



*Universidad Autónoma de San Luis Potosí*

**Facultad de Ciencias**

*Instituto de investigación en comunicación  
óptica (IICO)*



Influencia térmica de la zona fragmentadora de P  
en las propiedades ópticas y eléctricas de películas de  
**AlGaInP:Be**

Tesis

Que para obtener el grado de  
Maestro en Ciencias Aplicadas

Presenta

**Carlos Soubervielle Montalvo**

Asesores

**Dr. Víctor Hugo Méndez García**

**Dr. Ivan Cesar Hernández Del Castillo**

San Luis Potosí, S. L. P.

Diciembre 2006

## Agradecimientos:

- ❖ Al Dr. Víctor Hugo Méndez por su apoyo, atención y paciencia en la elaboración satisfactoria de este trabajo de tesis, gracias sobre todo por su amistad.
- ❖ Al Dr. Ivan Hernández, por la disposición que tuvo para el desarrollo de este trabajo.
- ❖ A mis sinodales: El Dr. Francisco de Anda S. y el Dr. Andrei Gorbachev, también al Dr. Angel Gabriel Rdz. por sus consejos y asesoría en el trabajo experimental.
- ❖ A todos los profesores del IICO por su tiempo y trabajo en mi formación de estudiante.
- ❖ A todo el personal del IICO en especial a Lupita y Paty por toda su disponibilidad y ayuda en el préstamo de libros.
- ❖ A mi familia por todo su apoyo, en especial a mi Mamá y mis Hermanos por la confianza que siempre han tenido en mi.
- ❖ A todos mis amigos y compañeros del IICO, en especial a Edison, Jorge Ortega, Gustavo, Ismael, Jeovana, Fermin, Caro, Victor y Carlos García.
- ❖ A Dios por permitirme lograr todos mis objetivos, pero sobre todo por darme siempre otra oportunidad.

# ÍNDICE

Resumen.....	3
<b>1 Introducción.....</b>	<b>4</b>
1.1 Antecedentes	
1.2 Justificación	
1.3 Objetivo	
<b>2 Conceptos básicos.....</b>	<b>8</b>
2.1 Estructura cristalina y de bandas de compuestos III-V	
2.2 La composición sólida y dopaje del cuaternario AlGaInP	
<b>3 Sistema de crecimiento.....</b>	<b>16</b>
3.1 Introducción	
3.2 Sistema de crecimiento SSMBE	
3.3 Celda <i>cracker</i> (fragmentadora) de Fósforo	
3.4 Sistema de crecimiento usado	
<b>4 Técnicas de caracterización.....</b>	<b>27</b>
4.1 Caracterización óptica	
4.1.1 Fotoluminiscencia (PL)	
4.1.2 Difracción de rayos X de alta resolución (HRXRD)	
4.2 Caracterización eléctrica	
4.2.1 Capacitancia-Voltaje electroquímica (ECV)	
<b>5 Análisis y discusión de resultados.....</b>	<b>36</b>
5.1 Características de las estructuras a estudiar	
5.2 Fotoluminiscencia (PL)	
5.2.1 Espectros a baja temperatura	
5.2.2 Espectros en función de la temperatura	
5.2.3 Estimación de los parámetros de banda	

5.3 Difracción de rayos X de alta resolución (HRXRD)

5.3.1 Curvas de rotación

5.3.2 Simulación de la curva de rotación

5.4 Mediciones de ECV

6 Conclusiones.....60

7 Referencias.....62

## Resumen

En este trabajo se analizaron las propiedades ópticas y eléctricas de películas de  $\text{Al}_{0.2}\text{Ga}_{0.3}\text{In}_{0.5}\text{P}$  impurificadas con Berilio (Be), crecidas sobre GaAs(100) por SSMBE (*Solid Source Molecular Beam Epitaxy*) usando diferentes temperaturas de la zona de fragmentación (*cracking zone*) de la celda *cracker* de Fósforo (Phosphorus Cracking Temperature: PCT) y presiones de vacío (Vacuum Pressure: VP) de la cámara de crecimiento, los otros parámetros de crecimiento se mantuvieron iguales para todas las muestras. La caracterización de las películas se llevo a cabo mediante fotoluminiscencia (PL), difracción de rayos X de alta resolución (HRXRD) y mediciones de capacitancia-voltaje electroquímico (ECV). Los espectros de PL obtenidos a baja temperatura mostraron tres transiciones dominantes: nivel aceptor del Be ( $\text{A}^0, \text{X}$ ), impurezas poco profundas (A,X) y una banda ancha de defectos relacionada con la incorporación de Oxígeno (O,DL). Se observó que a medida que PCT aumenta los espectros de PL a baja temperatura de las muestras cambian drásticamente, para la muestra crecida a la PCT más alta, la transición dominante es (O,DL) y para la crecida a la PCT más baja es ( $\text{A}^0, \text{X}$ ). Las mediciones de ECV determinaron que la concentración de dopaje de Be disminuye a aproximadamente la mitad para la muestra que fue crecida a la PCT mas alta, lo que indica que cuando PCT aumenta la concentración activa de Be se reduce debido a la compensación de Be con Oxígeno (O). Se notó que la incorporación de O no se disminuye considerablemente para la muestra que se creció a menor VP de la cámara de crecimiento, entonces la contaminación de O se debe primordialmente a la PCT. Las curvas de rotación de los planos (004) obtenidas por HRXRD muestran la reducción en la calidad cristalina de la muestra crecida a mayor PCT. Los estudios realizados muestran que la contaminación por O y que los defectos en las películas de  $\text{Al}_{0.2}\text{Ga}_{0.3}\text{In}_{0.5}\text{P}:\text{Be}$  asociados a este, se minimizan utilizando PCTs moderadas.

# 1 Introducción

## 1.1 Antecedentes

Actualmente la automatización de procesos industriales y los sistemas de comunicación por fibra óptica requieren de láseres semiconductores como parte fundamental de su funcionamiento. Las cualidades requeridas de estos dispositivos son: alta eficiencia de potencia óptica, es decir, que por cada Amper de corriente invertido se obtenga la mayor potencia óptica posible, que los semianchos de los espectros de emisión sean menores de 2 nm, que su campo óptico lejano sea angosto y sobre todo mayor durabilidad [1]. La durabilidad de un láser semiconductor se refiere al tiempo que puede permanecer funcionando dentro de ciertos parámetros de operación: voltaje, potencia, coherencia, etc. La durabilidad de un láser semiconductor demuestra la calidad con la que fue construido. Para incrementar la durabilidad se requiere que la resistencia en serie del dispositivo sea lo mas pequeña posible, esto es para que durante su operación se disminuya el calor generado en la estructura láser en especial en su región activa, y de esta manera evitar los defectos irreversibles debidos a los calentamientos [2], [3]. Entonces, para reducir la resistencia en serie es necesario optimizar los contactos y el perfil de dopaje de la estructura láser. Una

de las aleaciones semiconductoras más utilizadas en la fabricación de diodos emisores de luz y láseres semiconductores que operan en longitudes de onda que van desde 560 hasta 975 nm (espectro visible y cercano infrarrojo) es la solución cuaternaria  $(\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x})_{0.5}\text{In}_{0.5}\text{P}$  con parámetro de red similar al del GaAs para  $0 \leq x \leq 1$  [4], [5]. Este material se utiliza principalmente como emisor en estructuras láser que emiten en el rojo y cercano infrarrojo [6], [7]. Es una aleación que resulta atractiva ya que su brecha de energía prohibida (gap) directa varía desde aproximadamente 2 eV ( $x = 0$ ) hasta casi 2.3 eV ( $x = 0.5$ ), arriba de esta composición su gap se vuelve indirecto [8]. Con estos valores del gap directo se pueden obtener barreras potenciales relativamente altas respecto a la región activa, que es lo que se necesita para lograr un mayor confinamiento óptico [1]. En cuanto al dopaje del  $(\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x})_{0.5}\text{In}_{0.5}\text{P}$ , para el emisor negativo se utiliza comúnmente el Silicio (Si), para el emisor positivo no es muy evidente cual es el mejor dopante. Actualmente con el Berilio (Be) se han obtenido las concentraciones más altas de portadores tipo- $P$ , sin embargo el Be de manera parecida al Aluminio (Al) reacciona altamente con el Oxígeno (O), tendiendo a formar Oxido de Berilio ( $\text{BeO}$ ) y por lo tanto a ser compensado. Además cuando se alcanzan concentraciones de Be mayores a  $2 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$  se difunden mas cantidad de dopantes, siendo posible que alcancen la región activa de un láser [9]. Entonces, para lograr las cualidades antes mencionadas en una estructura láser basada en el  $(\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x})_{0.5}\text{In}_{0.5}\text{P}$ , se necesita que la incorporación del Be sea eficiente, es decir, que su activación sea cercana al 100% y definir el perfil de concentraciones para evitar la difusión. También es primordial tener un sistema de crecimiento muy bien caracterizado para evitar la contaminación por O y los problemas relacionados a este, principalmente la compensación de Be con O.

## 1.2 Justificación

A pesar del éxito de la producción en masa de diodos emisores de luz y láseres semiconductores basados en el  $(\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x})_{0.5}\text{In}_{0.5}\text{P}$ , su funcionamiento no ha sido el óptimo debido a problemas relacionados con la incorporación de O

durante el crecimiento epitaxial del  $(Al_xGa_{1-x})_{0.5}In_{0.5}P$ , usando sistemas de epitaxia por haces moleculares (*Molecular Beam Epitaxy*) con celdas de efusión tipo *cracker* (fragmentadora de partículas) para el Fósforo (P); Esto se da por la reacción que sufren algunas moléculas de Oxido de Fósforo ( $P_4O_6$ ) contenidas en el Fosforo blanco ( $P_4$ ) de forma nativa y en muy poca cantidad, pero que al ser sometidas a una alta temperatura de evaporización ocurre el rompimiento de estas partículas a una de Tritóxido de Fósforo ( $P_2O_3$ ), estas moléculas son las responsables de la incorporación de O en el  $(Al_xGa_{1-x})_{0.5}In_{0.5}P$  debido a que pueden romperse a temperaturas de superficie de crecimiento de 525 °C y además la presencia de aluminio reactivo en la superficie de crecimiento favorece la incorporación de O [10]. Es por estas razones que el estudio de las propiedades ópticas y eléctricas de este material adquiere gran relevancia, dado que permite examinar y entender los defectos relacionados con la incorporación de O, así como su mecanismo de introducción.

### 1.3 Objetivo

La tesis se desarrolló con la colaboración de Lasertel, empresa dedicada al diseño y fabricación de láseres semiconductores y otros dispositivos optoelectrónicos. En este trabajo se enfrentó un problema actual de Lasertel que tiene que ver con el desempeño de heteroestructuras láser basadas en el  $Al_{0.2}Ga_{0.3}In_{0.5}P$ , cuyo diseño es el SQW - SCH (*Single Quantum Well - Separate Confinement Heterostructure* [11]) y que operan en longitudes de onda que van desde 830 hasta 975 nm (cercano infrarrojo), ante la baja longevidad que se obtuvo de ellas. Las heteroestructuras láser fueron crecidas por SSMBE (*Solid Source Molecular Beam Epitaxy*) usando un sistema *Veeco-Applied Epi GenIII MBE* con una celda *cracker* de P y utilizando el Be como dopante para el emisor tipo-P. Dadas las condiciones de crecimiento de estas heteroestructuras láser y haciendo referencia a lo ya mencionado en los Temas 1.1 y 1.2, se determinó que la causa principal del problema se debía a la incorporación de O en las heteroestructuras durante su crecimiento. Por esta razón el estudio se enfocó en

el emisor tipo-*P* de las heteroestructuras láser. Se crecieron películas de  $\text{Al}_{0.2}\text{Ga}_{0.3}\text{In}_{0.5}\text{P}$  impurificadas con Be sobre GaAs, usando el mismo sistema de crecimiento a diferentes temperaturas de la *cracking zone* de la celda *cracker* de P (PCT) y presiones de vacío (VP) de la cámara de crecimiento. Se investigaron los efectos que conllevan la incorporación de O en las propiedades ópticas y eléctricas de las películas, además se analizó la forma en que se relacionan con la PCT y la VP de la cámara de crecimiento. La caracterización de las películas se llevó a cabo mediante fotoluminiscencia (PL), difracción de rayos X de alta resolución (HRXRD) y mediciones de capacitancia-voltaje electroquímica (ECV).

## 2 Conceptos Básicos

### 2.1 Estructura cristalina y de bandas de compuestos III-V

Cada vez es más relevante el empleo de las soluciones sólidas semiconductoras III-V en la fabricación de dispositivos optoelectrónicos modernos, tales como: láseres semiconductores, diodos emisores de luz, fotodetectores y celdas solares. Tales dispositivos son construidos en base a heterouniones semiconductoras. Una heterounión se forma al poner en contacto metalúrgico dos semiconductores con distinta composición química. Las heterouniones semiconductoras ofrecen ventajas notables sobre las homouniones  $p-n$  para la construcción de diferentes dispositivos electrónicos, que se relacionan fundamentalmente con el fenómeno de inyección unilateral de portadores de carga [12]. Algunos compuestos binarios III-V con aplicaciones tecnológicas significativas son: GaAs, InP, GaSb, InAs y GaP. Además, a partir del conocimiento de la estructura cristalina y de bandas de los compuestos binarios III-V se han desarrollado aleaciones semiconductoras ternarias y cuaternarias de gran impacto tecnológico, utilizando tres o cuatro elementos de los grupos III y V respectivamente, por ejemplo: AlGaAs, AlGaInP, GaInAsP, GaInAsSb y AlGaAsSb. La aparición de estas aleaciones semiconductoras ha facilitado enormemente el

diseño y construcción de láseres semiconductores que requieren de heterouniones ideales, ya que, seleccionando la composición correcta, se pueden controlar el parámetro de red ( $a_0$ ) y el gap con bastante precisión [13]. Es por esto que el estudio de la estructura cristalina y de bandas de los compuestos III-V adquiere gran importancia. El enlace que presentan los átomos en estos compuestos es de tipo covalente, rígido y direccional. La diferencia de electronegatividades entre los átomos del grupo III y del V es muy pequeña, por lo que el grado de ionicidad es muy bajo. El átomo del grupo III actúa como catión mientras que el átomo del grupo V lo hace como anión. La estructura cristalina de estos materiales es de tipo esfarelita [14], también llamada zinc blenda. La red cristalina puede considerarse compuesta por dos subredes cúbicas centradas en las caras e inter-penetradas, una desplazada respecto de la otra por una traslación de  $(a_0/4)$  en la dirección  $[111]$ . En ausencia de imperfecciones cada subred está ocupada por un mismo tipo de átomos, una de ellas por átomos del grupo III y la otra por átomos del grupo V, como se muestra en la Figura 2.1.1. La red recíproca de la red de Bravais es una red cúbica centrada en el cuerpo. La primera zona de Brillouin de la red recíproca es un octaedro truncado, como aparece en la Figura 2.1.2.

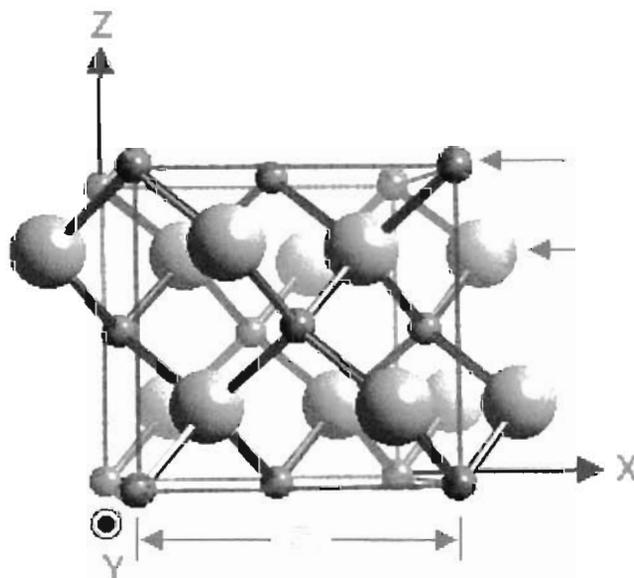


Figura 2.1.1: Estructura cristalina de compuestos III - V.

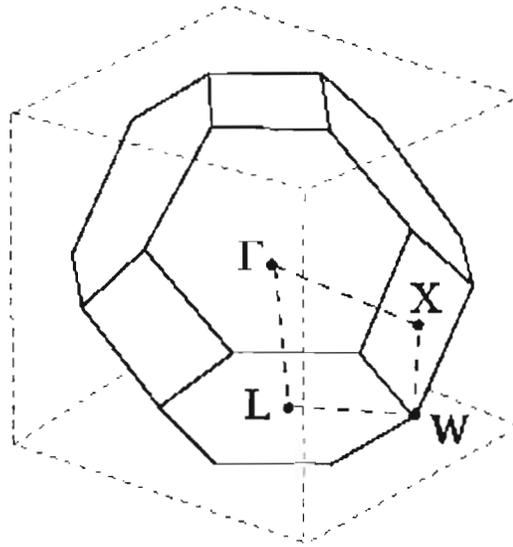


Figura 2.1.2: Primera zona de Brillouin de compuestos III – V con sus puntos de simetría.

Las propiedades electrónicas de estos materiales se pueden estudiar considerando exclusivamente los electrones de valencia, esto es, tres electrones por cada átomo del grupo III y cinco electrones por cada átomo del grupo V. En los compuestos III-V, los dos electrones que ocupan el orbital  $s$  dan lugar a la banda de conducción mientras que los seis electrones restantes que ocupan los tres orbitales  $p$  originan las tres bandas de valencia. El borde superior de la banda de valencia corresponde al centro de la primera zona de Brillouin, denominado punto  $\Gamma$ , como se observa en la Figura 2.1.2. El extremo de la banda de conducción puede aparecer en el punto  $\Gamma$  o bien cerca de los puntos  $L$  ó  $X$ . Como regla general, se sabe que cuanto más pesado es el catión el extremo de la banda suele estar más cerca del punto  $\Gamma$ . La regla sémi-empírica es que la separación entre las bandas de valencia y de conducción en este punto aumenta cuanto más ligero es el catión [15]. Existen dos tipos de estructuras de bandas en los semiconductores que son: de estructura directa e indirecta. Estas estructuras se pueden determinar obteniendo la energía en función del momento del electrón:  $E(k)$ . Debido a que cualquier sistema tiende al estado de equilibrio con la mayor energía, los electrones de la banda de conducción estarán localizados en el nivel más bajo o en el mínimo absoluto de la función  $E(k)$ .

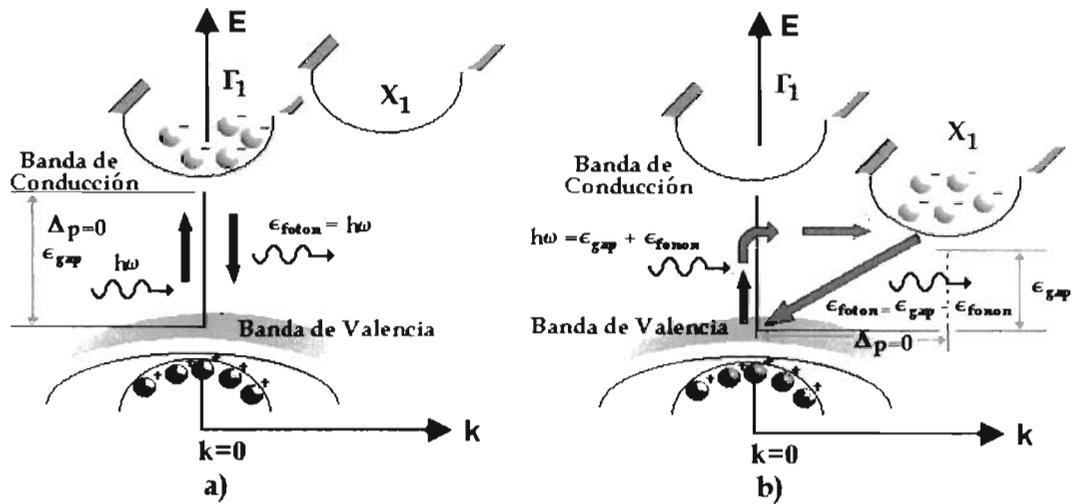


Figura 2.1.3: Diagrama de bandas de energía: a) Directa y b) Indirecta

También por esta razón los huecos se encuentran localizados en el máximo superior de la banda de valencia. La localización recíproca de estos puntos (mínimo de la banda de conducción y máximo de la banda de valencia) influye de manera determinante en las propiedades ópticas y eléctricas del material. Si se da el caso, en que el mínimo absoluto de la banda de conducción y el máximo de la banda de valencia estén situados en un mismo valor de  $k$ , entonces, el semiconductor tiene una estructura energética directa. Si el mínimo de la banda de conducción y el máximo de la valencia se localizan en diferentes valores de  $k$ , entonces el semiconductor tiene una estructura energética indirecta. De manera simplificada, en la Figura 2.1.3 se muestra la dependencia de la energía del electrón en función de su momento. En esta figura se observan dos mínimos principales de la energía del electrón en la zona de conductividad del semiconductor. Generalmente el mínimo que coincide con el máximo de la zona de valencia en un determinado valor de  $k$  se representa con la letra  $\Gamma$  (gap directo), y si el mínimo se localiza en un valor de  $k$  diferente al máximo de la zona de valencia se le designa con la letra  $X$  (gap indirecto).

Compuesto III - V	Parámetro de red (Å)	Gap (eV)
GaAs	5.65325	1.519
AlAs *	5.6611	2.24
InAs	6.0583	0.417
GaP *	5.4505	2.35
AlP *	5.4672	2.52
InP	5.8697	1.4236
GaSb	6.0959	0.812
AlSb *	6.1355	1.696

\*Materiales con gap indirecto

Tabla 2.1.1: Parámetro de red y gap para compuestos binarios III - V.

Como ejemplos de materiales que tienen transiciones directas e indirectas, se pueden nombrar al GaAs y el InP, los cuales tienen una estructura de bandas directa como se muestra en la Figura 2.1.3a, GaP y AlAs poseen estructuras de bandas energéticas indirectas representadas en la Figura 2.1.3b. En la Tabla 2.1.1 se muestran el parámetro de red y el gap de algunos compuestos binarios III-V a baja temperatura (0 a 15 K) [16].

## 2.2 Composición sólida y dopaje del cuaternario AlGaInP

El AlGaInP, es un material cuaternario que actualmente ocupa la atención de un gran número de grupos en centros de investigación debido a su amplia gama de aplicaciones que ya se mencionaron en el Tema 1.1. De forma breve se explicara la composición de la aleación cuaternaria AlGaInP, basándose

inicialmente en los sistemas ternarios GaInP y AlInP que lo forman variando la composición molar de cada uno.

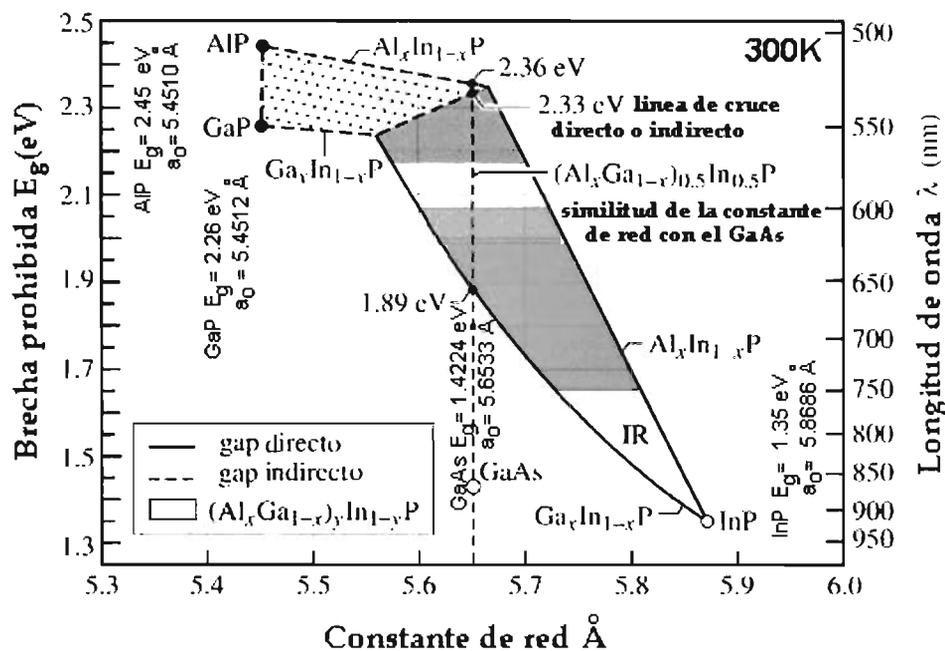


Figura 2.2.1: Composición sólida del cuaternario AlGaInP.

Supóngase que el contenido de InP, en el sistema de los compuestos de GaP – InP es fijo. Ahora bien, si una parte de los átomos de Ga se sustituyen por los de Al, debido a que los parámetros de red de GaP y AIP son semejantes, el parámetro de red de la nueva fase sólida cuaternaria  $Al_xGa_yIn_{1-x-y}P$  no variara. Sin embargo, el ancho de su gap aumentara en comparación con el de la solución sólida  $Ga_yIn_{1-y}P$ . Entonces como se ve en la Figura 2.2.1, sustituyendo los átomos de Ga por los de Al, se realiza una transición de una solución sólida ternaria de GaInP a una cuaternaria de AlGaInP.

El ancho del gap y el parámetro de red están en función de la composición, ésta se puede representar con sólo una línea para el caso de las soluciones sólidas ternarias. Para las soluciones sólidas cuaternarias ésta, se representa con un plano. Las soluciones sólidas  $Al_xGa_yIn_{1-x-y}P$ , se encuentran situadas como se observa en la Figura 2.2.1, en la región limitada por  $E_{gap}(x)$  de

$\text{Ga}_x\text{In}_{1-x}\text{P}$ ,  $E_{\text{gap}}(x)$  de  $\text{Al}_x\text{In}_{1-x}\text{P}$  y por la línea vertical que une a los gaps de GaP y AlP. La variación de la composición de una aleación ternaria implica al mismo tiempo cambios en el gap y en el parámetro de red ( $a_0$ ), entonces cuando tiene lugar la transición a fases cuaternarias más complicadas se presenta un grado de libertad. Esto significa que es posible controlar las variaciones del gap y de  $a_0$  de manera independiente. En las soluciones sólidas cuaternarias existen secciones isoperiódicas en las cuales cambiando la composición se puede modificar el gap manteniendo el parámetro de red invariable, esta propiedad es de suma importancia tecnológica ya que se pueden obtener heterouniones ideales al crecerlas en substratos de compuestos binarios muy conocidos, como son GaAs, InP, GaSb, InAs y GaP [13]. Para el  $\text{Al}_x\text{Ga}_y\text{In}_{1-x-y}\text{P}$  una de tales secciones es cuando  $x + y = 0.5$ , que corresponde al parámetro de red del GaAs, por consecuencia, el GaAs puede ser utilizado en calidad de substrato para la obtención de heterouniones ideales en base al sistema de soluciones sólidas de  $(\text{Al}_x\text{Ga}_{x-1})_{0.5}\text{In}_{0.5}\text{P}$  el cual emite en la región de amarillo-verde del espectro visible. Este material es muy utilizado como barrera de potencial en diodos emisores de luz y láseres semiconductores que emiten en el rojo y cercano infrarrojo ya que con el rango de sus valores de gap directa (2.0 – 2.3 eV) se pueden obtener barreras potenciales relativamente altas respecto a la región activa de estos dispositivos, que es lo que se requiere para lograr un mayor confinamiento óptico [6], [7].

En cuanto a la impurificación del  $(\text{Al}_x\text{Ga}_{x-1})_{0.5}\text{In}_{0.5}\text{P}$ , para el dopaje tipo- $n$  (emisor negativo) se utiliza comúnmente el Silicio (Si), pero para el dopaje tipo- $p$  (emisor positivo) no es muy evidente cual es el mejor dopante. Siempre ha sido problemático obtener altas concentraciones para casi todos los materiales, en este caso no es la excepción. Cuando se logra obtener una concentración de dopaje alta, ocurre con frecuencia la segregación o la difusión de los dopantes [9]. El elemento dopante Berilio (Be) a pesar de ser altamente tóxico posee presiones de vapor relativamente bajas que lo hacen muy manejable, además su incorporación en los materiales a dopar puede ser regulada no solo por su flujo, sino también por la temperatura de crecimiento, por la relación que existe entre

los flujos de los grupos III - V y por la velocidad de crecimiento (entre menor sea esta, mayor es la incorporación de Be). Actualmente con Be se han obtenido las concentraciones más altas de portadores tipo-*P* en el  $(\text{Al}_x\text{Ga}_{x-1})_{0.5}\text{In}_{0.5}\text{P}$ , sin embargo el Be de manera parecida al Aluminio (Al) reacciona altamente con el Oxígeno (O), tendiendo a formar Oxido de Berilio (BeO) y por lo tanto a ser compensado [17], [18]. Además cuando se alcanzan concentraciones de Be mayores a  $2 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$  se difunden mas cantidad de dopantes, siendo posible que alcancen la región activa de un láser [9].

## 3 Sistema de crecimiento

### 3.1 Introducción

El término epitaxia apareció por primera vez hace aproximadamente 50 años. Proviene del griego *epi*, que significa sobre y *taxis*, orden. Este término se refiere a un proceso de crecimiento orientado, de una película sobre un sustrato, que puede ser del mismo material que la película en cuyo caso se denomina homoepitaxia, o bien de un material diferente a lo cual se llama heteroepitaxia. Los procesos epitaxiales ocurren en tres técnicas fundamentales:

**a)** Epitaxia por fase líquida (LPE Liquid Phase Epitaxy) [19]: El método epitaxial por fase líquida fue utilizado por primera vez por H. Nelson para el crecimiento de Uniones p-n en base a GaAs (en 1963). Demostró ser el más popular y versátil en las técnicas de crecimiento en su época. Es un sistema de tipo horizontal, donde se hace resbalar la solución epitaxial a través de una plataforma de grafito denominada "barco" a través de la superficie del sustrato bajo un cierto tiempo denominándose a éste proceso, epitaxia por fase líquida (LPE). Cabe señalar que la epitaxia por fase líquida, desde el punto de vista técnico, es bastante sencilla y por esto es posible realizar el montaje experimental en condiciones normales de laboratorio. Precisamente, la técnica de crecimiento por fase líquida revolucionó las posibilidades de su época, para

mejorar los parámetros de dispositivos ya existentes y crear otros nuevos en base a heteroestructuras de capas múltiples, como es el caso de los láseres. Esta técnica de LPE, se aplica para el crecimiento de capas epitaxiales semiconductoras de los grupos III-V, generalmente para el compuesto basado en AlGaAs/GaAs [20].

b) Epitaxia en fase gaseosa (VPE Vapor Phase Epitaxy) [21]: VPE se divide comúnmente en dos sistemas, el del hidruro (HVPE *Hydride Vapor Phase Epitaxial*) y de tipo metal-orgánico (MOVPE *Metal Organic Vapor Phase Epitaxial*). El InP del grupo III-V, fue el primer semiconductor crecido en 1960 bajo este método de epitaxia por fase gaseosa. MOVPE es un método que crece capas del cristal usando compuestos metalorgánicos (tales como Trimetil de Galio ó Trietil de Talio, para servir como la fuente de los iones del grupo III y para los elementos (los gases del Hidruro) del grupo V, tales como el Arsénico. MOVPE se utiliza comúnmente para el crecimiento de los semiconductores compuestos de tipo binarios con elemento base de GaAs y InP, ternarios como el GaAsP y InGaAs, así como para los cuaternarios del tipo AlGaInP y InGaAsP. Cambiando los productos químicos metalorgánicos de la fuente, la composición del material de crecimiento puede ser variada. Para el método de HVPE, se crecen películas epitaxiales usando una reacción inicial de un compuesto reactivo, tal como Cloruro de Hidrógeno y con una fuente metálica de un elemento por ejemplo el Galio, para formar una especie de compuesto volátil que pueda ser alternadamente transportado para reaccionar con el gas (de los Hidruros) del elemento deseado del grupo V, por ejemplo el Arsénico. El mérito principal que tiene el HVPE, es el rápido crecimiento para producir materiales de alta calidad. Una de las desventajas actuales de este método de HVPE, es que utiliza un componente reactivo tal como Tricloro de Arsénico (que es muy peligroso), para interactuar recíprocamente con la fuente del Galio para formar un compuesto volátil que se transporta al substrato para la deposición. Así mismo tiene muchas limitantes de crecimiento y dificultades de producción de otros compuestos.

c) Epitaxia por haces moleculares (MBE Molecular Beam Epitaxy) [19]: La utilización de la técnica MBE comenzó a principio de los años 70's. Las tecnologías de crecimiento de películas delgadas empleadas hasta ese momento,

tales como epitaxia en fase líquida, deposición de vapores químicos, "Sputtering" y evaporación en el vacío, no eran suficientes para el desarrollo de los nuevos dispositivos y el estudio de sistemas de dimensiones nanoscópicas. Fue entonces cuando se hizo necesario buscar una alternativa. De acuerdo al Dr. Cho, el inventor de esta técnica: "Hubo la necesidad de inventar un nuevo proceso. Una invención a veces sucede cuando se combina el conocimiento de dos tecnologías establecidas y los aplica a una tercera para crear una nueva tecnología. Este fue el caso del desarrollo de la Epitaxia por Haces Moleculares". Esta nueva tecnología surgió al combinar el conocimiento de física de superficies y la tecnología de propulsión de iones. En esencia, la técnica de MBE es un poco más que una técnica de evaporación basada en ultra alto vacío (UAV). En la práctica, es una técnica de deposición con la capacidad de reproducibilidad y predictibilidad obteniendo materiales con niveles de impurezas por debajo de 10 partes por billón, con un control sin precedentes sobre la composición y dopaje de las estructuras diseñadas. Más adelante detallaremos las características generales de ésta técnica de crecimiento. Por el momento adelantaremos algunas de las ventajas que tiene MBE respecto a otras técnicas de crecimiento:

1. La velocidad de crecimiento del orden de  $1\mu\text{m}\cdot\text{h}^{-1}$  ( $\sim 3\text{\AA}\cdot\text{seg}^{-1}$ ), nos permite realizar cambios en la composición desde dimensiones atómicas. Esto es determinado por el tiempo de operación de los obturadores ( $< 1$  segundo).
2. La interdifusión puede considerarse despreciable debido a las bajas temperaturas de crecimiento en comparación con otras técnicas.
3. El ambiente de UAV, permite el empleo de métodos de análisis para indagar las características químicas y/o estructurales antes, durante y después del crecimiento.
4. Es posible el uso de máscaras mecánicamente movibles para crear estructuras geométricas en el plano del substrato (escritura epitaxial).
5. Es posible el depósito secuencial de diferentes materiales.
6. La automatización de todos los procesos proporciona mayor control i.e. reproducibilidad en los crecimientos.

La técnica de epitaxia de haces moleculares por fuentes sólidas (SSMBE), es una variante del método de MBE. Esta técnica contiene como su nombre lo

indica, fuentes sólidas de materiales del grupo III-V, en un estado sólido de muy alta pureza, que mediante las celdas de efusión del sistema se logra la dispersión del material en haces moleculares.

### 3.2 Sistema de crecimiento SSMBE

Dadas las ventajas de MBE anteriormente enumeradas, mediante SSMBE ha sido posible investigar los conceptos básicos de la cinética de crecimiento de materiales y en el área de sistemas de baja dimensionalidad lo cual conlleva a nuevos é interesantes fenómenos dominados por el mundo cuántico, a partir este estudio ha sido posible sintetizar materiales semiconductores a fin de diseñar gran variedad de dispositivos como lo han sido por ejemplo los transistores de alta velocidad, diodos y láseres. La utilidad de tales dispositivos es innegable. Actualmente son comúnmente empleados en los más innovadores y sofisticados equipos de comunicaciones (desde el área militar, como lo son los sistemas de radar satelital, a un sencillo equipo del hogar, como lo es la telefonía celular). Los dispositivos semiconductores son básicamente capas de materiales diferentes, apiladas verticalmente. Cada capa, posee características electrónicas distintas las cuales determinan la utilidad y función del conjunto de capas. Así pues, el desarrollo exitoso de nuevos dispositivos se reduce a la habilidad para manipular el crecimiento ordenado de películas delgadas. El crecimiento epitaxial comienza con la exposición de la superficie de un substrato a un haz molecular. En la Figura 3.2.1 se muestra esquemáticamente la incidencia del flujo molecular a fin de cristalizar un semiconductor compuesto por átomos A y B. Los átomos A pueden ser precisamente los Ga y los átomos B los As, a fin de formar GaAs. Al llegar a la superficie los átomos experimentan una gran variedad de procesos tales como la absorción en la superficie, la migración superficial, la incorporación en la red cristalina y la desorción térmica. Todos estos factores altamente dependientes de las condiciones de crecimiento determinan la calidad cristalina, morfología y en general el tipo de crecimiento. Por ejemplo, para una baja

temperatura del sustrato, los átomos se pegarán donde puedan ligarse a la superficie, sin tener orden, provocando una pobre calidad cristalina.

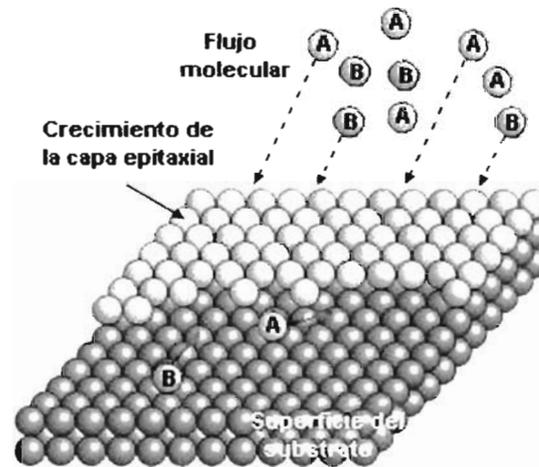


Figura 3.2.1: Mecanismo de crecimiento de MBE.

Para cierto rango apropiado de temperatura los átomos tendrán suficiente energía para moverse a la posición apropiada respecto a la superficie, generando crecimientos cristalinos. Un buen dispositivo semiconductor depende en gran parte de la calidad cristalina. Los defectos producidos en el cristal, los cuales son sitios donde los átomos no consiguieron acomodarse correctamente antes de que se convirtieran al sólido, producen una obstaculización del flujo de electrones a través del material. Los defectos pueden ser originados por la suciedad en la superficie del sustrato, las grandes diferencias en la estructura cristalina (desacople de red) del material y el sustrato, o la incorporación no intencional de otros átomos. El depósito de los materiales se realiza en la cámara de crecimiento la cual se muestra en la Figura 3.2.2. Esta es la cámara principal del SSMBE cuya presión base está en torno a  $10^{-12}$  Torr (UAV).

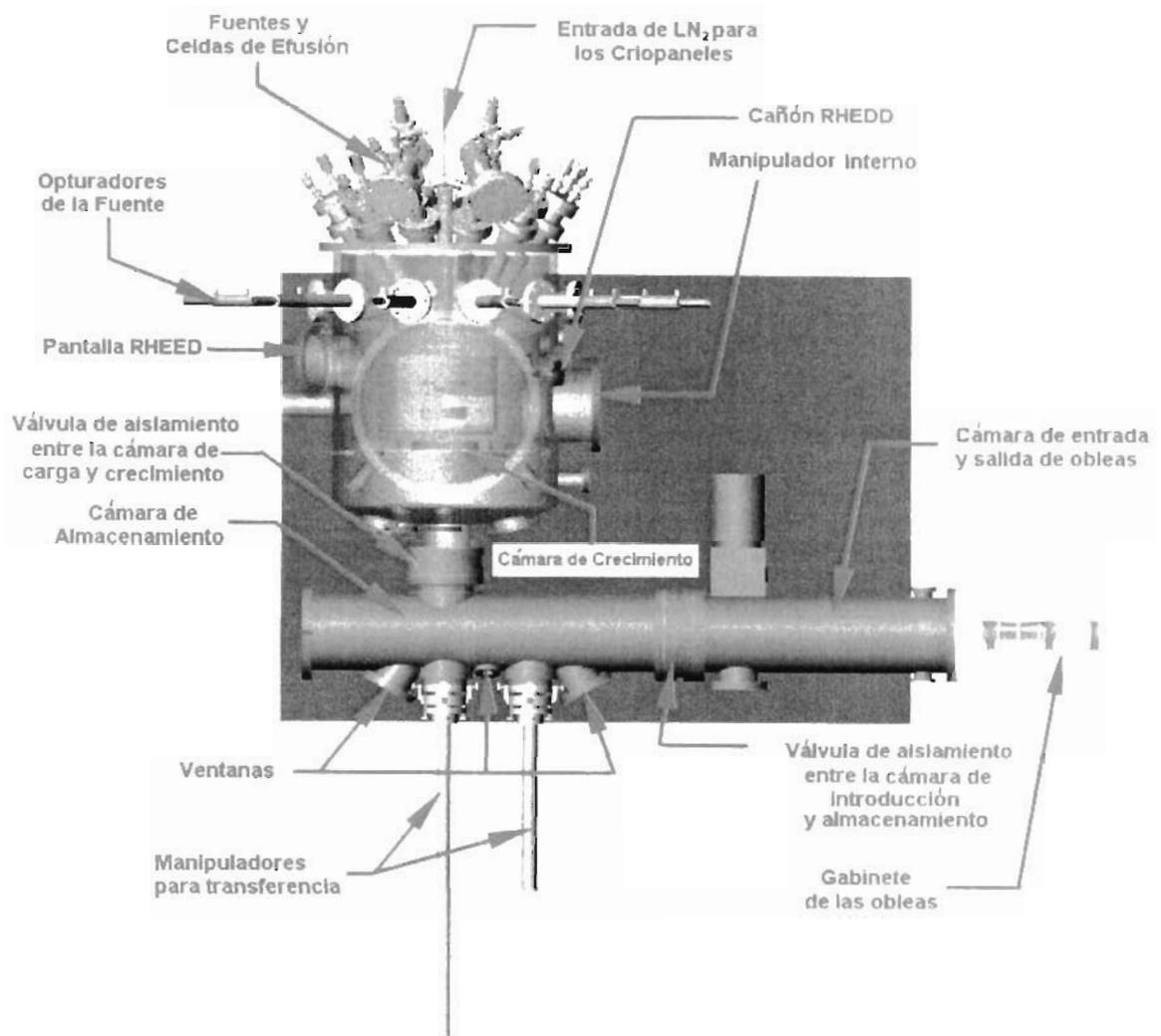


Figura 3.2.2: Diagrama del Sistema de Crecimiento Modelo GEN III SSMBE.

Los compartimientos de las cámaras son de acero inoxidable. El sistema de crecimiento contiene varios compartimientos independientes donde se instalan las llamadas celdas de efusión o celdas-K, en las cuales se generan los haces [22], [23]. Cada celda tiene obturadores mecánicos independientes (también conocidos como "Shutters") para controlar la incidencia de cada haz molecular. El proceso de crecimiento del cristal en bastante medida, depende de la temperatura del sustrato, de aquí que éste sea uno de los parámetros tecnológicos más importantes en la epitaxia por haces moleculares que debe

controlarse con mucha exactitud. Esto se lleva a cabo con un termopar, que se coloca en el interior del sujetador del sustrato. Algunas condiciones óptimas de cristalización se obtienen cuando el sustrato tiene una temperatura entre 300 y 500°C dependiendo de los materiales que se pretendan crecer. Para obtener las capas crecidas más homogéneas se hace girar el sujetador del sustrato sobre su eje perpendicular, durante el proceso de cristalización para asegurar la uniformidad y distribución del material.

Además de controlar la temperatura del sustrato, también es necesario vigilar y controlar la temperatura de la fuente evaporadora, ya que de esto depende la intensidad de los haces moleculares. Asimismo, cabe señalar que las temperaturas de las celdas evaporadoras pueden diferir entre ellas, condicionadas por las diferentes dependencias de la presión de vapor respecto a la temperatura para cada uno de los elementos. Por ejemplo, para los metales que tienen presión de vapor baja, la temperatura de sus celdas evaporadoras puede superar los 1000°C y por otro lado, para los elementos del grupo V de la tabla periódica que tienen una presión de vapor considerablemente mayor, la temperatura sólo alcanzará algunos cientos de grados centígrados. Para excluir la posibilidad de una interacción de las celdas con diferentes temperaturas, éstas están contenidas en compartimientos criogénicos (criopaneles) enfriados con nitrógeno líquido ( $T=77\text{K}$ ). Además, estas cámaras frías ayudan a conservar el alto vacío dentro de la cámara de crecimiento, absorbiendo las impurezas que se desprenden de las piezas que están expuestas a altas temperaturas dentro del sistema. Finalmente, es posible acoplar técnicas de caracterización o control in-situ tales como la reflexión de electrones difractados de alta energía (RHEED, *Reflection High-Energy Electron Diffraction*). RHEED básicamente consiste de un cañón de electrones de alta energía los cuales se hacen incidir a un ángulo rasante sobre la superficie del sustrato ( $\sim 2^\circ$ ). La incidencia a bajo ángulo evita que el haz interfiera con el crecimiento y en cambio censa en tiempo real los procesos ocurrientes en la superficie [24].

Estos procesos son evaluados al observar en una pantalla de Fósforo la difracción del haz de electrones. Así, es posible evaluar rápidamente la calidad cristalina del crecimiento, morfología superficial, estado de tensión, velocidades de crecimiento, además de investigar gran variedad de procesos superficiales en el momento mismo en el que ocurren los crecimientos. Un sistema completo de SSMBE, incluye varios módulos o compartimientos secundarios para evitar la exposición de la cámara principal al aire, y con ello la incorporación de contaminantes no deseables. Existe una cámara de introducción la cual es el único módulo que se expone a la presión atmosférica al cargar o descargar los substratos. Después de ser introducidos o retirados, se cierra la cámara y comienza el bombeo hasta llegar a presiones de alto vacío. Ya en estas condiciones, podemos transferir los substratos a la cámara principal asegurando un mínimo de contaminación. Para sistemas más sofisticados existe un módulo intermedio que esta entre el compartimiento del crecimiento y el compartimiento de carga-descarga, protegiendo la limpieza de la cámara principal. Este módulo intermedio, se puede también equipar con un calentador, para tener una etapa de limpieza térmica previa en las obleas. El equipo contiene un sistema de transferencia que mueve las obleas entre los módulos y el compartimiento del crecimiento estando en vacío (ver el esquema de Figura 3.2.2).

El sistema de SSMBE, puede crecer capas mucho muy delgadas, incluso de algunos átomos de espesor, que realmente son reproducibles. Por comparación, el cabello humano en promedio tiene  $75\mu\text{m}$  de espesor, así que tomaría una hora para crecer una capa que sea solamente  $1/75$  del grueso de un cabello. Entonces, el tiempo de crecimiento de las capas, es lento comparado con el tiempo necesario para abrir y cerrar los obturadores de la celda (para iniciar o interrumpir el flujo molecular). Esto es adecuado para el crecimiento de algunos dispositivos, donde requieren interfaces agudas entre las capas.

### 3.3 Celda Cracker (fragmentadora) de Fósforo

Una de las principales características del sistema de SSMBE, utilizado en el presente trabajo, es la incorporación de un tipo especial de celda, llamada "Cracker" (fragmentadora). Esta celda tiene un diseño especial del crisol para la conversión de Fósforo rojo (Fósforo comercial  $P_8$ ), al Fósforo blanco (Fósforo cuatro  $P_4$ ), que brinda propiedades ventajosas. La celda cracker es una alternativa muy eficiente y segura para usar Fosfuros en los sistemas de crecimiento de MBE. Las tres etapas principales de la celda cracker son: zona de evaporización, o conversión de  $P_8$  a  $P_4$ , zona de condensación del Fósforo blanco  $P_4$  y zona de fragmentación o "cracking zone", en esta zona ocurre la eficiente conversión de  $P_4$  a  $P_2$ . Esto se da por la reacción que sufre la molécula de  $P_4$  al ser sometida a una alta temperatura de evaporización, teniendo como resultado el rompimiento de la partícula  $P_4$  a una  $P_2$ , que requiere de menor energía para incorporarse de manera correcta al sustrato y por lo tanto aumenta la calidad cristalina de las películas epitaxiales, además de que se aprovecha mas eficazmente el material. En la Figura 3.3.1, se muestra una celda tipo cracker.



Figura 3.3.1: Celda de efusión tipo cracker: 1) Cracking zone. 2) Unión para el montaje de la cracking zone. 3) Válvula que aísla la carga del material. 4) Cubierta del crisol de PBN. 5) Vástago de control de la válvula de escape.

En este trabajo adquiere gran relevancia la utilización de la Celda Cracker de Fosforo, debido a que este material tiene una gran afinidad con el Oxígeno, es decir que es una fuente nativa de Oxígeno. Esto puede generar considerables cantidades de Oxido de Fósforo de tal manera que, cuando se usa la celda cracker y si no se tiene bien caracterizado el sistema se genera el rompimiento excesivo de los Oxidos propiciando una incorporación adicional de Oxígeno en las películas epitaxiales [10]. El Oxígeno al incorporarse al AlGaInP, se compensa con el Berilio debido a la alta afinidad electrónica que presentan estos elementos, formando BeO y por lo tanto se reduce el perfil de dopaje siendo una de las consecuencias importantes que se tiene, al utilizar éste tipo de celdas.

### 3.4 Sistema de SSMBE utilizado

Este trabajo de investigación se realizó con la colaboración de LASERTEL empresa dedicada a la producción de láseres a través del coasesor de tesis Dr. Iván Hernández. Ellos cuentan con dos sistemas de SSMBE de tipo viga GEN III. El GEN III surge del diseño previo de las versiones conocidas como el GEN II y anteriores. Estos sistemas de MBE, se han utilizado en los laboratorios de todo el globo terráqueo en la década pasada. Estos usaban obleas de 3". El sistema GEN II produjo estructuras propias para nuevos dispositivo por la alta calidad del material. El ampliar ésta plataforma crecimiento, probaría el rendimiento y capacidad de procesamiento requeridas para la alta producción, conservado las características típicas, tales como geometría del sistema, la configuración de bombeo y a la estructura del diseño del criopanel. El criopanel de tipo radial de la pared, es exclusivo de los sistemas Veeco-Applied Epi, que proporciona un alto enfriamiento entre cada uno de los puertos de las fuentes, logrando un aislamiento térmico y óptico eficaz para cada material. Para asegurar el calentamiento uniforme de substratos más grandes, se utiliza un calentador en el portasubstrato de dos zonas, con dos filamentos independientes, que es una de las nuevas innovaciones que ofrece GEN III. Las celdas cracker y las celas de

efusión están disponibles para el sistema GEN III, optimizando la máxima capacidad del sistema. Se obtiene una uniformidad excelente del flujo molecular sobre el substrato así como de un control superior del flujo durante el crecimiento. El crecimiento se vuelve confiable y muy reproducible para los materiales ternarios y cuaternarios con las fuentes Veeco-Applied Epi. Los materiales del grupo III (Ga, In, Al), se pueden evaporar por celdas SUMO<sup>®</sup>, que ofrecen un alto rendimiento en la efusión. Las características del diseño de las celdas SUMO se encuentran patentadas. Este sistema es el segundo que existe y funciona para la producción de dispositivos láseres para todo el mundo, con características propias de la empresa LASERTEL. Tienen un gran alcance para el crecimiento epitaxial de dispositivos en producción de poco volumen. El sistema se puede configurar para el crecimiento en una sola oblea 4" o en tres obleas de 2", simultáneamente. Tiene doce puertos para celdas que proporcionan flexibilidad y capacidad significativa para las cargas los materiales II-IV y III-V, en la elaboración de los diferentes dispositivos. En este trabajo de tesis se utilizaron heteroestructuras semiaislantes tipo P del cuaternario  $Al_{0.2}Ga_{0.3}In_{0.5}P$  dopadas con Berilio. Uno de los puntos más importantes de éste estudio es investigar la forma en que influye la temperatura de la celda cracker de Fósforo en la propiedades ópticas y eléctricas de este material. Las temperaturas de la celda cracker de Fósforo y los demás parámetros de crecimiento de las diferentes muestras se discuten posteriormente en el Capítulo V.

## 4 Técnicas de caracterización

### 4.1 Caracterización óptica

Los gaps de energía fundamentales de todos los semiconductores están en un rango de energía que va de cero a aproximadamente 6 eV. Fotones de energía suficiente pueden excitar electrones de la banda de valencia llena a la banda de conducción vacía. Como resultado, el espectro óptico de los semiconductores provee bastante información acerca de sus propiedades electrónicas. En casi todos los semiconductores, los fotones pueden interactuar con vibraciones de la red y con electrones localizados en defectos, por lo tanto usando las técnicas ópticas también se pueden estudiar estas excitaciones. Las propiedades ópticas son la base de muchas aplicaciones importantes de semiconductores como son: láseres, diodos emisores de luz y fotodetectores.

A continuación se explican las técnicas de espectroscopia: fotoluminiscencia y difracción de rayos X de alta resolución usadas para indagar en las propiedades electrónicas y estructurales de películas de  $\text{Al}_{0.2}\text{Ga}_{0.3}\text{In}_{0.5}\text{P}$  dopadas con Berilio.

#### 4.1.1 Fotoluminiscencia (PL)

Fotoluminiscencia (PL del inglés: Photoluminescence), es una técnica espectroscópica, en la cual se generan pares electrón-hueco ( $e-h$ ) mediante la fotoexcitación de electrones en la banda de valencia. Estos pares se difunden en una distribución de cuasi-equilibrio y posteriormente se relajan mediante procesos de recombinación radiativa y no-radiativa. La energía de los fotones emitidos a través de la recombinación radiativa, es el objeto de estudio de la fotoluminiscencia. Un análisis de los procesos en PL lo presentaron Pavessi y Guzzi en 1994 [25].

Las principales ventajas de esta técnica son:

- a) Es una técnica no destructiva.
- b) Provee información principalmente de las propiedades de los portadores minoritarios y, entonces, es complementaria a técnicas de caracterización eléctrica. El tiempo de vida, la longitud de difusión, la eficiencia cuántica pueden ser inferidos mediante el estudio de los procesos de recombinación (estas cantidades son influenciadas por el dopaje). Cuando la densidad de pares electrón-hueco fotogenerados, es mayor que la concentración de portadores libres (condiciones de alta excitación) es posible obtener también las propiedades de portadores mayoritarios.
- c) Es muy sensible a la presencia de especies químicas o impurezas las cuales pueden detectarse aun a muy bajas concentraciones.

Existen tres diferentes procesos que pueden distinguirse en PL (ver Figura 4.1.1):

- a) Excitación de pares  $e-h$ : La absorción de fotones es debido a excitación de las bandas de valencia a las bandas de conducción. La excitación puede ser a través de transiciones directas (el electrón no cambia su vector de onda) o transiciones indirectas (el electrón cambia su vector de onda). El estado inicial y final depende de la energía de excitación ( $\hbar\omega_{exc}$ ) y por lo tanto diferentes bandas de valencia y de conducción pueden estar involucradas. Los electrones pueden ser excitados de la banda de valencia dividida en: banda de huecos ligeros y banda de huecos pesados. La

mayor parte de transiciones serán de la banda de huecos pesados debido a su alta densidad de estados.

- b) Termalización y difusión de pares e-h: Usualmente  $\hbar\omega_{exc}$  es mayor que el gap y los pares e-h fotoexcitados tienen exceso de energía cinética por arriba de la energía térmica de la red cristalina. Por lo que, los portadores fotoexcitados tienden a alcanzar el equilibrio térmico con la red (termalización) y, consecuentemente, se relajan hasta el límite (o mínimo) de la banda de conducción mediante la pérdida del exceso de energía.
- c) Recombinación de pares e-h [26]: En semiconductores, la luminiscencia es causada por recombinación radiactiva de portadores de carga excitados, individuales o acoplados. Estos pueden ser:
- Electrones libres o huecos que ocupan niveles de energía en las bandas de conducción y de valencia, respectivamente.
  - Electrones o huecos ligados a impurezas.
  - Excitones (pares electrón-hueco acoplados por interacción coulombiana) libres, los cuales pueden moverse a través de la red cristalina del semiconductor, o excitones ligados, fotones que llegan a ser localizados por la interacción con un defecto puntual activo de la red o en una interfase en la estructura del semiconductor.

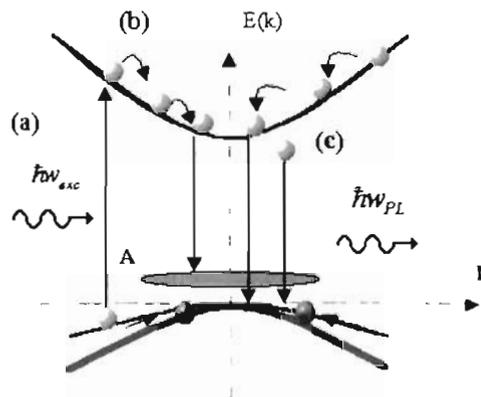


Figura 4.1.1: Procesos que ocurren en un semiconductor tipo-P por PL (La región A representa el nivel de aceptores): a) Generación de pares e-h, b) Termalización de los electrones excitados y c) Recombinación de pares e-h.

Para realizar las mediciones de PL, las muestras fueron excitadas por medio de un láser de HeCd que emite en un modo fundamental en una longitud de onda de 325 nm y tiene una potencia máxima de 40 mW. El rayo láser se hace pasar a través de un filtro interferencial, esto es con la finalidad de cortar los modos colaterales de la emisión del láser que pudieran en un momento dado disfrazar el espectro de PL. Para conseguir una perturbación periódica sobre la muestra se utiliza un chopper óptico a una frecuencia de aproximadamente 200 Hz. Este haz de luz se hace incidir sobre la muestra para después coleccionar la intensidad luminiscente por medio de una lente condensador que la dirige finalmente al monocromador. Para realizar mediciones de PL a 15°K se utilizó un sistema de enfriamiento que por medio de helio enfría el dedo de cobre donde está depositada la muestra a una presión de alto vacío. La Figura 4.1.2, muestra el esquema principal de un arreglo experimental para mediciones de PL a temperatura ambiente.

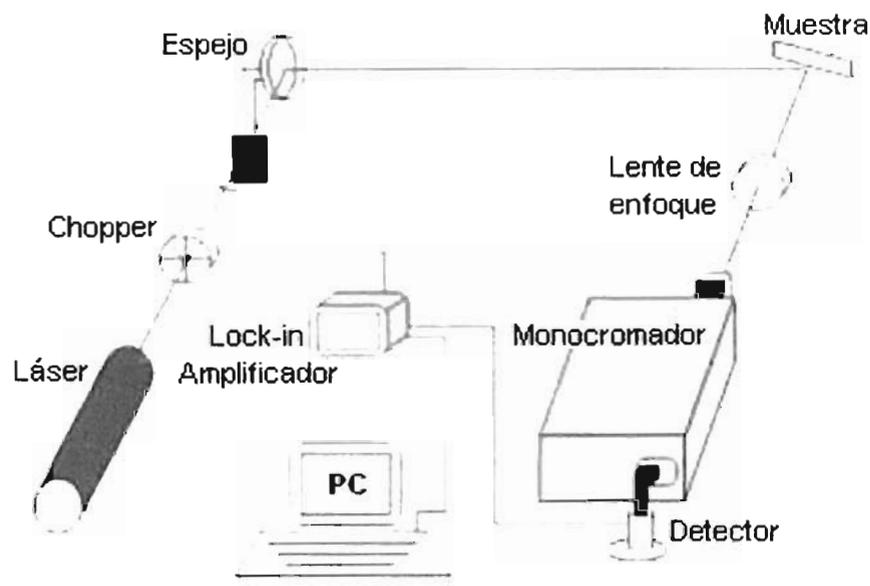


Figura 4.1.2: Esquema del arreglo experimental para mediciones de PL.

#### 4.1.2 Difracción de rayos X de alta resolución (HRXRD)

Difracción de Rayos X de Alta Resolución (HRXRD del inglés: High Resolution X Ray Diffraction) es una técnica espectroscópica no destructiva que permite determinar con gran precisión la orientación, tamaño y forma de la celda unitaria deformada de una película crecida sobre un sustrato. La determinación de estos parámetros se basa principalmente en la Ley de difracción de Bragg  $2d\sin\theta = n\lambda$ , la cual se obtiene a partir de la representación de un cristal que está formado por un conjunto de planos paralelos, que están separados una distancia  $d$  entre sí, y de la incidencia de un haz de longitud  $\lambda$ , el cual es difractado por estos planos (ver Figura 4.1.3a). Esta ley dice que un haz es difractado cuando la diferencia en trayectorias ( $2d\sin\theta$ ) entre los rayos difractados de planos adyacentes, es igual a un número entero de longitudes de onda. En el espacio recíproco cada plano se representa por un punto, así una serie de planos se verán como una serie de puntos separados una distancia  $1/d$  entre sí, y los cuales se representan por un vector normal a los planos en el espacio real (ver Figura 4.1.3b). Tómese un círculo de radio  $1/\lambda$  centrado en R, el cual pasa por uno de los puntos de la red recíproca (P). Cuando un segundo punto (Q) de la red recíproca es tocado por este círculo, entonces la distancia entre P y Q será  $n/d$  y las distancias RP y RQ serán  $1/\lambda$  cada una.

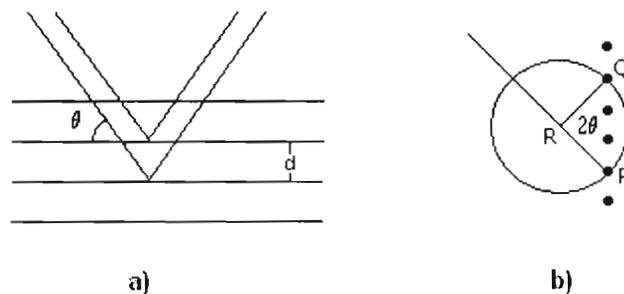


Figura 4.1.3: Representación de la ley de Bragg en: a) espacio real y b) espacio recíproco.

Comparando ambas figuras vemos que el ángulo PRQ es igual a  $2\theta$ , de manera que los planos reflejantes son paralelos a la bisectriz del ángulo, el haz incidente es paralelo a RP y el ángulo difractado es paralelo a RQ. Entonces para este triángulo se encuentra la siguiente relación:

$$\frac{n}{d} = PQ = 2RP \operatorname{sen}\left(\frac{2\theta}{2}\right) = \frac{2 \operatorname{sen}\theta}{\lambda}$$

La cual es equivalente a la ley de Bragg en el espacio real.

Un esquema del difractor de rayos X MRD Phillips usado, se puede ver en la figura 4.1.4. En este esquema se muestra la fuente rayos X que tiene una fuente de potencia de 2200 Watts a 55 mA, el tubo de rayos X LFF (Long Fine Focus) tiene un ánodo de cobre y emite rayos X con una longitud de onda de  $1.540597 \text{ \AA}$ . El monocromador Bartels consiste de cuatro cristales de germanio (110) de alta calidad cristalina que se pueden utilizar en cuatro diferentes configuraciones que se presentan en la tabla 4.1.1.

Modo	Divergencia aproximada (arco segundos)	Intensidad relativa
2 cristales (440)	5	0.08
4 cristales (440)	12	1
2 cristales (220)	600	0.3
4 cristales (220)	250	3

**Tabla 4.1.1:** Modos de difracción del monocromador Bartels.

El goniómetro consiste en un plato base en el cual están montados coaxialmente las unidades omega y  $2\theta$ . El sujetador de la muestra esta unido a la unidad omega la cual le permite rotar sobre el eje del difractor, además de tener un movimiento en el eje Z que le permite a la muestra coincidir con el eje del difractor. El sujetador puede rotar la muestra sobre un eje horizontal (eje Psi) de tal manera que los planos reflectantes pueden colocarse verticales y

también se pueda rotar la muestra sobre su superficie normal (eje Phi) para escoger una dirección en la superficie horizontal.

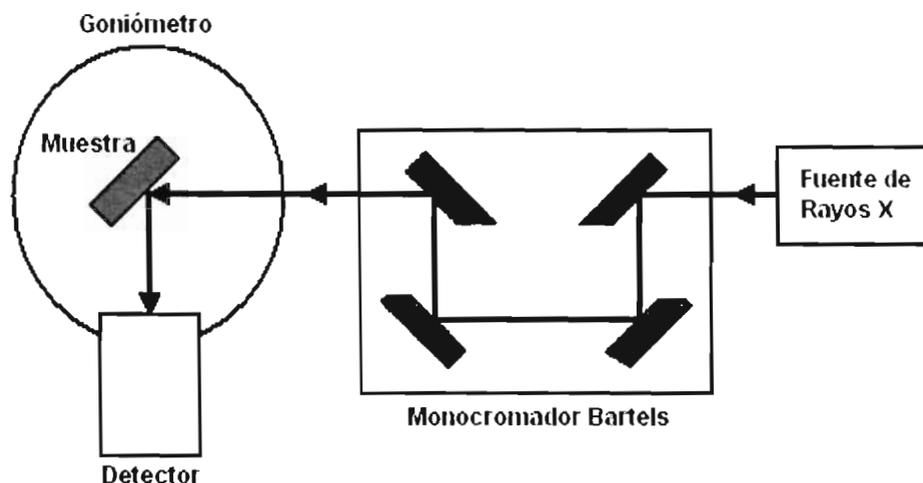


Figura 4.1.4: Esquema del sistema de difracción de rayos X.

El sujetador de la muestra también cuenta con movimientos en los ejes X y Y así que la muestra se puede mover perpendicularmente con respecto al rayo incidente para obtener mediciones en diferentes regiones de esta. El detector del rayo difractado está unido a la unidad  $2\theta$  del goniómetro lo cual le permite rotar sobre el eje del difractómetro, y está alineado a la misma altura del rayo incidente para aceptar los rayos difractados originados del eje del difractómetro.

La difracción de rayos X está determinada por la ley de Bragg, por lo tanto las variaciones en la longitud de onda de los rayos X, así como en el ángulo de incidencia determinan la resolución de los picos de difracción debidos a pequeñas variaciones en las constantes de red. Para la obtención de las curvas de rotación se debe de colocar la muestra sobre el plato de manera que no exista un ángulo entre el plato y la muestra, los tipos de mediciones que se realizan son llamadas simétricas y asimétricas. En la medición simétrica el ángulo medido con

respecto a la normal al plano de la muestra, en el que inciden los rayos x es igual al ángulo con que salen los rayos difractados de la muestra, en este tipo de reflexiones se mide la distancia entre los planos paralelos a la superficie de la muestra, es decir la constante de red perpendicular al plano en el caso de que la dirección de crecimiento sea normal a la superficie. En la medición asimétrica existe un ángulo  $\tau$  entre la normal al plano de la superficie y el plano a medir, el cual no es paralelo a la superficie. En estas mediciones los ángulos de entrada y salida de los rayos x medidos con respecto a la normal de la muestra no son iguales entre sí, se pueden realizar mediciones en las que se añade el ángulo de inclinación al ángulo con el que inciden los rayos X a la muestra. También se pueden realizar el complemento de estas en las que el ángulo de inclinación se le resta al ángulo con que inciden los rayos X a la muestra.

## 4.2 Caracterización eléctrica

Las propiedades eléctricas, tales como resistencia, conductividad o concentración activa de los dopantes de los materiales semiconductores, pueden ser analizadas con varias técnicas de caracterización como son: para estructuras semiaislantes: mediciones Hall, SIMS (Espectroscopia de masas de iones secundarios) y para uniones p-n: capacitancia-voltaje y corriente-voltaje. Actualmente una de las técnicas más eficientes para determinar la concentración activa de dopantes en un material semiconductor es capacitancia-voltaje electroquímica. Esta técnica fue utilizada para medir la concentración activa del material dopante: Berilio en las películas de  $\text{Al}_{0.2}\text{Ga}_{0.3}\text{In}_{0.5}\text{P}$ .

#### 4.2.1 Capacitancia-Voltaje electroquímica (ECV)

La técnica de caracterización eléctrica Capacitancia-Voltaje electroquímica (ECV de sus siglas en ingles: Electrochemical Capacitance Voltage), es una herramienta de medición que obtiene un perfil de la concentración de cargas eléctricas en una aleación semiconductora en función de la profundidad. Emplea contacto electroquímico con la muestra, haciendo uso de una muy bien definida reacción electroquímica de disolución, de esta manera se puede obtener un perfil de dopaje del semiconductor a cualquier profundidad a una velocidad controlada. La interfase semiconductor/solución-electrolítica se comporta como un diodo Schottky a través del cual se realizan mediciones de capacitancia-voltaje (C-V). Por medio del uso de la solución electrolítica en ambos lados y formando un contacto Schottky con el semiconductor, se puede obtener la concentración de carga en función de la profundidad. La figura 4.2.1 muestra un sistema ECV.



Figura 4.2.1: Sistema ECV usado para medir la concentración de carga en los semiconductores.

## 5 Análisis y Discusión de Resultados

### 5.1 Características de las estructuras a estudiar

Como ya se había mencionado en el tema 1.3, este trabajo de investigación se realizó en colaboración de Lasertel Inc (EEUU). En este trabajo se enfrentó un problema actual de Lasertel que tiene que ver con el desempeño de heteroestructuras láser basadas en el  $\text{Al}_{0.2}\text{Ga}_{0.3}\text{In}_{0.5}\text{P}$ , cuyo diseño es el SQW - SCH (*Single Quantum Well - Separate Confinement Heterostructure* [11]) y que operan en longitudes de onda que van desde 830 hasta 975 nm (cerca del infrarrojo). La razón principal de este estudio fue que las heteroestructuras láser presentaban baja longevidad. Haciendo referencia a lo ya mencionado en los temas 1.1 y 1.2, se determinó que la causa principal del problema se debía a la incorporación de O en las heteroestructuras, durante su crecimiento, por lo que el estudio se enfocó en el emisor tipo-P de las heteroestructuras láser. Una heteroestructura láser está compuesta por un gran número de capas de diferentes materiales, por lo que investigar la incorporación de O en el emisor tipo-P usando una celda *cracker* de Fósforo resulta muy complicado. Por lo tanto, se partió del análisis de películas de  $\text{Al}_{0.2}\text{Ga}_{0.3}\text{In}_{0.5}\text{P}:\text{Be}$  sobre GaAs (100). Se crecieron películas del cuaternario  $\text{Al}_{0.2}\text{Ga}_{0.3}\text{In}_{0.5}\text{P}$  dopadas con Berilio para el lado

*p.* Para el lado *n*, se empleó substratos de GaAs orientación (100) dopados con Silicio. El crecimiento se llevó a cabo mediante la técnica de SSMBE, el sistema de crecimiento SSMBE que se uso se describe en el Capítulo 3. En la Figura 5.1.1 se puede ver la estructura completa de las muestras estudiadas. Esta consta de 2 películas epitaxiales: la capa colchón y el cuaternario  $\text{Al}_{0.2}\text{Ga}_{0.3}\text{In}_{0.5}\text{P}:\text{Be}$ . El espesor de la capa colchón (conocida como *buffer*) fue de  $0.1\mu\text{m}$ , la cual sirve para proporcionar al cuaternario una superficie más suave eliminando rugosidad y/o impurezas remanentes de la desorción de óxidos. La siguiente capa es el material cuaternario de  $\text{Al}_{0.2}\text{Ga}_{0.3}\text{In}_{0.5}\text{P}:\text{Be}$ . Todas las muestras poseen el mismo espesor de  $0.5\mu\text{m}$  correspondiente a la capa del cuaternario. El parámetro que se varió de una muestra a otra fue la temperatura de la zona de fragmentación (cracking zone) de la celda *cracker* de Fósforo (denotada de aquí en adelante por PCT). Las diferentes PCTs que se usaron se muestran en la tabla 5.1.1. También se usaron dos presiones de vacío (VP) de la cámara de crecimiento, con el fin de corroborar si el Oxígeno incorporado a las muestras se debía al medio o correspondía principalmente a la celda *cracker* de Fósforo. Durante el crecimiento del cuaternario la temperatura de la celda de Berilio (BeCT) se mantuvo constante a  $1015^\circ\text{C}$  ( $\rho \sim 2 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ ). Las películas de los buffers de GaAs fueron crecidas sobre substratos semiaislantes de GaAs (100) a la temperatura de  $605^\circ\text{C}$ , luego la temperatura de la superficie de crecimiento se cambio a  $505^\circ\text{C}$  donde fueron depositadas las películas del cuaternario  $\text{Al}_{0.2}\text{Ga}_{0.3}\text{In}_{0.5}\text{P}$  dopadas con Berilio. La velocidad de crecimiento para los Buffers de GaAs fue de  $\sim 1\mu\text{m/hr}$  y para las películas de  $\text{Al}_{0.2}\text{Ga}_{0.3}\text{In}_{0.5}\text{P}:\text{Be}$  fue de  $\sim 2\mu\text{m/hr}$ . Los detalles de los parámetros de crecimiento para las muestras se presentan en la tabla 5.1.1.

Muestra	1MBE	2MBE	3MBE	4MBE
PCT	800 °C	900 °C	1000 °C	900 °C
BeCT	1015 °C	1015 °C	1015 °C	1015 °C
VP	$5 \times 10^{-10}$ Torr	$5 \times 10^{-10}$ Torr	$5 \times 10^{-10}$ Torr	$2 \times 10^{-10}$ Torr

**Tabla 5.1.1:** Parámetros de crecimiento para las películas de  $\text{Al}_{0.2}\text{Ga}_{0.3}\text{In}_{0.5}\text{P}:\text{Be}$ .

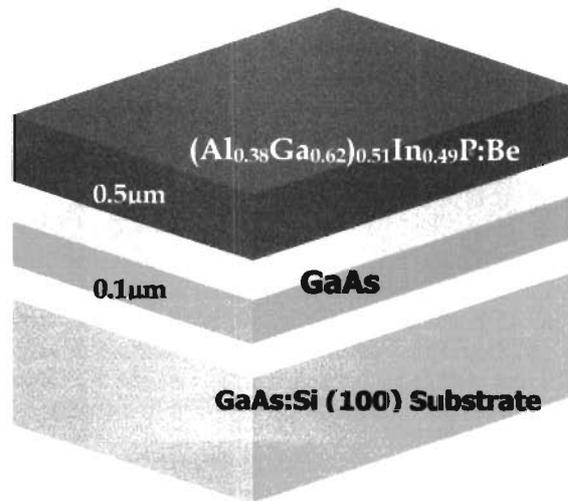


Figura 5.1.1: Estructura completa de las muestras estudiadas.

## 5.2 Fotoluminiscencia (PL)

A continuación se analizan los espectros obtenidos por PL, se inicia con los espectros medidos a baja temperatura (15 K), se determinan el tipo de transiciones debidas a impurezas intencionales: Berilio y no intencionales, luego se hace un estudio del comportamiento de estas transiciones en función de la temperatura (en un rango de 15 a 300 K) y finalmente se hace una estimación de los parámetros de banda del cuaternario.

### 5.2.1 Espectros a baja temperatura

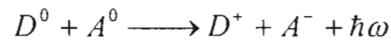
Dos clases de niveles de impurezas existen en el gap de un semiconductor: profundas y poco profundas. Los niveles poco profundos con energías de ionización  $E_A$  y  $E_D \leq kT$ , a temperatura ambiente controlan la concentración activa de carga en el material. Los niveles profundos con energías de ionización mucho mayores que  $kT$ , son comúnmente centros de

recombinación eficientes y reducen el tiempo de vida de las cargas. También son vistos como trampas, las cuales pueden reemitir la carga a su banda apropiada térmicamente o centros de recombinación los cuales inhabilitan la carga por medio de procesos radiativos o no radiativos. A baja temperatura cuando una parte del semiconductor es irradiada con fotones de energía de excitación mayor a la de su gap ( $\hbar\omega_{\text{Exc}} > E_{\text{gap}}$ ), los pares fotoexcitados e-h neutralizan los donadores y aceptores poco profundos presentes en la muestra:



Después de cierto tiempo las cargas en los donadores y aceptores neutralizados se recombinan entre ellas; se pueden enlistar tres tipos diferentes de transiciones que ocurren en un semiconductor dopado con donadores y aceptores [25]:

a) Transición radiativa de un electrón ligado a un donador con un hueco ligado a su correspondiente vecino aceptor (DA).



b) Transición radiativa de un electrón (hueco) libre con un hueco (electrón) ligado a aceptor (donador), es decir recombinación de carga libre a ligada; eA y Dh respectivamente.



c) Otros procesos de recombinación incluyen transiciones no radiativas.

Los espectros de PL obtenidos a baja temperatura (15K) para las películas de  $\text{Al}_{0.2}\text{Ga}_{0.3}\text{In}_{0.5}\text{P}:\text{Be}$  crecidas a diferentes PCTs (800, 900 y 1000 °C) se muestran en la figura 5.2.1. En materiales semiconductores altamente dopados se observan comúnmente en espectros de PL picos anchos, se sabe que, altos dopajes contraen la banda de conducción y de valencia de tal forma que el gap decrece, también la distribución aleatoria de los dopantes induce ondulaciones o valles en las bandas del semiconductor (*Band tailing*) [27]. En este caso el ensanchamiento gradual del espectro de PL para las muestras 1MBE a la 3MBE, no se debe a un aumento en el nivel de dopaje ya que todas las muestras se crecieron a una misma BeCT. El ensanchamiento en los picos de PL

es inducido solamente por cambios en la PCT, este hecho se discute mas adelante. Analizando cuidadosamente los espectros de PL se ajustaron de forma muy precisa tres funciones Gaussianas, localizadas en 2.17, 2.152 y 2.104 eV, se pueden ver en la figura 5.2.1 las líneas verdes troceadas que representan a dichas funciones Gaussianas.

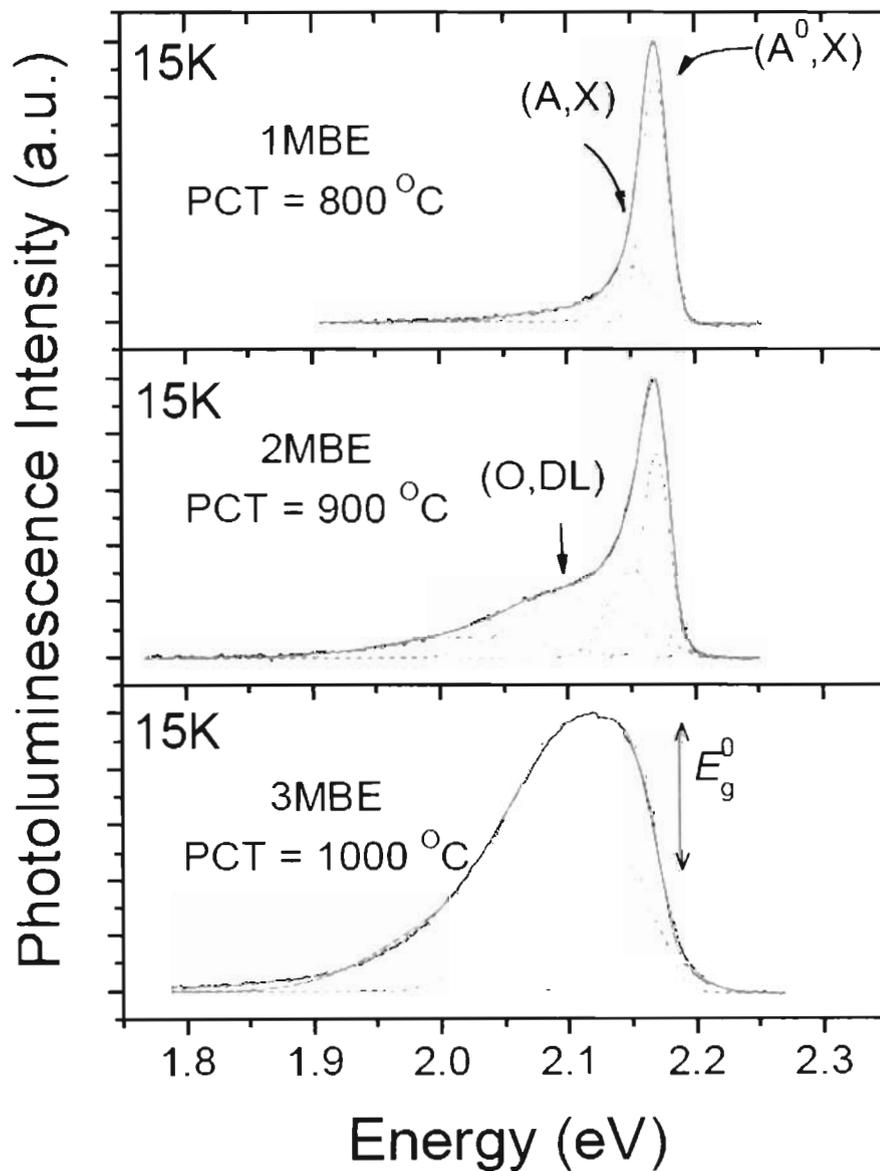


Figura 5.2.1: Espectros de PL obtenidos a 15K para las películas de  $\text{Al}_{0.2}\text{Ga}_{0.3}\text{In}_{0.5}\text{P}:\text{Be}$  crecidas a diferentes PCTs.

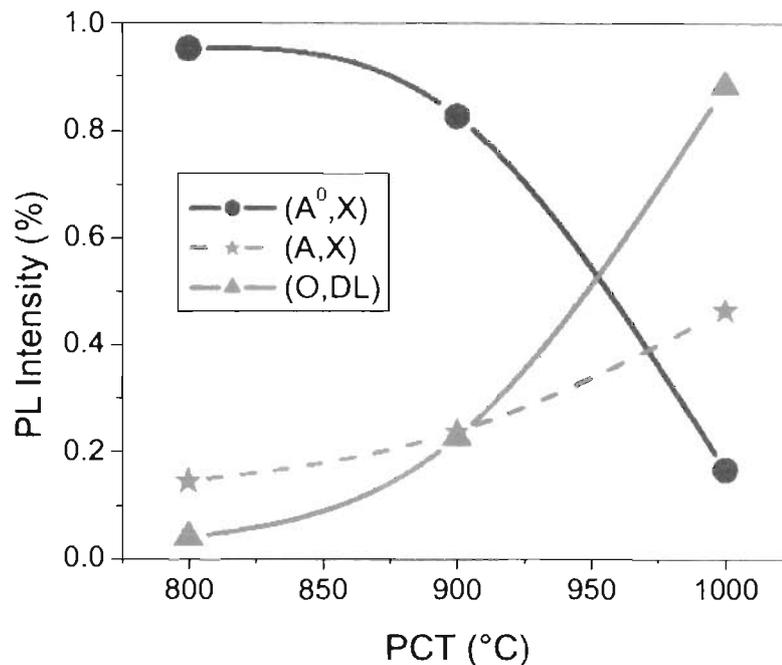


Figura 5.2.2: Comportamiento de la intensidad de las transiciones de PL encontradas a 15K en función de la PCT.

Estas transiciones ya habían sido identificadas en un trabajo anterior [28], fueron asociadas con niveles aceptores de Berilio ( $A^0,X$ ) localizada a 2.17 eV, impurezas poco profundas ( $A,X$ ) localizada a 2.152 eV y la ultima con un semiancho muy grande en comparación con el de las otras fue relacionada con defectos y niveles profundos de Oxigeno ( $O,DL$ ) localizada a 2.104 eV. La figura 5.2.2 muestra el comportamiento de la intensidad relativa normalizada de las transiciones de PL encontradas a 15 K en función de la PCT. En el estudio realizado anteriormente [28], la transición relacionada con la impureza poco profunda ( $A,X$ ) se debió a la inclusión de una cantidad de aceptores de Berilio de forma intersticial durante la difusión de estos inducida por tratamientos térmicos. En el estudio realizado en el presente trabajo, no se provocó la difusión con tratamientos térmicos, lo que explica la pequeña variación en la intensidad de la correspondiente transición ( $A,X$ ). Por otro lado se nota en la figura 5.2.2 que la intensidad de la transición ( $A^0,X$ ) decrece dramáticamente cuando se incrementa la PCT, a la vez que la intensidad de la transición ( $O,DL$ ) aumenta. Anteriormente se demostró usando la técnica de espectrometría de iones de masa secundaria, que en películas de InGaP y AlGaInP, cuando la PCT se incrementa, el nivel de

contaminación de Oxígeno en las películas se incrementa significativamente [10]. Por lo tanto los cambios en la intensidad de la transición (O,DL) vistos en la figura 5.2.2 ciertamente están relacionados con la incorporación de Oxígeno en las muestras debido a PCTs elevadas. Se observa que el semiancho correspondiente a la transición (O,DL) es muy grande en comparación con el de las otras transiciones encontradas, lo que indica que la concentración de estas impurezas es demasiado inhomogénea, entonces estas impurezas también inducen el efecto ya mencionado *Band Tailing* que se debe posiblemente a un potencial de deformación o interacción coulombiana [27]. Si esto está ocurriendo, la incorporación de Oxígeno de forma intersticial puede generar perturbaciones importantes en la red cristalográfica. Para verificar este efecto negativo, se realizaron experimentos de HRXRD. En el Tema 5.3 se obtienen las curvas de rotación para los planos (004) y se analizan la composición y la calidad cristalina de las diferentes muestras.

Una pregunta trascendente es: ¿Cuál es la causa de la disminución de la intensidad de la transición ( $A^0, X$ ) en la Figura 5.2.2? Ya ha sido reportado que en películas de AlGaInP crecidas por SSMBE, cuando se usan elevadas PCTs se modifican negativamente las propiedades eléctricas de las muestras, es decir, se disminuye la concentración activa de dopantes [10]. Usando espectroscopia de iones de masa secundaria se ha demostrado que existe una correlación entre la concentración de dopaje de Berilio y la incorporación no intencional de Oxígeno del medio de crecimiento (*background*) [9]. En este caso, el tener altas concentraciones de dopaje de Berilio agrava el problema, debido a la gran afinidad que tienen estos dos elementos. Lo que sucede es que se está compensando la concentración activa de Berilio con Oxígeno formando BeO. Una posibilidad es que el Oxígeno remueve de su posición a los Berilios aceptores, desactivándolos y generando centros no radiativos, y por otro lado algunos de los Berilios que son removidos crean pares (*complex*) Be-O [9]. En el Tema 5.4 se obtiene la concentración de dopaje de Berilio en las muestras usando mediciones de ECV. También, se relacionan los resultados obtenidos por PL a baja temperatura y las mediciones de ECV.

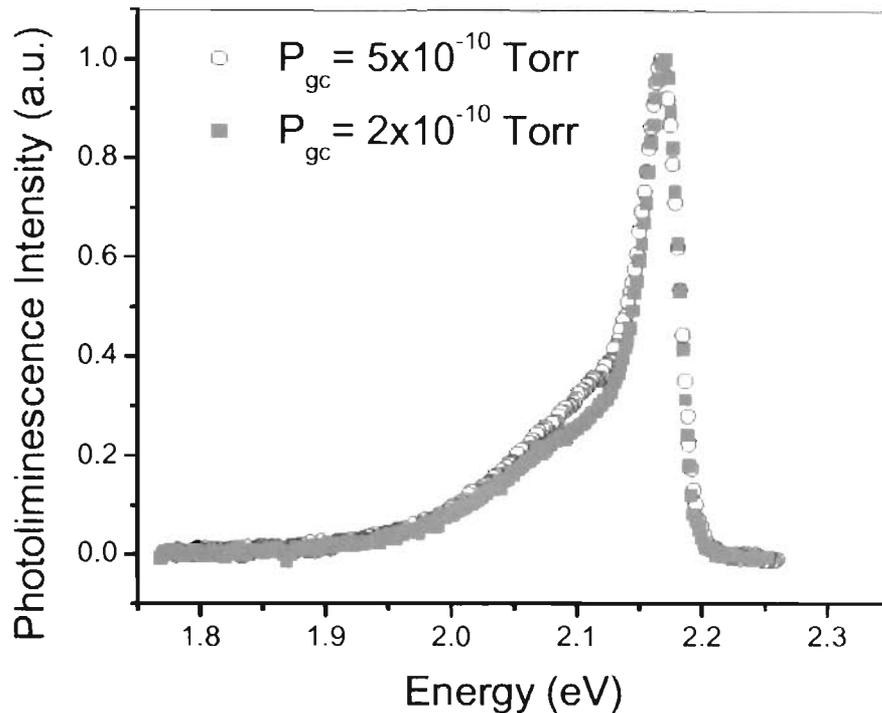


Figura 5.2.3: Espectros de PL a 15 K obtenidos a dos VPs de la cámara de crecimiento para 2MBE y 4MBE.

Se sabe que en semiconductores basados en fosfuros, cuando se crecen usando sistemas de SSMBE con celdas de efusión tipo *cracker* para el Fósforo existe el riesgo de incorporación excesiva de Oxígeno en las películas; Esto se da por la reacción que sufren algunas moléculas de Oxido de Fósforo ( $P_4O_6$ ) contenidas en el Fósforo blanco ( $P_4$ ) de forma nativa y en muy poca cantidad, pero que al ser sometidas a una alta temperatura de evaporización ocurre el rompimiento de estas partículas a una de Tritóxido de Fósforo ( $P_2O_3$ ), estas moléculas son las responsables de la incorporación de Oxígeno en el  $(Al_xGa_{1-x})_{0.5}In_{0.5}P$  debido a que pueden romperse a temperaturas de superficie de crecimiento de 525 °C y además la presencia de aluminio reactivo en la superficie de crecimiento favorece la incorporación del Oxígeno [10]. Con la intención de investigar el efecto que tiene la presión de vacío de la cámara de crecimiento en las propiedades ópticas de las películas de  $Al_{0.2}Ga_{0.3}In_{0.5}P:Be$ , se creció otra muestra: 4MBE, con las mismas condiciones de crecimiento que la 2MBE, pero durante su crecimiento se añadió otra bomba criogénica con el

propósito de mejorar las condiciones de presión de la cámara de crecimiento. De acuerdo con el sensor de presión de la cámara de crecimiento (*ion-gauge*), la VP cambió de  $5 \times 10^{-10}$  Torr a  $2 \times 10^{-10}$  Torr con el uso de la bomba adicional. En la Figura 5.2.3 se muestran los espectros de PL a 15 K obtenidos para 2MBE y 4MBE. Se nota que ninguna de las transiciones encontradas (O,DL), (A,X) o (A<sup>0</sup>,X) se modificó debido a este hecho, además el análisis de las transiciones en función de la temperatura para ambas muestras en el tema 5.2.2 refleja una gran similitud en su comportamiento. De esta manera se corroboró que los cambios en los espectros de PL de las muestras están relacionados principalmente con la incorporación de Oxígeno debido a la celda *cracker* de Fósforo.

### 5.2.2 Espectros en función de la temperatura

Se obtuvieron los espectros de PL en función de la temperatura para las diferentes muestras, con la intención de observar el comportamiento de las transiciones propuestas a baja temperatura en el tema 5.2.1, y también encontrar la transición banda-banda (B,B) del cuaternario.

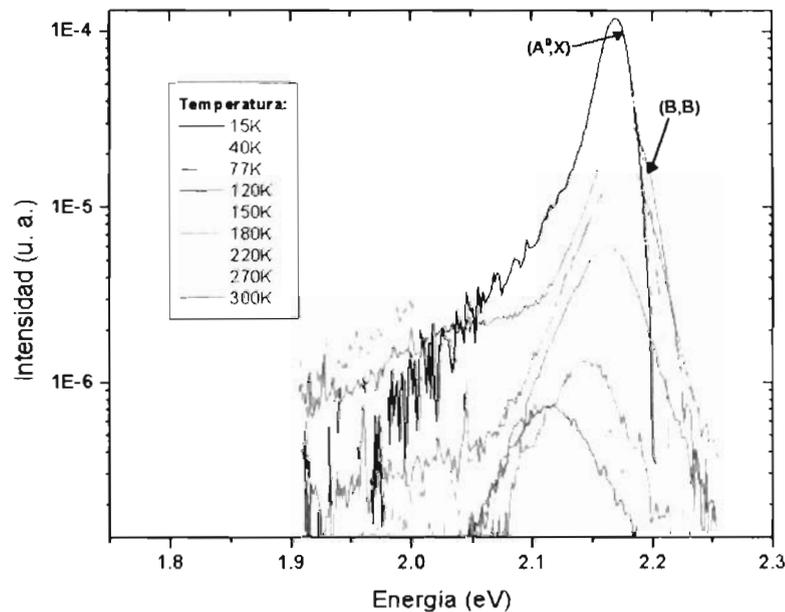


Figura 5.2.4: Espectros de PL en función de la temperatura: 1MBE (PCT: 800°C).

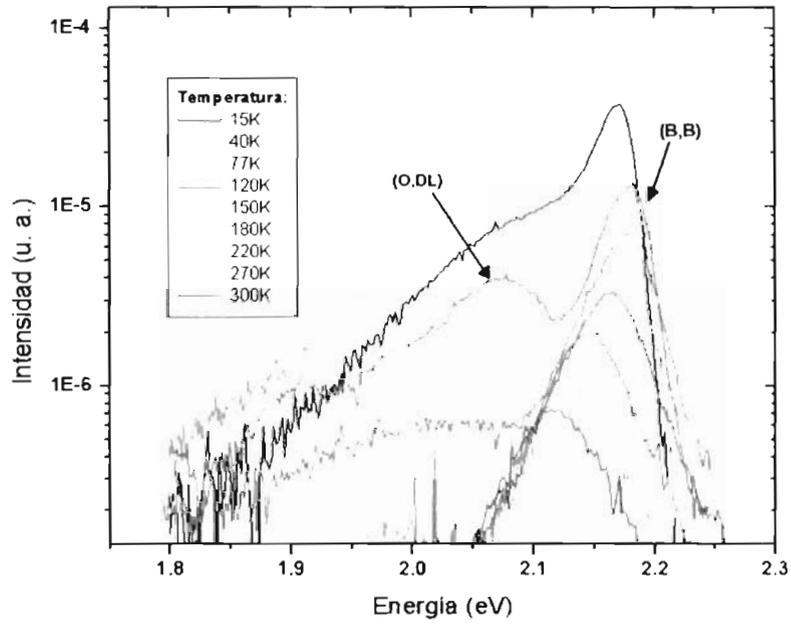


Figura 5.2.5: Espectros de PL en función de la temperatura: 2MBE (PCT: 900°C)

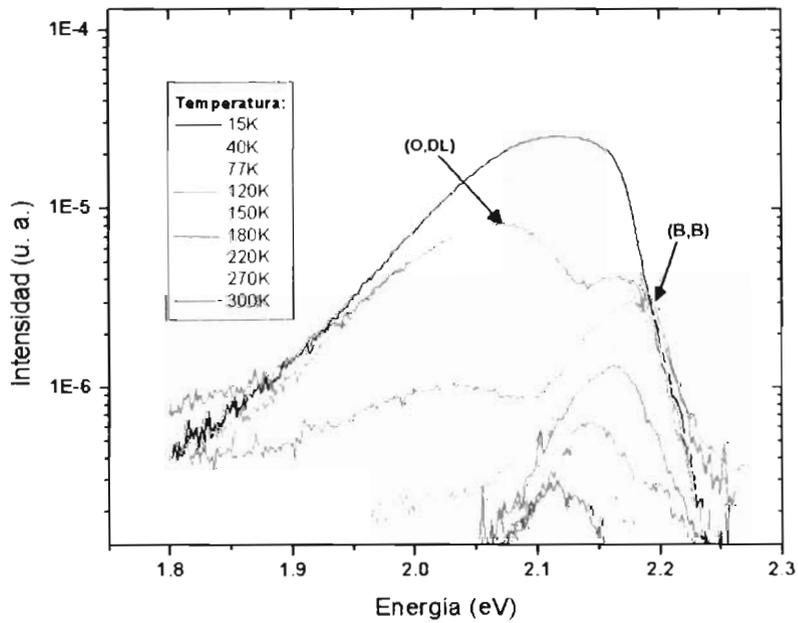


Figura 5.2.6: Espectros de PL en función de la temperatura: 3MBE (PCT: 1000°C)

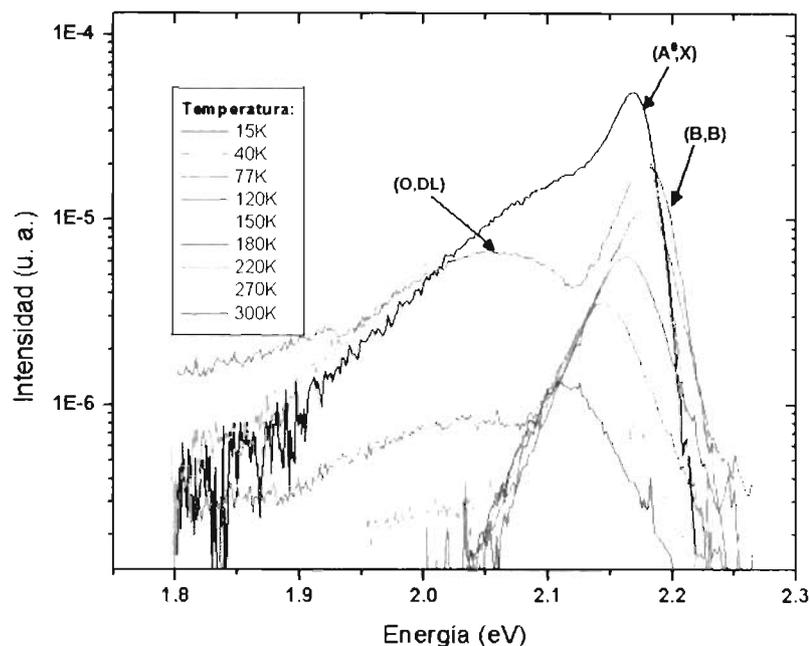


Figura 5.2.7: Espectros de PL en función de la temperatura: 4MBE (PCT: 900°C).

Se puede ver que en las Figuras de la 5.2.4 a la 5.2.7 se ubican claramente las transiciones (O,DL), (A,X) y (A<sup>0</sup>,X) ya mencionadas en el tema 5.2.1, las cuales ya habían sido identificadas en otro trabajo anterior [28], pero localizadas a mayor energía, ya que para este caso se utiliza otra composición de mas alta energía para el gap del cuaternario, es decir en estas muestras la concentración de Aluminio es más alta. Analizando los espectros de PL en función de la temperatura se observó que en la medición a 77 K se recorre el máximo del pico a mas altas energías, esto sucedió en los espectros de PL de todas las muestras. Entonces para tener un ajuste satisfactorio se tubo que añadir otra transición, revisando lo que se explicó en el tema 5.2.1 para el caso de semiconductores altamente dopados, con respecto a sus bandas de conducción y de valencia, se concluyo que esta transición correspondía a la transición no perturbable banda-banda (B,B), además el estudio de su comportamiento con la temperatura corrobora que efectivamente es la transición (B,B) del cuaternario, ya que la grafica de energía de su máximo contra temperatura se ajusta perfectamente a la ecuación empírica de Varshni [29].

En el tema 5.2.3 se hace una estimación de los parámetros de banda usando el método de Vurgman y también se encuentran los coeficientes de Varshni, que confirman que efectivamente se trata de la transición (B,B) del cuaternario. En la Figura 5.2.8 se realiza el ajuste de las transiciones del espectro de PL a 77K para la muestra 4MBE. Se ubican tres transiciones: (O,DL) a 2.05, ( $A^0$ ,X) a 2.163 y (B,B) a 2.183 eV. Se realizaron los ajustes de las transiciones de los espectros de PL para todas las muestras, en las figuras de la 5.2.9 a la 5.2.12 se pueden observar las variaciones y comportamientos que presentan estas transiciones conforme cambia la temperatura de medición. Se hizo la deconvolución para cada uno de los espectros obtenidos por PL, para todas las muestras se pudieron ajustar las transiciones antes mencionadas: (O,DL), (A,X), ( $A^0$ ,X) y (B,B), la cual se empezó a notar claramente en las mediciones a 77K, a más bajas temperaturas no se pudo observar. Mas adelante se explica este hecho.

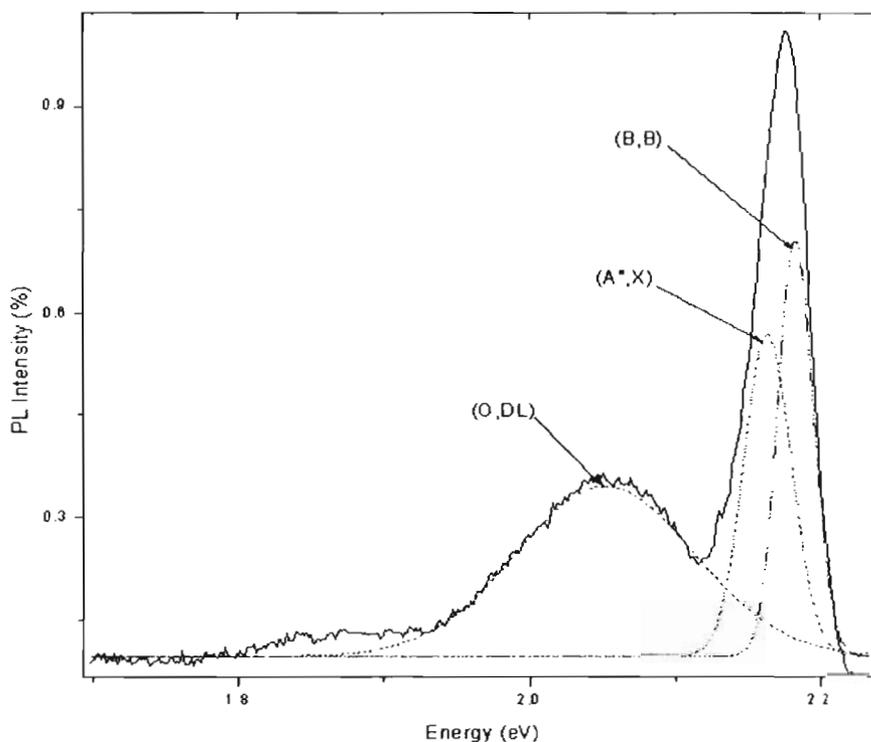


Figura 5.2.8: Ajuste de las transiciones del espectro de PL a 77K para 4MBE (PCT: 900°C).

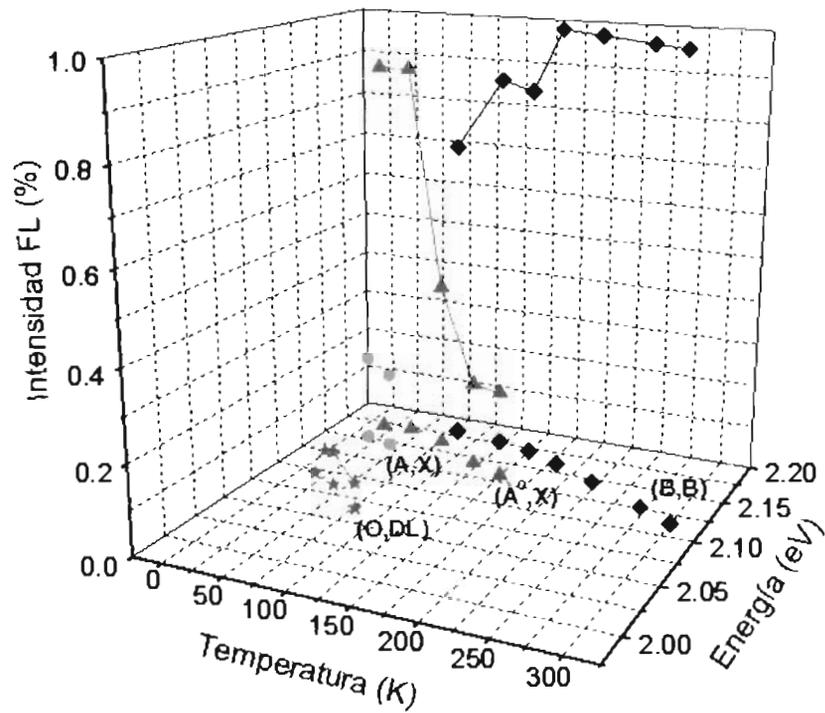


Figura 5.2.9: Comportamiento de las transiciones del cuaternario para 1MBE (PCT:800°C).

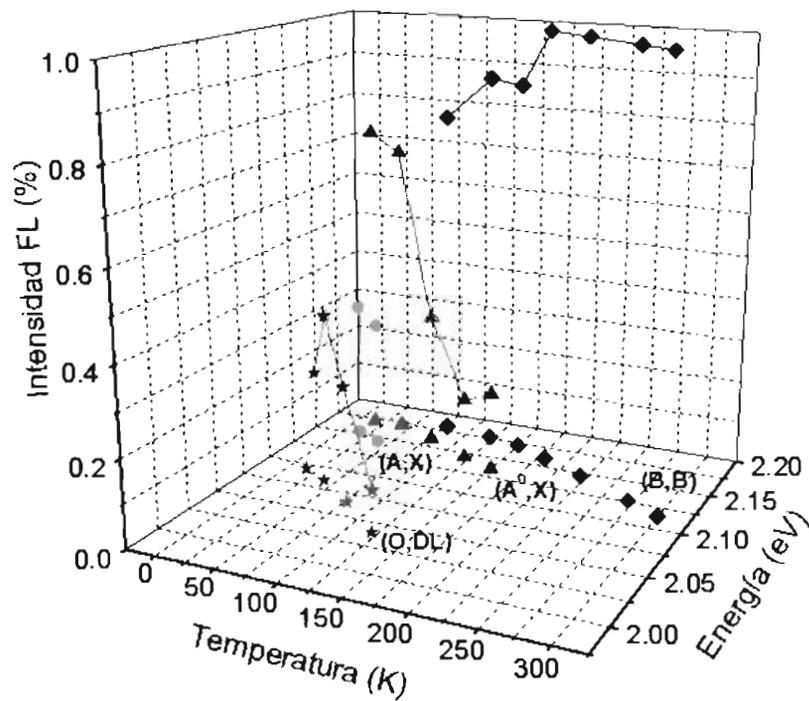


Figura 5.2.10: Comportamiento de las transiciones del cuaternario para 2MBE (PCT:900°C).

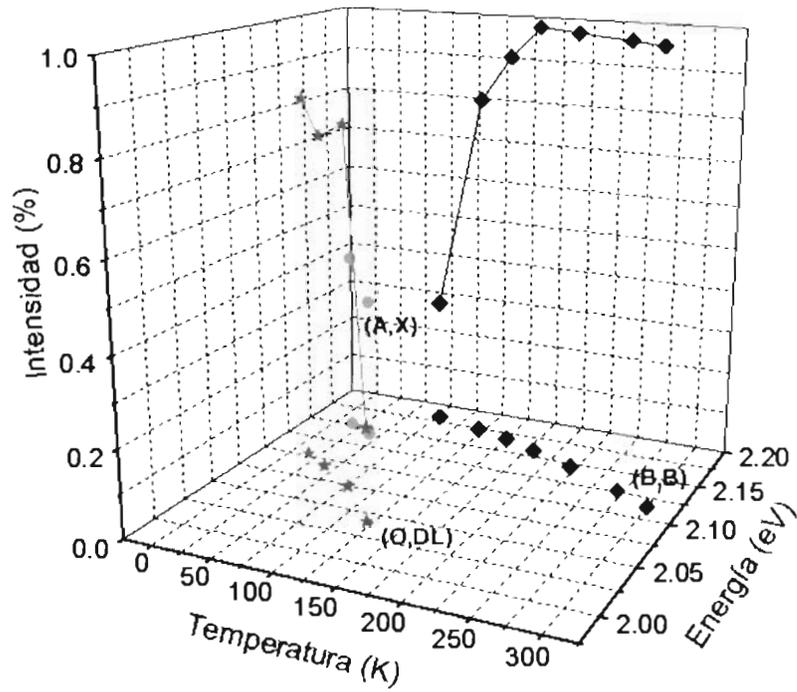


Figura 5.2.11: Comportamiento de las transiciones del cuaternario para 3MBE (PCT:1000°C).

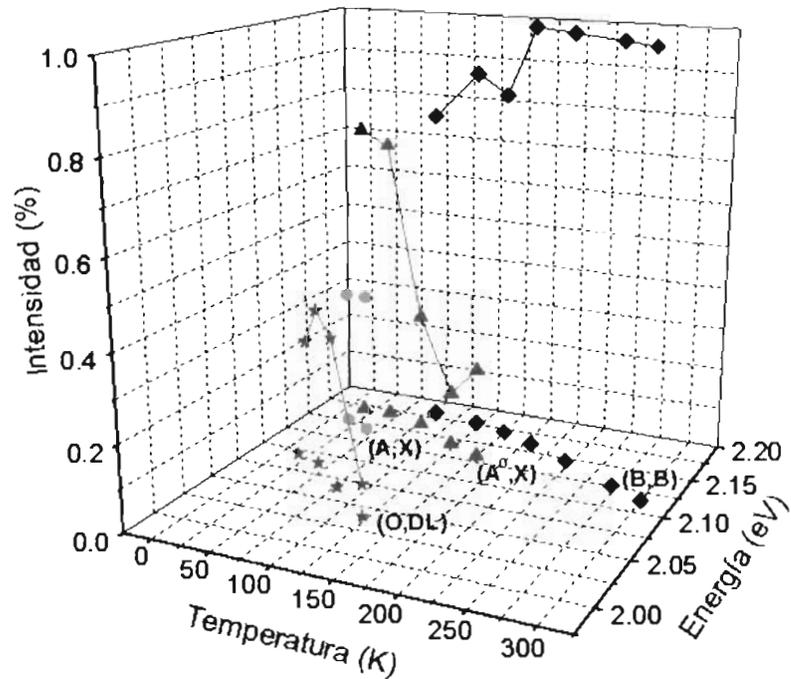


Figura 5.2.12: Comportamiento de las transiciones del cuaternario para 4MBE (PCT:900°C).

Por medio de las graficas de 3D (Intensidad vs. Energía vs. Temperatura) fue posible identificar el origen y el comportamiento de las transiciones propuestas a baja temperatura en el tema 5.2.1. En las Figuras de la 2.5.9 a la 2.5.12 se puede notar que a bajas temperaturas dominan la transiciones (O,DL), (A,X) y (A<sup>0</sup>,X), asociadas a impurezas. La transición (B,B) aparece a partir de los 77 K y domina el espectro de PL a temperaturas mayores de 120K. Este hecho concuerda con lo reportado por Pavesi, quien comenta que a bajas temperaturas las transiciones debidas a niveles de impurezas predominan sobre la transición (B,B) [25]. La transición (O,DL) asociada a la incorporación de Oxígeno en las muestras prevalece hasta la temperatura de 120K para las muestras 2MBE, 3MBE y 4MBE que fueron crecidas a PCTs de 900, 1000 y 900°C respectivamente, sin embargo para 1MBE predomina solo hasta 77K y su intensidad es muy pequeña en comparación con las demás transiciones, esta muestra fue crecida a PCT de 800°C. Además para 3MBE (O,DL) es la transición que tiene mayor intensidad a baja temperatura mientras que para 1MBE es (A<sup>0</sup>,X). Todo esto indica que los efectos negativos en las propiedades ópticas y que la cantidad de Oxígeno incorporado en las muestras se incrementan drásticamente cuando la temperatura de la PCT es mayor de 800°C. El comportamiento de (O,DL) es muy interesante para 2MBE a 4MBE, en los espectros de PL para estas muestras se observa claramente un máximo alrededor de 77K, justo a la temperatura a la cual la dispersión por impurezas ionizadas es mínima [30]. Ahora bien revisando las Figuras 5.2.10 y 5.2.12 se observo que el comportamiento de la intensidad de las transiciones en función de la energía y la temperatura son bastante similares, lo que corrobora que la contaminación de Oxígeno en las muestras se debe principalmente a la PCT, entonces disminuir la presión de vacío de la cámara de crecimiento no reduce la incorporación de Oxígeno en las muestras. Se puede concluir que el Oxígeno que se esta incorporando afecta drásticamente las propiedades ópticas de las películas de Al<sub>0.2</sub>Ga<sub>0.3</sub>In<sub>0.5</sub>P:Be.

### 5.2.3 Estimación de los parámetros de banda

Un método para obtener el gap aproximado de aleaciones semiconductoras cuaternarias es el siguiente: El cuaternario puede estar formado por dos tipos de compuestos (binario y ternario ó ternario y ternario) que sean de mismo parámetro de red. Considerando que son dos compuestos ternarios los que forman al cuaternario, sus gaps correspondientes serían  $G_1$  (e.g.,  $A_{1-x}B_xC$ ) y  $G_2$  (e.g.,  $AC_{1-y}D_y$ ), donde A, B, C y D son los elementos que forman a los dos ternarios. Entonces combinando ambos ternarios a cualquier composición Z se forma el cuaternario  $(A_{1-x}B_xC)_z(AC_{1-y}D_y)_{(1-z)}$  con parámetro de red similar y cuyo gap corresponde a  $G_{12}=(G_1)_z(G_2)_{(1-z)}$ . Vurgaftman propone que para este tipo de aleaciones cuaternarias el comportamiento de su gap en función de la temperatura y de la composición se ajusta a una simple expresión cuadrática [16]:

$$G_{12}(z, x, T) = (1 - z)G_1(x, T) + zG_2(x, T) - z(1 - z)C_{12} \quad (1)$$

Donde  $C_{12}$  es el parámetro de curvatura (*Bowing Parameter*) que se usa para la desviación de la interpolación lineal entre los dos ternarios, es decir este valor está asociado a la combinación de ambos valores de gap de los ternarios para formar el del cuaternario. A continuación se encuentra el comportamiento del gap con la temperatura y se corrobora la composición propuesta por los crecimientos con la obtenida por el método de Vurgaftman para la aleación cuaternaria  $Al_{0.2}Ga_{0.3}In_{0.5}P$  o  $(Al_{0.4}Ga_{0.6})_{0.5}In_{0.5}P$  con parámetro de red similar al del GaAs a diferentes PCTs. En el tema 2.2 se explica la composición sólida de este material. Esta aleación se forma con los ternarios  $Ga_xIn_{1-x}P$  y  $Al_xIn_{1-x}P$ , entonces se necesita primero encontrar el comportamiento del gap en función de la temperatura y la composición X para los dos ternarios, para después hacer la combinación de ambos usando la ecuación propuesta por Vurgaftman. Ahora bien los ternarios están formados por dos tipos de compuestos binarios, con diferente composición molar.  $Ga_xIn_{1-x}P$  compuesto por GaP e InP y  $Al_xIn_{1-x}P$  compuesto por

AIP e InP. En semiconductores directos e indirectos la dependencia del gap con la temperatura se ajusta muy bien a la ecuación empírica de Varshni [29].

$$E_g(T) = E_g(T=0) - \frac{\alpha T^2}{T + \beta} \quad (2)$$

Donde  $\alpha$  y  $\beta$  son parámetros de Varshni ajustables. Valores de estos parámetros para todas las combinaciones de binarios III - V se encuentran en la referencia [16]. Entonces para obtener el comportamiento del gap en función de la temperatura y la composición X para los ternarios también se usa la ecuación 1, donde  $C_{12}$  es el *Bowing parameter* asociado a la combinación de ambos valores de gap de los binarios que forman el del ternario.

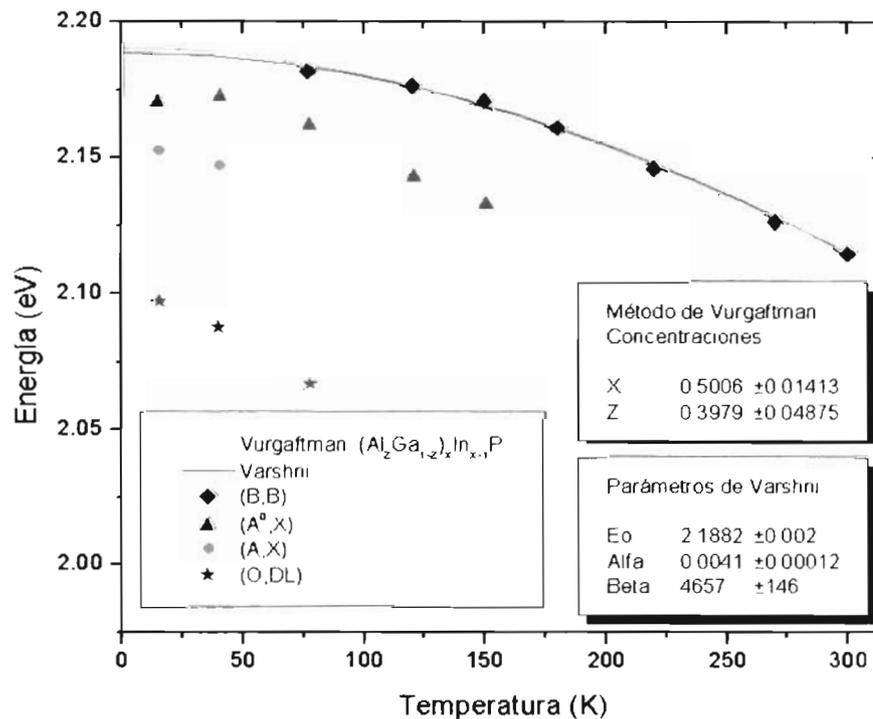


Figura 5.2.13: Ajuste de las transiciones (B,B) con el método de Vurgaftman y Varshni para la muestra 1MBE (PCT: 800 °C).

Usando la ecuación 2 para representar el comportamiento del gap con la temperatura de los binarios y luego sustituyendo estas en la ecuación 1, finalmente, también usando la expresión 1 con estas dos ecuaciones del gap de los ternarios, se forma la que nos describe el comportamiento del gap en función de la temperatura y las composiciones X y Z para el cuaternario. En la figura 5.2.13 se muestran los ajustes realizados para 1MBE utilizando este método y se obtienen las concentraciones X y Z para cada muestra, también se hace el ajuste utilizando la ecuación de Varshni. Se encontró perfecta concordancia entre los ajustes del modelo matemático propuesto con la forma funcional empírica de Varshni, para el comportamiento del gap del cuaternario. Los rangos de los *Bowing Parameters* propuestos en la referencia [16], así como el valor del *Bowing Parameter* que se ajustó experimentalmente para los ternarios  $Ga_xIn_{1-x}P$  y  $Al_xIn_{1-x}P$  y el cuaternario que forman entre los dos:  $(Al_zGa_{z-1})_xIn_{x-1}P$ , con X y Z alrededor de 0.5 y 0.4, se muestran en la tabla 5.2.1.

Aleación Ternaria o Cuaternaria	<i>Bowing Parameters</i>	
	Rango Propuesto	Ajuste Experimental
$Ga_xIn_{1-x}P$	0.39 – 0.76	0.54314
$Al_xIn_{1-x}P$	-0.48 – 0.38	-0.00528
$(Al_zGa_{z-1})_xIn_{x-1}P$	0.11 – 0.18	0.12671

Tabla 5.2.1: Parámetros de "bowing" utilizados.

Muestra	PCT (°C)	X (%)	Z (%)
1MBE	800	0.501	0.397
2MBE	900	0.471	0.423
3MBE	1000	0.496	0.411

Tabla 5.2.2: Concentraciones (X, Z) que se obtuvieron con el método de Vurgaftman para las diferentes PCTs utilizadas.

Los ajustes de los datos experimentales con el método de Vurgaftman y la ecuación de Varshni se realizaron usando el programa de graficación: Origin. Las concentraciones X y Z que se obtuvieron para el cuaternario  $(Al_zGa_{z-1})_xIn_{x-1}P$  a las diferentes PCTs de crecimiento se muestran en la tabla 5.2.2. Los resultados obtenidos indican que no existe un cambio relevante en la concentraciones X y Z que se deban a las diferentes PCTs utilizadas.

### 5.3 Difracción de rayos X de alta resolución (HRXRD)

En esta sección, con el propósito de indagar sobre la calidad estructural de las muestras, determinar la constante de red y el espesor de las películas de  $Al_{0.2}Ga_{0.3}In_{0.5}P:Be$ , asumiendo que las películas son de parámetro de red similar al del sustrato, se obtuvieron las curvas de rotación para los planos (004) y se hizo una simulación de los mismos planos para el cuaternario  $Al_{0.2}Ga_{0.3}In_{0.5}P$ .

#### 5.3.1 Curvas de rotación

En el tema 5.2.1 se cuestiona el hecho de que la calidad cristalina y el parámetro de red pueden verse afectados debido a la incorporación excesiva de Oxígeno en las muestras al usar PCTs elevadas durante su crecimiento. Por lo que, con la intención de verificarlo se obtuvieron las curvas de rotación para los planos (004). En la figura 5.3.1 se muestran estas mediciones de HRXRD. En la Figura 5.3.1 se puede observar que no existe desacoplamiento reticular entre las películas de  $Al_{0.2}Ga_{0.3}In_{0.5}P:Be$  con el sustrato de GaAs, este resultado se esperaba ya que dada la composición de las películas, debían tener parámetro de red similar al del GaAs. Por lo que no fue necesario realizar mediciones asimétricas para obtener los parámetros de red, con las mediciones de los planos (004) se pudo obtener la información requerida. En el tema 2.2 se explica la composición sólida del cuaternario  $Al_{0.2}Ga_{0.3}In_{0.5}P$ . En la figura 5.3.1 se nota que existe un pequeño desacople en la medición correspondiente a 2MBE (muestra crecida a 900°C), revisando la composición obtenida en el tema 5.2.3, se

concluyo que se debía a un cambio pequeño en la concentración intencionalmente predispuesto durante el crecimiento, por lo que se concluye que la contaminación de Oxígeno no influye en variaciones de los parámetros de red de las películas.

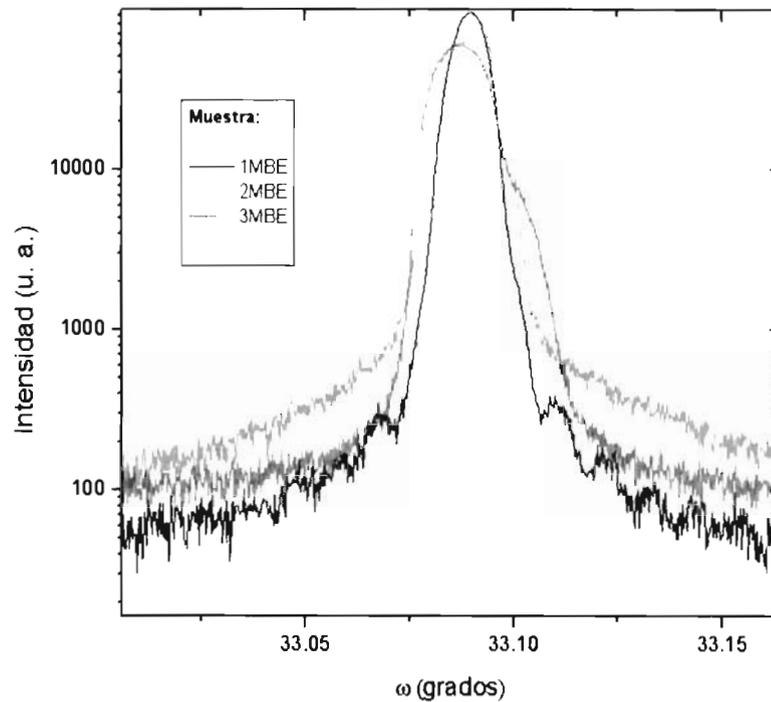


Figura 5.3.1: Curvas de rotación (004) para las muestras crecidas a las diferentes PCTs.

En el siguiente tema se hace la simulación de planos (004) para el cuaternario  $\text{Al}_{0.2}\text{Ga}_{0.3}\text{In}_{0.5}\text{P}$ . Se indaga sobre la calidad cristalina de las muestras, la composición y el espesor de las películas.

### 5.3.2 Simulación de la curva de rotación

Los perfiles de difracción de las estructuras de interés actual llegan a ser complejos por lo que no resulta fácil su análisis. La extracción de información

confiable de curvas de rotación se realiza en tales casos mediante simulación por computadora basándose en la teoría general de difracción de rayos X (teoría dinámica de la difracción). Esta teoría considera adecuadamente la absorción normal y la extinción de campos de ondas en un medio cristalino. Asumiendo que la homogeneidad del cristal varia solo con la profundidad y no lateralmente se tendrá una ecuación para calcular toda curva de rotación. La ecuación básica esta basada en la teoría desarrollada por Takagi [31, 32] y Taupin [33]. Esta describe el cambio en la razón entre la amplitud de la onda difractada y la amplitud de la onda incidente en función de la profundidad  $z$  dentro del cristal para el caso de una reflexión de Bragg. La simulación de las curvas de rotación permite determinar con alto grado de precisión el grosor, calidad cristalina y composición de las capas, la cantidad de esfuerzo presente en las interfaces, gradientes de composición, etc., y correlacionar o predecir el funcionamiento de los dispositivos que se construyen con estas capas (diodos láser, resonadores, heteroestructuras de confinamiento separado, fotodetectores y otros). La medición de curvas de rotación de películas epitaxiales delgadas crecidas sobre sustratos gruesos tendrán normalmente dos picos: uno de la capa y otro del sustrato. Una capa simple da un pico ensanchado débilmente y posiblemente franjas de espesor ampliamente espaciadas. El espaciamiento de estas franjas (Pendellosung Oscillations) son el mejor medio para medir el espesor de las capas [34]. La simulación muestra la posibilidad de observar estas franjas de interferencia.

Con la intención de verificar si la incorporación de Oxígeno en las muestras produce perturbaciones en la red cristalina se comparan las curvas de rotación experimentales de 1MBE y 3MBE con la obtenida por simulación para los planos (004). la figura 5.3.2 muestra estas curvas de rotación. Se indaga sobre la calidad cristalina de las muestras, el parámetro de red y el espesor de las películas.

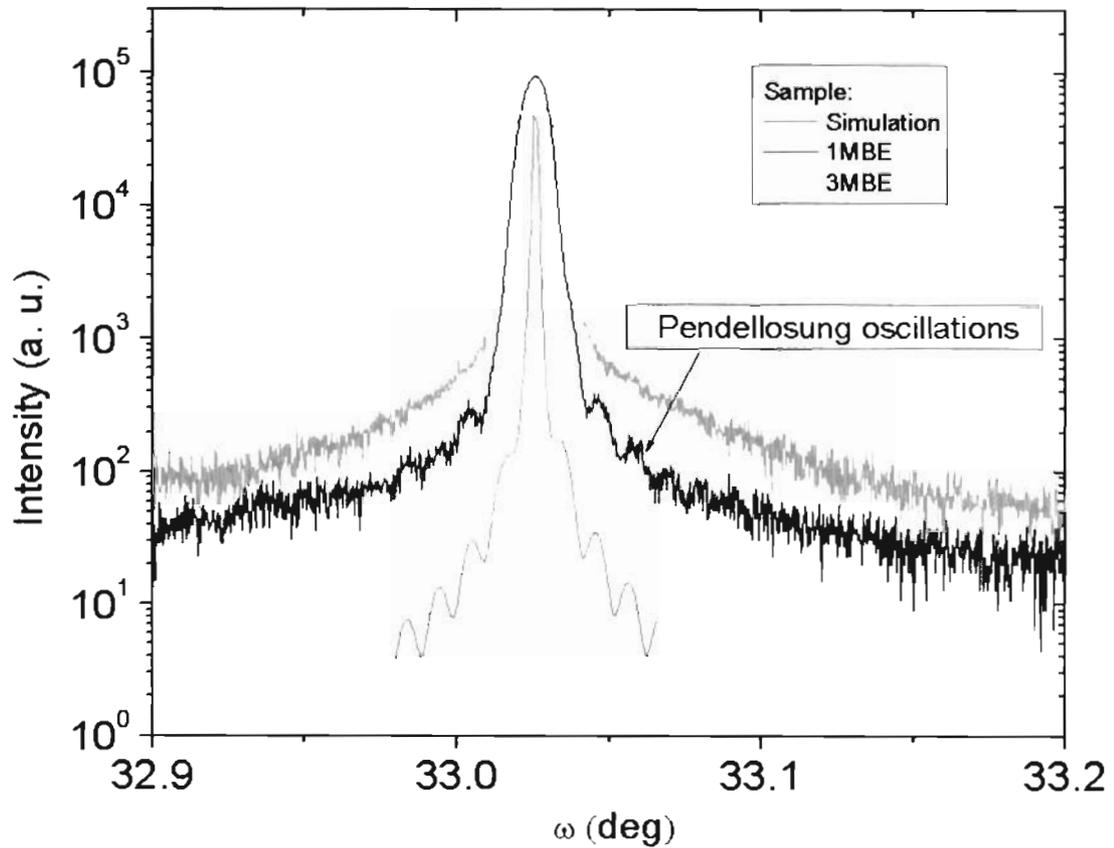


Figura 5.3.2: Comparación de las curvas de rotación (004) experimentales con la simulada.

Los datos que se usaron para simular la curva de rotación de los planos (004) para la película de  $(\text{Al}_z\text{Ga}_{z-1})_x\text{In}_{x-1}\text{P}$  fueron los siguientes: Las concentraciones:  $X=0.503$  y  $Z=0.395$ , espesor de la película:  $0.5\mu\text{m}$  y substrato de GaAs. En la simulación de la película y el substrato propuestos se observa que están acoplados reticularmente, es decir no existe desacople entre ellos. Haciendo una comparación de la curva de rotación simulada con las obtenidas experimentalmente se verifica que efectivamente las concentraciones determinadas en el tema 5.2.3, así como las propuestas de las características de crecimiento de las muestras en el tema 5.1, son bastante similares, lo que indica la gran correspondencia que existe en los estudios realizados. En la figura 5.3.2 se puede ver que aparecen las franjas de Pendellosung en la medición correspondiente a 1MBE esto demuestra la alta calidad estructural de esta

muestra [34]. Comparando la separación de dos de los máximos de estas oscilaciones con la separación de dos de la curva de simulación se encontró que son iguales, lo que concuerda con el espesor propuesto en el tema 5.1. Finalmente se observa que en la curva de rotación correspondiente a 3MBE no aparecen las franjas de Pendellosung indicando una reducción relevante en la calidad estructural de la muestra, además el semiancho de esta curva es más grande que el de la curva de 1MBE, entonces la calidad cristalina y el orden estructural de las muestras si se reduce cuando se usan altas PCTs, lo que corrobora la hipótesis realizada en el tema 5.2.1, acerca de las perturbaciones en la red, que podrían ocurrir al incorporarse grandes cantidades de Oxígeno en las muestras, debido al uso de altas PCTs.

#### 5.4 Mediciones de ECV

En esta parte del trabajo se encuentra la concentración de carga o dopaje de Berilio para las muestras crecidas a las diferentes PCTs, usando la técnica de ECV. El objetivo de estas mediciones es determinar de que forma se ven afectadas las propiedades eléctricas de las películas de  $\text{Al}_{0.2}\text{Ga}_{0.3}\text{In}_{0.5}\text{P}:\text{Be}$  debido a la incorporación de Oxígeno. En la figura 5.4.1 se pueden ver la concentración de carga activa de Berilio en función de la PCT con que fue crecida cada muestra, en la misma gráfica se muestran los comportamientos de la intensidad de las transiciones (O,DL), (A,X) y (O,DL) obtenidas a baja temperatura (15 K) para las muestras crecidas a diferentes PCTs. En la figura 5.4.1 se observa que a medida que aumenta la PCT se va disminuyendo la concentración activa de Berilio, se nota que la concentración de carga baja aproximadamente a la mitad cuando se usa PCT de 1000°C. También se puede ver la gran similitud en el comportamiento del decaimiento de la intensidad (A<sup>0</sup>,X) y la concentración de carga en función de la PCT, esto demuestra que estos efectos están relacionados. Ya ha sido reportado que en películas de AlGaInP crecidas por SSMBE, cuando se usan elevadas PCTs se disminuye la concentración activa de dopantes [10]. Se verificó que lo que está pasando es

que se esta compensando la concentración activa de Berilio con Oxígeno formando BeO. Una posibilidad es que el Oxígeno remueve de su posición a los Berilios aceptores, desactivándolos y generando centros no radiativos, y por otro lado algunos de los Berilios que son removidos crean pares (*complex*) Be-O [31]. La intensidad de (O,DL) se incrementa a medida que aumenta la PCT, por lo tanto la cantidad de Oxígeno que se incorpora en el material depende de la PCT. En este caso, el tener concentraciones altas de dopaje de Berilio agrava el problema, debido a la gran afinidad que tienen estos dos elementos. Entonces la incorporación de defectos durante el crecimiento de las películas de  $\text{Al}_{0.2}\text{Ga}_{0.3}\text{In}_{0.5}\text{P}:\text{Be}$  debidos a la contaminación por Oxígeno, pueden ser reducidos usando PCTs moderadas.

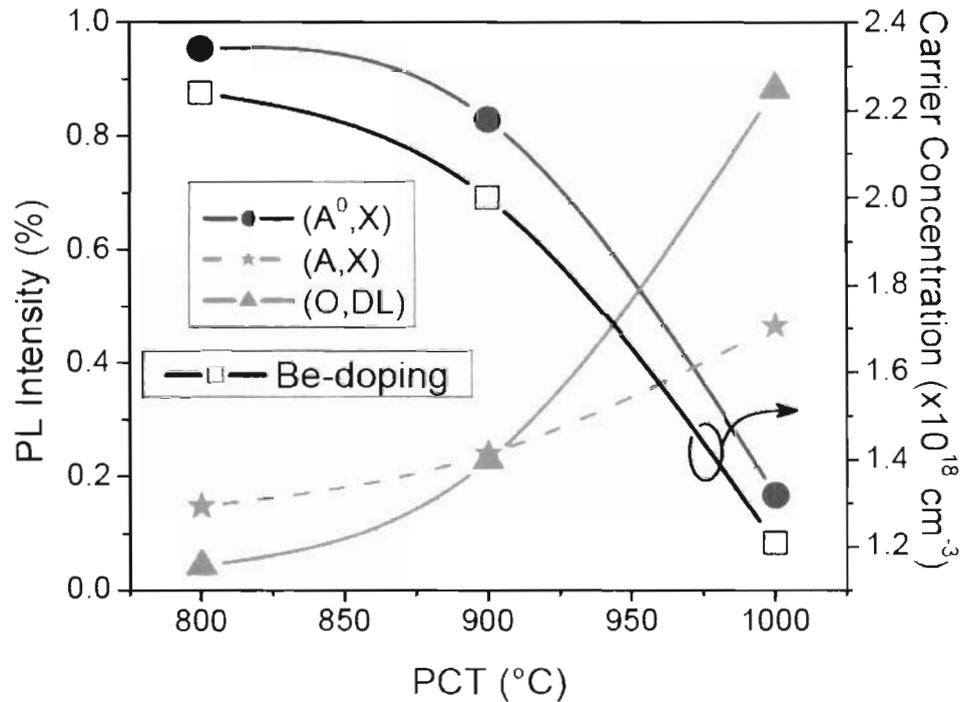


Figura 5.4.1: Concentración de carga de Be y comportamiento de la intensidad de las transiciones de PL obtenidas a baja temperatura en función de la PCT.

## 6 Conclusiones

En el presente trabajo de tesis se han estudiado las propiedades ópticas y eléctricas de películas de  $\text{Al}_{0.2}\text{Ga}_{0.3}\text{In}_{0.5}\text{P}$  impurificadas con Berilio y crecidas sobre sustratos de GaAs, usando un sistema de crecimiento SSMBE. Se estudiaron los efectos que tiene el uso de PCTs elevadas en las propiedades ópticas y eléctricas de estas películas. Enseguida se enlistan las conclusiones más relevantes:

- Analizando cuidadosamente los espectros de PL a 15 K se ajustaron de forma muy precisa tres funciones Gaussianas, localizadas en 2.17, 2.152 y 2.104 eV, fueron asociadas con niveles aceptores de Berilio ( $A^0, X$ ), impurezas poco profundas ( $A, X$ ) y la última con un semiancho muy grande en comparación con el de las otras fue relacionada con defectos y niveles profundos de Oxígeno ( $O, DL$ ).
- Se observó que a medida que PCT aumenta los espectros de PL a baja temperatura de las muestras cambian drásticamente, para la muestra crecida a la PCT más alta, la transición dominante es ( $O, DL$ ) y para la crecida a la PCT más baja es ( $A^0, X$ ).

- Las mediciones de ECV determinaron que la concentración de dopaje de Be disminuye a aproximadamente la mitad para la muestra que fue crecida a la PCT mas alta, lo que indica que cuando PCT aumenta la concentración activa de Be se reduce debido a la compensación de Berilio con Oxigeno. Este efecto se ve reflejado en las propiedades fotoluminiscentes de las muestras, de tal forma que la intensidad de la transición (A<sup>0</sup>,X) se reduce dramáticamente.
- La transición (B,B) aparece a partir de los 77 K y domina el espectro de PL a temperaturas mayores de 120K, se verifico que estas transiciones se ajustan a la forma funcional de Varshni. El análisis de estas transiciones en función de la temperatura usando el método de Vurgaftman determino que las concentraciones de las películas no tienen un cambio relevante debido a las diferentes PCTs utilizadas. Por lo que la composición y el parámetro de red de las películas no se modifican por efectos de la PCT.
- Las curvas de rotación de los planos (004) obtenidas por HRXRD justifican la aparición de defectos y la reducción en la calidad cristalina de la muestra 3MBE (crecida a la mayor PCT).
- Se noto que las propiedades ópticas y eléctricas de 4MBE (muestra que se creció a menor VP de la cámara de crecimiento) no se mejoran en comparación con 2MBE, entonces la contaminación y los efectos relacionados con el Oxigeno se deben principalmente a la PCT.
- Finalmente los estudios realizados muestran que la contaminación por Oxigeno y que los defectos en las películas de Al<sub>0.2</sub>Ga<sub>0.3</sub>In<sub>0.5</sub>P:Be asociados a este, se reducen utilizando temperaturas moderadas de la PCT.

## 7 Referencias

- [1] J. Wilson and J. Hawkes, *Optoelectronics, an introduction* (3th edn), Prentice Hall Europe, 1998, pp. 204-223.
- [2] Kevin P. Pipe, Rajeev J. Ram, and Ali Shakouri, Thermoelectric Effects in Bipolar Devices: Internally Cooled Semiconductor Lasers, Research Laboratory of Electronics.
- [3] C Zhu, Y G Zhang, A Z Li and Y L Zheng, *Semicond. Sci. Technol.*, 20(2005), 563-567.
- [4] Th. Gessmann and E.F. Shubert, *Journal of Applied Physics*, 95(5), 2203, 2004.
- [5] Chong-Yi Lee, Chih-Hung Yen, *Japanese Journal of Applied Physics*, 45(5A), 4000, 2006.
- [6] D. P. Bour, in *Quantum Well Lasers*, edited by P. S. Zory ~Academic, New York, 1993, p. 415.
- [7] A. T. Meney, A. D. Prins, A. F. Phillips, J. L. Sly, E. P. O'Reilly, D. J. Dunstan, A. R. Adams, and A. Valster, *IEEE J. Sel. Top. Quantum Electron.* 1, 697 ~1995.
- [8] U. Dörr, W. Schwarz, D. J. Mowbray, M. Hopkinson, W. Langbein., *Journal of Applied Physics*, 83(4) 1998.

- [9] M.B. Panish, H. Temkin, Gas Source Molecular Beam, Epitaxy, Springer Series in Materials, Science, vol. 26, Springer, Berlin, Heidelberg, 1993, p. 148.
- [10] W. E. Hoke, P. J. Lemonias, and A. Torabi, J. Vac. Sci. Technol. B 16.6., Nov/Dec 1998
- [11] N. Tessler et al., *IEEE J. Quantum Electron.*, 28(10), 2242, 1993
- [12] Viatcheslav Mishournyi, A. Yu. Gorbachev, A. Lastras Martínez e I. C. Hernández Del Cactillo, Ciencia y Desarrollo, No.149, p. 25-35, 1999.
- [13] A. Lastras Martínez e I. C. Hernández Del Cactillo, Ciencia y Desarrollo, V. 25, N° 144, p. 18-25, 1999.
- [14] C. R. M. Grovenor, Microelectronics materials, Adam Hilger, Bristol, 1989.
- [15] J. C. Phillips, Bonds and bands in semiconductors, Academic Press, New York, 1981.
- [16] I. Vurgaftman, J. R. Meyer and L. R. Ram-Mohan, Journal of Applied Physics, 89(11), 2001.
- [17] N. Xiang, A. Tukiainen, J. Dekker, J. Likonen, M. Pessa, J. Crystal Growth 227-228 (2001) 244.
- [18] J.G. Cederberg, B. Bieg, J.-W. Hunag, S.A. Stockman, M.J. Peanasky, T.F. Kuech, J. Crystal Growth 195 (1998) 63.
- [19] V. A., Mishournyi, I.C. Hernández del Castillo, A.Yu. Gorbachev y Lastras Martínez, Tecnologías epitaxiales de crecimiento de cristales semiconductores Instituto en Investigaciones y Comunicaciones Ópticas de la UASLP, México. 2002.
- [20] Optical Society of America, Handbook of optics Second Edition, Roland H. Haitz, M. George Craford, Robert H. Weissman, Hewlett- Packard Cp., San Jose California. 1997.
- [21] [http://www.prowtech.com/rd\\_en/rd\\_02.php](http://www.prowtech.com/rd_en/rd_02.php)
- [22] [http://www.veeco.com/learning/learning\\_effusioncell.asp](http://www.veeco.com/learning/learning_effusioncell.asp)
- [23] [http://www.veeco.com/learning/learning\\_molecularbeam.asp](http://www.veeco.com/learning/learning_molecularbeam.asp)
- [24] <http://www.appliedepi.com>
- [25] L. Pavesi and M. Guzzi, J. Appl.Phys. 75 (1994) 4779.

- [26] J.I. Pankove, Optical processes in semiconductors, Dover Publications Inc (1975) 114.
- [27] J.I. Pankove, Optical processes in semiconductors, Dover Publications Inc (1975) 10
- [28] V.H. Méndez-García, J.F. García -Motolinía, A.E. Esparza-García and I.C. Hernández, J. Crystal Growth 278 (2005) 585.
- [29] E. Grilli, M. Guzzi, and R. Zamboni, Phys. Rev. B 45, 1638 (1992).
- [30] Richard E. Prange, The Quantum Hall Effect, Springer-Verlag, Department of Physics and Astronomy University of Maryland, USA1987.
- [31] S. Takagi, Acta Cryst. 15, 1311 (1962)
- [32] S. Takagi, J. Phys. Soc. Jap. 26, 1239 (1969).
- [33] D. Taupin, Bull Soc. Fran. Miner. Cryst. 87, 469 (1964).
- [34] M. A. Vidal Borbolla, B. Salazar Hernández y M. E. Constantino Gutiérrez, Elementos de difracción de rayos X de alta resolución, Sociedad Mexicana de Cristalografía A. C., Noviembre 1997.