- Las mediciones de difracción de Rayos X de baja resolución revelan la existencia de picos relacionados con un crecimiento epitaxial en la dirección (100), ya que los difractogramas (Fig. 3.7.a.) muestran los picos (002), (115) y (004) que son propios de la estructura Zinc-blenda.
- En las mediciones de absorción se observa que el ancho de la banda prohibida se reduce conforme la concentración de Ge aumenta.

Los cuatro resultados anteriores nos permiten asegurar sin lugar a dudas, que las películas obtenidas mediante el procedimiento de crecimiento descrito son de $(\text{GaAs})_{1-x}(\text{Ge}_2)_x$.

2. El ancho de la banda prohibida se modifica con la concentración de Ge, dependiendo de la temperatura de crecimiento y del programa de tiempo de sustrato bajo cada blanco, como se muestra en las Figs. 3.12.a. y 3.12.b..

3. Observamos fuerte absorción, muy probablemente de carácter excitónico en algunas películas que muestran multicapas. Las Figs. 3.10.a. y 3.10.b. muestran la absorción fuerte en 1.0 y 0.97 eV, para $x = 0.12$ y 0.18 (crecimientos 4 y 5) respectivamente. La presencia de multicapas se ve en la Fig. 3.2.b..

4. No existe sustitución preferencial alguna en las subredes por parte del Ge, como la muestran los valores obtenidos para el parámetro R.

5. No es posible diferenciar en el modo de alta resolución una separación de los picos de reflexión de las películas crecidas de aquellos de los substratos (Fig. 3.7.b.). Esto se debe a que los parámetros de red de $(\text{GaAs})_{1-x}(\text{Ge}_2)_x$ y GaAs difieren en menos de 10^{-3} % y por lo tanto, la diferencia entre los ángulos de difracción es únicamente de centésimas de grado como lo mostraría un cálculo elemental.

6. Se observan dislocaciones de borde en algunos crecimientos, que únicamente aparecen en cristales que coalescen.

PERSPECTIVAS DE TRABAJO.

Se propone como trabajo futuro: (1) medir la transmitancia de los sistemas multicapas obtenidos en el desarrollo del presente trabajo con tal de determinar si la absorción fuerte que presentan a temperatura ambiente es, efectivamente, de carácter excitónico, (2) crecer aleaciones de $(\text{GaAs})_{1-x}(\text{Ge}_2)_x$ de alta calidad cristalina a temperaturas más altas, con razones de deposición menores y para todo el rango de la concentración x de Ge, (3) crecer sistemas multicapas de GaAs y Ge a temperaturas más altas y de diferentes espesores, y (4) estudiar principalmente las propiedades morfológicas, ópticas, eléctricas y estructurales de las películas obtenidas de las propuestas (2) y (3).

REFERENCIAS

- ALF82: Zh. I. Alferov, M. Z. Zhingarev, S. G. Konnikov, I. Y. Mogan, V. P. Ulin, V. E. Umanskii and B. S. Yavich., *Sov. Phys. Semicond.* 16, 532 (1982).
- BAR82: S. A. Barnett, M. A. Ray, A. Lastras, B. Kramer, J. E. Greene, P. M. Raccah, L. I. Abels, *Elects. Lett.* 18,981 (1982).
- BEH91: R. Berish y K. Wittmaack, *Topics in Applied Phys.* 64, Cap. 1 (1991).
- BIS69: H. E. Bishop y J. C. Rivière, *Surf. Sci.*, 17, 462 (1969).
- CAR68: G. Carter y J. S. Collington, *Ion Bombardment of Solids* (Elsevier, 1968).
- CHA74: J. S. Chapin, *Res./Dev* 25,37 (1974).
- CRI91: R. von Criegern en *Analysis of Microelectronic Materials and Devices*, edit. por M. Grasserbauer y H. W. Werner, pags. 349-353 (Wiley, 1991).
- CUL78: B. D. Cullity, *Elements of X - ray Difraccion*, Caps. 13 y 14 (Addison - Wesley, 1978).
- CUL178: B. D. Cullity, *Elements of X-ray Difraccion*, Appendix 12 (Adisson - Wesley, 1978).
- DAV67: P. D. Davidse y L. I. Maissel, *J. Vac Sci. Technol.* 4, 33 (1967).
- DAV68: P. D. Davidse, L. I. Maissel, U. S. Patent 3,369,691 (1968).
- DAV84: L. C. dAVIS, H. Holloway, *Phys. Rev. Lett.* 53, 830 (1984).
- DAV87: L. C. Davis, H. Holloway, *Phys. Rev. B* 35, 2767 (1987).
- ING86: S. J. Ingre, W. M. Lau y N. S. McIntyre, *J. Vac. Sci. Technol. A* 4, 984 (1986).
- KAM65: M. Kaminsky, *Atomic and Ionic Impact Phenomena on Surface* (Academic Press, 1965).
- KAY62: E. Kay, *Adv. Electron Phys.* 17, 245 (1962).
- KAY63: E. Kay, *J. Appl. Phys.* 34, 760 (1963).
- KAY68: E. Kay, A. P. Poenish, U.s. Patent 2,282,815 (1966).
- KES59: Y. G. Kesaev y V. V. Pashkova, *Sov. Phys. - Tech. Phys.* 4, 254 (1959).
- KIM85: K. Kim, E. A. Stern, *Phys. Rev. B* 32, 1019 (1985).
- KIM94: Y. W. Kim, D. H. Mei, D. Lubben, I. Roberson y J. E. Greene, *J. Appl. Phys.* 76 (3), 1644 (1994).

- KNA64: W. Knauer y E. R. Stack, Trans. Natl. Vac. Symp., 10th, Boston 1963, p. 180 (1964).
- LOG90: Joseph S. Logan, Handbook of Plasma Processing Technology, ed. por Rossnagel, Cuomo y Westwood, pag. 146, (Noyes Publications, 1990).
- MAI66: L. I. Maissel, Phys. Thin Films 3, 61 (1966).
- MAS85: J. Massies y J. P. Contour, J. Appl. Phys. 58, 806 (1985).
- MCK87: J. P. McKelvey, Fis. del Estado Sólido y de Semiconductores, pags. 413 y subsecuentes (Limusa, 1987).
- MCKE87: J. P. McKelvey, Fis. del Estado Sólido y de Semiconductores, pag. 348 (Limusa, 1987).
- MEI89: D. H. Mei, Y. W. Kim, D. Lubben y J. E. Greene, Appl. Phys. Lett. 55, 2646 (1989).
- NEW83: K. E. Newman, A. Lastras Martínez, B. Kramer, S. A. Barnett, M. A. Ray, D. Dow, J. E. Green y P. M. Raccah, Phys. Rev. Lett. 50, 1446 (1983).
- NEWM83: K. E. Newman, J. D. Dow, Phys. Rev. B27, /495 (1983).
- NOR74: A. J. Noreika, M. H. Francome, J. Appl. Phys. 45, 3650 (1974).
- OSO91: Roberto Osorio, Sverre Froyen y Alex Zunger, Phys. Rev. B 43, 1405 (1991).
- PAT67: W. L. Patterson, G. A. Shirn, J. Vac. Sci. Technol. 4, 343 (1967).
- PEN36: F. M. Penning, Physica (Utrecht) 3, 873 (1936).
- RAL87: J. D. Ralston, S. O'Brien, G. W. Wicks y L. F. Eastman en Gallium Arsenide and Related Compounds 1987 (IOP Publishing Ltd, 1988)
- ROB81: M. T. Robinson en Sputtering By Particle Bombardment I, de. por R. Behrish, Topics Appl. Phys. 47, 219 (Springer, 1981).
- ROD92: Mario E. Rodríguez G., Tesis de Maestría, Instituto de Física - UASLP (1992).
- SEA79: M. P. Seah y W. A. Dench, Surf. Interface Anal., 1,2 (1979).
- SEQ86: F. O. Sequeda, Sputter Deposition and Ion Beam Processes, Parte II, Short Course, pag. 321 (Cinvestav-ipn, 1986).
- SHA86: S. I. Shah, B. Kramer, S. A. Barnett y J. E. Greene, J. Appl. Phys. 59, 1482 (1986).
- SIG69: P. Sigmund, Phys. Rev. 184, 383 (1969).
- SIG81: P. Sigmund, Sputtering by Particle Bombardment I, ed. por Behrisch, Topics Appl. Phys., Vol. 47, Cap. 1 (1981).
- SPR87: A. J. Spring Thorpe, S. J. Ingreby, B. Emmerstorfer, P. Mandeville y W. T. Moore, Appl. Phys. Lett. 50, 777 (1987).
- STA77: P. Staib y U. Dinklage, J. of Phys. E: Sci. Insts. 10, 914 (1977).

- STE85: E. A. Stern f. Ellis, K. Kim, L. Romano, S. I. Shah, J. E. Greene, Phys. Rev. Lett. 54, 905 (1985).
- SUG89: M. Sugawara, P. Fujii, A. Kuramata, T. Uchida, S. Yamazaki y K. Nakajima en Gallium Arsenide and Related Compounds 1989 (IOP Publishing Ltd, 1990).
- THO68: M. W. Thompson, Philos. Mag. 18, 337 (1968).
- VOS72: J. L. Vossen y E. B. Davidson, J. Electrochem. Soc. 119, 1708 (1972).
- VOS78: John L. Vossen, Werner Kern, Thin Film Processes, pags. 15 y 18 (1978).
- WAN89: S. Wang, Fundamentals of Semiconductor, Theory and Device Physics, pags. 236 - 238, (Prentice Hall,1989).
- WAR69: B. Warren, X - ray Diffraction, Caps. 5 y 12 (Addison - Wesley, 1969).
- WAS70: K. Wasa and S. Hayakawa, Rev. Sci. Instrum. 40, 693 (1969).

EX LIBRIS



SISTEMA DE
BIBLIOTECAS
U.A.S.L.P.

No. DE REG.