

ORDENAMIENTO ATÓMICO DE ALEACIONES
SEMICONDUCTORAS $(III - V)_{1-x}(IV_2)_x$

TESIS que para obtener el grado de
MAESTRO EN CIENCIAS

presenta

MARIO ENRIQUE RODRÍGUEZ GARCÍA

FACULTAD DE CIENCIAS
UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE SAN LUIS POTOSÍ

OCTUBRE DE 1991

A mis Padres

Rubén Darío Rodríguez P.
y
Hermelina García de Rodríguez

y
A la Memoria de mi Abuela
Adela Garcia

A mis hermanos

Rubén Dario
Julián
Cesar Augusto
Jairo Ancizar
Marle Luz
Raúl Alberto
Beatriz Lorena

y con todo el cariño del mundo a
Mónica Andrea

CONTENIDO

ORDENAMIENTO ATOMICO DE ALEACIONES SEMICONDUCTORAS $(III - V)_{1-x}(IV_2)_x$

	Página
RESUMEN	1
INTRODUCCION	2
I. MARCO TEORICO	4
I.1 Estructura tipo diamante	4
I.2 Estructura tipo zincblenda	4
I.3 Fases zincblenda y diamante	5
I.4 Parámetros de orden de corto y largo alcance	6
II. REVISION BIBLIOGRAFICA	8
III. DESCRIPCION DEL MODELO	13
III.1 Modelos y algoritmo	13
III.2 Discusión del modelo	16
III.3 Red zincblenda-diamante	17
III.4 Relajación de prohibición de enlaces III-III,V-V	18
III.5 Modelos cinéticos de crecimiento epitaxial	19
IV. RESULTADOS Y DISCUSION	21
IV.1 Modelo bidimensional	21

IV.2 Modelo tridimensional	22
IV.3 Influencia de antisitios	23
IV.4 Modelo cinético	24
V. CONCLUSIONES	28
VI. REFERENCIAS	30

AGRADECIMIENTOS

Siendo justo en este sentido creo que utilizaría más cuartillas de las que utilicé en la redacción de esta tesis, para agradecer a tantas personas que de un modo u otro contribuyeron no solo para este trabajo de tesis sino también en mi formación académica. En mi estadia en México he contado con el apoyo y amistad de mis Compañeros y Maestros que son fundamentales para llevar a buen término esta fase de mi vida.

Inicialmente quiero agradecer al Dr. Alfonso Lastras Martínez por el apoyo brindado para la realización de esta tesis y de manera seguida su gran colaboración para mi estadía en este país, sin la cual mi labor hubiese sido trunca. También quiero manifestar mi gratitud con el Dr. Miguel Angel Vidal por su gran colaboración en la asesoría y revisión de esta tesis.

A los doctores Jesús Urías Herminosillo y René Asomosa por la revisión detallada de esta tesis. Muy especialmente quiero agradecer al Doctor Francisco Mejía Lira de quien recibí más que formación académica y al Dr. Faustino Aguilera Granja por las $n + 1$ consultas y por toda su colaboración para la revisión y redacción de esta tesis. También presento mi gratitud a el M. en C. Facundo Ruiz y al Lic. Humberto Peña quienes de una manera desinteresada me enseñaron los fundamentos de programación con los cuales dí inicio a este trabajo, en este sentido quiero agradecer al Lic. Raúl Balderas y Luis Alfonso Lastras por su gran colaboración. Y de una manera especial a Patricia Huerta, Giselda Rodríguez, Lupita Carrizales y Norma Beltrán por su colaboración en la revisión del manuscrito y de una manera especial al M. en C. Gustavo Ramirez por su paciencia y colaboración durante mi estadía en su laboratorio.

A la Universidad del Quindío, Colombia por su apoyo para la realización de mi maestría, especialmente al Dr. Hernando Ariza y al M. en C.

Andrés Granados a quienes agradezco profundamente toda su confianza.

A la Secretaría de Relaciones Exteriores de México por conducto del Señor Lic. Arturo Márquez del Prado de quien en todo momento recibí colaboración, y a la Universidad Autónoma de Zacatecas por intermedio de la Escuela de Física por su respaldo y cooperación.

Y un gran y sincero agradecimiento al Instituto de Física de la Universidad Autónoma de San Luis Potosí representado por todos sus Maestros y compañeros.

Al Fondo de Apoyo a la Investigación de la Universidad Autónoma de San Luis Potosí por su valiosa colaboración desinteresada.

De una manera muy especial quiero agradecer a la Señora Virginia Maurine Terrel por todo por el cariño que ha depositado en mí.

INTRODUCCION

Las aleaciones metaestables semiconductoras con composición estequiométrica $(III - V)_{1-x} (IV_2)_x$ presentan propiedades físicas interesantes en relación al ordenamiento cristalino de los átomos que lo componen. Esto está fundamentalmente relacionado con el hecho de que los dos semiconductores que forman dichas aleaciones tienen estructuras cristalográficas diferentes; es decir, zincblenda para el semiconductor $(III - V)$ y diamante para el semiconductor (IV) . Dadas estas condiciones, cabe la pregunta de cuál es la estructura cristalina, zincblenda o diamante de la aleación resultante. Definiremos la estructura diamante como aquella en la cual los átomos que componen la aleación ocupan cualquier sitio de la red cristalina indistintamente; por el contrario, en la estructura zincblenda los aniones y cationes del semiconductor $(III - V)$ ocupan preferencialmente lugares en subredes definidas.

En relación a lo anterior, Newman et al. [1] publicaron en 1983 evidencia experimental para las aleaciones $(GaAs)_{1-x}(Ge_2)_x$, que indicaba la presencia de una transición de fase orden-desorden, zincblenda-diamante, a una composición crítica de germanio $x_c = 0.3-0.35$. Esta conclusión fue obtenida a partir de mediciones de la brecha óptica fundamental E_o en función de la variación de x .

Posteriormente Shah et al. [2], realizaron mediciones de rayos X para las aleaciones $(GaSb)_{1-x}(Ge_2)_x$ encontrando una composición crítica $x_c = 0.3$, en acuerdo con Newman et al. [1]. En fecha más reciente, A. Las-tras Martínez et al. [3] encontraron evidencia experimental que muestra que la transición de fase zincblenda-diamante ocurre en las aleaciones $(GaAs)_{1-x}(Si_2)_x$ a una composición $x_c = 0.35$.

Varios modelos han sido propuestos para predecir el valor de la composición crítica a la cual ocurre la transición de fase zincblenda-diamante en

las aleaciones del tipo $(III - V)_{1-x}(IV_2)_x$.

D'yakonov et al. [4] propusieron un modelo de percolación que predice una composición $x_c = 0.58$, la cual no concuerda con los datos experimentales. Posteriormente, Kim et al. [5] y Holloway y Davies [6] propusieron modelos cinéticos, en los que la composición crítica x_c depende de la dirección cristalográfica del crecimiento epitaxial, encontrando para la dirección $[100]$ $x_c = 0.34$.

En este trabajo, se demuestra mediante simulaciones del tipo Monte Carlo que:

- a. La composición crítica x_c está fundamentalmente determinada por el número de coordinación de las estructuras zincblenda y diamante, con una influencia moderada de factores cinéticos o termodinámicos.
- b. El valor de la concentración crítica a la cual ocurre la transición se encuentra entre los valores $0.28 - 0.36$

Los resultados de nuestra simulación muestran una buena concordancia entre los valores experimentales reportados en la literatura para el parámetro de orden a largo alcance de las aleaciones, y el calculado con nuestro modelo.

Esta tesis está organizada como sigue: En el capítulo I se describen las estructuras zincblenda y diamante, y se generaliza el concepto de fases zincblenda y diamante para aleaciones $(III - V)_{1-x}(IV_2)_x$. En el Capítulo II se hace una revisión de los resultados, tanto teóricos como experimentales publicados hasta la fecha en relación a las aleaciones $(III - V)_{1-x}(IV_2)_x$. En el capítulo III se describe la técnica utilizada en nuestra simulación, la cual constituye la base de esta tesis. En el capítulo IV se discuten los resultados obtenidos, y, finalmente, en el Capítulo V se dan las conclusiones del trabajo.

CAPITULO I

MARCO TEORICO

En este capítulo describiremos primeramente las estructuras cristalinas zincblenda y diamante, características de los semiconductores III-V y IV, respectivamente. Enseguida, consideraremos la generalización del concepto de fase zincblenda y fase diamante, aplicables a las aleaciones semiconductoras $(III-V)_{1-x}(IV_2)_x$. Finalmente, definiremos los parámetros de orden de largo y corto alcance para estas mismas aleaciones.

1.1. ESTRUCTURA TIPO DIAMANTE

La estructura cristalina del tipo diamante se puede concebir como dos subredes cúbicas centradas en la cara (*fcc*), interpenetradas y desplazadas entre si a lo largo de la diagonal del cubo por una distancia igual a un cuarto de la longitud de dicha diagonal (figura 1). En forma estricta, la estructura diamante se forma a partir de una red *fcc* con una base de dos átomos idénticos (en $(0,0,0)$ y $(1/4, 1/4, 1/4)$ para el sitio cristalino $(0,0,0)$). Cada átomo en esta estructura está ligado tetraédricamente con cuatro átomos idénticos. La celda unitaria convencional contiene ocho átomos. Algunos materiales que cristalizan en esta estructura son: carbono, silicio, germanio y estaño en su fase α .

1.2. ESTRUCTURA TIPO ZINCBLENDA

De la misma manera que para el diamante, la estructura zincblenda está compuesta por dos subredes (*fcc*) desplazadas una con respecto a la otra

un cuarto de la diagonal del cubo de la celda unitaria (figura 2). En este caso, sin embargo, las dos subredes están ocupadas por átomos diferentes (una subred por átomos III y la otra por átomos V, en el caso de los compuestos III-V). En la estructura zincblenda, cada átomo está rodeado por cuatro átomos del otro tipo. Los semiconductores que cristalizan en esta estructura reciben el nombre de semiconductores polares, debido al hecho de que las dos subredes que componen esta estructura tienen un carácter definido aniónico o catiónico. Algunos materiales que cristalizan en este tipo de estructura son InSb, GaAs, InP y GaP.

1.3 FASES ZINCBLENDA Y DIAMANTE.

En una aleación $(III - V)_{1-x}(IV_2)_x$ podemos distinguir dos casos:

- a. Los átomos III ocupan preferencialmente una subred (catiónica) al igual que los átomos V (subred aniónica), los átomos del semiconductor IV ocupan sitios al azar en ambas subredes (figura 3b). En este caso, decimos que la aleación está en la fase zincblenda, es decir, en una fase donde se distinguen una subred preferencialmente de aniones y otra de cationes, al igual que los semiconductores que cristalizan en la estructura zincblenda.
- b. Los tres átomos, III, IV y V, ocupan al azar lugares en cualquiera de las dos subredes f.c.c. En este caso, diremos que la aleación está en la fase diamante, en la que las dos subredes no tienen un carácter aniónico o catiónico definido, al igual que los materiales que cristalizan con la estructura del diamante (figura 3.a).

En función de la composición x , una aleación $(III - V)_{1-x}(IV_2)_x$ puede existir en cualquiera de las dos fases zincblenda y diamante. Si x es muy pequeña, podemos esperar que el efecto desordenante de los átomos IV incrustados en la matriz III-V no sea lo suficientemente fuerte para que los átomos III y V pierdan "memoria" de su respectiva subred. Sin embargo,

a medida que la concentración x se incrementa, los átomos IV interferirán cada vez más en las correlaciones de largo alcance de los átomos III y V, hasta que, a una concentración crítica x_c , estos no recuerdan más cual es la subred que les corresponde, produciéndose una transición de fase zincblenda-diamante.

1.4 PARÁMETROS DE ORDEN DE LARGO Y CORTO ALCANCE

La transición de fase zincblenda-diamante es una transición orden-desorden, que puede ser descrita por medio del siguiente parámetro de orden M de largo alcance:

$$M = P_{III}^{III} - P_V^{III} \quad (I.1)$$

donde P_{III}^{III} es la probabilidad de que un átomo del grupo III se encuentre en su propia subred y P_V^{III} es la probabilidad de que un átomo del grupo III esté ocupando un sitio perteneciente a la red de átomos del grupo V. M puede tomar cualquier valor entre 0 y 1. Cuando M es cero nos encontramos en el punto de transición entre las dos fases zincblenda (ordenada) y diamante (desordenada). Hablamos de una fase completamente ordenada cuando el parámetro de orden de largo alcance de la aleación es uno. En este caso se tiene que un átomo del grupo (III) está ocupando exclusivamente un lugar en su subred de igual forma que un átomo del grupo (V).

El parámetro de orden de corto alcance [1,8,14] nos da información sobre el orden local; si el número de pares III-III, V-V es nulo el parámetro de corto alcance es igual a 1; si por otro lado el número de pares III- III y V-V es igual al número de pares III-V y V-III entonces el orden de corto

alcance es igual a cero (0). Definimos el parámetro de corto alcance de la siguiente forma:

$$N = 1 - 2 P_{ii}$$

Donde P_{ii} representa la probabilidad de tener un par de átomos primeros vecinos del mismo tipo.

CAPITULO II

Expondremos de un modo breve algunos de los trabajos de mayor trascendencia tanto en el campo teórico como experimental, relacionados con nuestro tema. En algunos de estos trabajos se hacen supuestos comunes, como es el caso de mantener una perfecta conservación del parámetro de corto alcance de la aleación (es decir la prohibición de enlaces primeros vecinos del tipo Ga-Ga, As-As). En general entre todos ellos se notan desacuerdos sobre el tratamiento termodinámico que debe ser aplicado a este tipo de aleaciones metaestables.

El primer trabajo en el que se reportan resultados experimentales y teóricos relativos al ordenamiento atómico de las soluciones sólidas del tipo $(III - V)_{1-x}(IV_2)_x$, fue publicado por Newman et al. [1]. En dicho trabajo se realizaron medidas de absorción óptica en películas epitaxiales de $(GaAs)_{1-x}(Ge_2)_x$ crecidas por la técnica de pulverización catódica, las cuales demostraron que la curva que describe el ancho de banda prohibida E_0 como función de la concentración de Ge, es altamente no lineal, en forma de V, con un cambio de pendiente de la curva a una concentración x entre 0.3 y 0.4. De acuerdo con Newman et al. [1,14,15], la singularidad de la curva $E_0 - x$ está asociada a una transición de fase, orden-desorden, zincblenda-diamante.

Los resultados experimentales reportados por Newman et al. [1,15] fueron comparados con cálculos de la banda prohibida E_0 en función de la concentración de Ge, en los que se empleó una aproximación de cristal virtual, utilizando para la predicción del ordenamiento atómico un modelo de campo medio. Los resultados de dichos cálculos concordaron razonablemente con las mediciones experimentales realizadas por ellos mismos [1].

Sin embargo, los resultados teóricos de Newman et al. [1] fueron criticados por Holloway y Davies [6], quienes sostuvieron que el modelo

termodinámico de Newman et al. [1] predice un número de antisitios demasiado grande, es decir permite la existencia de pares primeros vecinos del tipo (III-III) y (V-V), lo que es incompatible con la existencia de la banda prohibida en las aleaciones $(GaAs)_{1-x}(Ge_2)_x$. Holloway y Davis [6] basaron sus conclusiones en cálculos de la banda prohibida de la aleación empleando el método de aproximación de Haydock [7]. Sus cálculos teóricos fueron realizados sobre racimos de 1000 a 1600 átomos, bajo condiciones periódicas. Para el desarrollo de este modelo [7] se tienen en cuenta dos condiciones:

1. Sólo existen pares primeros vecinos del tipo Ga-As, lo que implica una perfecta conservación del parámetro de orden de corto alcance de la aleación.
2. Su distribución dentro de la red es completamente al azar.

Los resultados presentados para tres zonas de composición de la aleación son los siguientes:

- a. Para concentraciones $0 < x < 0.25$ se encuentran racimos infinitos de GaAs, y el Ge se presenta en racimos aislados de dos o más átomos.
- b. Para $0.25 < x < 0.75$, al incrementarse la concentración de Ge los racimos de Ge crecen, simultáneamente el GaAs pasa de ser un racimo infinito a racimos aislados de GaAs.
- c. Para $0.75 < x < 1$ todos los átomos de Ge se pueden enlazar para formar un racimo infinito.

En este modelo [7] es importante hacer notar el interés por conocer el ordenamiento atómico de este tipo de semiconductores, pues como es sabido, cuando se desean hacer cálculos de la banda prohibida (gap) se debe presuponer un ordenamiento de la aleación.

En un trabajo teórico publicado por M. I. D'yaconov et al. [4] se considera el problema de calcular la composición crítica para la transición zincblenda-diamante en términos de la teoría de percolación en un red

de diamante, y se sugiere que la existencia de racimos infinitos del semiconductor (III-V) dejan de existir para valores mayores a 0.58; además D'Yaconov et al. [4] en su modelo consideran la imposibilidad de enlaces entre primeros vecinos del tipo (Ga-Ga), (As-As) pues energéticamente son poco favorables, suposición que resulta contraria al modelo de Newman et al. [1].

En publicaciones posteriores [5-9] se hace un mayor énfasis en determinar experimentalmente el ordenamiento atómico, tanto a corto como a largo alcance, de las aleaciones $(III - V)_{1-x}(IV_2)_x$. Stern et al. [8], reportan mediciones de Estructura Fina de Absorción Extendida de Rayos X (E.F.A.E.X), realizadas sobre muestras policristalinas de $(GaSb)_{1-x}(Ge_2)_x$, crecidas por la técnica de pulverizado catódico por radio frecuencia con blancos multiples, con el objeto de determinar su ordenamiento a corto alcance de la aleación en función de la composición del semiconductor (IV). De acuerdo con los resultados de Stern et al. [8], en muestras de $(GaSb)_{1-x}(Ge_2)_x$ estudiadas hasta con una composición $x = 0.58$ se conserva el orden a corto alcance.

Stern et al. [8] reportan también mediciones de difracción de rayos X sobre las mismas muestras de $(GaSb)_{1-x}(Ge_2)_x$, tendientes a examinar el comportamiento del parámetro de orden de largo alcance, concluyendo, que este se conserva solo para valores $x < 0.3$; igualmente presenta resultados de simulación de crecimientos epitaxiales (monocapa por monocapa), así como también de crecimientos esféricos en tres dimensiones a partir de un átomo central. En el caso de las simulaciones del crecimiento epitaxial, se encuentra que para valores de $x < 0.3$, las aleaciones retienen su orden a largo alcance, lo que esta de acuerdo con los resultados experimentales [1,2,3,5,6]. Los resultados en forma tridimensional no concuerdan con los datos reportados pues se encuentra conservación del parámetro de largo alcance para valores de la concentración x del semiconductor (IV) de 0.18. Como resultado del trabajo reportado por Stern et al. [8], se concluye que

el valor de la composición crítica depende de la dirección inicial de crecimiento.

Kiumga Kim et al.[5] reportan simulaciones para crecimientos epitaxiales en diferentes direcciones como son [100],[111] y simulación de crecimientos esféricos a partir de un átomo central, teniendo como primera restricción la prohibición de enlaces primeros vecinos del tipo $(III - III)$, $(V - V)$. Tomando como referencia los trabajos experimentales de (E.F.A.E.X) [8], para la simulación del crecimiento en [5] se realizan mapeos de las estructuras en las direcciones antes mencionadas. También realiza cálculos sobre un modelo analítico teniendo en cuenta las consideraciones mencionadas, los resultados son los siguientes:

En la simulación del crecimiento epitaxial [5] en la dirección [100] obtiene un valor para $x_c = 26 \pm 0.03$ % mientras que el estudio analítico en la misma dirección da un valor para $x_c = 39$ %, por lo que tanto su valor obtenido mediante los dos métodos discrepan de los valores experimentales reportados hasta la fecha. De igual forma [5] presenta resultados para la dirección [111] y simulación de crecimientos esféricos, su principal objetivo es el de demostrar la no unicidad en el valor de x_c atribuyéndolo también a influencias de la cinemática del crecimiento.

Shah et al.[2], reportan mediciones de la intensidad de la línea (200) del patrón de difracción de rayos X en muestras sólidas de $(GaSb)_{1-x}(Ge_2)_x$ en función de la composición de Germanio, crecidas por "deposición catódica por radio frecuencia", tendientes a encontrar una mayor información sobre el ordenamiento atómico en estas aleaciones. La línea (200) es característica de la estructura zincblenda, por lo que su intensidad relativa decrece a medida que se incrementa la composición de Germanio y desaparece para muestras con composición de Germanio $x = 0.3$, manifestando nuevamente la existencia de una transición de fase orden desorden (zincblenda-diamante).

Como se puede desprender de los trabajos antes citados [2-9], se puede

decir que estan de acuerdo en la no existencia de pares primeros vecinos del tipo $(III - III), (V - V)$ pero en recientes publicaciones se ha encontrado en forma experimental la existencia de estos antisitios[12].

H.Ariza [10] presenta resultados experimentales de espectroscopía de termorreflectancia para determinar el ancho de banda E_1 de las soluciones sólidas semiconductoras $(GaAs)_{1-x}(Ge_2)_x$, y cuyo resultado es la observación del cruzamiento de dos ramas en la gráfica de E_1 en función de x , con x al rededor de 0.3, lo que hace evidente la existencia de una transición de fase orden desorden zincblenda-diamante.

A. Lastras. M et al. [3,11] hacen un estudio de reflectancia de anisotropías ópticas en aleaciones epitaxiales metaestables de $(GaAs)_{1-x}(Si_2)_x$, para probar la existencia de una transición de fase zincblenda-diamante. El parámetro de orden de largo alcance en este trabajo se asume que está directamente relacionado con la amplitud del espectro de anisotropía, y está normalizado al espectro de anisotropías del GaAs. En este trabajo las anisotropías desaparecen para aleaciones con concentraciones de silicio de 0.35.

G.Ramirez [13] en trabajo por publicar señala un corrimiento hacia el rojo de E_1 para muestras de $(GaAs)_{1-x}(Si_2)_x$ hasta una concentración de silicio alrededor del 30 %, en mediciones hechas mediante técnicas de electrorreflectancia en (GaAs-Si), que pone de manifiesto la variación de la banda prohibida en función de la concentración de Silicio.

CAPITULO III

DESCRIPCIÓN DEL MODELO

En este capítulo, describiremos en primera instancia el modelo propuesto para simular las propiedades estadísticas de las aleaciones semiconductoras $(III-V)_{1-x}(IV_2)_x$. Se considerarán tanto una red cuadrada bidimensional con coordinación cuatro, como una red tridimensional zincblenda-diamante con la misma coordinación. Esto, con el propósito de evaluar la influencia que en nuestro modelo tiene la topología de la red sobre las propiedades estadísticas de las aleaciones $(III-V)_{1-x}(IV_2)_x$.

En segunda instancia, se considerarán los modelos cinéticos desarrollados por Kim et. al [5] y Holloway and Davies [6] para describir el crecimiento epitaxial de las aleaciones $(III-V)_{1-x}(IV_2)_x$. Esto, con el objeto de comparar los valores de x_c que se obtienen con dichos modelos, con los correspondientes valores obtenidos en esta tesis.

III.1 MODELO Y ALGORITMO PARA EL CALCULO DE LAS PROPIEDADES ESTADÍSTICAS DE LAS ALEACIONES SEMICONDUCTORAS $(III-V)_{1-x}(IV_2)_x$.

Consideraremos en esta sección exclusivamente el caso de una red cuadrada bidimensional; la red zincblenda-diamante se considerará en la sección III-3. Los puntos más significativos del algoritmo computacional desarrollado para simular las propiedades estadísticas de las aleaciones $(III-V)_{1-x}(IV_2)_x$ se describen a continuación (el diagrama de flujo correspondiente se muestra en la figura 4).

Paso N° 1

Se genera una matriz cuadrada 100×100 y se definen dos subredes basados en la paridad de la función $f = x + y$, donde x, y son las coordenadas de cada sitio de la matriz:

$$Si f = \begin{cases} par & \text{la subred corresponde a los átomos III ('aniones),} \\ impar & \text{la subred corresponde a los átomos V (cationes);} \end{cases}$$

donde los átomos III y V pertenecen a los grupos III y V de la tabla periódica.

Paso N° 2

Se llenan ambas subredes con átomos de grupo IV.

En este punto, se comienza a sustituir los átomos IV en ambas subredes, al azar y de manera alternada, por átomos III y V, de acuerdo con las reglas descritas en los pasos 3-6 (Se considerará solamente el proceso de sustitución de un átomo IV por uno de grupo III; el proceso complementario de sustitución de un átomo IV por uno V será fácilmente deducible).

Paso N° 3

Se define un valor para el parámetro S entre 0 y 0.5 el cual establecerá, como se explica líneas abajo, la probabilidad de ocupación P_V^{III} de un átomo III en la subred V, y la probabilidad P_{III}^{III} de ocupación de átomo III en la subred III estará dada por $1 - S$, y por lo tanto el valor del parámetro de orden a largo alcance M (sección 4). Este parámetro S asigna directamente las probabilidades de ocupación de los átomos III y V en las diferentes subredes y en el algoritmo es un número constante.

Paso N° 4

Se escoge al azar un lugar en la red cuadrada, el cual se pretende ocupar con el átomo III, al mismo tiempo que se le asigna, también al azar, un valor al parámetro R entre 0 y 1. Se determina si el lugar escogido está ya ocupado por un átomo diferente al IV, en cuyo caso se escoge al azar otro punto de la red, repitiéndose el proceso hasta que se encuentra un lugar disponible.

Paso N° 5

Una vez superado el paso 2, se determina si alguno de los cuatro primeros lugares vecinos al punto de la red escogido está ocupado por un átomo del grupo III, en cuyo caso se repite el paso 2. Esto es equivalente a asumir un perfecto orden a corto alcance en las aleaciones, o sea la prohibición de enlaces III-III (en la sección III.3 se considera la relajación de esta condición).

Paso N° 6

Una vez superado el paso 3, se determina si la subred a la que pertenece el punto escogido es de cationes o aniones (átomos III o V). En el primer caso, se coloca el átomo III en el sitio escogido si se cumple la condición $R > S$; en caso contrario se procede al paso 2. Si, por otro lado, el punto escogido pertenece a una red de aniones, se coloca el átomo III en el sitio escogido si se cumple que $R < S$, y en caso contrario se procede al paso 2.

Por la manera en que se construye el cristal, y por la prohibición de enlaces III-III y V-V, quedarán necesariamente algunos lugares imposibles de llenar con átomos III o V; como se explica en la siguiente sección, el número de estos lugares determinará la concentración x de la aleación.

III.2 DISCUSIÓN DEL MODELO

Consideremos dos casos particulares: $S = 0$ y $S = 0.5$. En el primer caso se tiene:

$$P_V^{III} = 0, P_{III}^{III} = 1; M = 1, \quad (III.1)$$

esta situación corresponde a una fase perfectamente ordenada (zincblenda) con todos los átomos III y V ocupando solamente sitios en sus respectivas sub-redes. En el segundo caso tenemos:

$$P_V^{III} = P_{III}^{III} = 0.5; M = 0, \quad (III.2)$$

situación que corresponde a una fase completamente desordenada (diamante) con los átomos III y V ocupando en igual proporción las dos subredes de cationes y aniones. Entre estos dos casos extremos se tiene una fase parcialmente ordenada ($0 < S < 0.5$), que corresponde a la zincblenda, de acuerdo a la definición de la sección II, y cuyo parámetro de orden a largo alcance está dado por la ecuación III.2.

Como se mencionó al final de la sección anterior, el porcentaje de lugares ocupados con átomos IV al final del experimento determinan la concentración x de la aleación. En lo particular, la concentración crítica x_c se obtiene haciendo $S = 0.5$, como se mencionó anteriormente las probabilidades de ocupación de los átomos III y V es la misma para cualquier subred. Es decir, con este valor de S se obtiene la concentración *mínima* (identificada con x_c) para la cual existe una fase desordenada de tipo diamante; consistente con esta identificación, la única posibilidad para

obtener con nuestro algoritmo una aleación con una concentración menor a x_c es *ordenar parcialmente* (fase zincblenda) las dos subredes de aniones y cationes ($0 < S < 0.5$).

III.3. RED ZINCBLENDA-DIAMANTE

Como se mencionó en la sección III.1, el algoritmo descrito en la misma vale para una red cuadrada bidimensional. Podemos, sin embargo, modificar fácilmente dicho algoritmo para una red tridimensional zincblenda-diamante (figura 5). Para esto, se mapea la red tridimensional en una red cúbica (lo que optimiza la ocupación de la memoria RAM de la microcomputadora empleada en las simulaciones) por medio de las siguientes funciones, válidas, respectivamente, para las subredes de aniones y cationes:

$$\mathbf{r} = l\mathbf{a}_1 + m\mathbf{a}_2 + n\mathbf{a}_3 \mapsto \mathbf{R} = (l + m + n)\mathbf{x} + m\mathbf{y} + 2(m + n)\mathbf{z},$$

y

$$\mathbf{r}' = l\mathbf{a}'_1 + m\mathbf{a}'_2 + n\mathbf{a}'_3 \mapsto \mathbf{R}' = (l + m + n + 1)\mathbf{x} + m\mathbf{y} + 2(m + n + 1)\mathbf{z},$$

donde $\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2, \mathbf{a}_3$ ($\mathbf{a}'_1, \mathbf{a}'_2, \mathbf{a}'_3$) son los vectores primitivos de la subred fcc de aniones (cationes), y x, y, z , son los vectores primitivos de la red cúbica simple en la que se ha mapeado ambas subredes (figura 6).

Como puede verse, la subred de aniones se mapea en planos de la red cúbica con coordenada z par, mientras que la subred de cationes lo hace en planos con z impares. En nuestro esquema, los primeros vecinos del punto (h, i, j) en la red cúbica simple son los puntos $(h + 1, i, j - 1)$,

$(h, i, j-1)$, $(h, i, j+1)$ y $(h, i+1, j+1)$, si j es impar (catión), y $(h, i, j-1)$, $(h+1, i, j-1)$, $(h, i, j+1)$ y $(h+1, i, j+1)$ si j es par (anión) (figura 7). La simulación en forma tridimensional se realiza para demostrar que la topología de la red influye en la determinación de los valores críticos [4,16].

III.4 RELAJACIÓN DE PROHIBICIÓN DE ENLACES III-III Y V-V

En esta sección, introduciremos en el modelo descrito en las secciones anteriores una cierta concentración de enlaces III-III y V-V. Termodinámicamente, la prohibición de este tipo de enlaces significa que la energía de interacción III-III y V-V es infinita. Esto por supuesto no es así y debemos esperar que a la temperatura de síntesis de las aleaciones se incorpore un cierto número de pares III-III y V-V [12]. De esta manera, no se tendrá ya una orden perfecto a corto alcance.

Para permitir la existencia de pares III-III y V-V, se define al inicio del algoritmo un parámetro T entre 0 y 1, el cual definirá el orden a corto alcance de la aleación y se modifica el paso 5 como sigue:

Paso N° 5'

Una vez superado el paso 2, se determina si alguno de los cuatro primeros lugares vecinos al punto de la red escogido está ocupado por un átomo del grupo III, en cuyo caso se escoge al azar un número T_1 ; Si $T_1 > T$ se sustituye el átomo IV por un átomo III, con lo cual se ha incorporado un antisitio en la red; en caso contrario se repite el paso 2.

III.5 MODELOS CINÉTICOS DE CRECIMIENTO EPITAXIAL

Con el objeto de hacer un estudio comparativo de los valores de x_c y el parámetro de orden de largo alcance de las aleaciones $(III-V)_{1-x}(IV_2)_x$, también se hicieron simulaciones con computadora que modelan el crecimiento epitaxial, capa por capa, de las aleaciones $(III-V)_{1-x}(IV_2)_x$. Al igual que en caso del modelo descrito en las secciones III-1 y III-3, el modelo restringe la formación de pares III-III y V-V. Se simuló el crecimiento epitaxial a lo largo de la dirección (100), partiendo de un sustrato III-V. A continuación se describe el algoritmo empleado.

Paso N° 1

Se genera una matriz tridimensional (x, y, z) de $32 \times 32 \times 61$, mapeando la estructura Zinblendá-diamante en dicha matriz de la misma manera descrita en la sección III-3 (figura 7), y se definen dos parámetros: R entre 0 y 0.5, el cual determina la probabilidad de un átomo III (V) en la subred de átomos V (III) y como en el caso bidimensional $1 - R$ corresponde a la probabilidad de ocupación de un átomo III (V) en la subred de átomos III (V), y R' entre 0 y 1 que representa la probabilidad de ocupación de un átomo IV en cualquiera de las dos subredes; como se explica a continuación la existencia de estos dos parámetros determina la composición química de la película epitaxial resultante.

Paso N° 2

Se hace $z = 0$.

Paso N° 3

Se genera la última monocapa del sustrato III-V ($z = 0$), la cual se supone que está formada por átomos III.

Paso N° 4

Se escoge al azar un lugar (x, y) en la monocapa z de la película epitaxial, el cual se pretende llenar con átomos III, V y IV, de acuerdo el procedimiento que se explica en el siguiente paso.

Paso N° 5

Se escogen al azar un número S entre 0 y 1 y un átomo III, IV, o V. Pueden ocurrir cualquiera de los dos casos siguientes:

- a. El átomo escogido es III (o V), en cuyo caso, si no hay átomos III (o V) como primeros vecinos, el sitio sorteado se llena con un átomo III (o V) si $R > S$ y la subred es de cationes ó $R < S$ y la subred es de aniones; en caso contrario se procede al paso 4.
- b. El átomo escogido es IV, en cuyo caso, si $R' > S$, el sitio se llena con un átomo IV; en caso contrario, se procede al paso 4; R' determina la incorporación de átomos IV a la red.

Como puede deducirse de esto último, la composición del cristal resultante estará determinada por el valor que le asignemos a los parámetros R y R' .

Paso N° 6

Se incrementa z en una unidad y se procede al Paso 4, hasta que se termina con el experimento ($z = 61$).

La composición del cristal resultante se obtiene contando el total de átomos III, IV y V incorporados.

CAPITULO IV

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Consideraremos primeramente en la sección IV.1 los resultados obtenidos con el modelo bidimensional; en seguida, en la sección IV.2 se describirán los resultados del modelo tridimensional. En la sección IV.3 se considerará el efecto que sobre el ordenamiento de las aleaciones tiene un parámetro de corto alcance menor que 1. Finalmente, en la sección IV.4 se considerarán los resultados obtenidos con el modelo cinético de crecimiento epitaxial.

IV.1 MODELO BIDIMENSIONAL.

En las figuras 8a-d se muestran los resultados de la simulación bidimensional (secciones de 50×50 átomos, de experimentos con redes 80×80 átomos) obtenidos para varias composiciones del semiconductor IV. Tal como se indica a la derecha de las figuras, los círculos azules y verdes corresponden, respectivamente a átomos III en sitios III y a átomos III en sitios V, mientras que los cuadrados rojos y amarillos corresponden en forma respectiva a átomos V en sitios V y III (las dos subredes III y V han sido arbitrariamente asignadas); los átomos IV se indican por asteriscos negros. De esta manera, las regiones rojo-azul y verde-amarillo corresponden respectivamente a dominios en fase y antifase.

En la figura 9 se muestra la variación del parámetro de orden de largo alcance en función de la composición del semiconductor IV, calculado tal como se describe en las secciones III-1 y III-2. Como puede verse, la composición crítica para la transición de fase orden desorden (zincblenda-diamante) ocurre en $x_c = 0.33 \pm 0.01$; es decir, la transición se presenta cuando las concentraciones de átomos III, IV y V son iguales entre sí.

De las figuras 8a-d puede deducirse lo siguiente:

- 1). Cuando se está por abajo del valor crítico x_c de la transición (figura 8a), se tiene una mayor parte de los átomos III y V en dominios de fase, con incrustaciones de dominios de antifase delimitados por átomos del grupo IV. Se observan pocos átomos IV dentro de los dominios.
- 2). A medida que aumenta la concentración del semiconductor IV hacia el valor crítico x_c , los dominios de antifase aumentan en tamaño hasta equipararse a los dominios de fase en $x = x_c$.
- 3). En el punto crítico los dominios de fase y antifase tienen un tamaño promedio de decenas de átomos.
- 4). El punto crítico $x = x_c$ corresponde a la percolación de los dominios de fase.

IV.2 MODELO TRIDIMENSIONAL.

En las figuras 10a-c se muestran los resultados de la simulación tridimensional. Cada figura incluye todos los átomos de dos planos centrales contiguos de una misma simulación. Como en la dirección [100] la estructura zincblenda presenta planos formados exclusivamente por átomos III o V, es conveniente representar dos planos contiguos a fin de visualizar mejor los dominios de fase y antifase. El significado de los símbolos de las figuras 10a-c es el mismo que en la sección anterior.

En la figura 11 se presenta la variación del parámetro de orden de largo alcance en función de la composición del semiconductor IV, calculado en forma similar al de la figura 9.

Como puede verse, en este caso la transición zincblenda-diamante ocurre en $x_c = 0.36 \pm 0.02$, valor que es más alto que el observado para el modelo bidimensional. Podemos, además, hacer los siguientes comentarios:

- 1). Al igual que para el caso bidimensional, para concentraciones del semiconductor IV por abajo de x_c , se presentan dominios de fase con incrustaciones de dominios de antifase delimitados por átomos IV (figuras 10a-c).
- 2). Tomando en cuenta solamente las dos monocapas mostradas, a la concentración crítica los dominios de fase y antifase comprenden decenas de átomos (figura 10c).
- 3). Cuando la concentración del semiconductor IV es $x = 0.27$ la región de antifase aumenta ($M = 0.72$), haciéndose evidente la existencia de pequeñas cadenas del semiconductor IV formadas por la unión de átomos pertenecientes a dos diferentes planos.
- 4). Cuando la concentración del semiconductor IV es $x = 0.34$ el parámetro de orden a largo alcance aumenta hasta $M = 0.41$. Los dominios de fase y antifase se encuentran uniformemente distribuidos.
- 5). En el punto crítico $x_c = 0.36$ el semiconductor IV está en mayor proporción que cualquiera de los dos restantes componentes III y V.

El incremento en el valor de la concentración crítica x_c con respecto al caso bidimensional es debido a que el camino mínimo para retornar a un mismo punto reticular en la red cuadrada es un anillo de cuatro átomos (figura 12a), mientras que para la red tridimensional es un anillo de seis átomos. Es decir, la concentración crítica x_c depende de la topología de la red.

IV.3 INFLUENCIA DE ANTISITIOS

Al introducir un porcentaje S de antisitios en nuestras modelaciones, la composición crítica a la cual ocurre la transición de fase se reduce por $2S$.

IV.4 MODELO CINÉTICO

Primeramente consideraremos la simulación del crecimiento epitaxial en la dirección [100], partiendo de un plano inicial (sustrato) formado por átomos del grupo (III). Se hicieron experimentos con un total de 60 planos epitaxiales de 50×50 y de 80×80 átomos cada uno. Los resultados obtenidos al aumentar el tamaño de los planos de 50×50 a 80×80 no muestra variaciones significativas.

En el conjunto de figuras 13a-d se presentan dos planos superpuestos (59 y 60) de simulaciones de crecimiento epitaxial para cuatro concentraciones x ; las concentraciones indicadas corresponden al promedio tomado sobre los 60 planos del cristal. El orden a largo alcance de la aleación se obtuvo determinando para el plano 60 las fracciones de átomos de Ga y As en dominios de fase y antifase.

De las figuras 13a-d podemos deducir que el modelo cinético produce un crecimiento epitaxial en el que las fases y antifase tienen un tamaño relativo mayor que en el caso de los modelos bidimensional y tridimensional discutidos con anterioridad.

En la figura 14 se presentan cuatro planos diferentes (48,52, 56,59) de una misma simulación de crecimiento epitaxial a lo largo de la dirección [100], para una aleación con $x = 0.14$. En estas figuras los cuadros representan los átomos en fase en cada plano y los círculos corresponden a los átomos en antifase. De esta gráficas se puede observar que al originarse una semilla de antifase en los planos iniciales de crecimiento esta se mantiene hasta el final del mismo.

El conjunto de figuras 15a-c corresponde a la fracción de átomos en fase (curvas decrecientes) y en antifase (curvas crecientes) de átomos del grupo III, para tres aleaciones ($a : x = 0.24$; $b : x = 0.28$; $c : x = 0.31$) crecidas

a lo largo de [100], en función del número de plano cristalino. Las composiciones mostradas corresponden a promedios sobre todos los átomos del cristal. Como era de esperarse, para composiciones x suficientemente grandes, las curvas para los átomos III en dominios de fase y antifase se hacen iguales a partir de un cierto plano, indicando una fase desordenada (diamante). Para valores pequeños de x ; por otro lado, las curvas para los átomos en dominios de fase y antifase no se hacen iguales al menos hasta el plano 60 mostrado en las figuras 15a-c.

Con el objeto de extrapolar y determinar el comportamiento de las curvas de fase y antifase para planos superiores al 60, se ajustaron ambas curvas a una expresión analítica y se determinó el número del plano en el cual se interceptan. En la figura 16 se muestra el plano de intercepción en función de la composición de la aleación. Como puede observarse, la curva presenta un cambio brusco en su pendiente a una composición alrededor de $x = 0.28$, la cual se identifica como la composición crítica a la cual ocurre la transición zincblenda-diamante. Un exámen más detallado de la figura 16, conduce a $x_c = 0.28 \pm 0.02$.

De todos los resultados presentados con anterioridad, podemos resumir lo siguiente.

- 1). En forma bidimensional la fase y la antifase están mejor definidas que en los demas casos, ya que las condiciones de primeros vecinos son menos restrictivas por encontrarse todos los átomos en un mismo plano.
 - 2). La diferencia de valores críticos en las simulaciones bidimensional y tridimensional se atribuye a la diferencia de anillados, es decir el anillo para el caso bidimensional es de cuatro átomos, mientras que en la estructura real (tridimensional) es de seis átomos.
 - 3). La discrepancia en los valores críticos en la simulación tridimensional y la simulación del crecimiento epitaxial (dirección 100) se debe a las condiciones de enlaces con los primeros vecinos,
-

pues en forma tridimensional cada átomo en la red está restringido por cuatro primeros vecinos, mientras que en el otro caso, el crecimiento es ordenado (plano por plano) y las condiciones de primeros vecinos están restringidas al plano anterior en donde sólo se tienen dos primeros vecinos.

En la figura 17 se presenta (línea continua gruesa) el parámetro de largo alcance obtenido con el modelo tridimensional, juntamente con valores de los parámetros de largo alcance determinados experimentalmente para $(GaSb)_{1-x}(Ge_2)_x$ [2] (línea continua delgada) y para $(GaAs)_{1-x}(Si_2)_x$ [11] (línea punteada).

Los resultados para $(GaSb)_{1-x}(Ge_2)_x$ fueron obtenidos a partir de mediciones de difracción de rayos X , mientras que los correspondientes resultados para $(GaAs)_{1-x}(Si_2)_x$ lo fueron a partir de mediciones de anisotropías ópticas. Como puede observarse de la figura 17, existe un buen acuerdo entre los resultados predichos por nuestro modelo tridimensional y los resultados experimentales para $(GaAs)_{1-x}(Si_2)_x$. En el caso de la aleación $(GaSb)_{1-x}(Ge_2)_x$, el valor experimental de la composición crítica $x_c = 0.3$ es menor al predicho por nuestro modelo tridimensional, estando más de acuerdo con el valor que arroja el modelo cinético ($x_c = 0.28 \pm 0.02$).

Sin embargo, el modelo tridimensional puede ser forzado a coincidir con los resultados experimentales para $(GaSb)_{1-x}(Ge_2)_x$ introduciendo un porcentaje de antisitios del orden del 2-3 %.

Se debe hacer notar que la técnica de rociado catódico con que fueron crecidas ambas películas de $(GaAs)_{1-x}(Si_2)_x$ y $(GaSb)_{1-x}(Ge_2)_x$ nos indicaría que el modelo a emplear para calcular el parámetro de orden de largo alcance debería ser el modelo cinético. Sin embargo, si asumimos que el crecimiento epitaxial no se lleva a cabo estrictamente plano por plano, podríamos justificar el uso del modelo tridimensional. Existe por supuesto evidencia experimental que apoya esta suposición. En trabajos

experimentales de crecimiento de este tipo de aleación por medio de la técnica de Epitaxia por Haces Moleculares [17-19], donde se demuestra que, cuando se hacen crecimientos en forma epitaxial se tiene la presencia de pequeñas mesetas formadas por los haces proyectados sobre el sustrato caliente y que su tamaño depende de forma directa de la temperatura del sustrato y de la energía del haz proyectado y otros factores de crecimiento.

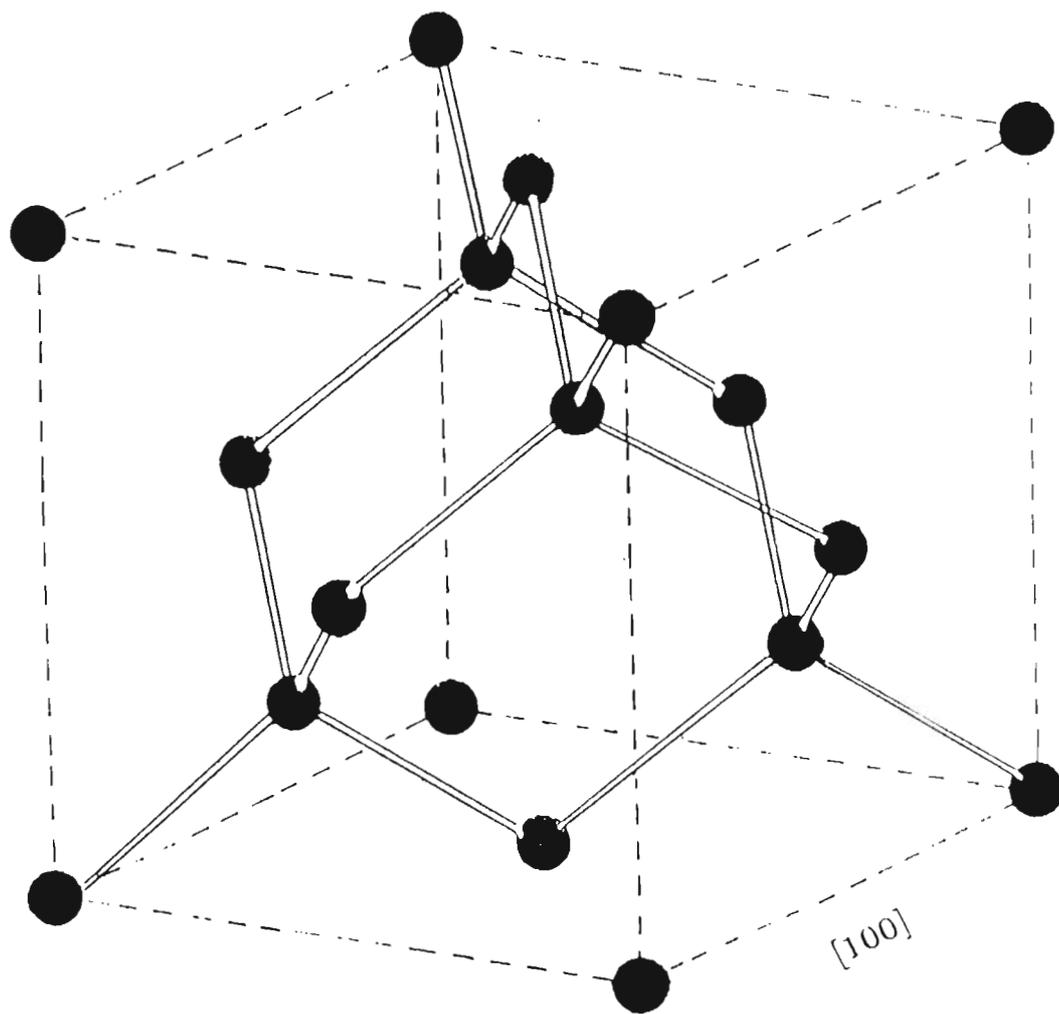
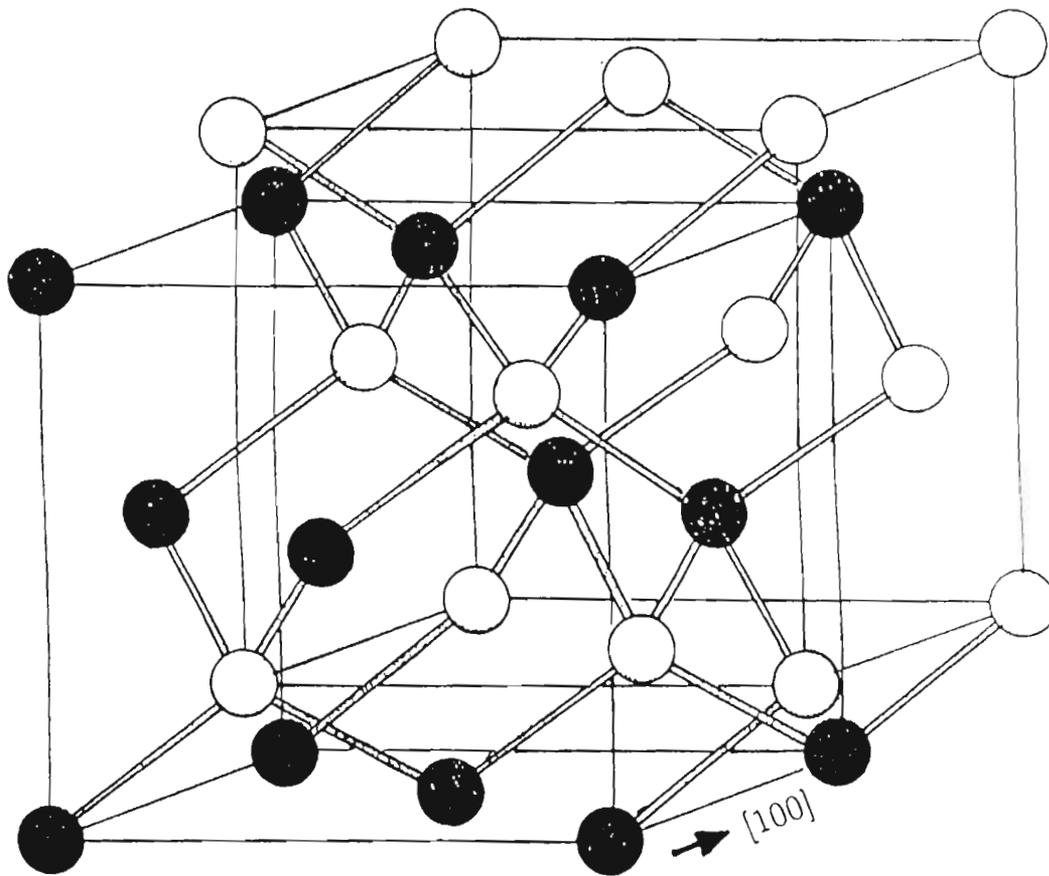


Fig. 1. Estructura Diamante: Esta estructura está formada por dos redes fcc interpenetradas a lo largo de la diagonal principal, desplazadas un cuarto de la longitud de dicha diagonal, todos los átomos de esta red son del mismo tipo



● átomos del grupo III

○ átomos del grupo V

Fig. 2. Estructura Zincblenda: Al igual que la estructura diamante, esta formada por dos redes fcc interpenetradas. En este caso, sin embargo una subred esta ocupada por átomos del grupo III y la otra por átomos del grupo V.

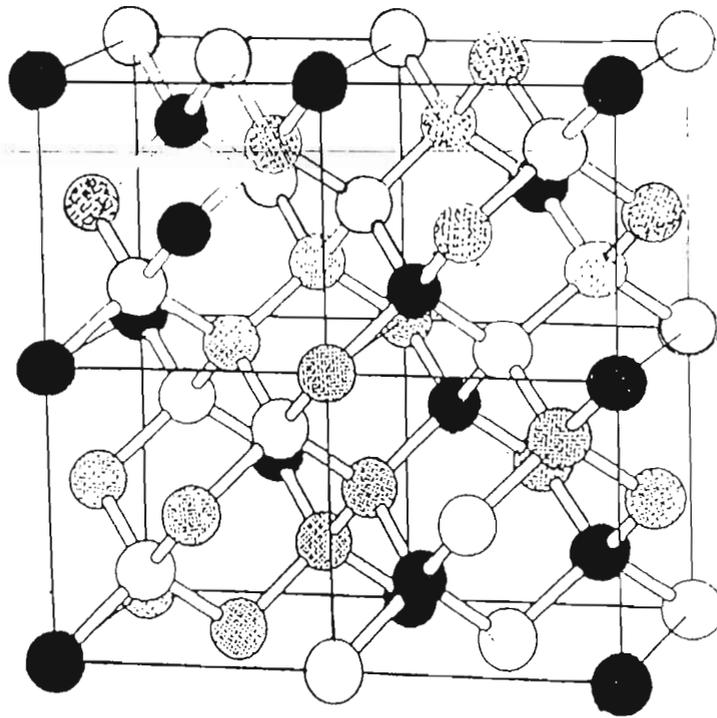


Fig. 3.a. Fase desordenada: En este tipo de red no podemos definir una subred de aniones o de cationes.

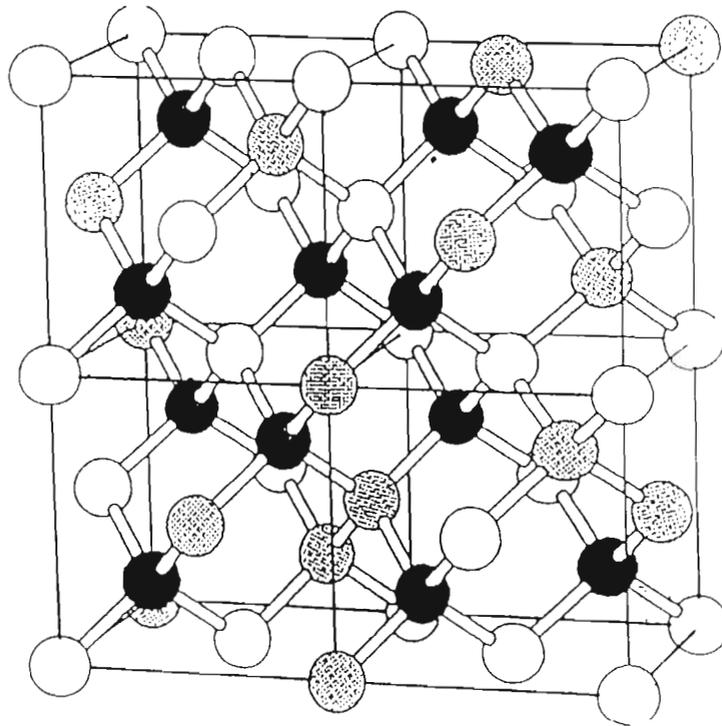


Fig. 3.b. Fase ordenada: Aunque exista una alta concentración del semiconductor (IV) en la aleación, es posible aún distinguir la subred de aniones y la de cationes

● átomos grupo (III) ○ átomos grupo (V) ⊙ átomos grupo (IV)

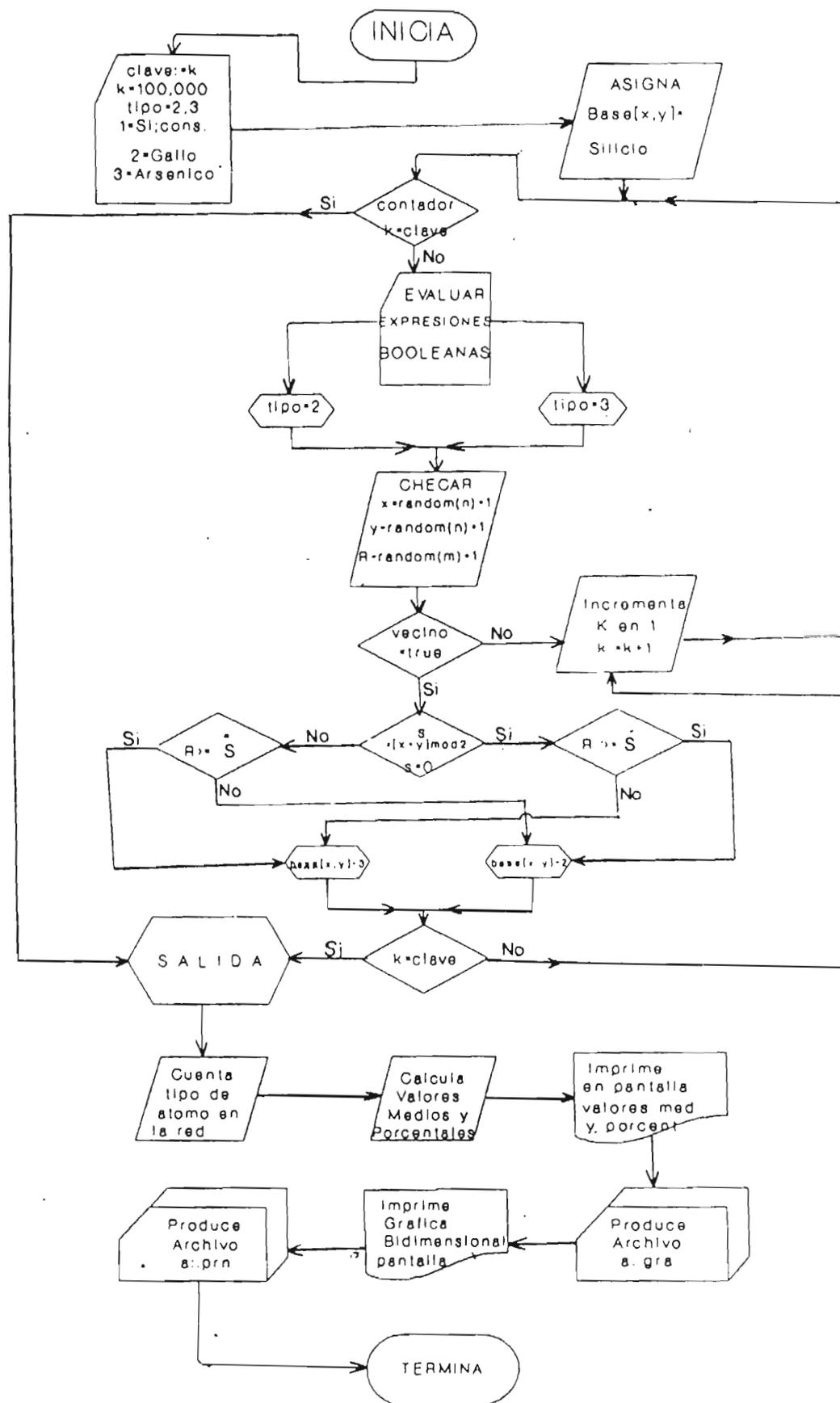


Fig. 4. Diagrama de flujo del algoritmo para la simulación de las propiedades estadísticas de una red bidimensional con coordinación cuatro, con el cual podemos estudiar el comportamiento del parámetro de orden de largo alcance para las soluciones semiconductoras $(III - V)_{1-x}(IV)_{2x}$.

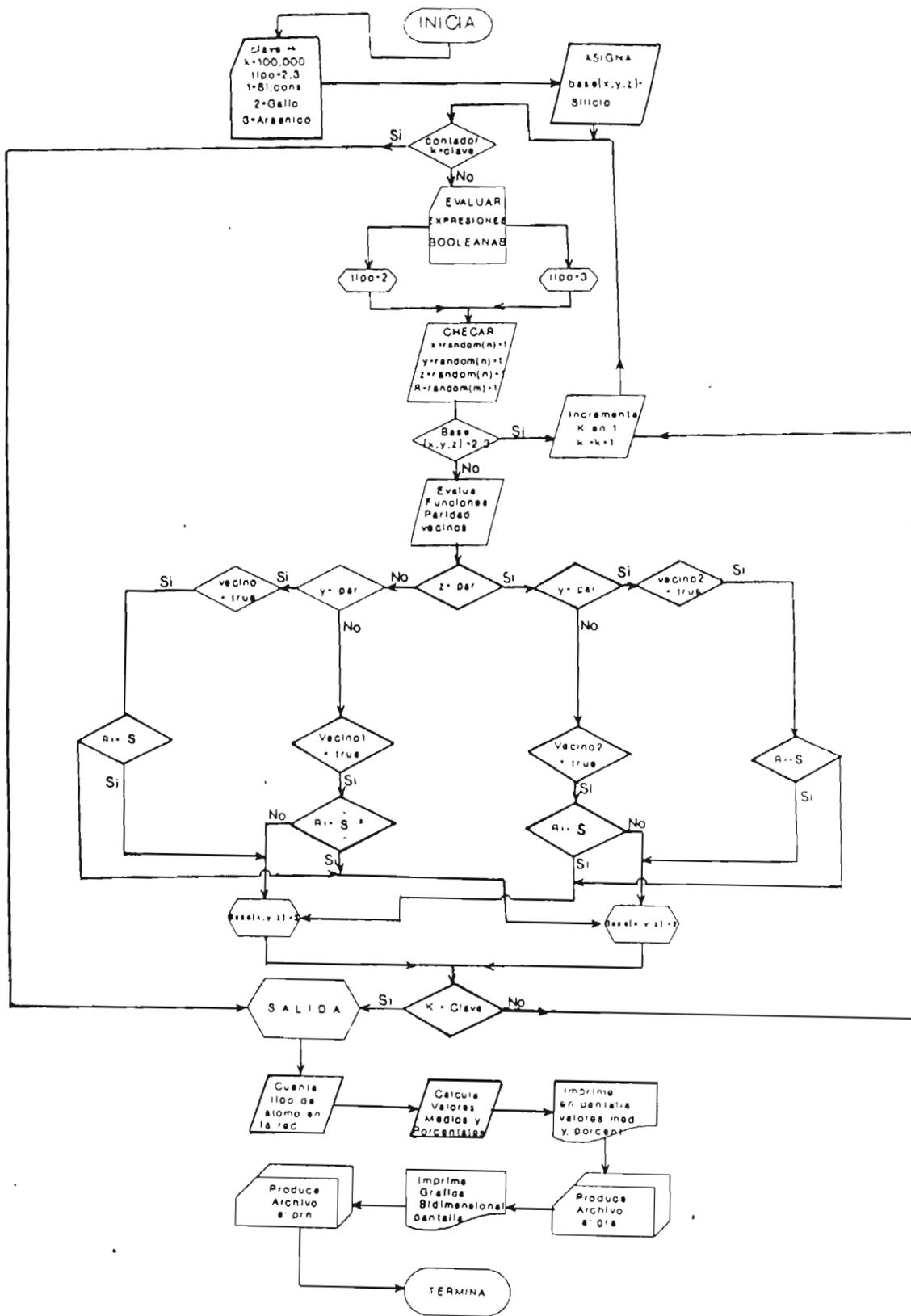


Fig. 5. Diagrama de flujo del algoritmo utilizado sobre redes tridimensionales con coordinación cuatro.

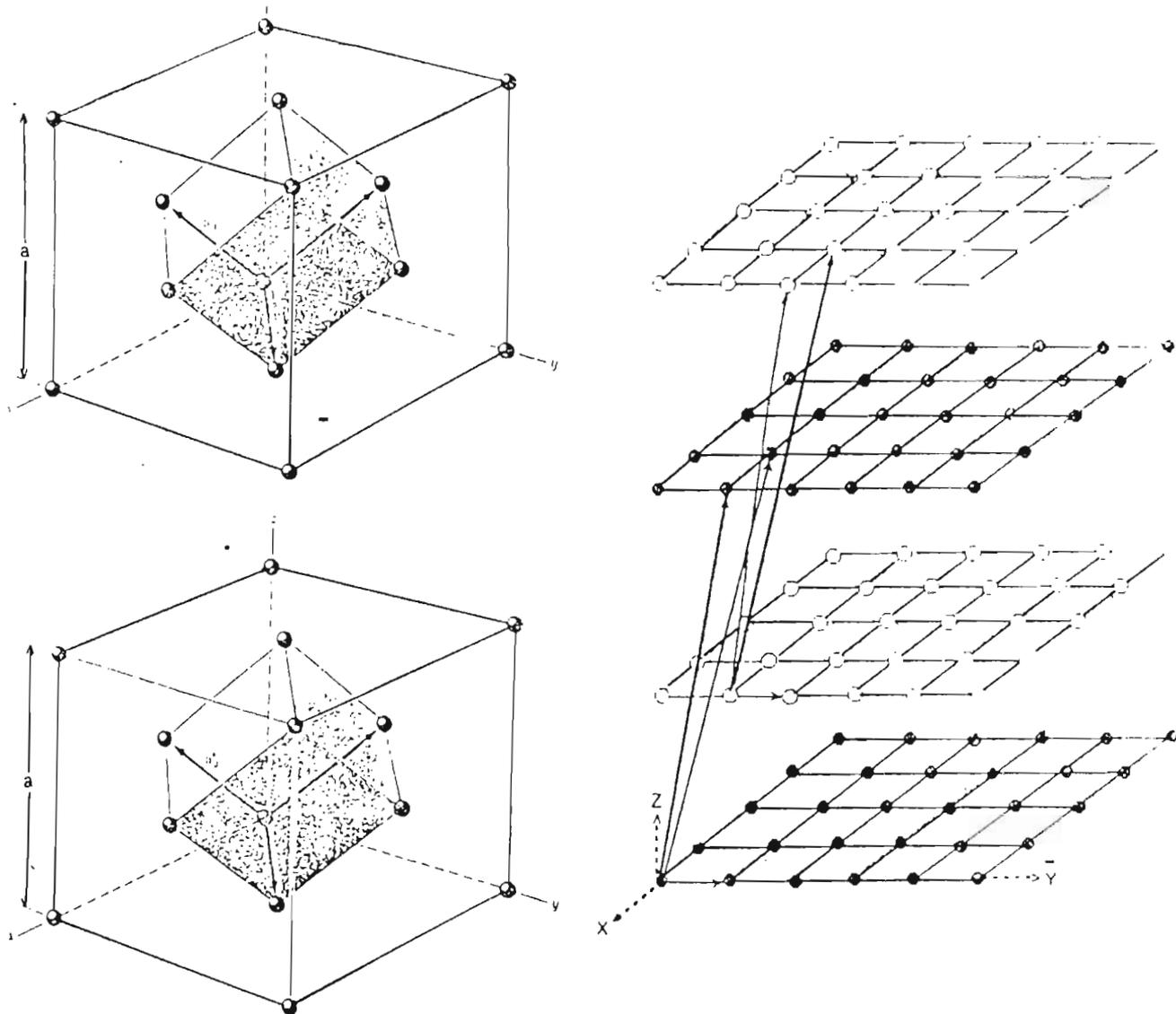


Fig. 6 Mapeo de la estructura real zimbenda-diamante a una estructura cubica simple, en la cual se presentan los vectores primitivos correspondientes a las dos subredes fcc, en ambas estructuras, real y mapeada.

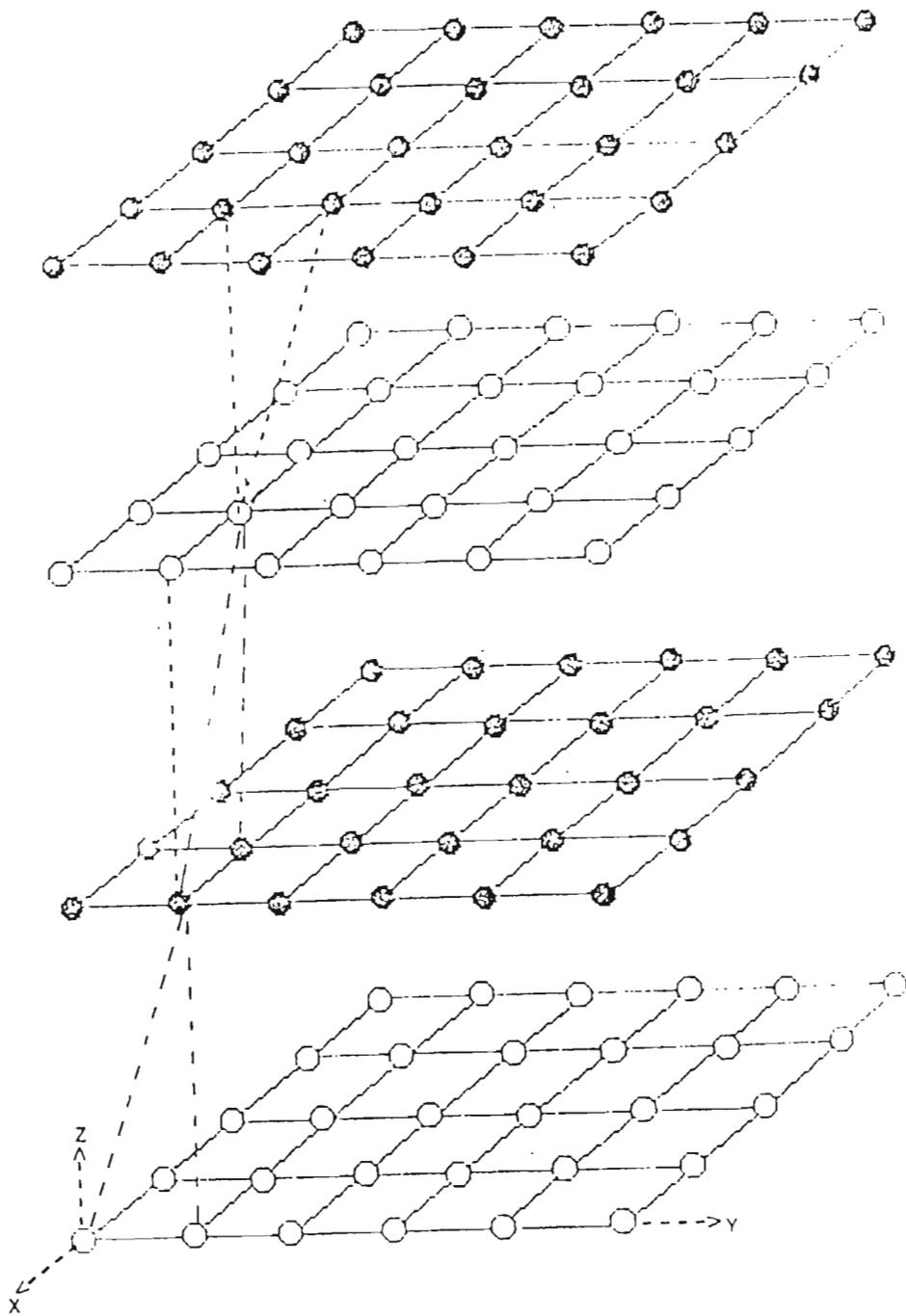
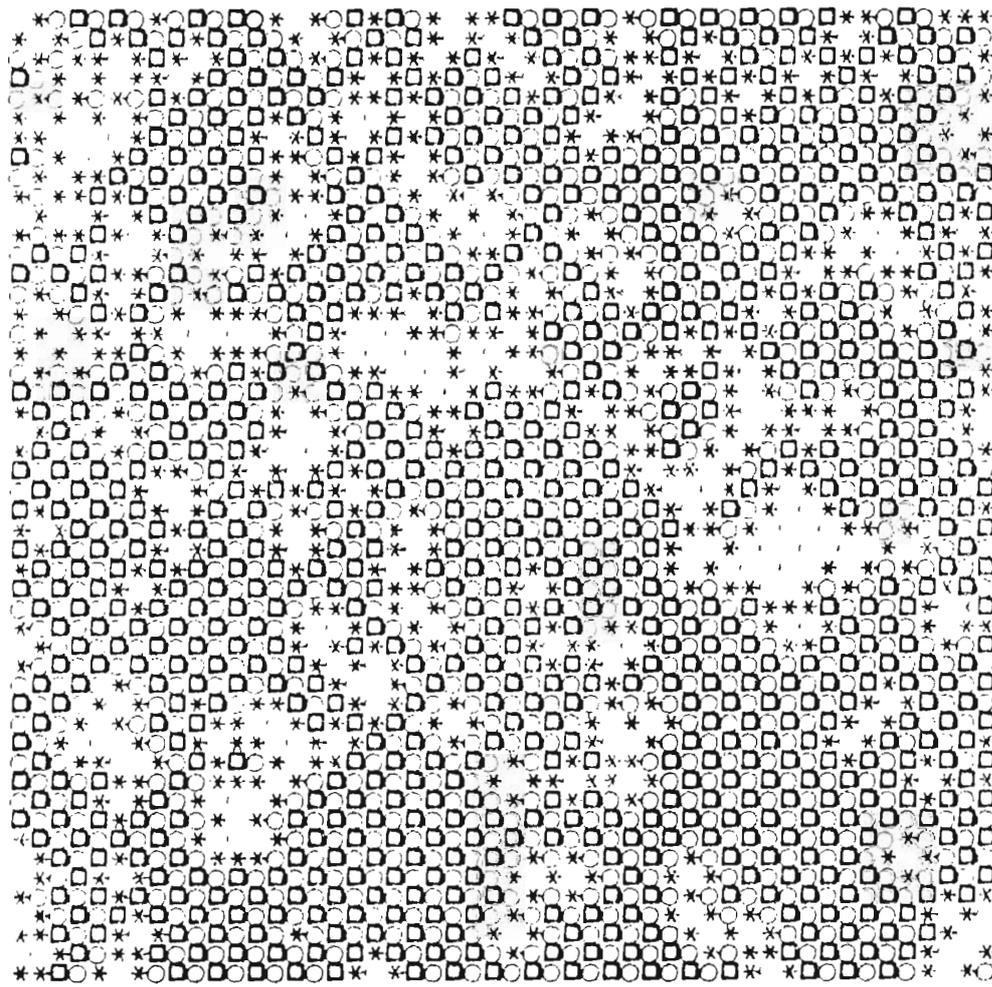


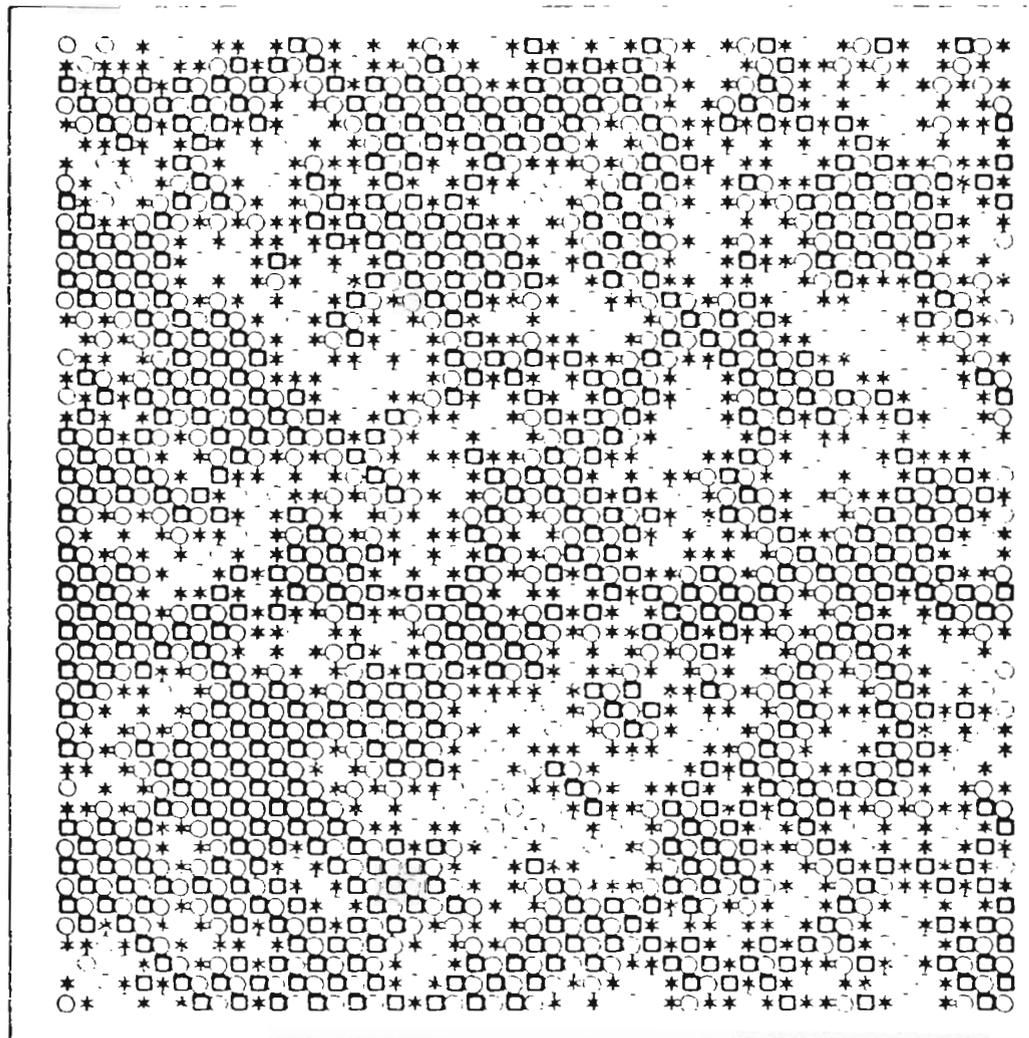
Fig. 7. Primeros vecinos de un átomo en el mapeo de la estructura real en la dirección $[100]$ sobre la red mapeada.



$x = 0.22$

- * IV
- III/V
- V/V
- III/V
- V/III

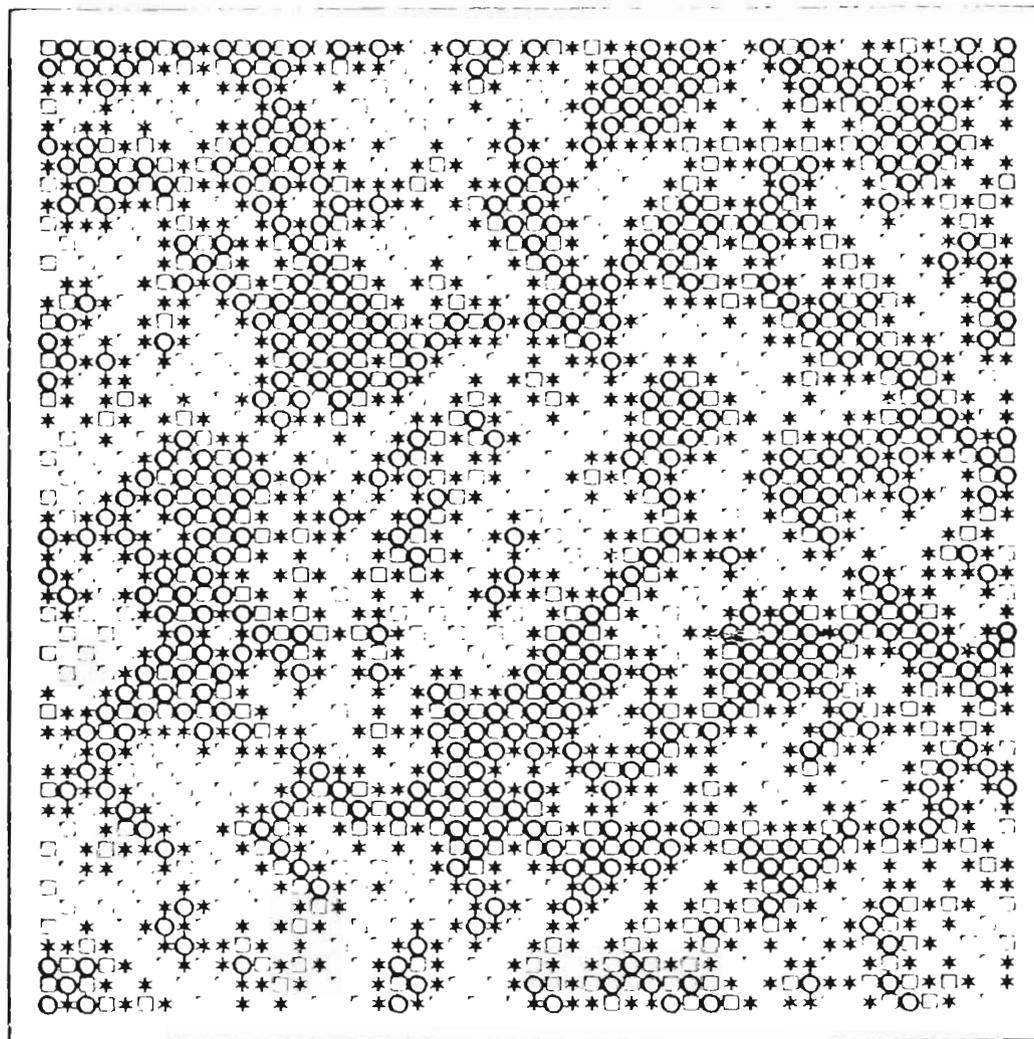
Fig. 8.a. Sección de 50×50 átomos de una red bidimensional de 80×80 , para una concentración del semiconductor V de 0.22, en la cual podemos observar que la mayor parte de los átomos de la aleación se encuentra en dominios de fase.



$$x = 0.29$$

- * IV
- III/III
- ◻ V/V
- III/V
- ◻ V/III

Fig. 8.b Alación con composición $x = 0.29$. Cuando la concentración del semiconductor IV está por debajo de concentración crítica, un porcentaje mayoritario de los átomos de la alación están en dominios de tipo III.



$$x = 0.33$$

- * IV
- III/III
- V/V
- III/V
- V/III

Fig. 8.c Abstracción con una concentración $x = 0.33$. Corresponde a la concentración crítica para una red bidimensional con coordinación cuatro, los dominios de fase y antifase están en igual proporción.

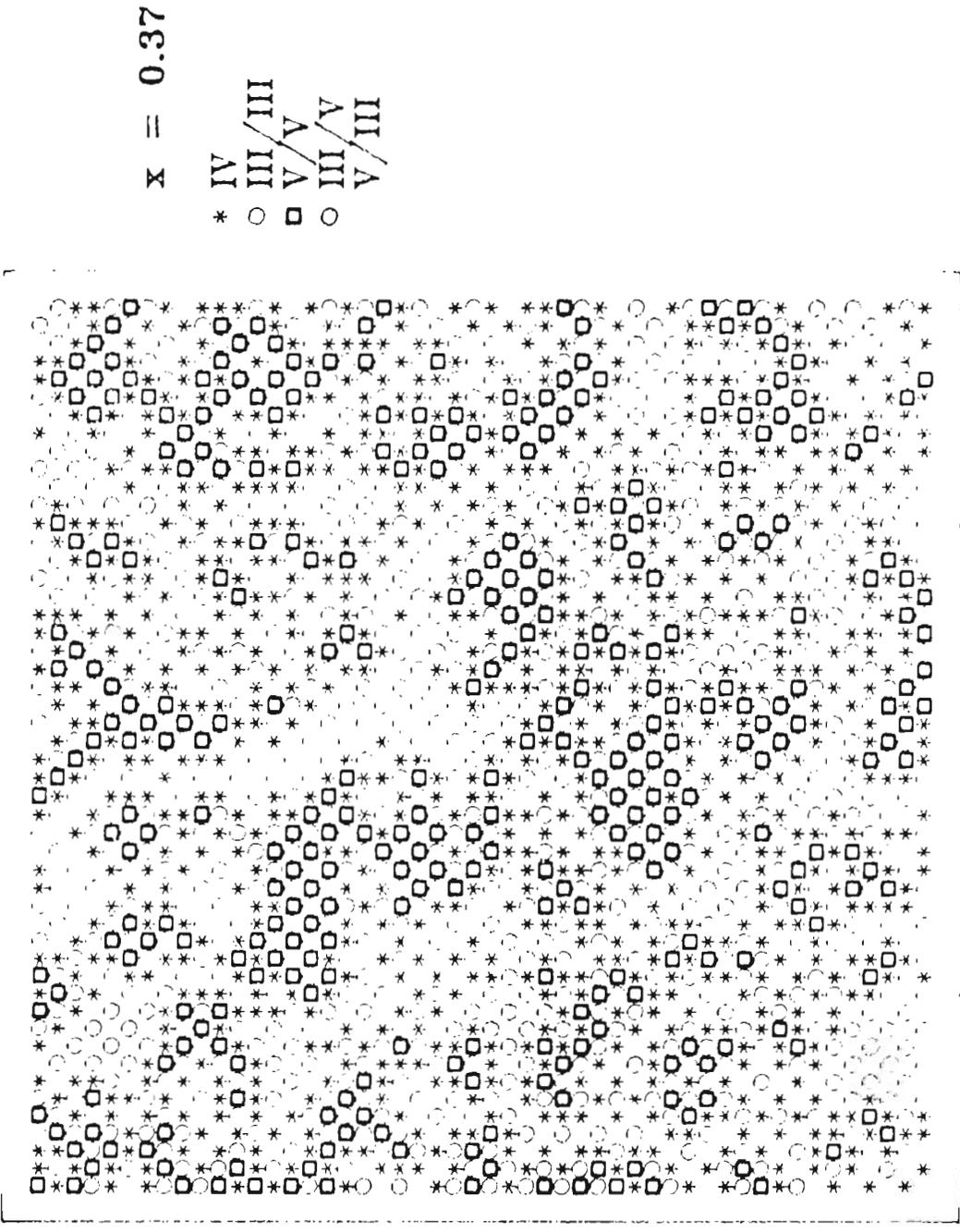


Fig. 8.d Aleación con composición $x = 0.37$. Cuando la concentración del semiconductor IV está por arriba del punto crítico, ya no es posible definir dos subredes, y la aleación ahora está en la fase desordenada (diamante).

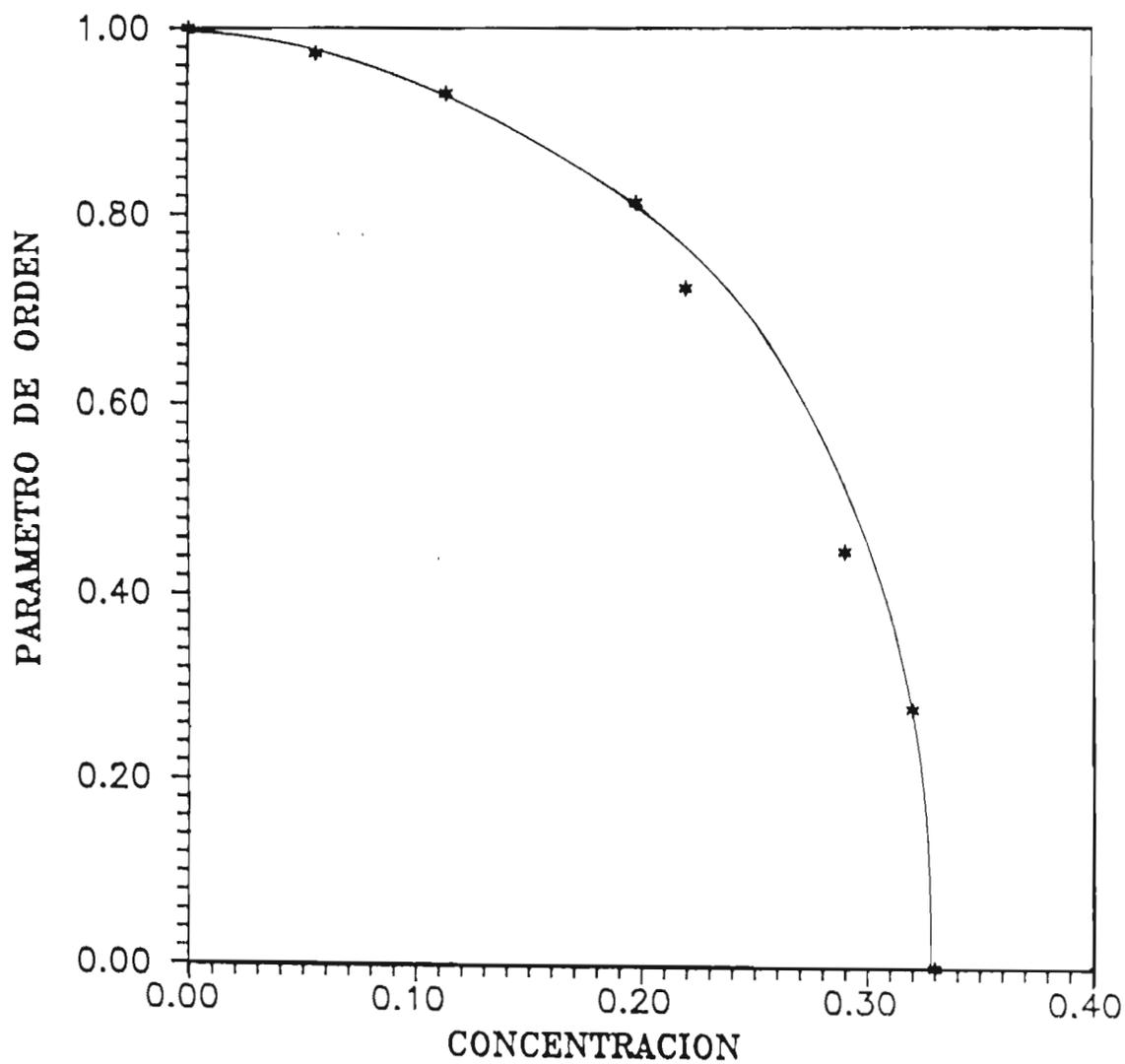
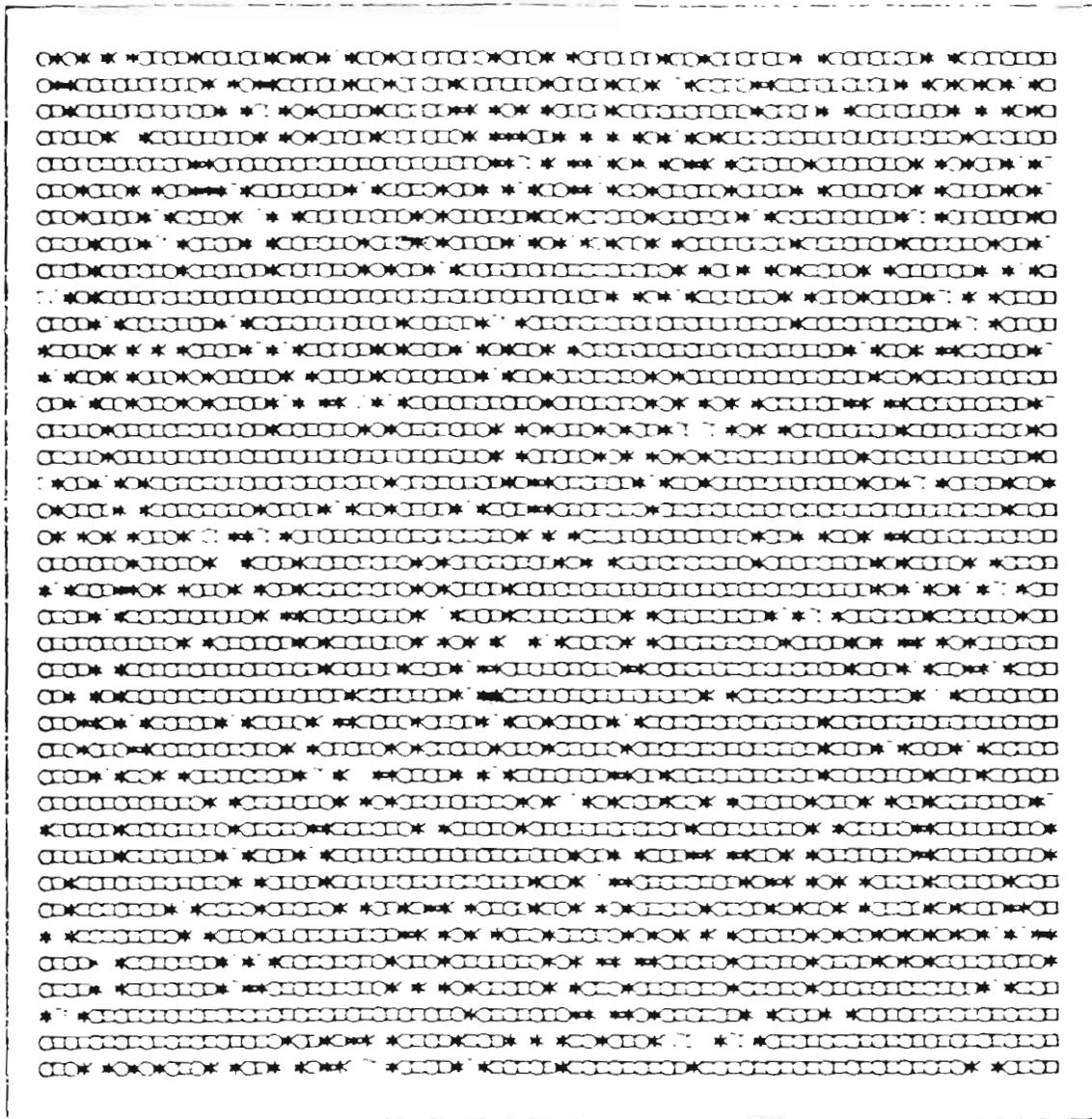


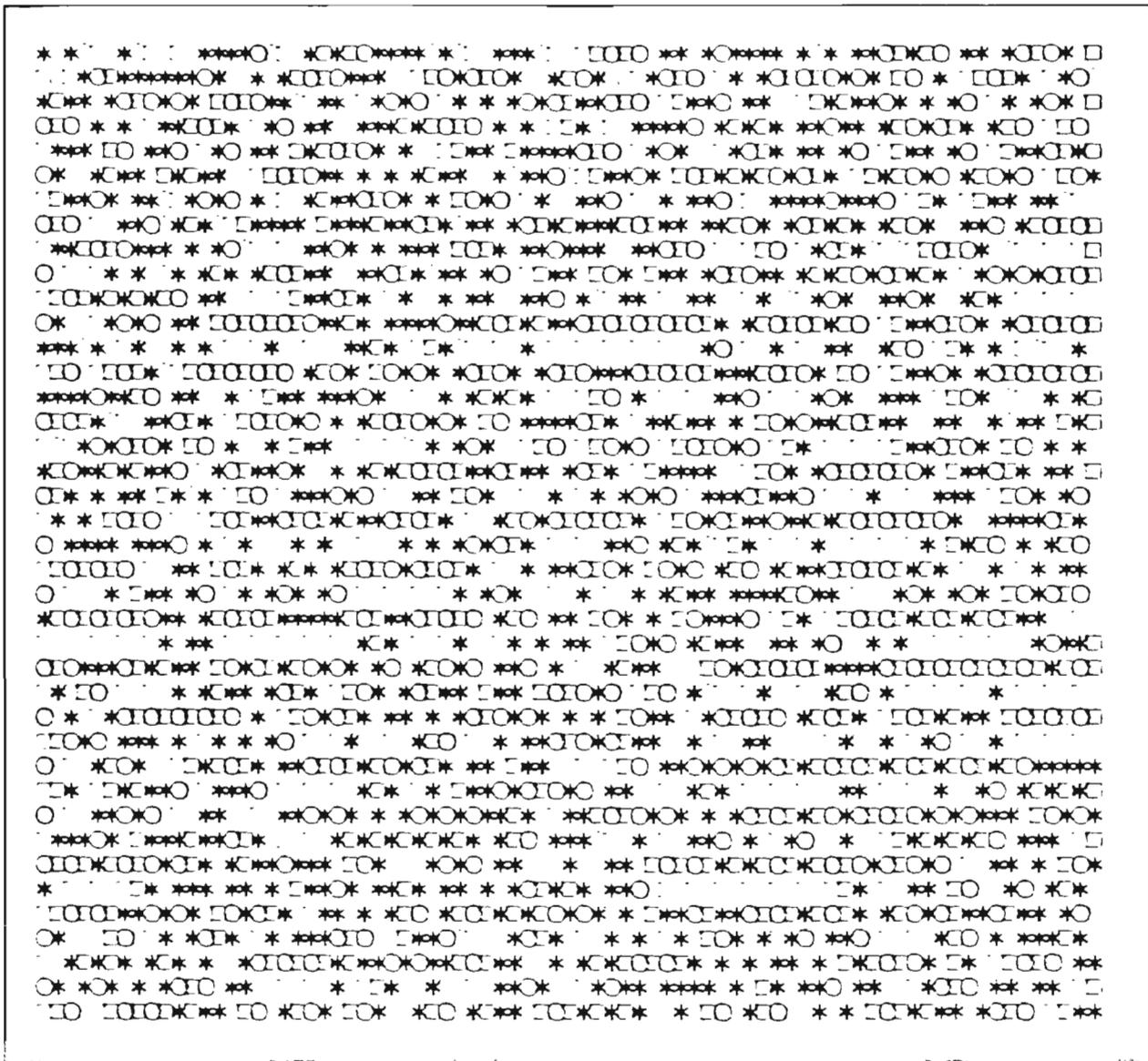
Fig. 9. Parámetro de orden de largo alcance para una red bidimensional con coordinación cuatro $x_c = 0.33$



$X = 0.27$

- * IV
- III/III
- V/V
- V/III
- III/V

Fig. 10.a Aleación con composición $x = 0.27$. Se muestran dos planos sucesivos de la simulación, para una red tridimensional con coordinación cuatro, en la dirección [100].



$$x = 0.34$$

- * IV
- III/III
- V/V
- III/V
- V/III

Fig. 10.b Aleación con composición $x = 0.34$: Se muestran dos planos sucesivos de la simulación tridimensional. Como podemos apreciar existe una distribución homogénea de los dominios de fase y antifase sobre todo el plano.



$$X = 0.36$$

- * IV
- III/III
- V/V
- V/III
- III/V

Fig. 10.c. Aleación con composición $x = 0.36$. Corresponde a la concentración crítica para la transición de fase orden-desorden (zincblenda-diamante) para una red tridimensional con coordinación cuatro. Como se puede ver, los dominios de fase y antifase están en igual proporción, distribuidos homogéneamente sobre todo el plano.

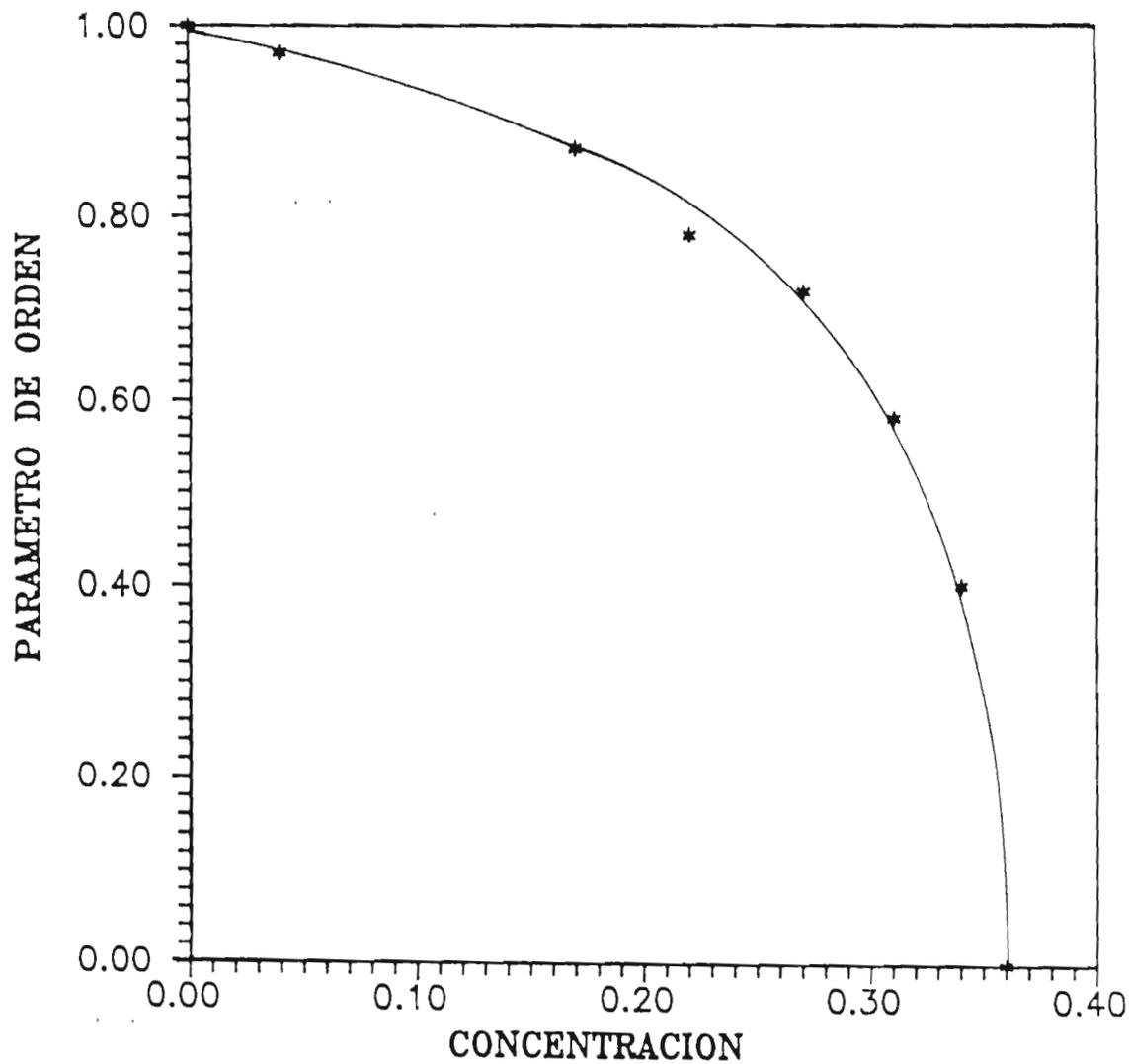


Fig. 11. Parámetro de orden de largo alcance, para una red tridimensional (zinc-blenda diamante) con coordinación cuatro, $x_c = 0.36$.

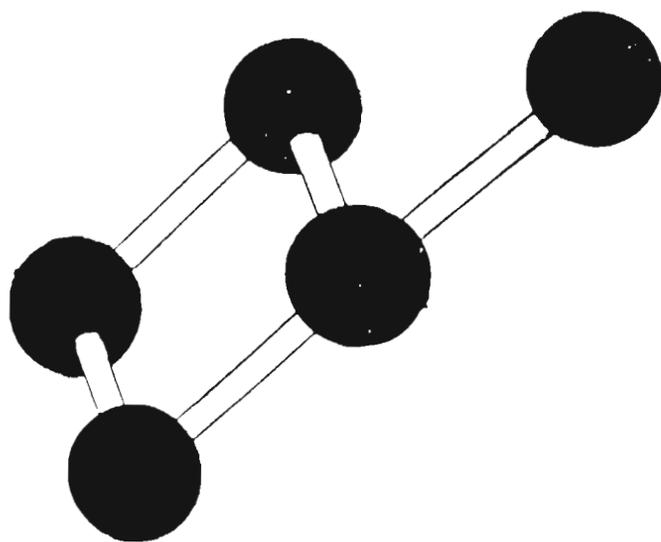
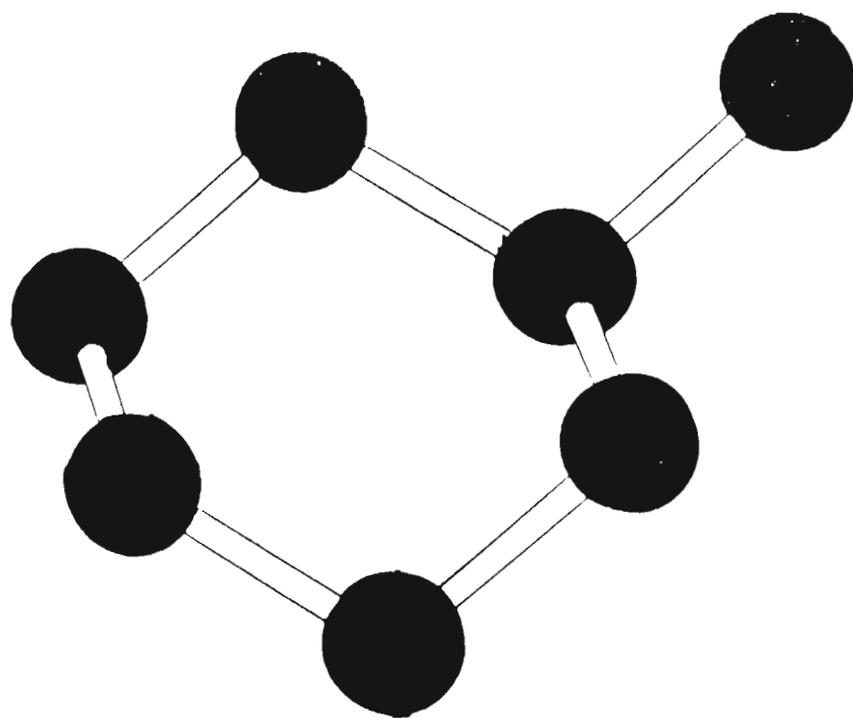
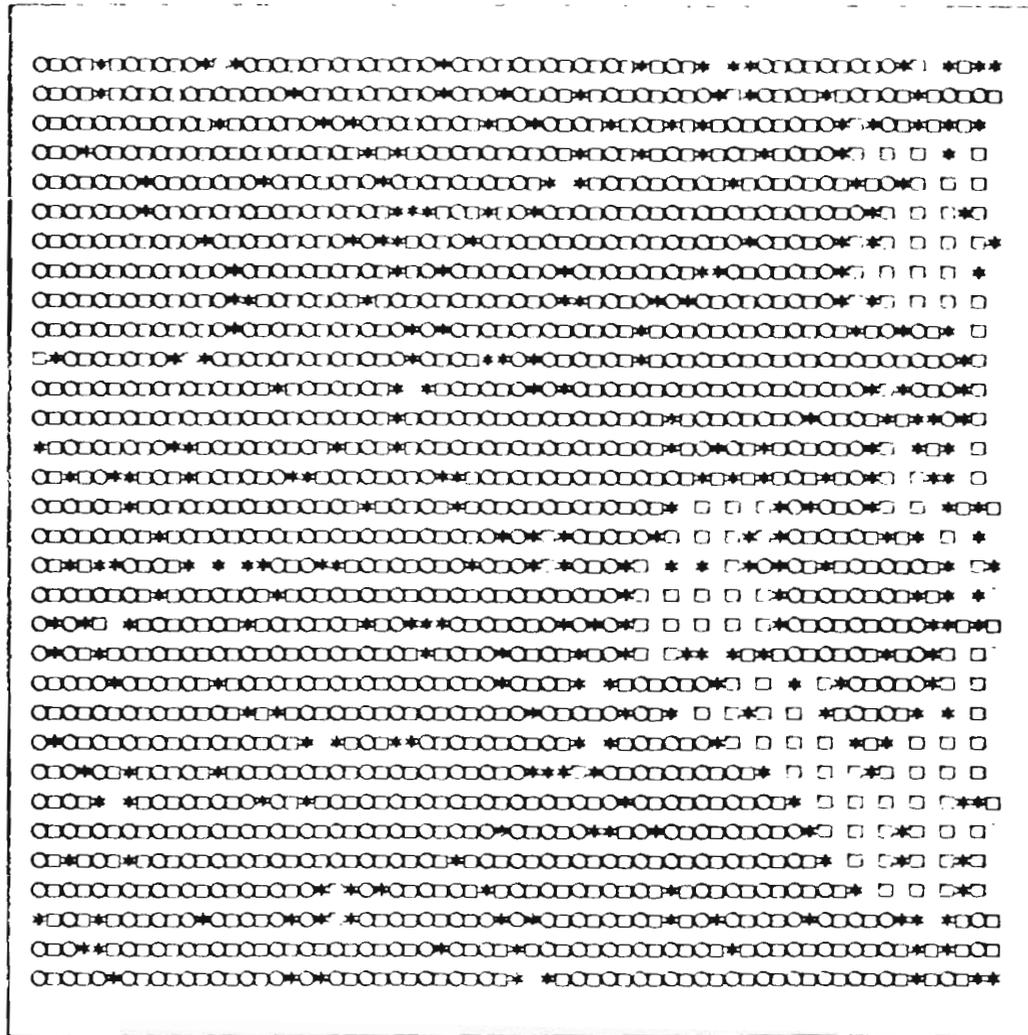


Fig. 12. a. Anillo tridimensional de una estructura zincblenda o diamante.
b. Anillo correspondiente para una red bidimensional con coordinación cuatro.



$$x = 0.14$$

- * IV
- III/III
- V/V
- III/V
- V/III

Fig. 13.a. Aleación con composición $x = 0.14$: Se muestran dos planos superpuestos de la simulación del crecimiento epitaxial en la dirección $[100]$. Como puede apreciarse existe segregación de la antifase.



$$x = 0.23$$

- * IV
- III/III
- V/V
- III/V
- V/III

Fig. 13.b. Aleación con composición $x = 0.23$. A esta concentración se observan dominios de antifase relativamente grandes



$$x = 0.29$$

- * IV
- III/III
- V/V
- III/V
- V/III

Fig. 13.c. Aleación con composición $x = 0.29$: Esta composición corresponde al punto crítico para la transición de fase zincblenda diamante. Se observan dominios de fase y antifase en proporciones equivalentes.

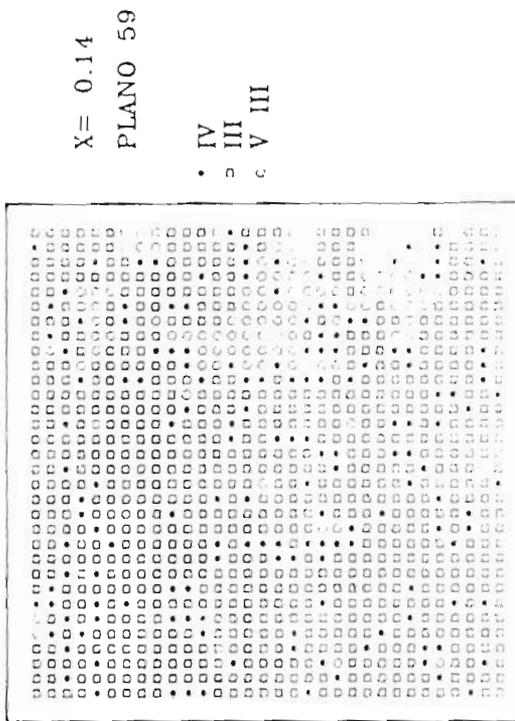
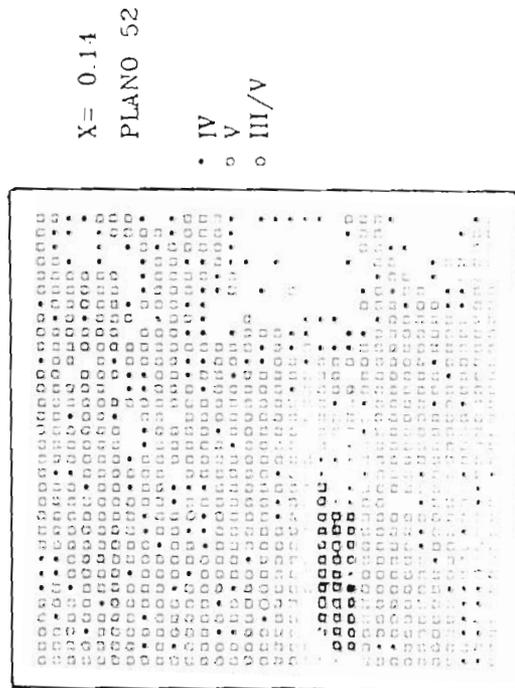
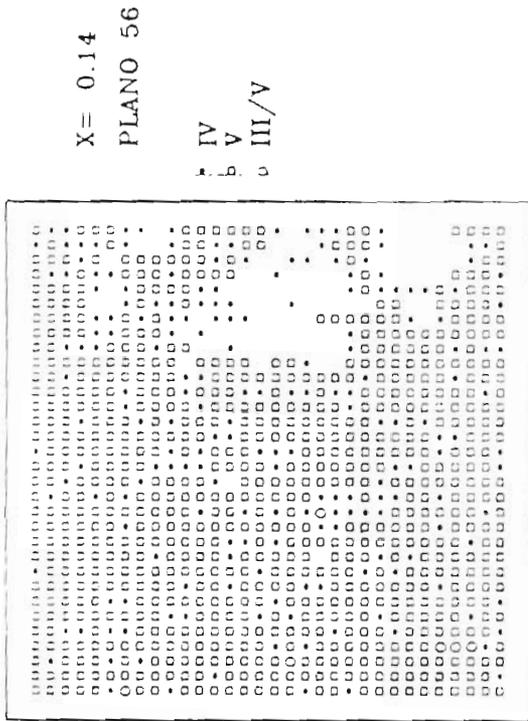
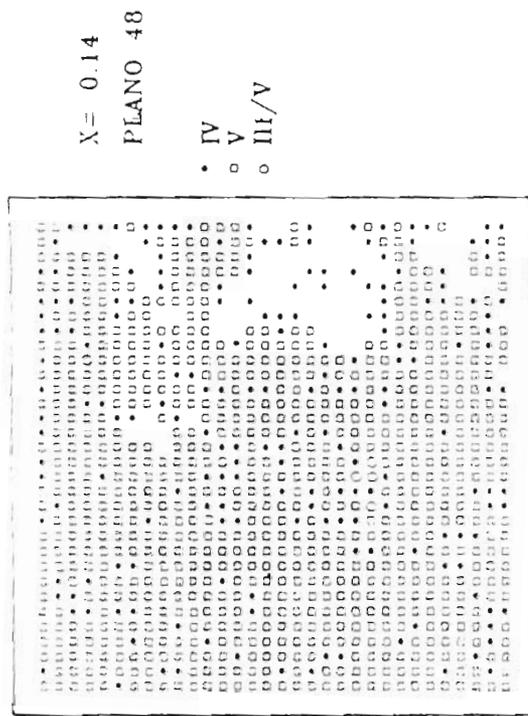


Fig. 14. Aleación con composición $x = 0.14$: Se presentan cuatro planos, que muestran la historia del crecimiento epitaxial en la dirección [100]; como puede apreciarse, al germinar una semilla de antifase, esta se hace presente hasta la superficie.

COMPOSICION ATOMICA

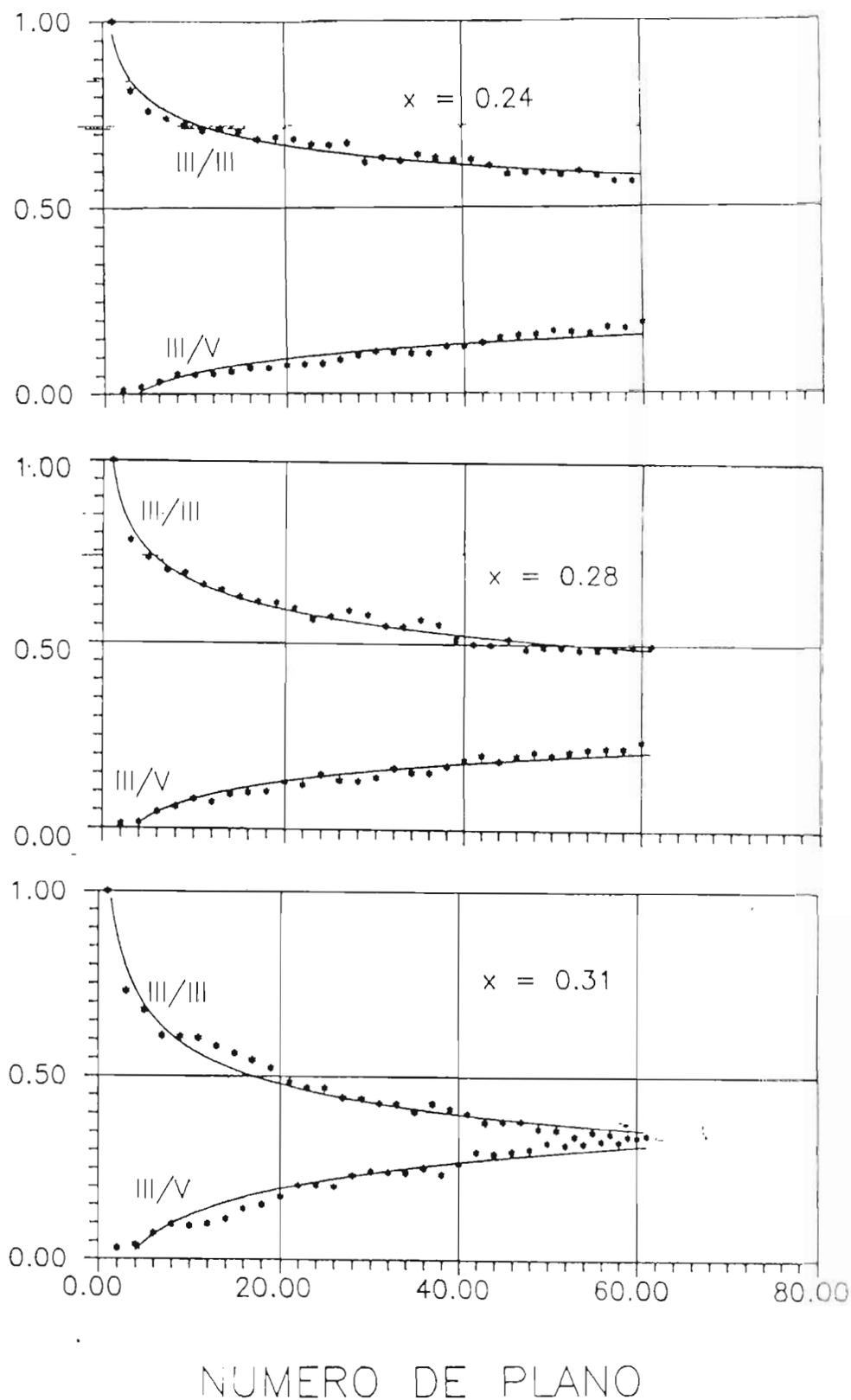


Fig. 15. Composición por plano para átomos del grupo III, para los dominios de fase y antifase (planos pares e impares), como función de la distancia al plano inicial de crecimiento. Se muestran resultados que corresponden a tres composiciones del semiconductor IV.

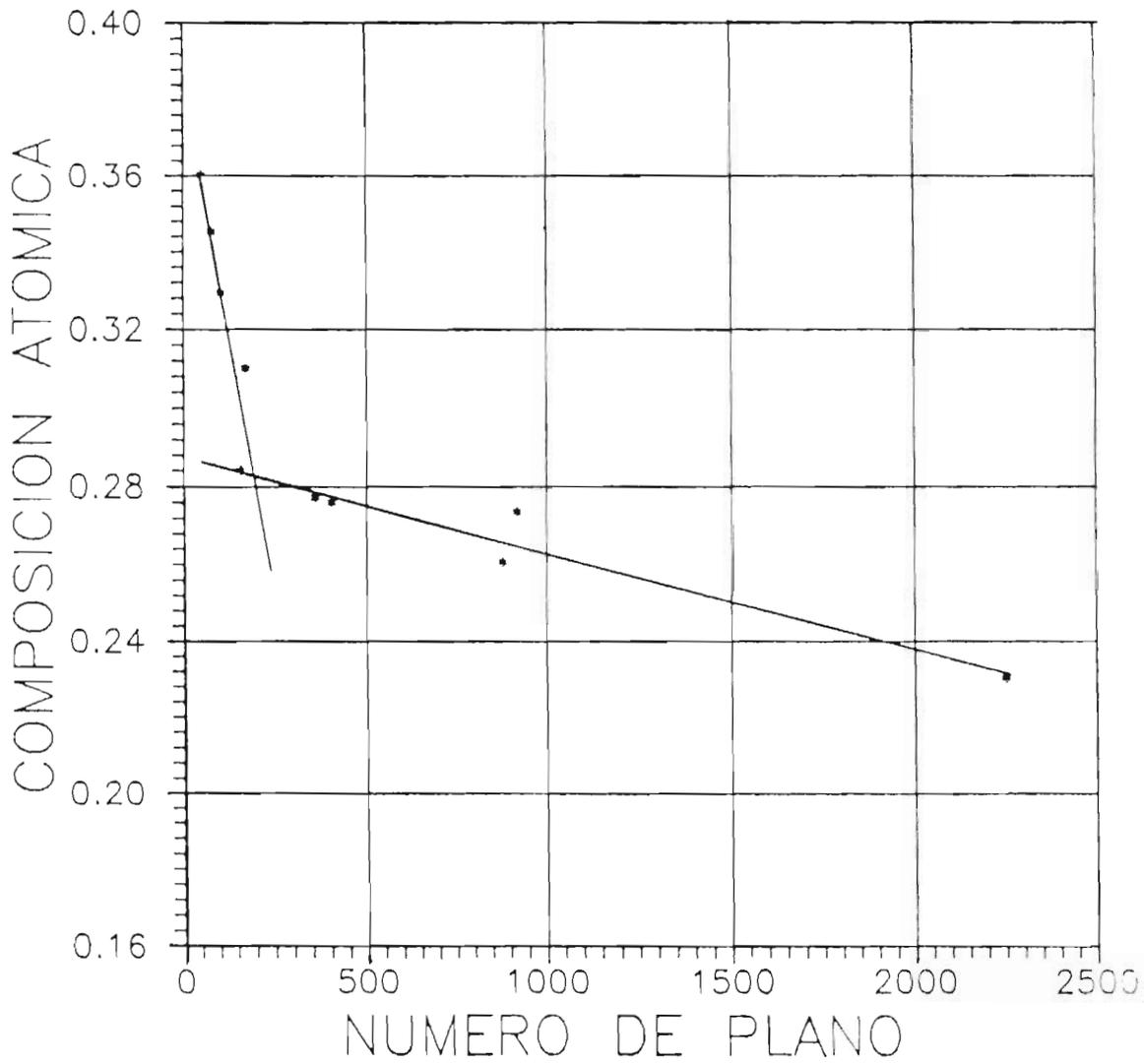


Fig. 16. Numero de plano para el cual la fracción de átomos III ó V en dominios de fase y antifase se encuentran en la misma proporción, en función de la composición x .

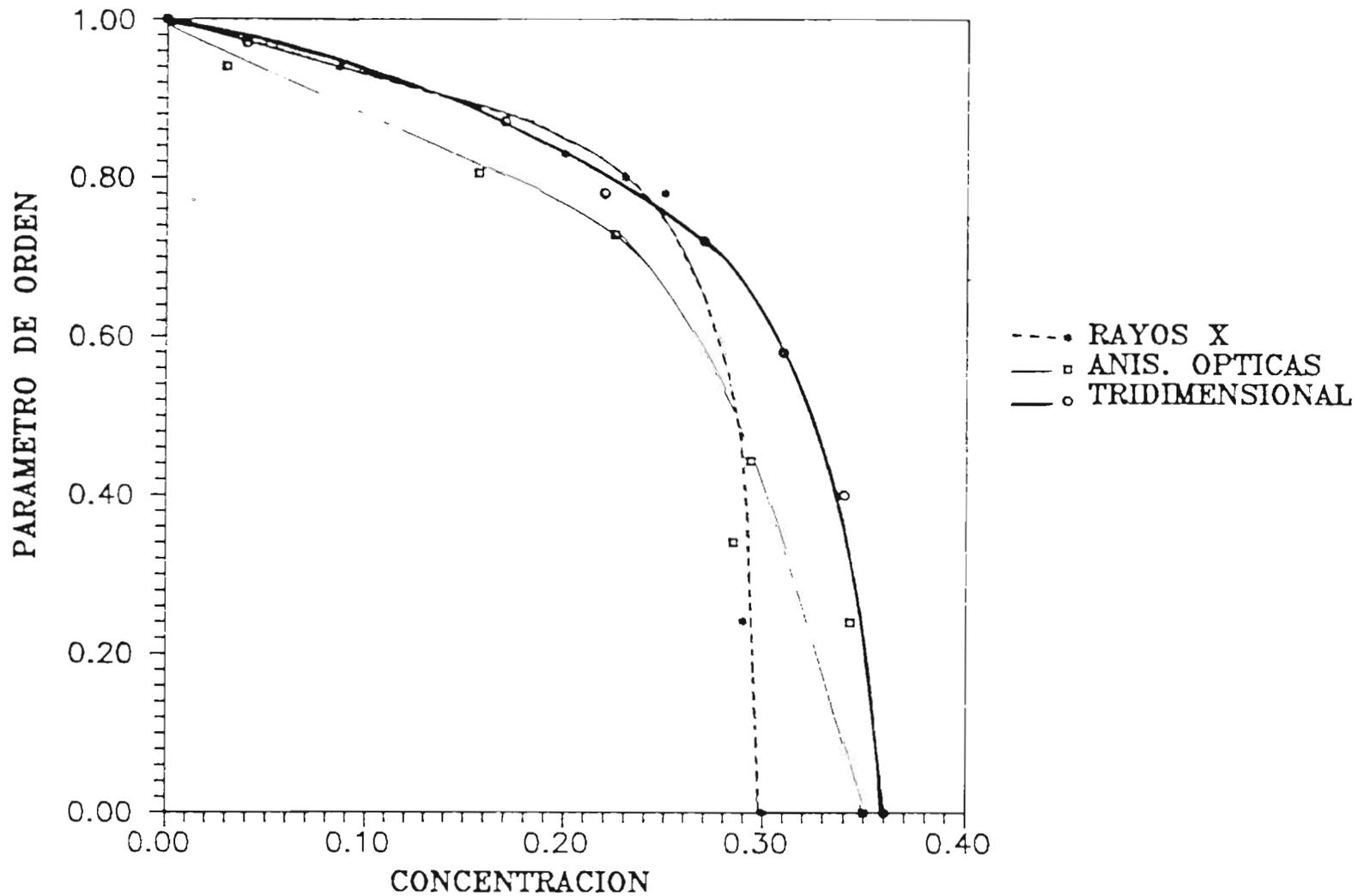


Fig. 17. Parámetro de orden de largo alcance en función de la concentración del semiconductor IV, para aleaciones semiconductoras $(III-V)_{1-x}(IV)_{2x}$. La línea punteada corresponde a mediciones de rayos X en películas delgadas de $(GaSb)_{1-x}(Ge)_{2x}$ [2]. La línea continua delgada corresponde a mediciones de anisotropías ópticas para películas delgadas de $(GaSb)_{1-x}(Si)_{2x}$ [11]. La línea gruesa continua corresponde al calculado en esta tesis a partir del modelo de Montecarlo tridimensional.

CONCLUSIONES

1.) Los resultados de esta simulación sugieren, que la composición crítica x_c para la transición de fase orden desorden (zincblenda diamante) en las aleaciones semiconductoras del tipo $(III - V)_{1-x}(IV_2)_x$ está fundamentalmente determinada por el número de coordinación de la red. En los casos estudiados los efectos de la topología de la red sobre x_c es de aproximadamente un 10 %. En la siguiente tabla se recopila algunos de los cálculos teóricos y experimentales reportados.

Valores de concentración crítica reportados			
Estudio	x_c	Trabajo	Ref.
Simulación 2-D	0.33 ± 0.01	Teórico	Esta tesis
Simulación 3-D	0.36 ± 0.02	Teórico	Esta tesis
Simulación Epitaxial [100]	0.28 ± 0.02	Teórico	Esta tesis
Modelo Cinético [100]	0.26 ± 0.03	Teórico	[5]
Percolación en diamante	0.58	Teórico	[4]
Modelo Estadístico	0.34	Teórico	[6]
Anisotropías Ópticas	0.35	Experimental	[11] ✓
Mediciones de E_g vs. x	0.3 - 0.4	Experimental	[1] ✓
Termorreflectancia	0.3 - 0.4	Experimental	[10]
RX en $(GaSb)_{1-x}(Ge)_2x$	0.3	Experimental	[8]

2.) Los valores de la composición crítica reportados experimentalmente tanto mediante mediciones de Rayos X en películas delgadas de $(GaSb)_{1-x}(Ge)_2x$ [2], como de anisotropías ópticas en películas delgadas de $(GaSb)_{1-x}(Si)_2x$, para este tipo de transición están en muy buen acuerdo con cálculos obtenidos en esta tesis.

3.) Los valores obtenidos con nuestra modelación también, están en buen acuerdo con los modelos estadísticos propuestos por Holloway Y Davis [6] que

fijan un valor para la concentración crítica de la transición en $x_c = 0.34$ para la dirección [100] y el modelo cinético propuesto por K. Kim et al [5] los cuales establecen una $x_c = 0.26 \pm 0.03$.

4.) La discrepancia entre los resultados de las diferentes simulaciones reportadas en este trabajo se deben esencialmente a las condiciones impuestas sobre los enlaces entre primeros vecinos.

5.) En base tanto a los resultados teóricos como experimentales reportados hasta la fecha, y con los calculos realizados en esta tesis, el rango de valores para la concentración crítica a la cual ocurre la transición de fase orden desorden (zinblendá diamante) se encuentra entre $0.28 < x_c < 0.36$.

VI. REFERENCIAS

1. K. E. Newman, A. Lastras Martínez, Barnett Kramme, S. A. Barnett, M. A. Ray, John D. Dow , J. E. Greene y P.M. Raccach *Phys. Rev. Lett* **50**, 1466 (1983).
 2. S. I. Shah, B. Kramer, S. A. Barnett y J. E. Greene, *J. J. Appl. Phys.* **59** , 1482 (1986).
 3. A. Lastras Martínez, G. Rodríguez , B. Kramer, D. H. Mei, Y. W. Kim, D. Lubben y J. E. Greene, *Phys. Rev. B* **43**, 36 (1991)
 4. M. I. D'yaconov y M. E. Raikh, *Sov. Phys. Semicond.* **16**, 570 (1982).
 5. Kyungha Kim y Edward A. Stern, *Phys. Rev. B* **2**, 1019 (1985).
 6. H. Holloway y L. C. Davis, *Phys. Rev. Lett* **53**, 830 (1984).
 7. Volker Heine, *Sol. State Phys.* **35**, 1 (1980).
 8. E. A. Stern, F. Ellis, Kiungha Kim, L. Romano, S. I. Shah y J. E. Greene, *Phys. Rev. Lett.* **54**, 905 (1985).
 9. L. C. Davis y H. Holloway, *Phys. Rev. B* **6**, 2767 (1987).
 10. H. Ariza, *Tesis Doctoral I.P.N.*, (1988).
 11. A. Lastras M. S. E. Acosta, B. C. Domínguez, *Rev. Mex. de Fis.* **35**, 470 (1989).
 12. R. Castañedo y J. Mimila, *Informe tecnico* Centro de Inv y Est Avan del I.P.N (1987)
 13. Gustavo Ramírez, *Sin publicar*, (1991).
 14. Bing Lin Gu, Kathie Newman y P. A. Fedders, *Phys. Rev.* **35**, 9135 (1987).
-

15. Kathie Newman, John D. Dow, Bruce A. Bunker, L. L. Abels, P. M. Raccah, S. Ugur, Da Zhong Xue y Akiko Kobayashi, *Phys Rev B.* **39(1)**, 657 (1989).
16. A. Efros, *Física del Desorden*, Editorial Mir., Moscú, 1987
17. D. D. Vuedensky, S. Charke, K. J. Hugill, A. K. Myers y M. R. Wilby, *Kinetics of Ordering and Growth surfaces*, Editado por Max. G. Lagally. Series Nato Asi, Serie B: Physics Vol 239 **297**
18. J. H. Dobson, B. A. Joyce y Jing Zhang, *Appl. Phys. Lett*, **47**, 100 (1985).
19. T. Halicioglu y A. Tiller, *J. Vac. Sci. Technol*, **9**, 275 (1991)

EX LIBRIS

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

No. DE REG.