





INSTITUTO DE INVESTIGACIÓN EN
COMUNICACIÓN ÓPTICA



Facultad de Ciencias
Universidad Autónoma de San Luis Potosí

“FOTODETECTORES A BASE DE GaSb”

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL GRADO DE
MAESTRA EN CIENCIAS APLICADAS

PRESENTA

Ing. Victor Hugo Compeán Jasso

ASESOR: Dr. Francisco Javier de Anda Salazar

SAN LUIS POTOSÍ, S. L. P. 13 DE DICIEMBRE DEL 2005.



INSTITUTO DE INVESTIGACIÓN EN
COMUNICACIÓN ÓPTICA



Facultad de Ciencias
Universidad Autónoma de San Luis Potosí

TITULO:

“FOTODETECTORES A BASE DE GaSb”

NOMBRE DEL ESTUDIANTE:

Ing. Victor Hugo Compeán Jasso

COMITÉ QUE ACEPTA ESTA TESIS:

Dr. Francisco J. de Anda Salazar

Dr. Alfonso Lastras Martínez

Dr. José Nieto Navarro

SAN LUIS POTOSÍ, S. L. P. 13 DE DICIEMBRE DEL 2005.

Dedicatoria

Todo este trabajo lleva dedicatoria especial para mi Familia y mis amigos, los cuales siempre están conmigo cuando me encuentro en las buenas y en las malas y siempre me animan a seguir adelante.

Agradecimientos

Agradezco al Dr. Francisco Javier de Anda, por su paciencia y confianza y por su ayuda en la elaboración de mi trabajo de tesis.

A todos los Investigadores y trabajadores del Instituto, por su ayuda y principalmente por la amistad que me brindaron a lo largo de mis estudios en el IICO.

Agradezco al CONACYT por el apoyo económico que me brindó durante mis estudios de maestría.

CONTENIDO

FOTODETECTORES A BASE DE GASB	1
CAPITULO I Introducción	1
Objetivo	4
CAPITULO II Técnicas Experimentales	7
Técnica de Epitaxia en Fase Líquida (EFL)	7
Sistema de Epitaxia en Fase Líquida EFL	8
Pureza del sistema	10
El bote de grafito.	11
Control de temperatura (programa térmico)	12
Selección y preparación del material	14
Limpieza del sustrato	14
Limpieza del material	14
Selección del elemento dopante	15
Medición de Espesores	15
Difracción de Rayos X	16
Espectro de Fotoluminiscencia	16
Caracterización I vs. V	18
Punta caliente	18
Fabricación del dispositivo	19
CAPITULO III Resultados Experimentales	23
Diagramas de Fase Experimentales elementos III-V	23
Crecimientos con una sola capa de cuaternario	32
Fotos de crecimientos.	32
Tipo de Conductividad	34
Difracción de rayos X (DRX)	36
Espectros de Fotoluminiscencia (FL)	39
Características I vs. V de diodos pGaInAsSb/nGaSb(substrato)	44
Crecimiento de estructuras con capa intermedia de GaSb.	46
Fotos Espesores	47
Difracción de rayos X (DRX)	48
Espectros de Fotoluminiscencia (FL)	51
CAPITULO IV Discusión de Resultados	54
CAPITULO V Conclusiones y Trabajo a Futuro	57
Conclusiones:	57
Trabajo Futuro	58
Referencias Bibliográficas	59

FOTODETECTORES A BASE DE GaSb

CAPITULO I Introducción

El antimoniuro de galio (GaSb) es un semiconductor de la familia III-V, su bandgap directo a 300 K es de 0.725 eV, y su parámetro de red es $a = 6.0959 \text{ \AA}$, el cual puede ser utilizado como substrato para el crecimiento epitaxial de compuestos ternarios y cuaternarios III-V que tengan un parámetro de red muy similar al de dicho compuesto, y el bandgap correspondiente de las aleaciones cubre un rango energético de $0.25 < E_g < 1.58 \text{ eV}$ o, en otras palabras, un ancho de banda de $0.8 < \lambda < 5 \text{ \mu m}$. La ventaja de utilizar estas aleaciones cuaternarias para la fabricación de dispositivos radica en que se puede obtener un rango amplio de valores en el gap de emisión sin hacer variaciones significativas de la constante de red de la capa epitaxial. Esta gama de energías es la más amplia que se puede crecer sobre un substrato III-V.

El interés de los dispositivos que se fabrican a base de GaSb es el de cubrir el intervalo de $2 < \lambda < 5 \text{ \mu m}$, correspondiente al infrarrojo cercano y medio, coincide con la longitud de onda de absorción de varios gases tales como CO, CO₂, HCl y vapor de agua. Por ende, dichos dispositivos, utilizados como fotodiodos pueden ser utilizados para diseñar sistemas de monitoreo que permitan controlar los niveles de dichos compuestos. Otras posibles aplicaciones de dispositivos crecidos sobre GaSb son: visión nocturna, formación de imágenes térmicas, conversión termo-fotovoltaica, así como otras aplicaciones medicas y militares.

El GaSb es un material peculiar entre los compuestos III-V. Cuando se crece sin

impurificación intencional es de tipo P a diferencia de los demás. La concentración residual de huecos libres puede ser bastante elevada (del orden de 10^{17} cm^{-3}) y depende de las condiciones de crecimiento. La concentración de electrones libres se satura alrededor de 10^{18} cm^{-3} [Ref. 1]. Esto deja una gama muy estrecha para la variación de la concentración de portadores libres, de ambos tipos, que puede utilizarse en la elaboración de dispositivos. Cuando se crece por Epitaxia en Fase Líquida, EFL, la concentración residual de huecos puede disminuirse hasta alrededor de 10^{15} cm^{-3} . En el HCO se ha logrado incluso crecer GaSb tipo N sin impurificar intencionalmente, la temperatura de crecimiento a la que se logra la conversión va de 350° C hasta 400° C dependiendo del material del bote utilizado. [Ref. 2].

Otra peculiaridad del GaSb es que el valor del desdoblamiento espín-orbita casi coincide con el valor del ancho de banda directo. Esto hace del GaSb un material interesante para la fabricación de foto-detectores de avalancha. [Ref. 3].

Este trabajo está enfocado en el desarrollo de detectores de GaSb para el rango de 2 a $2.5 \mu\text{m}$, utilizando GaInAsSb como material activo.

Los crecimientos de la solución cuaternaria GaInAsSb se llevaron a cabo mediante la técnica de EFL, esta permite obtener material de mejor calidad con concentraciones de impurezas residuales menor que cualquier otro método. Permite, además, crecer capas gruesas en tiempos cortos, el cual es un requisito fundamental para la fabricación de foto-detectores pues estos requieren de una región ancha del orden de 2 a 3 micrómetros de espesor donde la luz sea absorbida. La EFL es también una técnica económica y simple de realizar. El montaje experimental también es económico y se construyó en el HCO lo que

permite realizar modificaciones rápidamente si los estudios lo requieren. Además, es una técnica muy bien conocida en nuestro Instituto.

Para reducir la concentración residual de portadores es conveniente crecer el cuaternario a bajas temperaturas del orden de 500°C . En el IICO no se tenía la experiencia de crecer este compuesto a partir de soluciones ricas en In sino que el GaInAsSb se había crecido anteriormente de soluciones ricas en Sb pero la reproducibilidad de los experimentos era muy pobre y los crecimientos se realizaban alrededor de los 600°C . Por estos motivos decidimos realizar los crecimientos de cuaternario a partir de soluciones ricas en In y a temperaturas menores de 500°C sin embargo el diagrama de fases del GaInAsSb no es muy conocido, sobre todo a bajas temperaturas ($< 500^{\circ}\text{C}$), por lo que en un principio se intentó determinar un punto de equilibrio sólido-líquido que estuviera a una temperatura del orden de 400°C . Determinamos la temperatura de líquidus de algunas composiciones, algunas de ellas caían alrededor de 450°C pero el sólido correspondiente no se pudo crecer sobre GaSb, probablemente debido a un gran desacople reticular. En el Capítulo III se describen estos resultados.

Debido a la experiencia obtenida en la determinación de puntos del diagrama de fase decidimos intentar composiciones conocidas para crecer el cuaternario. La temperatura de crecimiento mas baja que encontramos reportada fue de 550°C y corresponde a una composición de la solución de $X_{\text{Ga}} = 0.18414$, $X_{\text{In}} = 0.57688$, $X_{\text{Sb}} = 0.23769$ y $X_{\text{As}} = 0.00129$. Esta composición queda muy cerca o dentro de la brecha de miscibilidad del GaInAsSb, aunque existe una gran dispersión en los valores reportados para la frontera de esta zona de inmiscibilidad.

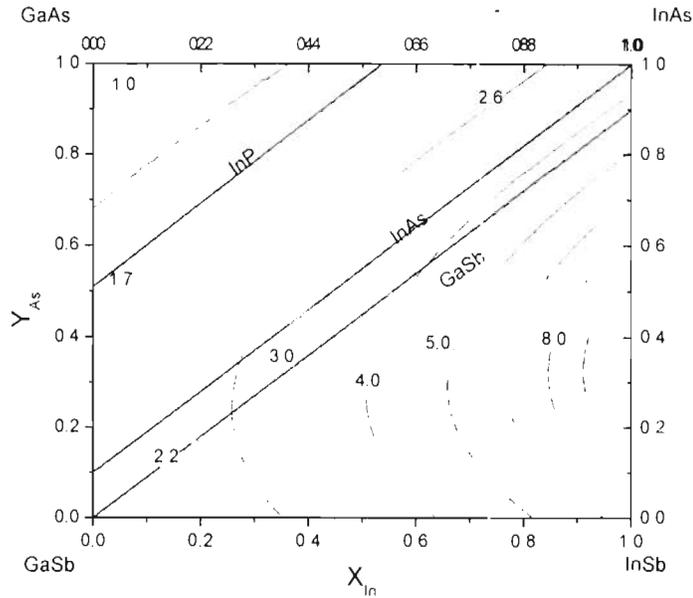


Fig. 1 Brecha de miscibilidad para la aleación GaInAsSb

La frontera representada en la Fig. 1 es el resultado de un cálculo para la temperatura de 500° C [Ref. 4]. Sin embargo, como se mencionó antes, existe una gran incertidumbre en la localización exacta de esta frontera pues puede cambiar en función de las condiciones de crecimiento, de la orientación del sustrato y como veremos más adelante, la composición también cambia con el tipo de conductividad del sustrato.

Objetivo

- Elaboración de diodos foto-detectores con aleaciones de GaInAsSb utilizando el método de Epitaxia en Fase Líquida (EFL) sensibles en la región de 2 a 5 μm como se muestra en la Fig. 2.

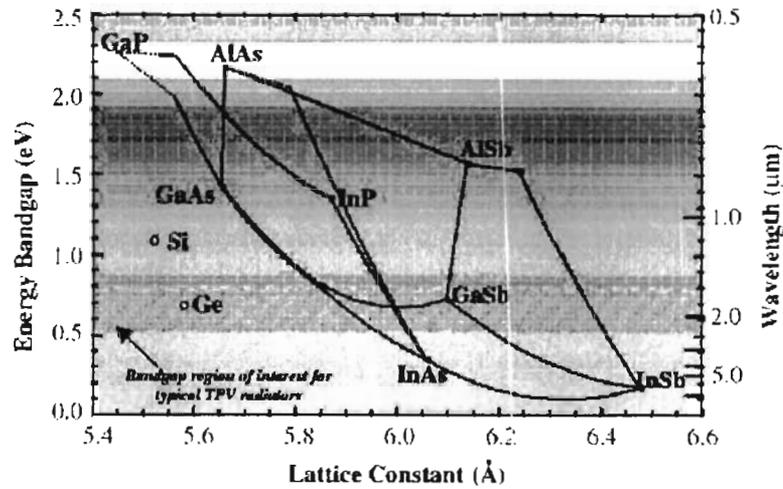


Fig. 2 Gap de energía y constantes de red para materiales binarios III-V

En el presente trabajo se puso a punto la tecnología para crecer capas cuaternarias a partir de la solución cuya composición se menciona antes a una temperatura de 540° C. Estas aleaciones se crecieron sin impurificación intencional sobre sustratos con conductividad tanto de tipo P como de tipo N. Observamos que tanto el espesor como la composición de las capas depende del tipo de conductividad del sustrato. Este resultado es reportado por primera vez para el GaInAsSb en este trabajo.

Posteriormente se usó esta experiencia para crecer estructuras de dos capas donde la primera capa de GaSb se impurificaba con Te para obtener una capa tipo N con una concentración de electrones libres menor que la del sustrato utilizado.

Se elaboraron diodos con las estructuras de GaInAsSb crecidas directamente sobre sustratos de GaSb las cuales fueron sometidas con anterioridad a un recocido a 500° C durante 4 horas con la finalidad de que la difusión del Telurio (Te) moviera la unión P-N hacia la capa epitaxial separándola de la unión metalúrgica. Se utilizó este proceso para

mejorar las características de los diodos pues experiencias anteriores demostraron que las características de diodos a base de GaAsSb mejoran notablemente [Ref. 5].

Se elaboraron los diodos únicamente con las estructuras de una capa con la intención de poner a punto el proceso de fabricación de los diodos y para probar si el proceso de recocido realmente produce diodos con mejores características eléctricas.

Las capas crecidas fueron caracterizadas mediante las siguientes técnicas:

- *Difracción de rayos X* para conocer el desacople reticular entre las capas epitaxiales y el sustrato.
- *Fotoluminiscencia* para estimar el ancho de banda del material cuaternario.
- *Microscopía óptica* para determinar los espesores de las capas y la morfología superficial de las capas crecidas.
- *Voltaje de ruptura de diodos de punta de contacto* para estimar la concentración de impurezas ionizadas en los materiales crecidos.
- *Medición de las características de corriente vs. voltaje* para determinar el voltaje de ruptura.

CAPITULO II Técnicas Experimentales

Técnica de Epitaxia en Fase Líquida (EFL)

El crecimiento de cristales por el método de Epitaxia en Fase Líquida se refiere al proceso de depositar capas epitaxiales cristalinas a partir de soluciones que se encuentren en fase líquida sobre algún sustrato con cierta estructura cristalina, de tal manera que dicha estructura sea continua dentro de la capa epitaxial crecida.

La base del EFL es el control del equilibrio de las fases sólido y líquido. La temperatura de "líquidus" corresponde al estado de equilibrio entre las fases sólida y líquida de la solución. Cuando la mezcla es enfriada por debajo de la línea de "líquidus", ocurre una sobresaturación de la solución y si posteriormente se establece el contacto con un sustrato se produce la solidificación heterogénea de la misma.

El crecimiento por EFL solo ocurre en rangos de temperatura justo por debajo de la temperatura de "líquidus" ($T_{\text{crecimiento}} = T_{\text{líquidus}} - \Delta T_s$). Si el enfriamiento excede un valor crítico, del orden de $\Delta T_s \sim 10^\circ \text{C}$ en nuestro caso, se produce la solidificación homogénea de la solución y esto impide un buen crecimiento epitaxial.

A continuación, se presentan algunos requisitos para poder llevar a cabo un crecimiento por medio de EFL:

- La estructura cristalina del sustrato y la capa epitaxial deben tener el mismo grupo espacial cristalográfico.
- Las dimensiones de la celda unitaria o parámetro de red de la capa y el sustrato deben ser muy similares entre sí.

- Es recomendable conocer el diagrama de fase en equilibrio de los elementos con los que se va a llevar a cabo el crecimiento, debido a que el método de EFL se realiza dentro de un sistema que se considera muy cercano al equilibrio termodinámico.
- Se debe garantizar que nuestra fase líquida sea completamente homogénea al momento del crecimiento para que la capa epitaxial crecida también lo sea.
- Los elementos a utilizar deben ser químicamente inertes entre sí y con el material del recipiente que los contenga al momento del crecimiento.
- Los elementos que son utilizados en la fase líquida, así como la superficies del sustrato que se va a utilizar para la deposición, debe permanecer libre de óxidos y con un alto grado de pureza.
- Todos los elementos que van a formar parte de la fase líquida, deben mezclarse y homogenizarse a una temperatura muy por debajo del punto de fusión del sustrato semiconductor para evitar deformaciones y formación de defectos en la superficie del mismo.

Sistema de Epitaxia en Fase Líquida EFL

A continuación, en la Fig. 3, Fig. 4 y Fig. 5 se muestran los dos sistemas de Epitaxia en Fase Líquida (EFL) utilizados en los experimentos y el diagrama a bloques del mismo, además de una breve descripción de las partes que lo conforman.

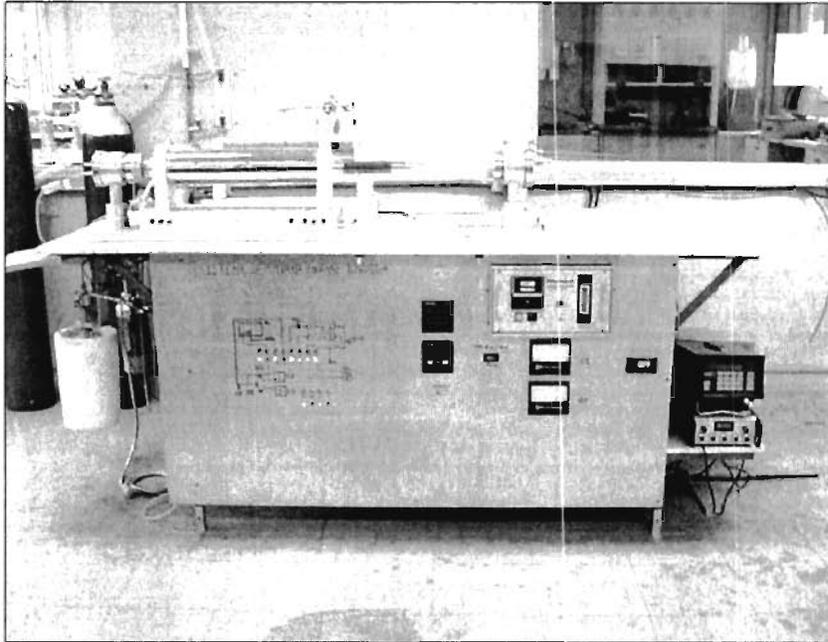


Fig. 3 Sistema EFL del Instituto

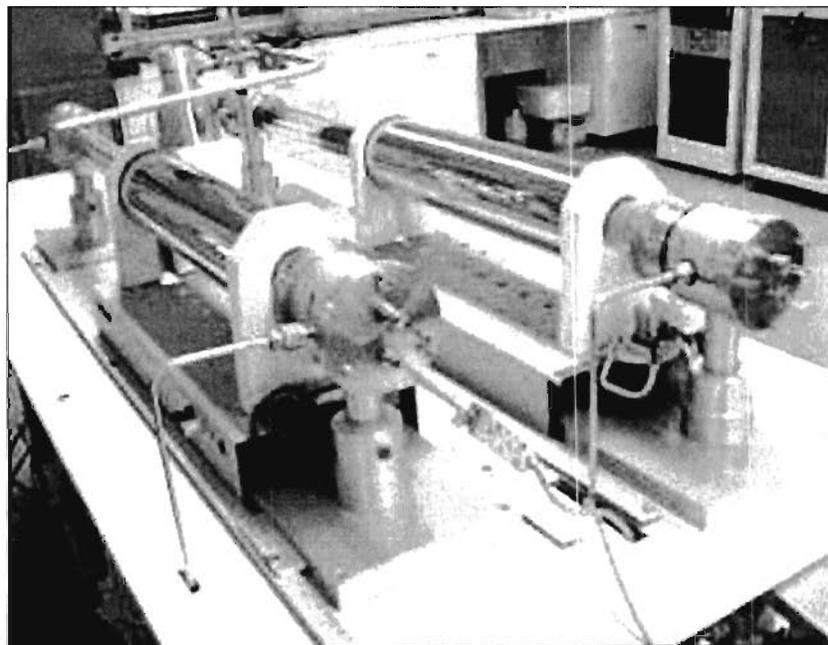


Fig. 4 Los dos sistemas de EFL utilizados en los crecimientos

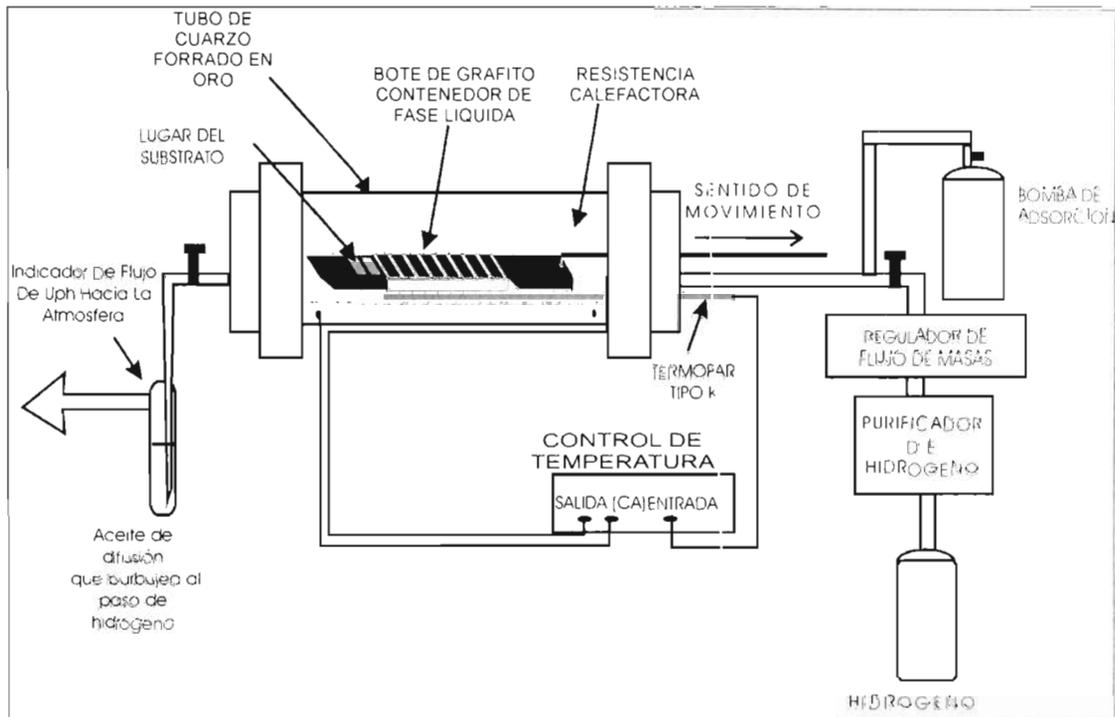


Fig. 5 Diagrama a bloques del Sistema EFL.

Pureza del sistema

En el sistema de EFL se tiene instalado una *bomba de adsorción* elaborada a base de zeolita que ayuda al proceso de purificación de la atmósfera del sistema. Su función es la de realizar "vacío" en el sistema, alcanzando presiones de hasta 60 mTorr. Se encarga de reducir en buena proporción la cantidad de oxígeno y vapor de agua incorporados al sistema cuando este es abierto y expuesto al aire.

Uno de los requisitos para poder llevar a cabo el crecimiento es realizarlo en una atmósfera de hidrógeno de alta pureza con el fin de eliminar la mayor cantidad de humedad

y de óxidos residuales, además de que se comporta como un gas reductor para los elementos utilizados en las fases líquida y sólida y es inerte respecto a los materiales que forman el sistema de EFL. El sistema de EFL utiliza un *purificador de hidrógeno* elaborado a partir de una aleación de Paladio-Plata que se encarga de purificar el H₂ en hidrógeno de alta pureza (UPH) el cual se hace fluir dentro del sistema de EFL con un flujo controlado por un *regulador de flujo de masas*. Ya que el hidrógeno ha circulado dentro del sistema, es expulsado hacia el ambiente.

Una vez que se llevó a cabo el proceso de vacío con *la bomba adsorción*, se procede a hacer fluir UPH dentro del sistema durante tiempos que van desde 30 hasta 90 minutos con el fin de aumentar los niveles de pureza dentro del sistema.

Antes del crecimiento, se recurre a un recocido del sistema con los elementos dentro a temperaturas del orden de 600° C durante tiempos de 1 hora en una atmósfera de H. Con esto finaliza el proceso de purificación.

Los niveles de pureza alcanzados se reflejan en los valores del punto de Rocío de hasta -70° C lo que representa un contenido de 5.304 moléculas de agua por millón.

El bote de grafito.

Las características principales que debe tener el bote son:

- Debe ser químicamente neutral con los elementos a utilizar.
- Debe soportar temperaturas de hasta 1200° C sin influir en el crecimiento.
- Debe de estar limpio y no aportar contaminantes que influyan en el crecimiento.
- Debe tener una tensión superficial muy alta. No debe ser “mojado” por la

fase líquida.

- Fácil de cambiar.

El bote utilizado en este caso es un bote de grafito, el cual cumple con todas las especificaciones antes mencionadas y aparte está adaptado para que el sustrato pueda deslizarse por debajo de cada una de las soluciones en fase líquida.

Un problema que presenta el grafito es que al entrar en contacto con el aire lo absorbe con todo y las impurezas que contiene. Este aire y las impurezas son expulsados en el interior del sistema cuando el grafito se calienta.

Control de temperatura (programa térmico)

Se dispone de un sistema de control que utiliza como transductor un *termopar tipo K* dentro del horno, justo por debajo del bote. Este control de temperatura nos permite llevar a cabo y de manera controlada el proceso de enfriamiento al momento de realizar el crecimiento.

El horno consta de una resistencia eléctrica en forma de espiral cubierta por un tubo de cuarzo forrado en oro, resistente a altas temperaturas, de tal forma que se pueda lograr un control de temperatura más eficiente, ya que evita la radiación térmica del sistema hacia el exterior y permite evitar gradientes de temperatura que puedan influir en el proceso de crecimiento, además permite observar directamente lo que ocurre dentro del horno, (es semitransparente).

Se han utilizado dos diferentes técnicas de crecimiento el “Step-cooled growth” ó SC, Fig.6, y el “Ramp-cooled growth” ó RC.

En el SC, a la fase líquida se le permite llegar a una temperatura $T = T_{\text{Líquida}} - \Delta T_s$,

por debajo de la temperatura de "líquidus" y ahí se produce el contacto entre el sustrato y la fase líquida, permitiendo la deposición de la capa epitaxial. A ΔT , se le llama sobreenfriamiento y varía entre 2 y 10° C.

En el RC, la temperatura de la fase líquida se estabiliza en la temperatura de líquidus y a partir de ahí, es enfriada a una razón $R = 0.5^\circ \text{ C / min}$. hasta llegar a una temperatura de $T_{\text{líquidus}} - \Delta T_s$ que en este caso es del orden de 10° C por debajo de $T_{\text{líquidus}}$. En el proceso de enfriamiento, se produce el contacto del sustrato con la fase líquida.

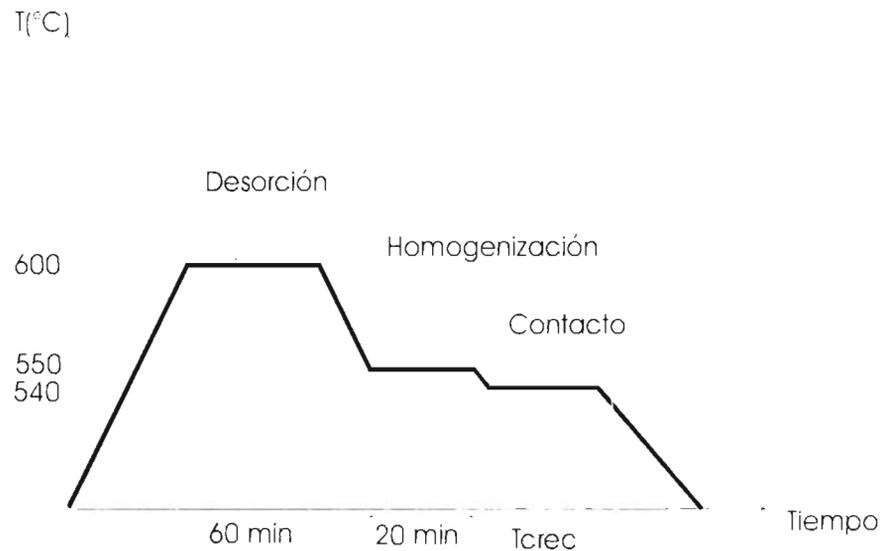


Fig. 6 Ejemplo de "Programa Térmico" utilizado.

Los tiempos de crecimiento empleados varían entre 1 y 5 minutos, los espesores correspondientes varían entre 1 y 15 micrómetros y las sobresaturaciones no exceden los 10° C ($\Delta T_s < 10^\circ \text{ C}$).

Selección y preparación del material

Limpieza del sustrato

Se trata del proceso más crítico. La superficie del sustrato debe contener la mínima cantidad de grasas y óxidos al igual que cantidad de defectos superficiales.

Las grasas adheridas a las superficies son eliminadas mediante una limpieza con un algodón humedecido con acetona.

Para la eliminación de óxidos y reducción de defectos superficiales se realiza un ataque químico durante un tiempo aproximado de 2 minutos y con un movimiento constante y uniforme con la siguiente solución:

- 0.25 ml HF
- 15.0 ml ácido tartárico al 20 % en peso
- 4.70 ml agua desionizada
- 0.70 ml de H_2O_2

El ataque químico se detiene con agua desionizada y para finalizar se seca con nitrógeno comprimido para evitar una nueva oxidación indeseada.

Se recomienda que la limpieza del sustrato se haga justo antes de meter todo el material al sistema para evitar lo más que se pueda que se mantenga en contacto con el oxígeno del ambiente.

Limpieza del material

El material, al igual que el sustrato, debe contener la mínima cantidad de óxidos adheridos.

Los elementos que son utilizados en la fase líquida al momento del crecimiento son

Indio, Galio, Arsénico y Antimonio(In, Ga, As y Sb respectivamente). La cantidad requerida de cada uno es agregada utilizando compuestos y elementos con un alto grado de pureza. Los compuestos y elementos utilizados fueron Ga, In, Sb, GaSb e InAs.

Para el caso del Ga e In, se utiliza como desoxidante un ataque de HCl durante un tiempo de 3 minutos. Dicho ataque se detiene con agua desionizada y posteriormente se realiza un secado con N₂.

Para el caso del Sb, GaSb e InAs se utilizó como desoxidante la misma solución usada para la limpieza del sustrato.

Selección del elemento dopante

La aleación cuaternaria GaInAsSb tiene conductividad tipo P por naturaleza, para transformarla en una aleación con conductividad tipo N, utilizamos como dopaje elementos del grupo VI-A de la tabla periódica (por ejemplo Se o Te) para generar electrones libres en la capa. Para el dopaje, se agregaron cantidades controladas de GaSb dopadas con Telurio (Te), generando concentraciones de electrones libres del orden o mayores a 10^{17} cm^{-3} .

Medición de Espesores

Los espesores de las capas crecidas fueron determinadas por dos técnicas:

1. OXIDACIÓN ANÓDICA:

Con este método la muestra con la capa epitaxial crecida es sostenida con un material metálico (caimán conductor) conectado al polo positivo de una fuente de corriente. La muestra es sumergida en un electrolito, cuya solución se elabora con los siguientes componentes:

7 ml (H₂O) + 15 gr. (Ácido cítrico) + 10 ml (NH₄OH) + 30 ml (Etilén-Glicol)

Al aumentar el voltaje aplicado ocurre una reacción electroquímica en donde la superficie de la muestra se oxida, esta reacción se manifiesta con la formación de burbujas, una vez formado el óxido, que es aislante, se detiene la reacción pues cesa de fluir corriente. El espesor del óxido es diferente según la conductividad y la composición de la muestra lo que produce diferentes coloraciones y nos permite distinguir entre la capa epitaxial y el sustrato además de las regiones tipo P de las tipo N.

2. ATAQUE QUÍMICO

En este caso, la solución utilizada es:

1gr de FeCl_3 + 10 ml HCl + 100 ml H_2O

Las interfaces se observan debido a que la velocidad de ataque generalmente depende de la conductividad y la composición química de la muestra formándose escalones que pueden observarse mediante interferometría Nomarski en el microscopio metalográfico.

Difracción de Rayos X

Se utiliza para estimar el desacople reticular entre las capas epitaxiales y / o el sustrato, esta técnica se lleva a cabo en el difractor de doble monocromador del Instituto. La técnica es muy conocida y los detalles pueden consultarse en [Ref. 1].

Espectro de Fotoluminiscencia

Fotoluminiscencia es el proceso en el cual un alto número de portadores libres son generados mediante la formación de pares electrón-hueco por fotones de alta energía provenientes de un haz de excitación, por lo general un láser.

La recombinación radiativa es alterada por el tipo y la concentración de impurezas. Es utilizada como indicador tosco de la energía de ionización de impurezas, así como la energía de la banda prohibida [Ref. 6].

El diagrama del sistema de fotoluminiscencia usado se muestra en la Fig. 7:

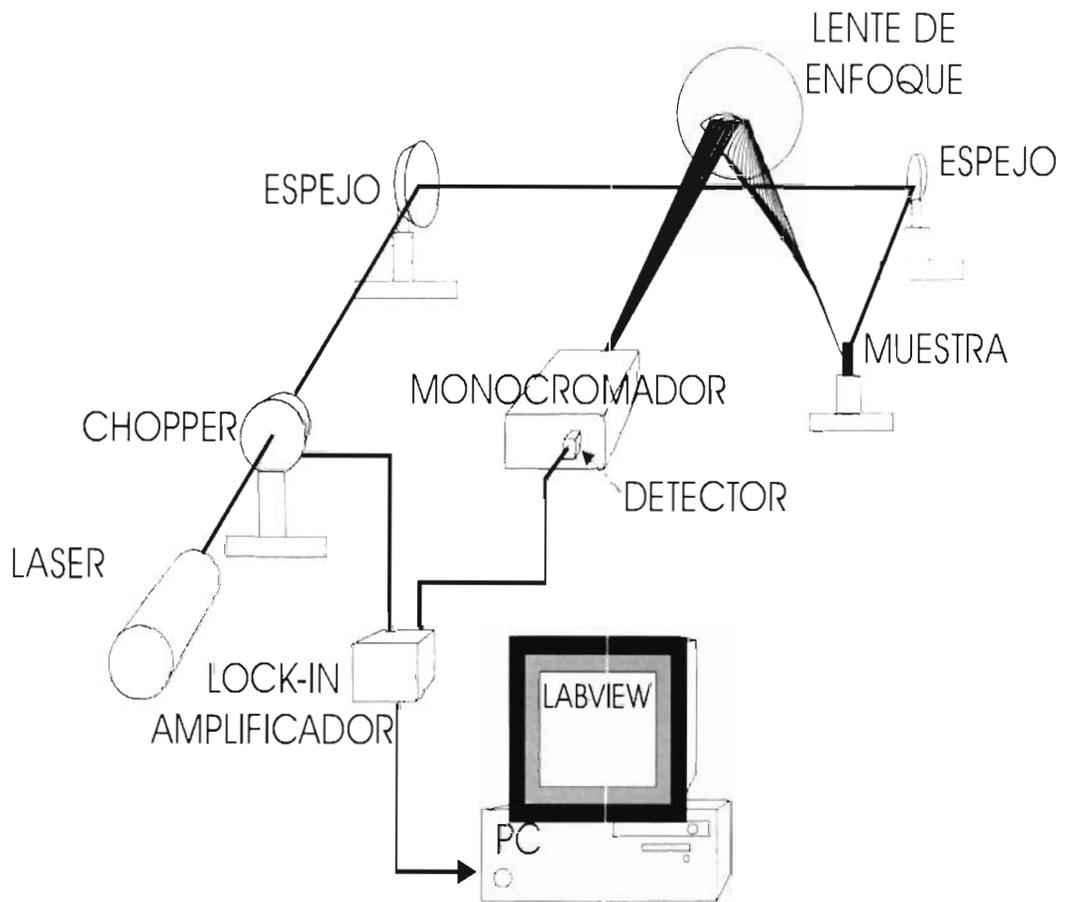


Fig. 7 Diagrama del equipo de FL utilizado

El método es el siguiente: un haz láser con longitud de onda de emisión de 514 nm pulsado penetra sobre la superficie crecida de la muestra. La radiación emitida por la muestra se enfoca a un monocromador donde se descompone en las diferentes longitudes

de onda que componen la emisión, para ser detectadas con un foto-diodo de InSb, cuya longitud de onda de corte es de alrededor de $5 \mu\text{m}$. La señal detectada es preamplificada y se introduce a un Lock-In, el cual se encarga de amplificar la señal. El Lock In permite filtrar la señal comparando su fase con una señal de referencia proveniente de un recortador de haz, este proceso disminuye apreciablemente el ruido y permite una mayor amplificación de la señal. La salida del Lock-In es registrada por una PC que también se ocupa de controlar la operación del sistema de adquisición de espectros de luminiscencia mediante un software elaborado en LabView.

Caracterización I vs. V

Estas características son muy importantes para hacer una primera estimación de la calidad del dispositivo. Para la medición de la curva I contra V se utilizó un sistema automatizado controlado también por una PC y cuyo elemento principal es una fuente de alimentación y medición marca Keithley modelo 2338. Estas mediciones se hacen sobre estructuras epitaxiales ya procesadas para fabricar dispositivos.

Punta caliente

Esta técnica se utiliza para determinar en forma rápida y sencilla el tipo de conductividad de la capa y permite una comparación tosca de la concentración de portadores libres mediante la magnitud del voltaje termo-generado con la punta caliente.

Fabricación del dispositivo

Antes de procesar las estructuras para fabricar diodos se sometieron a un proceso de difusión térmica realizado en el mismo horno que se utiliza para los crecimientos. La duración de la difusión fue de 4 horas a una temperatura de 500° C. La finalidad de este recocido es separar la unión metalúrgica de la unión PN.

Los diodos fabricados tienen la estructura mesa que se muestra en la Fig. 8:

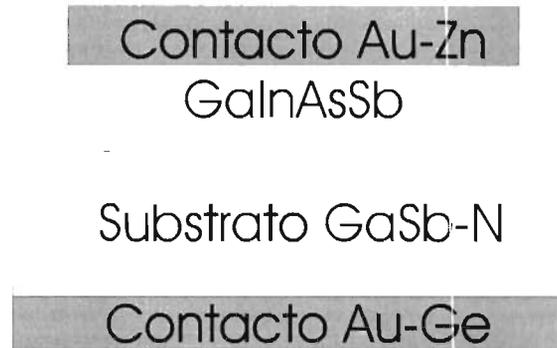


Fig. 8 Estructura diodo mesa

El proceso de elaboración de dispositivos sobre las estructuras crecidas siguientes pasos y se muestran descritos en la Fig. 9:

Formación del Contacto óhmico del lado N:

- Evaporación metálica en la parte posterior del substrato para formar los contactos Óhmicos del lado N. Se utiliza una aleación Au-10% Ge (Fig.9_A).
- Recocido del depósito metálico para permitir una aleación superficial con el semiconductor y realizar una difusión poco profunda del Ge. El recocido se hace a 275° C durante un minuto.

Formación del Contacto óhmico del lado P:

Estos contactos deben dejar una parte de la superficie de la estructura, expuesta para que la luz pueda penetrar hasta la unión PN.

La delineación de los contactos se hace mediante la técnica de Lift-Off y consiste en los siguientes pasos:

- Depósito de una capa de fotoresist y apertura de las zonas donde irá el contacto (Fig. 9_B, 9_C y 9_D).
- Evaporación sobre el fotoresist y las ventanas expuestas de una aleación Au-5% Zn (Fig. 9_E).
- Remoción de la capa de fotoresist y por lo tanto del oro depositado en su superficie, dejando solamente el metal que esta en contacto con la superficie de la muestra (Fig. 9_F).
- Recocido a 275° C durante un minuto.

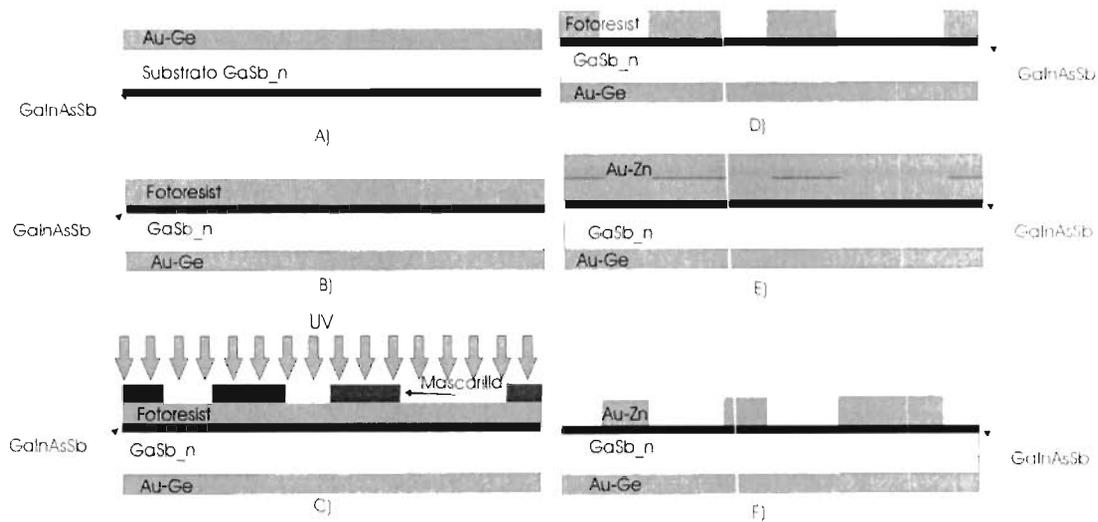


Fig. 9 Técnica Lift-off

Formación de la estructura Mesa.

Esta paso se utiliza para separar físicamente unos diodos de otros y para definir el área sensible de los mismos, Fig. 10. El proceso es el siguiente:

- Depósito de una capa de fotoresist y formación de motivos circulares con el área que tendrán los diodos, centrados sobre los contactos óhmicos. Estos motivos cubiertos de fotoresist sirven para proteger el área subyacente del ataque químico, Fig. 10_A, Fig. 10_B, Fig.10_C y Fig. 10_D.
- Ataque químico. Se utiliza la misma solución a base de ácido tartárico y ácido fluorhídrico que se usa para limpiar los substratos antes del crecimiento epitaxial, Fig. 10_E y Fig. 10_F. Quedan definidos los diodos. Fig. 10_E.

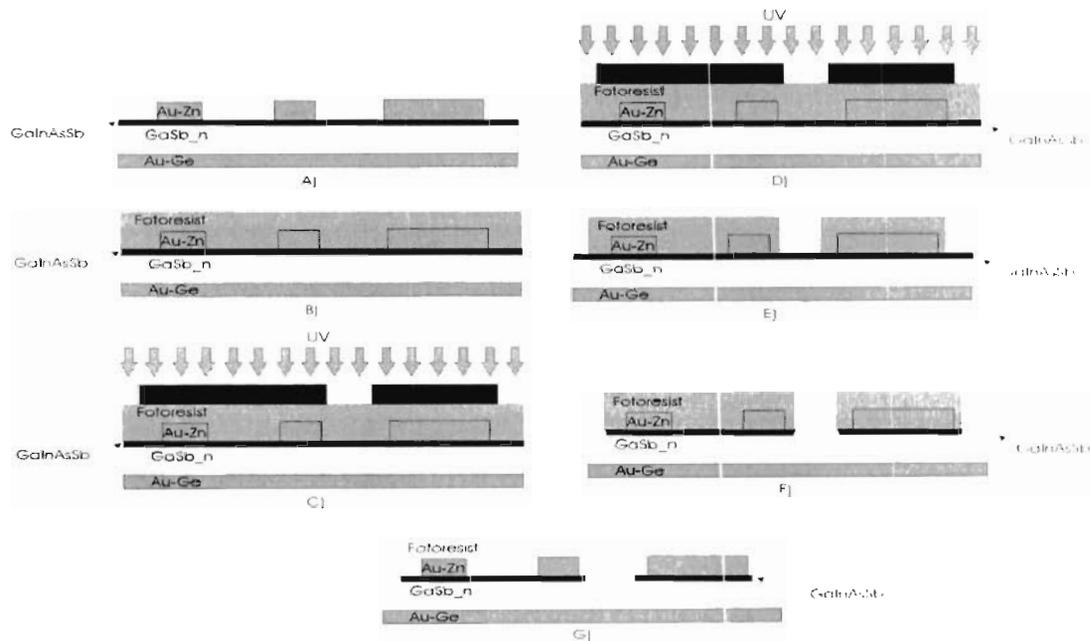


Fig. 10 Figura que muestra el proceso de elaboración de la estructura mesa

- Montaje del dispositivo. La muestra procesada se monta con laca de plata sobre una base tipo TO-18 y se forman las conexiones eléctricas mediante micro-soldadura termo-plástica asistida por ultrasonido en la "Máquina Bondeadora" del Instituto. Se utilizan alambres de oro de 25 μm de diámetro. Una fotografía de los diodos montados se muestra en la Fig. 11.

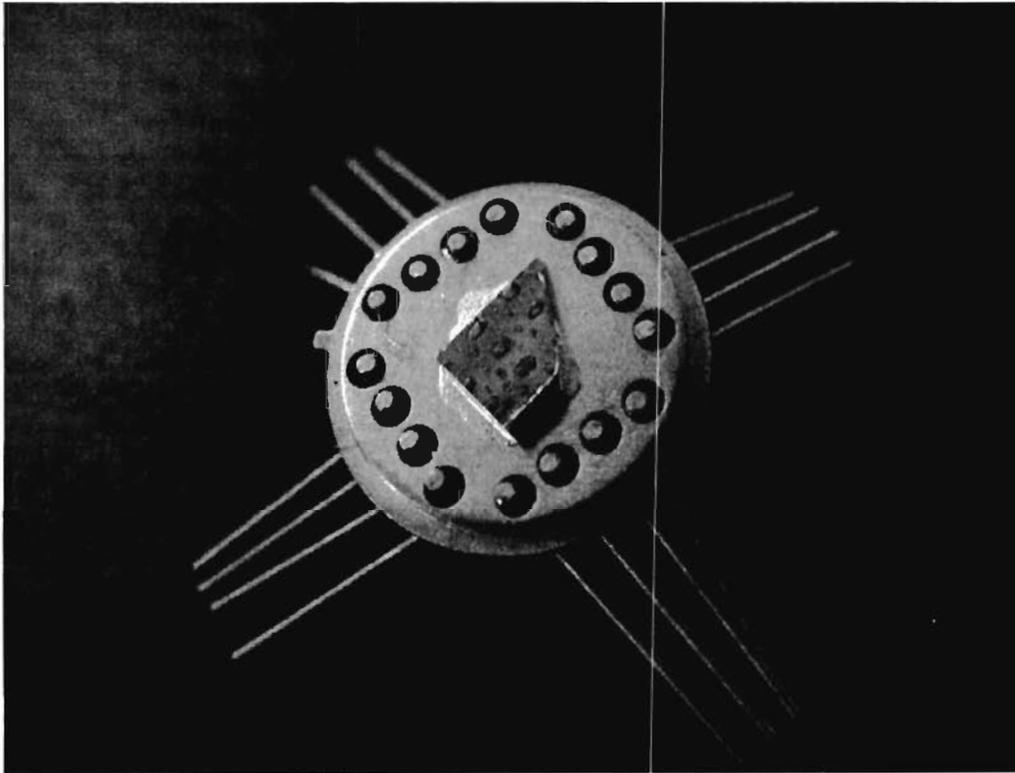


Fig. 11 Imagen del dispositivo fabricado en el IICO

CAPITULO III Resultados Experimentales

En el presente capítulo, se reúnen todos los resultados obtenidos experimentalmente.

Se señalan los puntos del diagrama de fase obtenidos experimentalmente de la aleación cuaternaria GaInAsSb. Se presentan fotografías que muestran los espesores de las capas epitaxiales crecidas así como los espectros de fotoluminiscencia (FL) y difracción de rayos X (DRX) y se mencionan las propiedades de I vs. V de diferentes muestras y de un dispositivo elaborado en el IICO.

En este trabajo, se crecieron capas de GaInAsSb sin impurificación intencional (por naturaleza con conductividad tipo P) sobre sustratos de GaSb con conductividad tipo N y tipo P. En algunos casos se realizaron los crecimientos con una capa epitaxial intermedia tipo buffer de GaSb con conductividad tipo N (dopada con Telurio) para tratar de aumentar el voltaje de ruptura de los diodos.

Diagramas de Fase Experimentales elementos III-V

Como mencionamos anteriormente, para obtener un material con baja concentración de portadores residuales es conveniente crecer el material a la menor temperatura posible. Sin embargo no se conocen los diagramas de equilibrio del GaInAsSb a temperaturas menores de 500° C, al menos no se encontró ningún reporte sobre el tema. Entonces iniciamos el trabajo tratando de determinar condiciones que permitieran crecer el material a temperaturas del orden de 400 a 450° C. A lo largo del trabajo experimental, se determinaron alrededor de 30 puntos de líquidus en el diagrama de fase de la aleación

cuaternaria GaInAsSb y se verificaron otros puntos correspondientes al diagrama de fase del compuesto binario GaSb utilizando el método de observación directa.

En la Tabla 1 se muestran los puntos del diagrama de fase binario del GaSb obtenidos experimentalmente y se comparan con los puntos obtenidos teóricamente a partir de la fórmula de Vieland utilizando los siguientes parámetros para el GaSb:

$$\nabla S'_{GaSb} = 15.80 \frac{cal}{mol * K}, \alpha_{GaSb} = 4700 \frac{cal}{mol} - 6 \frac{cal}{mol * K} \cdot T, T'_{GaSb} = 983K \text{ [Ref. 7].}$$

T_{liquidus} (° C) Calculado con Vieland	T_{liquidus} (° C) experimental	X_{Ga}	X_{Sb}
366.994	376.8	0.99646	0.00354
367.289	375.6	0.99644	0.00354
370.591	371.6	0.99621	0.00379
364.127	375.9	0.99665	0.00335
170.876	216.7	0.99998	1.6E-05
561.259	561	0.93517	0.06483
560.404	561	0.93584	0.06416
560.425	563	0.93582	0.06418
557.021	556.5	0.93841	0.06159
557.479	559.2	0.93807	0.06193
557.215	563	0.93826	0.06174
556.9	563.5	0.93850	0.06150
556.593	560.0	0.93873	0.06127
556.433	551.0	0.93885	0.06115
554.619	556.8	0.94019	0.05981

548.887	550.3	0.94424	0.05576
544.649	545.3	0.94708	0.05292
547.027	548.1	0.94550	0.05450
548.969	551.4	0.94418	0.05582
554.619	557.3	0.94019	0.05981
548.885	551.0	0.94424	0.05576
548.916	551.5	0.94422	0.05578
547.741	546.3	0.94502	0.05498
547.556	547.0	0.94515	0.05485
548.046	553.0	0.94481	0.05519
547.556	555.0	0.94515	0.05485
547.54	554.0	0.94516	0.05484
544.645	553.0	0.94708	0.05292
541.181	546.0	0.94931	0.05069
541.093	546.5	0.94937	0.05063
542.189	548.0	0.94867	0.05133
541.268	547.3	0.94926	0.05074
541.255	544.0	0.94927	0.05073
541.226	546.0	0.94928	0.05072

Tabla 1 Puntos del diagrama de fases para GaSb obtenidos experimentalmente y por medio de la fórmula de Vieland.

En la Fig. 12, se muestra la gráfica que compara los puntos obtenidos experimentalmente con los puntos obtenidos mediante la ecuación de Vieland.

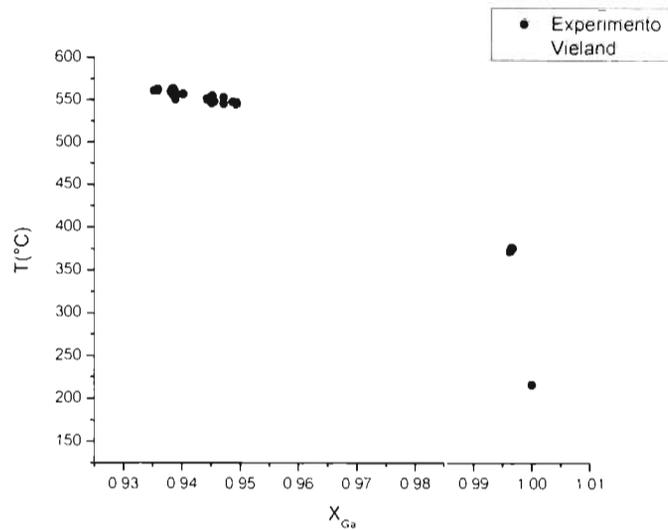


Fig. 12 Comparación entre la temperatura de líquidus determinada por la fórmula de Vieland y los resultados experimentales para GaSb

Observamos que existe una pequeña diferencia entre la temperatura medida y la temperatura calculada. La magnitud de la discrepancia es diferente para cada uno de los sistemas de crecimiento. En el sistema No. 1, el cual fue utilizado en la mayoría de los crecimientos, el promedio de error es de alrededor de $4.74^{\circ}C$ y en el sistema No. 2 es del orden de $7.5^{\circ}C$.

La estrategia seguida fue la de iniciar con una solución de GaSb que tuviera una temperatura de Líquidus del orden de $400^{\circ}C$. Una vez determinada la temperatura de líquidus de la solución de GaSb agregamos Indio y determinamos la nueva temperatura de líquidus. Se siguió este procedimiento porque el diagrama de fases del sistema ternario GaInSb tampoco está determinado muy detalladamente. Finalmente al líquido ternario se le agregó As para determinar la temperatura de líquidus de la solución cuaternaria.

La Tabla 2 muestra los resultados de una serie de este tipo de experimentos. observamos que la temperatura de líquidus de binario disminuye al agregar In. Esto es de esperarse pues la temperatura de fusión del InSb es menor que la del GaSb. Un resultado sorprendente es que la adición de una pequeña cantidad de As aumenta la temperatura de líquidus considerablemente. La temperatura aumenta en 130° C al agregar una fracción atómica de As de 2.3×10^{-4} . Un aumento en la fracción atómica de Sb produce una reducción de la temperatura de líquidus de 477° C a 463° C.

Composición en el líquido de la solución ($X_{Ga} = 1 - X_{Sb} - X_{In} - X_{As}$)			Temperatura de "Líquidus" ($\pm 1^\circ \text{C}$)
X_{Sb}	X_{In}	X_{As}	T_L (°C)
0.00335	0.00000	0.00000	376.0
0.00295	0.11952	0.00000	348.5
0.00295	0.11946	0.00024	477.1
0.01800	0.11575	0.00023	463.0
0.01835	0.11576	0.00023	463.0
0.02421	0.11435	0.00023	413.5

Tabla 2 Influencia de la fracción atómica de As y Sb en la determinación de la temperatura de líquidus.

En vista de los resultados anteriores desistimos de determinar nuevas condiciones de crecimiento a bajas temperaturas y decidimos probar con condiciones utilizadas por el Dr. J. Olvera en el CIDS de la BUAP. [Ref. 8].

En la Tabla 3 se muestran puntos del diagrama de fase de la aleación GaInAsSb reportados en diferentes artículos donde se indica la composición del líquido y su

correspondiente composición en el sólido.

X_{Ga}	X_{In}	X_{As}	X_{Sb}	TL experimental (° C)	Composición del sólido
0.168	0.585	0.0016	0.245	530.0	$Ga_{0.86}In_{0.14}As_{0.13}Sb_{0.87}$ [Ref. 9]
0.1490	0.5950	.0017	0.2546	528.0	$In_{0.19}Ga_{0.81}As_{0.16}Sb_{0.84}$ [Ref. 10]
0.0973	0.4000	0.0027	0.5000	593.0	$In_{0.23}Ga_{0.77}As_{0.18}Sb_{0.82}$ [Ref. 11]
0.1487	0.5950	0.0013	0.2550	527.0	$In_{0.18}Ga_{0.82}As_{0.17}Sb_{0.83}$ [Ref. 12]

Tabla 3 Puntos en el diagrama de fase de GaInAsSb reportados.

Los puntos de líquidus determinados en este trabajo se muestran en la Tabla 4. Una vez determinada la temperatura de líquidus la solución se sobre-enfriaba y se intentaba crecer una capa de cuaternario.

X_{Ga}	X_{In}	X_{As}	X_{Sb}	$T_{Líquidus}$ (° C) experimental	Comentarios
0.99646	0	0	0.00354	376.8	-
0.99644	0	0	0.00354	375.6	-
0.99621	0	0	0.00379	371.6	-
0.99665	0	0	0.00335	375.9	-
0.87753	0.11952	0	0.00295	348.5	-
0.87735	0.11946	0.00024	0.00295	477.1	-
0.86566	0.11576	0.00023	0.01835	463	-
0.86121	0.11435	0.00023	0.02421	413.5	-
0.99998	0	0	0.000016	216.7	-
0	0.47151	0	0.52849	540.5	-
0	0.63830	0	0.36170	520.0	-
0.18694	0.57052	0.00130	0.24124	557.0	-

0.93517	0	0	0.06483	561.0	-
0.93584	0	0	0.06416	561.0	-
0.18720	0.57106	0.00130	0.24044	552.2	-
0.93582	0	0	0.06418	563.0	-
0.93841	0	0	0.06159	556.5	-
0.18717	0.57105	0.00131	0.24047	551.5	-
0.93807	0	0	0.06193	559.2	-
0.18795	0.57043	0.00131	0.24031	550.3	-
0.93826	0	0	0.06174	563.0	-
0.18792	0.57030	0.00130	0.24047	554.3	-
0.93850	0	0	0.06150	563.5	-
0.18714	0.57109	0.00131	0.24046	556.0	-
0.93873	0	0	0.06127	560.0	-
0.93885	0	0	0.06115	551.0	-
0.18753	0.57038	0.00130	0.24079	550.1	-
0.18397	0.57741	0.00127	0.23735	549.5	-
0.94019	0	0	0.05981	556.8	-
0.18397	0.57742	0.00125	0.23736	549.2	$V_B = 6V$ (Estructura) CRECIÓ
0.94424	0	0	0.05576	550.3	-
0.94708	0	0	0.05292	545.3	-
0.89162	0.05165	0	0.05672	518.5	-
0.89162	0.05165	0	0.05673	542.5	$V_B = 7 a 8 V$ CRECIÓ
0.84562	0.10058	0	0.05380	526.0	$V_B = 10 V$ CRECIÓ
0.94550	0	0	0.05450	548.1	-
0.18432	0.57678	0.00127	0.23763	546.5	-
0.18420	0.57707	0.00127	0.23746	549.0	-
0.94418	0	0	0.05582	551.4	-
0.94019	0	0	0.05981	557.3	-
0.94424	0	0	0.05576	551.0	-
0.18422	0.57670	0.00127	0.2378	546.2	-
0.94422	0	0	0.05578	551.5	-
0.18425	0.57666	0.00127	0.23782	547.6	$V_B = 2 V$ CRECIÓ
0.94502	0	0	0.05498	546.3	-
0.94514	0	0	0.05486	547.0	-
0.18425	0.57666	0.00127	0.23782	547.6	$V_B = 15 V$ (Estructura) CRECIÓ
0.18416	0.57667	0.00127	0.2379	547.0	-
0.18418	0.57682	0.00127	0.23773	547.5	$V_B = 4 V$ CRECIÓ
0.18406	0.57704	0.00129	0.23760	547.5	-

0.94517	0	0	0.05483	No registrado(NR)	-
0.18406	0.57704	0.00129	0.23760	547.5	-
0.94521	0	0	0.05479	NR	-
0.94521	0	0	0.05479	NR	-
0.18423	0.57668	0.00129	0.23780	NR	$V_B = 2 V$ (Estructura) CRECIÓ
0.18424	0.57663	0.00129	0.23783	NR	-
0.94517	0	0	0.05483	NR	-
0.18417	0.57685	0.00127	0.23772	NR	-
0.94515	0	0	0.05485	NR	-
0.94513	0	0	0.05487	NR	-
0.94481	0	0	0.05519	553.0	-
0.17334	0.54314	0.00122	0.28230	575.5	-
0.94515	0	0	0.05485	555.0	-
0.18416	0.57693	0.00130	0.23761	553.0	-
0.94515	0	0	0.05485	555.0	-
0.18416	0.57694	0.00129	0.23761	551.0	-
0.94516	0	0	0.05484	554.0	-
0.94708	0	0	0.05292	553.0	-
0.18425	0.57664	0.00127	0.23784	550.5	-
0.94931	0	0	0.05069	546.0	-
0.94937	0	0	0.05063	546.5	-
0.94867	0	0	0.05133	548.0	-
0.18439	0.57623	0.00129	0.23809	549.0	-
0.94926	0	0	0.05074	547.3	-
0.94927	0	0	0.05073	544.0	-
0.94928	0	0	0.05072	546.0	-
0.18414	0.57688	0.00129	0.23769	551.5	$V_B \text{ máx.} = 40 V$ Estructura (crec_BS,BT,BU,BV,BW) CRECIÓ

Tabla 4 Puntos del diagrama de fase para GaInAsSb determinados experimentalmente

En la mayoría de los experimentos no se obtuvo crecimiento muy probablemente debido a que el sólido correspondiente tenía una constante de red muy diferente a la del sustrato lo cual impidió el crecimiento epitaxial. Conviene hacer notar que la determinación de unas condiciones experimentales que permitan el crecimiento de un cuaternario es un proceso a base de prueba y error y por lo tanto muy laborioso que por lo

general involucra el trabajo de varios trabajadores realizando el mismo tipo de experimentos.

Se realizaron varios intentos para crecer a partir de soluciones con la misma composición. Los resultados se muestran también en la Tabla 4. Las variaciones observadas en la composición del líquido no son intencionales sino que se deben a variaciones reales en las cantidades pesadas debido a que es muy difícil pesar dos veces exactamente la misma cantidad de material. Las variaciones observadas corresponden entonces al error introducido principalmente por el operador y hay que agregar el error introducido por los aparatos de medición.

Las composiciones en el líquido y las condiciones de crecimientos que dieron resultados satisfactorios se resumen en la Tabla 5.

Composición				Crecimiento	Condiciones de crecimiento	
X _{Ga}	X _{In}	X _{As}	X _{Sb}			
0.18425	0.57666	0.00127	0.23782	AA	T _{liq} =547.6° C T _{crec} =542.6 ° C t _{crec} =5 min	GaInAsSb/ GaSb(N) Sistema # 2
0.18414	0.57688	0.00129	0.23768	BS,BT,BU,BV	T _{liq} =551.5°C T _{crec} =543°C t _{crec} =1 min	GaInAsSb/ GaSb(N y P) Sistema # 1
0.18397	0.57742	0.00125	0.23736	16	T _{liq cuat} =549.2° C T _{crec cuat} =544.7 a 542.7° C(R = 0.5° C/min.) t _{crec cuat} =4 min. T _{liq bn} =550.3°C T _{crec bn} =550 a 548°C(R=0.5°C/min) t _{crec bn} =4 min	GaInAsSb/ GaSb _{buffer} (N)/ GaSb(N) Sistema # 1

0.18423	0.57668	0.00129	0.23780	AM	$T_{liq\ cuat} = 547.5^{\circ}C$ $T_{crec\ cuat} = 542^{\circ}C$ $t_{crec\ cuat} = 3\ min$ $T_{liq\ bin} = 547.5^{\circ}C$ $T_{crec\ bin} = 542^{\circ}C$ $t_{crec\ bin} = 3\ min$	GaInAsSb/ GaSb _{buffer(N)} / GaSb(N) Sistema # 2
0.18414	0.57688	0.00129	0.23769	BW	$T_{liq\ cuat} = 551.5^{\circ}C$ $T_{crec\ cuat} = 540^{\circ}C$ $t_{crec\ cuat} = 2\ min$ $T_{liq\ bin} = 545^{\circ}C$ $T_{crec\ bin} = 540^{\circ}C$ $t_{crec\ bin} = 1\ min$	GaInAsSb/ GaSb _{buffer(N)} / GaSb(N y P) Sistema # 1

Tabla 5 Resultados de los crecimientos más sobresalientes

Crecimientos con una sola capa de cuaternario

En esta sección, se muestra la caracterización de las muestras en las que se creció la aleación cuaternaria GaInAsSb sin dopaje intencional directamente sobre sustratos de GaSb con conductividades tipo N y tipo P.

Fotos de crecimientos.

A continuación se muestran unas imágenes de secciones transversales de crecimientos con una sola capa epitaxial de GaInAsSb reveladas mediante la solución química descrita anteriormente.

La Fig. 13 muestra el resultado de un mal crecimiento debido a una limpieza deficiente del sustrato, podemos observar zonas donde no hubo crecimiento muy probablemente debido a que el líquido no "mojó" al sustrato y por lo tanto no se produjo la nucleación heterogénea necesaria para el crecimiento.

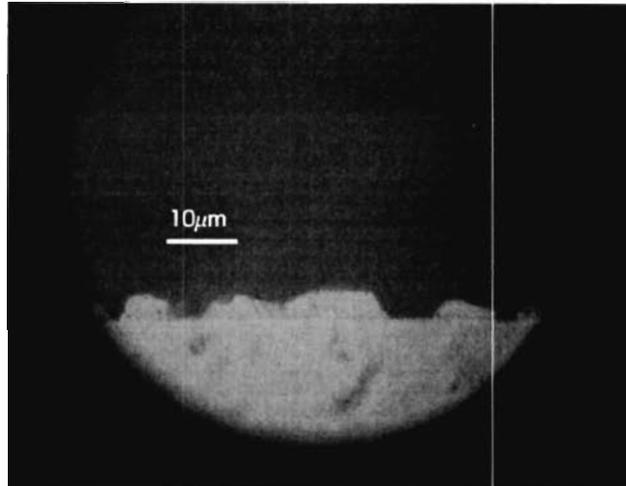


Fig. 13 Crecimiento Al₃N, resultado de un mal crecimiento. $W = 4.4 \cdot m$

Las Fig. 14 y Fig. 15 muestran secciones transversales del experimento denominado Crec_BS. Se creció la solución cuaternaria GaInAsSb simultáneamente sobre substratos tipo N y tipo P, a partir de lo cual se puede concluir que las condiciones de crecimiento en ambos casos son exactamente las mismas. Es importante notar que el valor de los espesores cambia de acuerdo al tipo de conductividad del substrato utilizado.

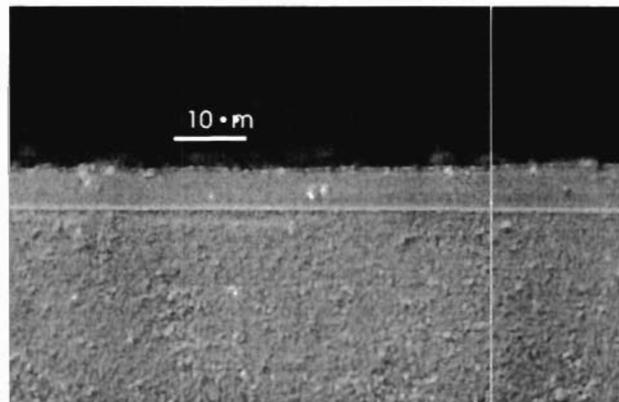


Fig. 14 Crecimiento BS con substrato tipo N. GaInAsSb/GaSb(N). Espesor de la capa cuaternaria de $5.33 \cdot m$

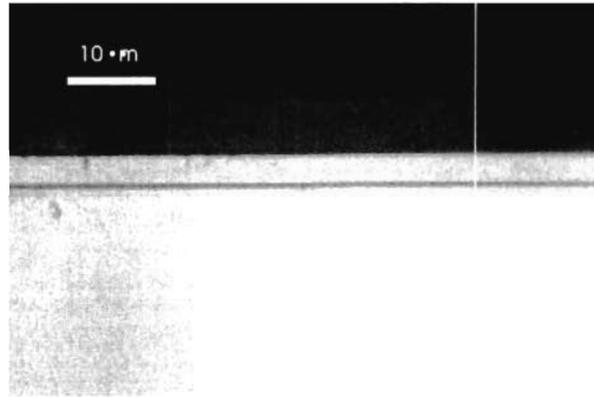


Fig. 15 Crecimiento BS con substrato tipo P. GaInAsSb/GaSb(P). Espesor del cuaternario de $3.74 \cdot \mu\text{m}$

Tipo de Conductividad

Las capas epitaxiales crecidas con la aleación GaInAsSb sin impurificación intencional, presentan en su superficie conductividad del tipo P determinada por la técnica de Punta Caliente antes mencionada.

Como se mencionó anteriormente, una característica importante de la capa activa de un foto-detector es la concentración de impurezas residuales. Una concentración pequeña de impurezas o defectos residuales da como resultado diodos con una tensión de ruptura alta y por lo tanto con una zona de deserción ancha lo que aumenta la corriente debido a los portadores foto-generados. Una tensión de ruptura elevada también podría producir multiplicación de los portadores foto-generados debido a la ionización por impacto y por lo tanto una ganancia interna de corriente en el diodo. En nuestro caso no es posible medir la concentración de portadores libres mediante la técnica estándar de "el Efecto Hall" debido a que no existen substratos semi-aislantes de GaSb. Tampoco es posible usar la técnica de reflectancia usada antes en el laboratorio para estimar la concentración de portadores libres en GaSb debido a que no se conocen los parámetros necesarios para el cuaternario

InGaAsSb. Una estimación tosca de la concentración de portadores libres se llevo a cabo mediante la medición del voltaje de ruptura de diodos de punta de contacto. La medición consiste en hacer contacto sobre la superficie de la muestra con dos puntas de tungsteno y medir el voltaje de ruptura de los dos diodos resultantes conectados espalda con espalda. La concentración de impurezas se obtiene de la formula:

$$V_B \approx 60 \left(\frac{E_G}{1.1} \right)^2 \left(\frac{N_B}{10^{16}} \right)^{-1/4} \text{ [Ref. 13].}$$

E_G es el ancho de la banda prohibida del cuaternario GaInAsSb que se obtuvo de las mediciones de fotoluminiscencia. N_B es la concentración de impurezas residuales del sustrato y V_B el voltaje de ruptura del diodo medido.

Esta expresión sólo es válida si el mecanismo de ruptura se debe a la multiplicación por avalancha, lo que generalmente se cumple si $V_B > \frac{6E_G}{q}$ como es el caso.

Varias causas pueden originar errores en este método, por ejemplo, los estados de superficie, la geometría de la punta, el material de la punta, la presencia de óxidos etc. La mayoría de estos errores son pequeños y por lo general tienden a disminuir el voltaje aparente de ruptura medido y por lo tanto se obtiene una estimación de la concentración de impurezas mayor de lo que en realidad es.

En todo caso es útil para comparar muestras del mismo material medidas en condiciones semejante.

Los voltajes de ruptura van de 2 a 15 Volts lo que corresponde a concentraciones que van de $2 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ a $2 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$, este último valor es semejante a los valores reportados en la literatura.

Difracción de rayos X (DRX)

Para estimar el desacople reticular de las capas crecidas se hicieron mediciones de difracción de rayos X. Algunos resultados típicos se muestran a continuación. En los mejores casos no fue posible resolver los picos correspondientes a la capa y al sustrato lo que indica un buen acople reticular. En los casos en que se observaron dos picos, ninguno de ellos apareció en el ángulo predicho para el GaSb dado por la ecuación de Bragg, por lo que no es posible determinar con certeza el signo del desacople. Es posible eliminar tal incertidumbre repitiendo las mediciones con la muestra girada 180° con respecto a su normal y promediando los ángulos obtenidos, además de que cuando un pico es más intenso que el otro es posible asignarlos a la capa o al sustrato en función del espesor de la capa. En nuestro caso esta incertidumbre no es importante.

En la Fig. 16 se muestra el espectro de rayos X de la muestra denominada AA, la cual es un crecimiento de GaInAsSb sobre un sustrato de GaSb-n. Se puede apreciar un buen acople reticular entre la capa cuaternaria y el sustrato.

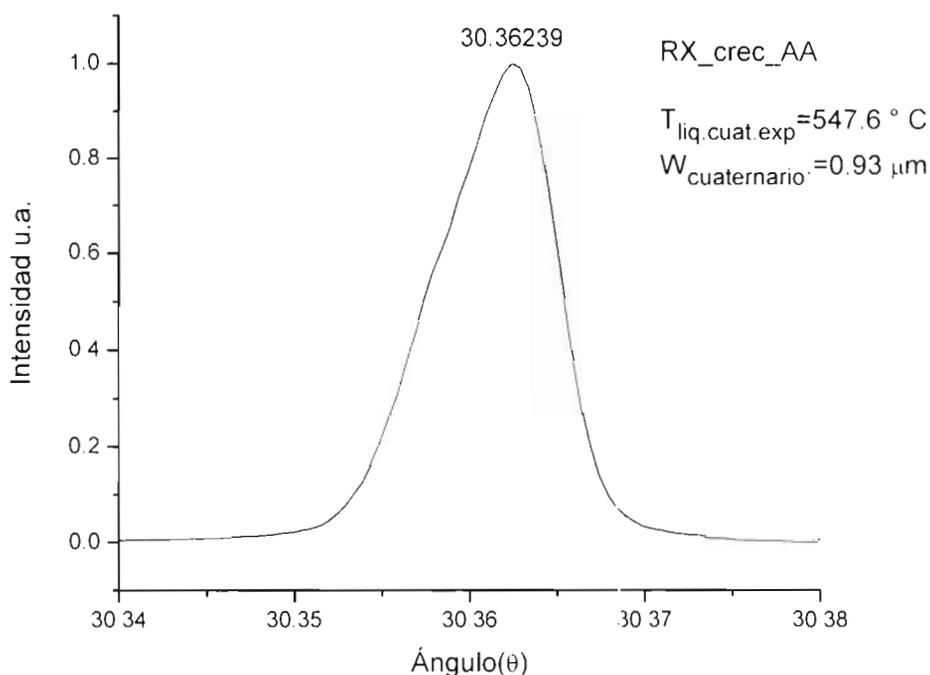


Fig. 16 DRX crec_AA. GaInAsSb/GaSb-n(substrato). W = 0.93 • m.

En algunos casos aparecen tres picos como puede verse en la Fig. 17 y en la Fig. 18. Esto podría explicarse de dos maneras. Primero podría decirse que tenemos tres capas de diferente composición. Este caso es muy improbable pues aunque existiera una tercera capa esta podría ser debida solamente a la variación transitoria de las composición al inicio del crecimiento pero esta variación es continua y debería aparecer como un pico ancho en el espectro de difracción. La segunda causa podría ser que hay zonas de diferente composición en la superficie de la capa. Estas zonas podrían deberse a la descomposición del cuaternario debido a que su composición se encuentra muy cercano o en el interior de la zona de inmiscibilidad o bien, a que existen zonas de sobre-crecimiento debido a que al

separar el sustrato de la solución quedan residuos ó gotas de esta última y en estas zonas el crecimiento continua con velocidades muy elevadas pues el horno se enfría muy rápidamente al terminar el crecimiento. Podemos descartar la descomposición del sólido pues esta debería manifestarse en el espectro de fotoluminiscencia por la aparición de un pico de emisión extra que nunca observamos en nuestras mediciones.

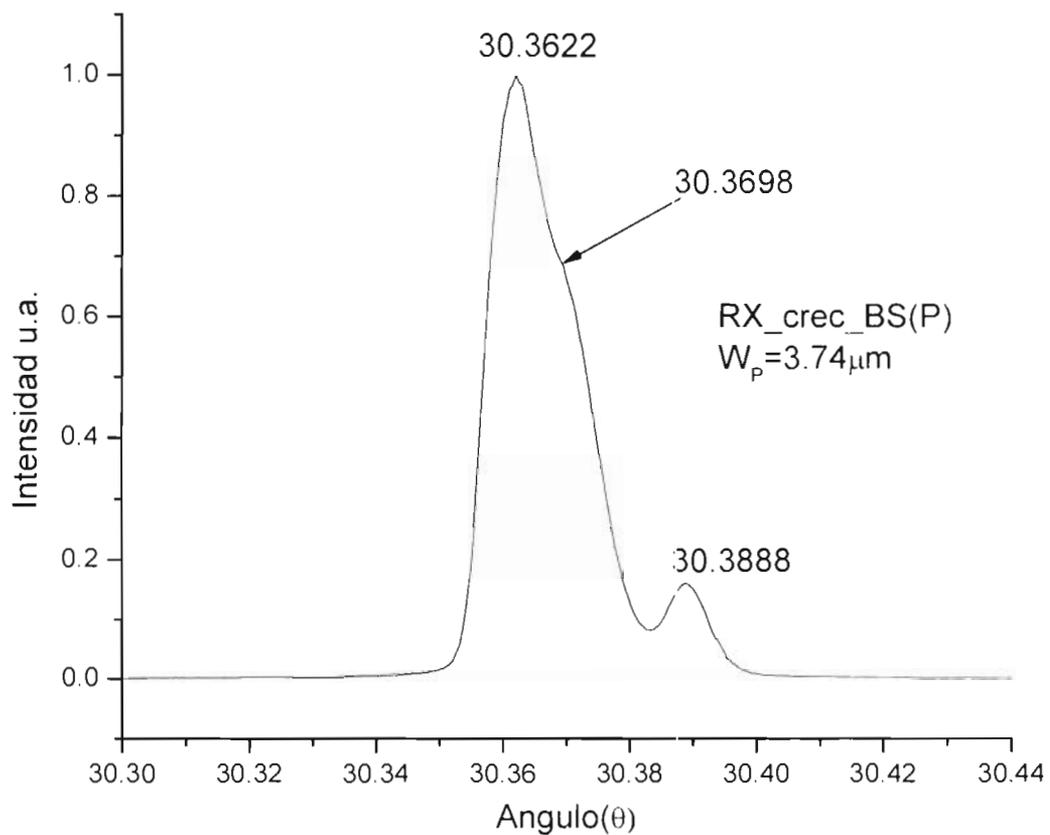


Fig. 17 DRX crec_BS-p. GaInAsSb/GaSb-p(substrato). Nótese la presencia de tres picos.

emisión a temperatura ambiente son muy ruidosos es difícil establecer la posición del pico y por lo tanto el valor de el ancho de banda, pero una extrapolación, hasta la temperatura ambiente, de la posición del pico a bajas temperatura, nos da valores que concuerdan bastante bien con el "pico" del espectro ruidoso a temperatura ambiente. Es de hacer notar el hecho de que en algunas muestras se puede medir una emisión a temperatura ambiente. Generalmente no es posible en nuestro sistema medir los espectros de fotoluminiscencia de GaSb a temperatura ambiente por lo que este hecho es un indicador de la calidad del material obtenido. A temperatura ambiente el pico se encuentra en longitudes de onda que van desde 2.17 a 2.2 μm según la muestra. La posición del pico a bajas temperaturas también difiere de muestra a muestra, esto se atribuye originalmente a una variación en la composición del sólido cuaternario debido a que eran crecidos a partir de soluciones líquidas con diferente composición, pues como se mencionó con anterioridad, el error en las pesadas es muy difícil de eliminar, sin embargo, se había observado en nuestro laboratorio que el espesor de las capas epitaxiales es diferente cuando se crecen sobre substratos con conductividades tipo P y tipo N, por lo que la diferencia en composiciones podría deberse a un efecto semejante y decidimos hacer experimentos para probar la influencia del substrato sobre la composición del cuaternario. En estos experimentos usamos una misma solución líquida para crecer **simultáneamente** la aleación cuaternaria GaInAsSb sobre substratos tipo P y tipo N, colocados uno junto al otro en el mismo nicho de la regleta del bote de crecimiento. En estas condiciones se elimina la incertidumbre debida a los errores en las pesadas de los componentes de la solución líquida puesto que el crecimiento se realiza a partir de una sola solución. En los espectros de fotoluminiscencia

que se muestran, unos corresponden a las muestras crecidas sobre substratos tipo N, Fig. 19 y Fig. 20 y otras corresponden a substratos tipo P, Fig. 21 y Fig. 22. Podemos fácilmente notar que los picos de emisión se encuentran en energías diferentes y por lo tanto corresponden a cuaternarios de diferentes composiciones. Estas muestras también tienen desacoples reticulares diferentes según observamos en los espectros de difracción de rayos X correspondientes.

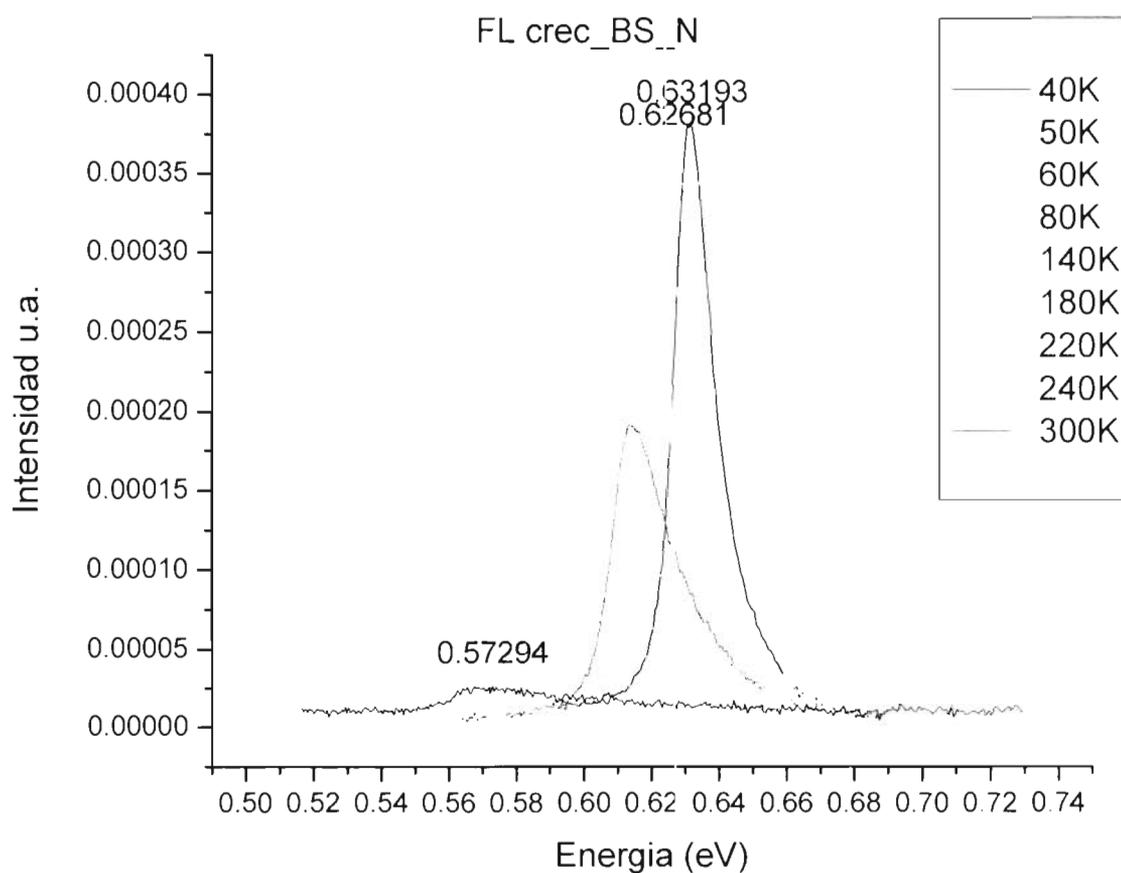


Fig. 19 Espectro de FL para la muestra BS con substrato tipo P

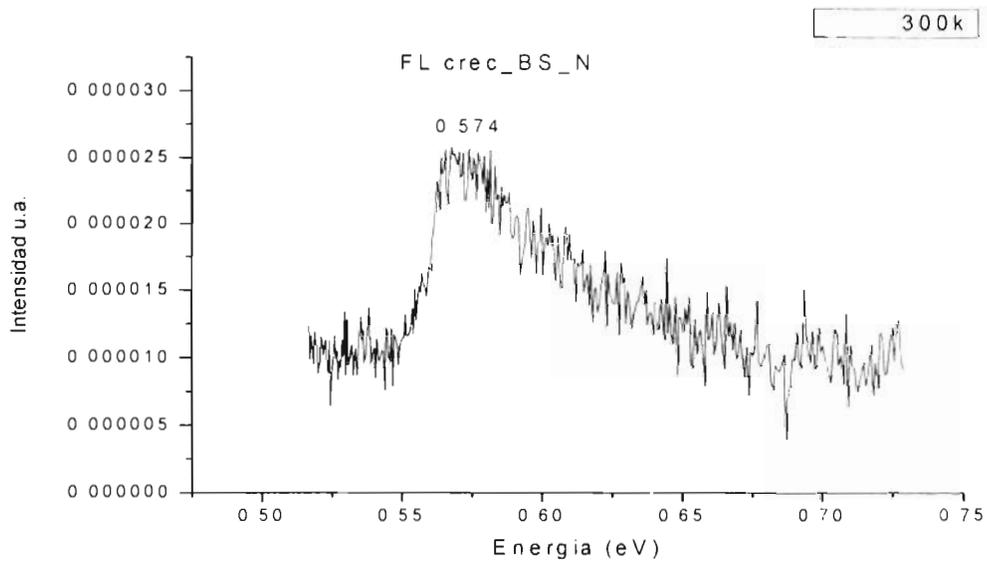


Fig. 20 Emisión a temperatura ambiente de la muestra BS-n

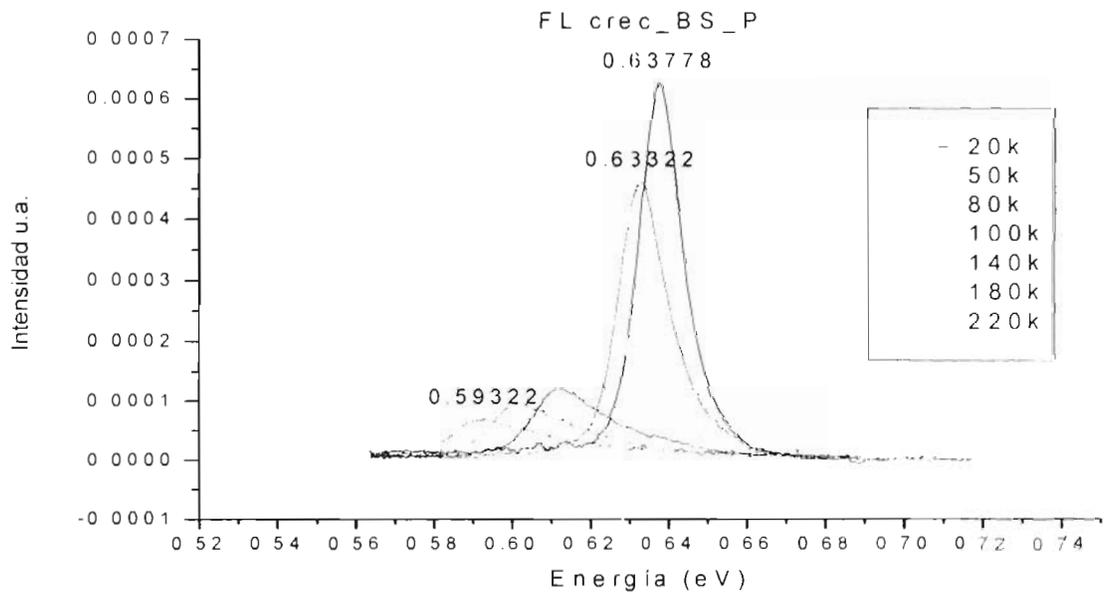


Fig. 21 Espectro de FL para la muestra BS con substrato tipo P

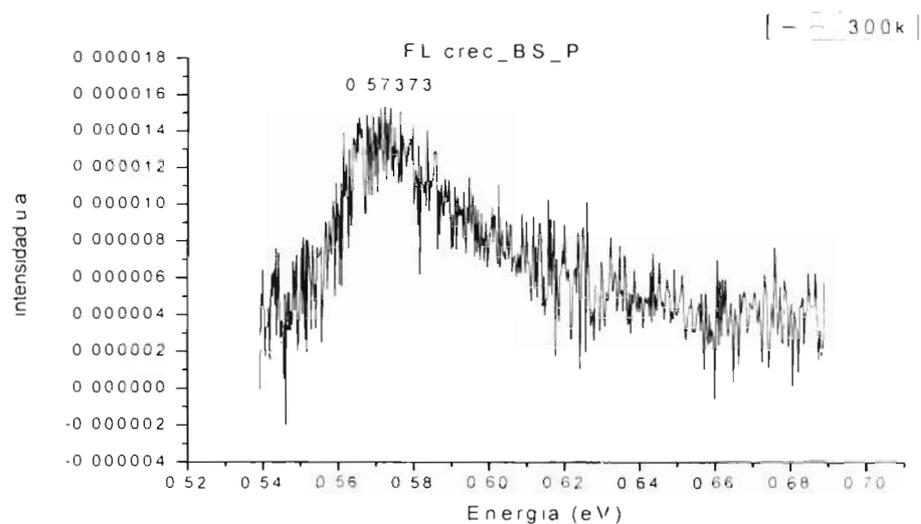


Fig. 22 Emisión a temperatura ambiente de la muestra BS-p

Otra manifestación de la influencia de la conductividad sobre las características de las capas epitaxiales se observa en el espesor de las películas crecidas. Se constató que la velocidad de crecimiento es mayor cuando se crece sobre sustratos con conductividad tipo N que en el caso del tipo P. Este efecto ya ha sido estudiado para el caso de crecimiento por EFL de GaAs [Ref. 15]. En la Tabla 6 se señala el espesor de las capas crecidas sobre sustratos de GaSb con distintas conductividades y crecidas bajo las mismas condiciones :

Crecimiento	Substrato-N	Substrato-P	Tiempo de crecimiento
	Espesor(μm)	Espesor(μm)	
GalnAsSb /GaSb crec_BS	5.34	3.75	1 min.
GalnAsSb /GaSb crec_BT	2.63	2.27	1 min.

GaInAsSb /GaSb crec_BU	3.34	1.83	1 min.
GaInAsSb /GaSb crec_BV	3.9	2.63	2 min
GaSb-n /GaSb Crec_BW	2.38	1.63	1 min.

Tabla 6 Influencia de la conductividad del sustrato en el espesor de capas epitaxiales

Características I vs. V de diodos pGaInAsSb/nGaSb(sustrato).

Las muestras crecidas en esta parte se recocieron a 500° C durante 4 horas como describimos anteriormente y luego se elaboraron diodos mesa mediante técnicas de microfotolitografía y se midieron sus características I vs. V. Las características de los mejores diodos se muestran a continuación. En la Fig. 23 se puede apreciar un voltaje de ruptura de un diodo mayor a 8 V y en la Fig. 24 un voltaje de ruptura mayor a 35 V. Este resultado es importante pues normalmente este tipo de diodos tiene voltajes de ruptura menores a 2 V y la ruptura no es abrupta [Ref. 10], [Ref. 12], [Ref. 16], [Ref. 17], [Ref. 18]. Este voltaje de ruptura cae en el intervalo de valores medidos mediante los diodos de punta de contacto o incluso es a veces mayor, como debería esperarse, pues la difusión de Te produce una zona compensada donde la concentración efectiva de portadores libres es menor que la de las zonas correspondientes antes del recocido. Además en nuestros diodos es posible establecer claramente el voltaje de ruptura de modo que la variación suave de la corriente inversa con el voltaje observada antes de la ruptura se debe probablemente a corrientes superficiales [Ref. 19].

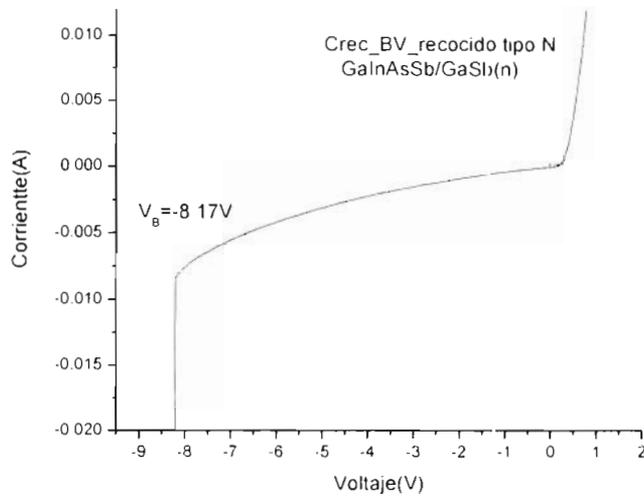


Fig. 23 Característica I vs. V de un diodo de la muestra BV_N_recocido. El voltaje de ruptura es mayor de 8V.

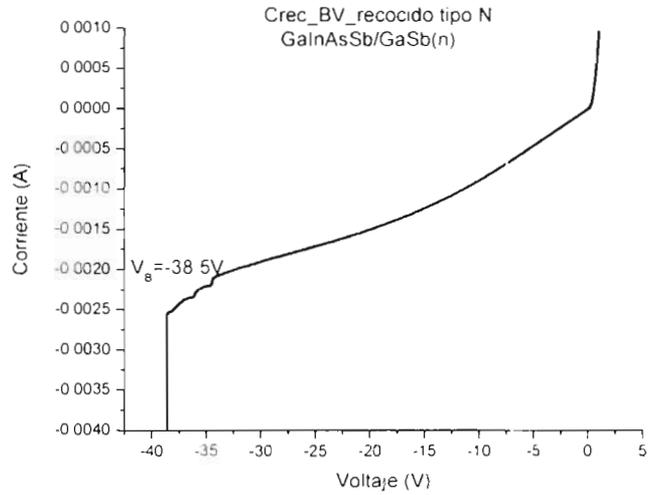


Fig. 24 Característica I vs. V de un diodo de la muestra BV_N_recocido. El voltaje de ruptura es mayor de 35V.

Podemos decir que el material crecido en el laboratorio es de muy buena calidad comparable o mejor al obtenido en otros laboratorios y mediante otras técnicas incluyendo MBE. Esto se refleja en el voltaje de ruptura de los diodos, aunque en nuestro resultado también se debe a que durante el recocido de la muestra la difusión de impurezas mueve la interfaz P-N alejándola de la interfaz metalúrgica (capa –substrato) colocándola así en una zona con menor concentración de defectos [Ref. 5].

Crecimiento de estructuras con capa intermediaria de GaSb.

La capa activa de un foto-detector debe ser lo más pura posible. En los diodos elaborados con la capa crecida directamente sobre el substrato la parte más pura es evidentemente la capa epitaxial cuaternaria, que como vimos en nuestro caso, la concentración de impurezas queda entre $2 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ a $2 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$. Muy probablemente el movimiento de la interfaz P-N se debe a la difusión de Te durante el recocido. Es entonces de esperarse que si la unión P-N queda en una región con una concentración de defectos todavía menor en este caso en la capa epitaxial de GaSb en lugar de la capa de GaInAsSb las características del diodo deben mejorar considerablemente.

En esta sección se muestran las caracterizaciones de muestras en las que se creció una capa buffer de GaSb con conductividad tipo N (mayor a 10^{17} cm^{-3}) entre la capa epitaxial con la aleación cuaternaria de GaInAsSb sin dopaje intencional y el substrato con diferentes tipos de conductividades.

En la capa epitaxial de GaSb la conductividad tipo N se obtiene utilizando entre un 10 % y un 15 % de GaSb impurificado con Te del total de GaSb usado para saturar la solución líquida.

Fotos Espesores

A continuación se muestran revelados de crecimientos donde se creció una capa epitaxial tipo buffer entre el substrato y la aleación GaInAsSb. Los espesores de las capas crecidas van desde $0.8 \cdot \text{m}$ hasta $8.5 \cdot \text{m}$ en el cuaternario y de $1.63 \cdot \text{m}$ hasta $15 \cdot \text{m}$ en el buffer binario dependiendo de las condiciones de crecimiento..

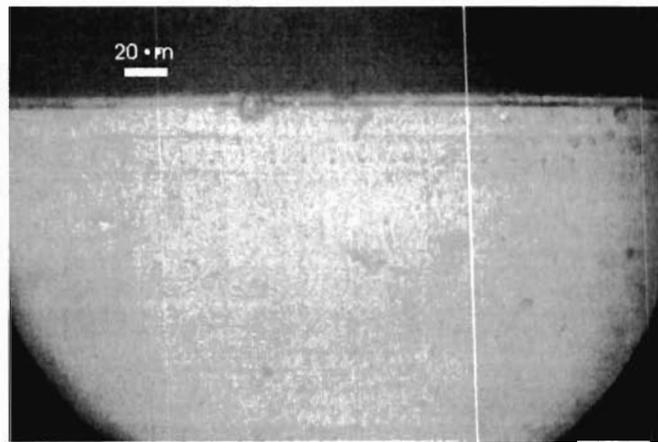


Fig. 25 Crec.16: $W_{\text{bin}} = 15.3 \cdot \text{m}$, $W_{\text{cuaternario}} = 3.6 \cdot \text{m}$

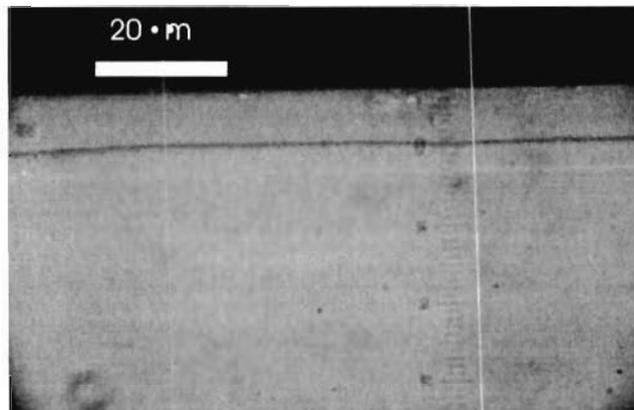


Fig. 26 Crec_AM: $W_{\text{bin}} = 3.9 \cdot \text{m}$, $W_{\text{cuaternario}} = 8.5 \cdot \text{m}$

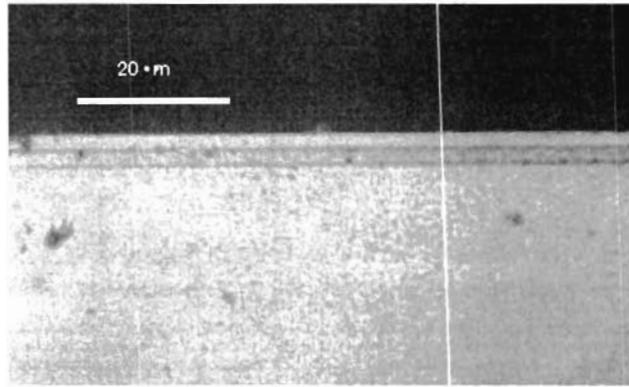


Fig. 27 Crec. BW_N: $W_{\text{bin}} = 2.38 \cdot \mu\text{m}$, $W_{\text{cuaternario}} = 1.63 \cdot \mu\text{m}$

Difracción de rayos X (DRX)

Los espectros de rayos X de las estructuras crecidas se muestran en las siguientes figuras. Como en los casos de los crecimientos sin capa intermedia de GaSb en algunos espectros se observan tres picos, dos de ellos corresponden al sustrato y a la capa del cuaternario. El origen del tercer pico es incierto pero muy probablemente se deba a sobrecrecimientos como se discutió anteriormente. El tercer pico tampoco es atribuible a la capa epitaxial de GaSb pues los espectros de difracción de crecimientos de estructuras de GaSb(epitaxial)/GaSb(sustrato) muestran un solo pico muy delgado como se observa en la Fig. 28.

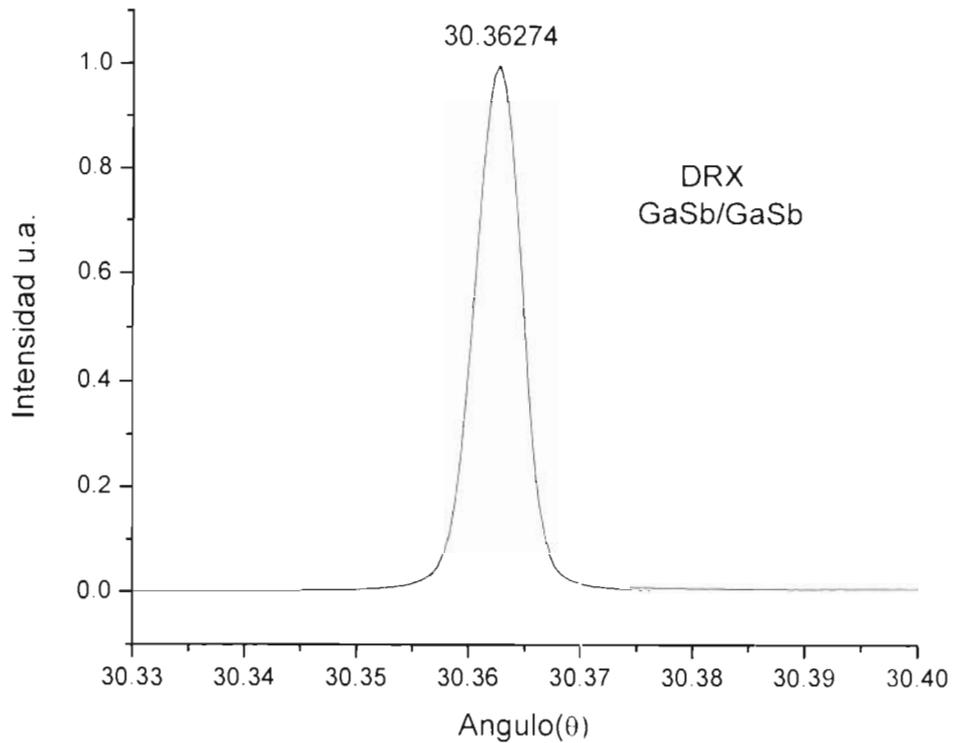


Fig. 28 DRX de un crecimiento de GaSb/GaSb (substrato)

Los crecimientos con capa intermediaria de GaSb también se hicieron en forma simultanea sobre substratos con diferente conductividad. Algunas curvas de difracción correspondientes se muestran a continuación. Un aspecto notable en estas curvas es que la posición del pico del cuaternario no cambia con respecto a la del substrato como era el caso cuando el cuaternario se crecía directamente sobre los substratos tipo P y tipo N. Esto es perfectamente explicable porque en este caso la capa de cuaternario crece sobre un material que tiene exactamente la misma conductividad es decir que crece sobre la capa intermediaria de GaSb. Sin embargo, sobre esta capa binaria si se observa la influencia de

la conductividad del sustrato pues el espesor es diferente en cada caso como se puede observar en la Tabla 6 referente al crecimiento BW. Los espectros de difracción de rayos X de muestras crecidas bajo las mismas condiciones y con una capa tipo buffer intermedia se muestran en la Fig. 32 y en la Fig. 33. En ambos casos se refiere al crecimiento denominado BW. Se recuerda nuevamente que las condiciones de crecimiento en ambos casos son exactamente las mismas, exceptuando simplemente la conductividad del sustrato.

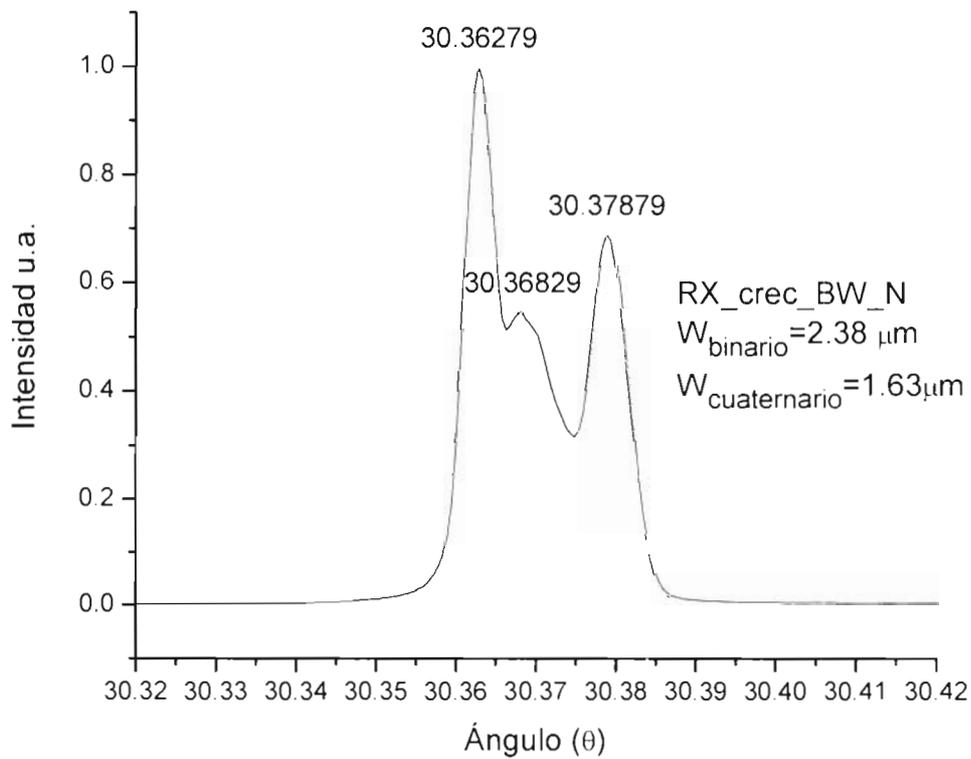


Fig. 29 DRX de una muestra que contiene capa intermedia tipo buffer de GaSb. En este caso se utilizó un sustrato con conductividad tipo N. (crecimiento BW).

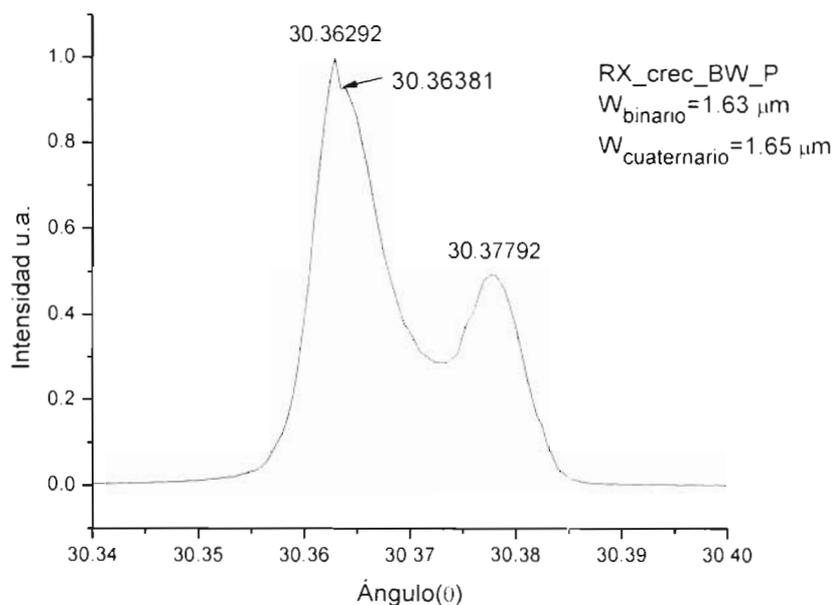


Fig. 30 DRX de una muestra que contiene capa intermedia tipo buffer de GaSb. En este caso se utilizó un sustrato con conductividad tipo P. (crecimiento BW).

Espectros de Fotoluminiscencia (FL)

Los espectros de fotoluminiscencia de las películas cuaternarias crecidas sobre capas intermedias de GaSb muestran en general el mismo comportamiento que los espectros del material crecido directamente sobre los sustratos. La única diferencia es que la posición del pico es ligeramente diferente en cada caso.

Los espectros de fotoluminiscencia de distintas muestras con la capa intermedia tipo buffer de GaSb medidos a diferentes temperatura se muestran en la Fig. 34 y Fig. 36. En la Fig. 35 y en la Fig. 37 se puede observar el espectro de fotoluminiscencia a temperatura ambiente. Es importante hacer notar la emisión a temperatura ambiente en $2.18 \cdot m$ (0.569 eV) y en $2.19 \cdot m$ (0.566 eV).

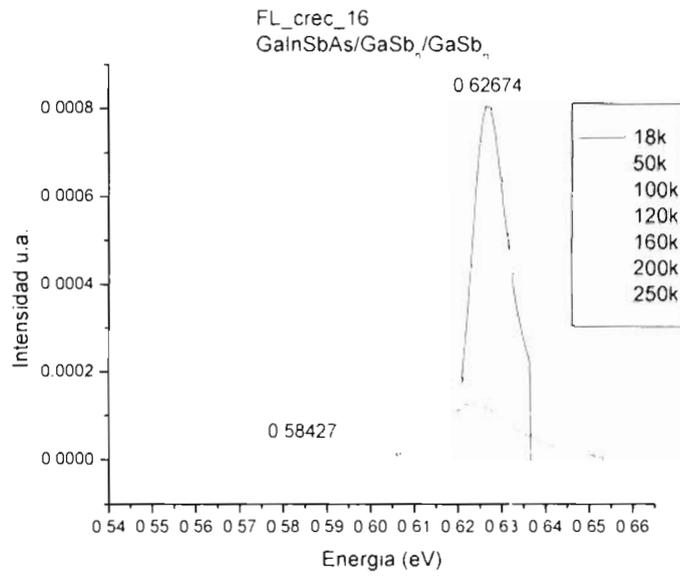


Fig. 31 Espectro de fotoluminiscencia a diferentes temperaturas para crec_16.

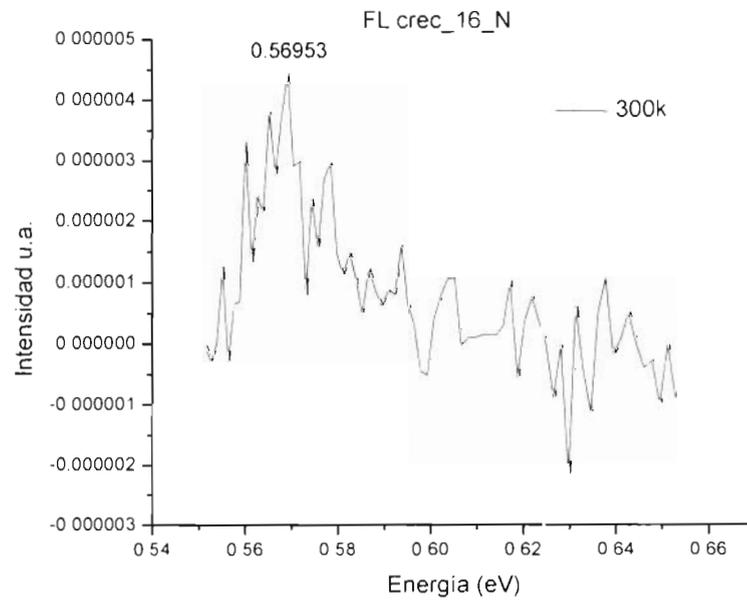


Fig. 32 Emisión a temperatura ambiente para la muestra denominada crec_16.

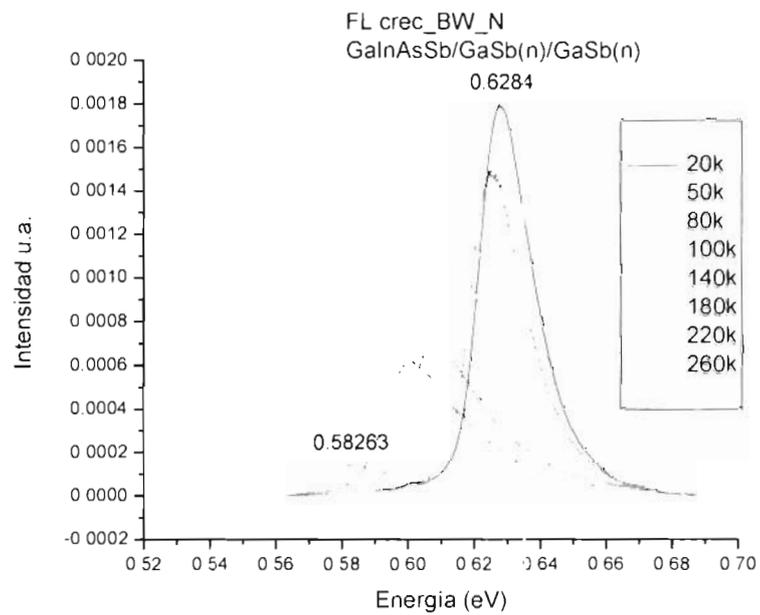


Fig. 33 Espectro de fotoluminiscencia a diferentes temperaturas para crec_BW_N.

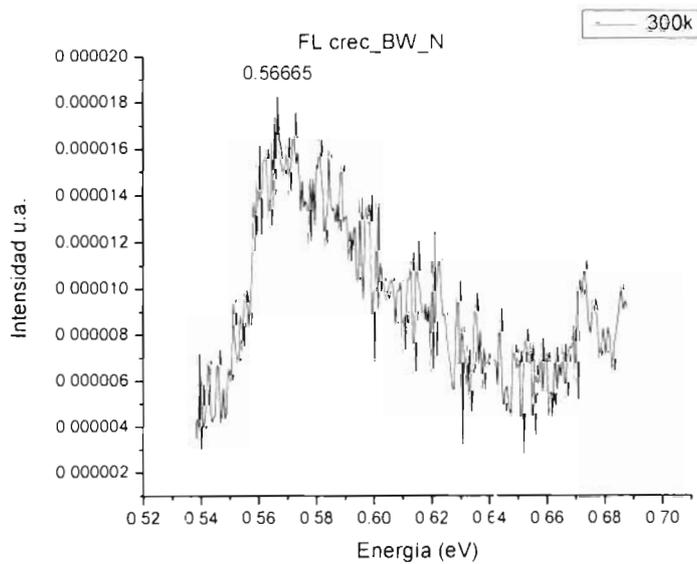


Fig. 34 Emisión a temperatura ambiente para la muestra denominada crec_BW_N.

CAPITULO IV *Discusión de Resultados*

El objetivo principal de este trabajo fue la realización de diodos a base de GaInAsSb para ser usados como foto-detectores. Aunque no estudiamos las características de foto-detección de los diodos elaborados constatamos que sus características eléctricas indican que los materiales obtenidos son de muy buena calidad pues el voltaje de ruptura es mayor a 35 V y hasta donde sabemos es mayor que todos los valores reportados para este material.

Observamos que el sustrato tiene una influencia no despreciable sobre algunas características de las capas crecidas. En nuestro caso observamos que el espesor y la composición de las capas cambia con el tipo de sustrato usado en los crecimientos.

La *velocidad de crecimiento* en el régimen de "Step-Cooled" solamente depende de la temperatura y del tiempo de crecimiento y de la sobresaturación inicial de acuerdo a:

$$d = \frac{D}{C_s - C_\infty} \left[\frac{1}{t} - \frac{1}{t_0} \right] \quad \text{[Ref. 20]}$$

Cuando el crecimiento se realiza simultáneamente de una misma solución, la temperatura y el tiempo de crecimiento son idénticos. La diferencia de espesores puede deberse solamente a una diferente sobresaturación inicial. Aunque el sobreenfriamiento inicial es el mismo, el equilibrio sólido-liquido es diferente en cada sustrato pues la energía superficial es diferente, lo que se traduce en una sobresaturación real diferente.

La *diferencia en composiciones* también puede explicarse de manera similar pues el equilibrio químico se ve afectado debido a la introducción de una energía extra, debida a la presencia de la superficie ($\mu_L = \mu_S + E_{sup}$). Es decir, que la condición de igualdad de los potenciales químicos para cada componente del sistema debe ahora tomar en cuenta

una barrera de potencial que es diferente para cada sustrato.

Los espectros de *difracción de rayos X* de las mejores muestras no permitieron resolver los picos correspondientes a la capa y al sustrato lo que indica un buen acople reticular. En algunos casos aparecen tres picos. Esto podría explicarse de dos maneras. Primero podría decirse que tenemos tres capas de diferente composición. Este caso es muy improbable pues aunque existiera una tercera capa esta podría deberse solamente a la variación transitoria de la composición al inicio del crecimiento pero esta variación es continua y debería aparecer como un pico ancho en el espectro de difracción. La segunda causa podría ser que hay zonas de diferente composición en la superficie de la capa. Estas zonas podrían deberse a la descomposición del cuaternario debido a que su composición se encuentra muy cercano o en el interior de la zona de inmiscibilidad, o bien, a que existen zonas de sobre-crecimiento debido a que al separar el sustrato de la solución quedan residuos ó gotas de esta última y en estas zonas el crecimiento continua con velocidades muy elevadas pues el horno se enfría muy rápidamente al terminar el crecimiento. Podemos descartar la descomposición del sólido pues esta debería manifestarse en el espectro de fotoluminiscencia por la aparición de un pico de emisión extra que nunca observamos en nuestras mediciones.

En lo que respecta a los *espectros de fotoluminiscencia*, los espectros de emisión tienen un sólo pico y su variación con la temperatura sigue la ley de Varshni por lo que podemos decir que la emisión se debe a recombinaciones banda a banda o a recombinaciones que involucran niveles poco profundos que siguen los bordes de banda al cambiar la temperatura. El hecho de que en algunas muestras se puede medir una emisión a

temperatura ambiente es un indicador de la calidad del material obtenido. A temperatura ambiente el pico se encuentra en longitudes de onda que están alrededor de $2.2 \cdot \mu\text{m}$ según la muestra. La posición del pico a bajas temperaturas también difiere de muestra a muestra, esto lo atribuimos originalmente a una variación en la composición del sólido cuaternario debido a que eran crecidos a partir de soluciones líquidas con diferente composición causado por el error introducido al momento de pesar el material a utilizar.

CAPITULO V Conclusiones y Trabajo a Futuro

Conclusiones:

- Se fabricaron diodos de GaInAsSb con voltajes de ruptura mayores a 35 V.
- Se creció GaInAsSb de soluciones ricas en In a 540° C por primera vez en el laboratorio del Instituto.
- Se demostró que el tipo de conductividad del sustrato tiene un efecto sobre la composición y el espesor de la capa. Se pudo constatar que la conductividad del sustrato influye en la velocidad de crecimiento, teniendo como resultado que, bajo las mismas condiciones, la velocidad de crecimiento en un sustrato de GaSb con conductividad tipo N es mayor que en un sustrato con conductividad tipo P.
- Según el espectro de emisión, los dispositivos con las composiciones ya mencionadas en el cuaternario, tienen una emisión del orden de 2.19 μm (0.566 eV) a temperatura ambiente.
- En nuestro sistema la detección de fotoluminiscencia a temperatura ambiente así como la obtención de un alto voltaje de ruptura (mayor a 35 V) son un indicativo de la buena calidad de las muestras.
- La limpieza y pureza de los materiales así como del sistema de EFL, además de la exactitud en el proceso de las pesadas de los materiales, son puntos críticos para la reproducibilidad de los experimentos.
- Las características de los diodos deben mejorar si se fabrican con estructuras en las que se incorpore una capa intermediaria de GaSb de alta pureza.

Trabajo Futuro

- Optimizar el proceso de fabricación de foto-detectores, incluyendo el espesor de la zona activa, agregando una capa ventana y mejorar los proceso tecnológicos para la elaboración de diodos mesa.
- Realización de un estudio sobre el efecto de la impurificación con In sobre la conductividad y características de GaSb.
- Terminar los montajes para la medición de las características de respuesta espectral
- Realizar un estudio más detallado sobre los mecanismos que limitan la calidad de los dispositivos.

Referencias Bibliográficas

1. Martín Hernández. Sustaita. "Estudio de la impurificación de películas de GaSb en EFL". Tesis de Doctorado, Universidad Autónoma de San Luis Potosí, Marzo 2004.
2. Javier Olvera Hernández, "Crecimiento y caracterización de capas Epitaxiales de Antimoniuro de Galio de alta pureza o alta resistividad crecidas por la técnica de Epitaxia en Fase Líquida". Tesis de Doctorado, Universidad Autónoma de San Luis Potosí.
3. O. Hildebrand, W. Kuebart, K. W. Benz, and M. H. Pilkuhn, IEEE J. Quantum Electron. QE-17, 284 ~1981.
4. Jean-Louis LAZZARI, "Etude des Heterostructures GaInAsSb/GaSb et de Composants Lasers et Detecteurs a Base de GaSb Operant Entre 2 et 2.5 μm ", Thèse de Doctorat. Univesité Montpellier II, julliet 1993.
5. Javier Martínez Juárez , "Desarrollo de un foto-detector de avalancha de AlxGal-xSb para 1.55 μm .". Tesis de Doctorado, CINVESTAV IPN.2000
6. Pankove, J.I., 1971. Optical processes in Semiconductors, Prentice- Hall. Inc. New Jersey.
7. Casey H.C. and Panish M. B. , "Heterestructure Lasers", Academic Press, New York San Francisco London, 1978.
8. Comunicación personal.
9. M. B. Z. Morosini, J. L. Herrera-Pérez, M. S. S. Lcural, A. A. G. Von Zuben, A. C. F. da Silveira, and N. B. Patel. IEEE J. of Quantum Electronics, Vol. 29, No. 6. June 1993

10. E. Papis, A. Piotrowska, E. Kaminska, K. Golaszewska, W. Jung, J. Kateki, A. Kudla, M. Piskorski, T.T. Piotrowski, J. Adamezewska. *Vacuum* 57, 171-178, (2000).
11. E. Tournie', F. Pitard, A. Joullie', *J. Cryst. Growth* 104 (1990) 683-694, of InGaAsSb/AlGaAsSb heterostructures
12. M.-C. Wu and C.-C. Chen. *J. Appl. Phys.*, Vol. 71, No. 12, 15 June 1992
13. S. M. Sze, "Physics of Semiconductor Devices", Wiley-Interscience, 1969.
14. Y. P. Varshni, *Physica* 34, 149 (1967).
15. J. Olvera-Hernández, P. de Jesús, F. de Anda and M. Rojas-López. *J. of Crystal Growth*, Vol. 268, No. 3-4 (2004) 375-377
16. J.L. Zyskind, A.K. Srivastava, J.C. DeWinter, M.A. Pollack and J.W. Sulhoff *J.Appl.Phys.*Vol.61.No.8.16 april 1987 .
17. Tamer F. Refaat, M. Nurul Abedin, Vinay Bhagwat, Ishwara B. Bhat, and Partha S. Dutta. Upendra N. Singh *Applied Physics Letters*, Vol. 85, No. 11, 13 september 2004. NASA/TP-2003-212140
18. I. A. Andreev, E. V. Kunitsyna, M. P. Mikhaïlova, and Yu. P. Yakovlev. *Semiconductors* Vol. 33, No. 2, February 1999
19. José Nieto, "Réalisation et étude de photodétecteurs à GaInAsSb pour application à l'analyse de gaz", Thèse de Doctorat, Université Montpellier II, juillet 2005.
20. M.G. Astles, "Liquid-Phase Epitaxial Growth of III-V Compound Semiconductor Materials and their Device Applications", Adam Hilger, Bristol, Philadelphia and New York, 1990.