



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA  
DE SAN LUIS POTOSÍ

INSTITUTO DE INVESTIGACIÓN EN  
COMUNICACIÓN ÓPTICA  
Facultad de Ciencias

**INVESTIGACIÓN DEL EFECTO DE COMPOSITION  
PULLING EN EL SISTEMA InGaP/GaAs(100)  
CRECIDO POR LPE.  
INVESTIGACIÓN DEL DIAGRAMA DE FASE DEL  
SISTEMA InGaAs EN LA ORIENTACIÓN (111)B.**

**T E S I S**  
QUE PARA OBTENER EL GRADO EN:  
MAESTRÍA EN CIENCIAS APLICADAS  
P R E S E N T A:  
Ma. DEL PILAR RODRÍGUEZ TORRES

Asesores de Tesis:  
Dr. Vyatcheslav Michournyi  
Dr. Andrei Yu. Gorbachev

Logo del Instituto de Investigación en Comunicación Óptica (IICO), con las letras "IICO" en un estilo grueso y moderno.

INSTITUTO DE INVESTIGACION  
EN COMUNICACION OPTICA

Mayo del 2007

### **Agradecimientos y dedicatorias.**

- A mis papàs y a mi hermana Lorena.
- ¡A mis mascotas! :p.
- A mis amigas Mabel, Sarah, Martha y Diana, (no estàn en orden de importancia :D), quienes me han apoyado desde la primaria algunas y otras desde la secundaria.
- A mis amigos ,en general, a pesar de dedicarse a cosas completamente diferentes a lo que yo hago, siempre estuvieron ahÌ: Jaime, Felipe, Germàn. Pavel.....
- A mi amiga Mariela Bravo, quien siempre me apoyo y lo sigue haciendo desde el inicio de esta etapa de la maestrÌa.
- A mis amigos del radio: José Luis, Carlos y Rafa.
- A mis compaÑeros de trabajo de Interlingua de quienes he aprendido bastantes cosas que de manera directa o indirecta me han ayudado a la elaboraci3n y presentaci3n de esta tesis, y a entender todo lo que implica la docencia en cualquiera de sus modalidades, lo que he aprendido ahÌ me servirà para toda la vida.
- A los Dres. Gorbachev, Mishourny y de Anda por darme la oportunidad de colaborar en el articulo Investigation of the "composition -pulling" or "lattice-latching" effect in LPE, M. del P. Rodríguez Torres, A. Yu. Gorbachev, V.A. Mishourny, F. de Anda, V.H. Méndez García, R. Asomoza, Yu. Kudriavtsev, I.C. Hernández, Journal of Crystal Growth 277 (2005) 138-142, North Holland Publishing Company.
- Al Magda Romo, por su amabilidad y apoyo en todo momento, a Gela, ToÑita, a Liliana,a SofÌa, a Paty y a Lupita.
- A Ezequiel, Blanquita, Ismael, Jorge Ortega, Edgar Luna, Jorge Fortuna y a toda la gente del IICO que en algùn momento de mi estancia aquÌ me ayudaron hasta en el mäs mínimo detalle, lo cual muchas veces me sac3 de apuros.

## POEMA ESCRITO EN EL SIGLO XIX

Te deseo primero que ames,  
y que amando, también seas amado.  
Y que, de no ser así, seas breve en olvidar  
y que después de olvidar, no guardes rencores.  
Deseo, pues, que no sea así, pero que si es,  
sepas ser sin desesperar.

Te deseo también que tengas amigos,  
y que, incluso malos e inconsecuentes  
sean valientes y fieles, y que por lo menos  
haya uno en quien confiar sin dudar

Y porque la vida es así,  
te deseo también que tengas enemigos.  
Ni muchos ni pocos, en la medida exacta,  
para que, algunas veces, te cuestiones  
tus propias certezas. Y que entre ellos,  
haya por lo menos uno que sea justo,  
para que no te sientas demasiado seguro

Te deseo además que seas útil,  
más no insustituible.  
Y que en los momentos malos,  
cuando no quede más nada,  
esa utilidad sea suficiente  
para mantenerte en pie.

Igualmente, te deseo que seas tolerante,  
no con los que se equivocan poco,  
porque eso es fácil, sino con los que  
se equivocan mucho e irremediablemente,  
y que haciendo buen uso de esa tolerancia,  
sirvas de ejemplo a otros.

Te deseo que siendo joven no  
madures demasiado de prisa,  
y que ya maduro, no insistas en rejuvenecer.  
y que siendo viejo no te dediques al desespero.  
Porque cada edad tiene su placer  
y su dolor y es necesario dejar  
que fluyan entre nosotros.

Te deseo de paso que seas triste.  
No todo el año, sino apenas un día.  
Pero que en ese día descubras  
que la risa diaria es buena, que la risa

habitual es sosa y la risa constante es malsana.

Te deseo que descubras,  
con urgencia máxima, por encima  
y a pesar de todo, que existen,  
y que te rodean, seres oprimidos,  
tratados con injusticia y personas infelices.

Te deseo que acaricies un perro,  
alimentos a un pájaro y oigas a un jilguero  
erguir triunfante su canto matinal,  
porque de esta manera,  
sentirás bien por nada.

Deseo también que plantes una semilla,  
por más minúscula que sea, y la  
acompañes en su crecimiento,  
para que descubras de cuantas vidas  
está hecho un árbol.

Te deseo, además, que tengas dinero,  
porque es necesario ser práctico,  
Y que por lo menos una vez  
por año pongas algo de ese dinero

frente a ti y digas: "Esto es mío".  
sólo para que quede claro  
quién es el dueño de quién.

Te deseo también que ninguno  
de tus defectos muera, pero que si  
muere alguno, puedas llorar  
sin lamentarte y sufrir sin sentirte culpable.

Te deseo por fin que, siendo hombre,  
tengas una buena mujer, y que siendo  
mujer, tengas un buen hombre,  
mañana y al día siguiente, y que cuando  
estén exhaustos y sonrientes,  
hablen sobre amor para recomenzar.

Si todas estas cosas llegaran a pasar,  
no tengo más nada que desearte.

**VICTOR HUGO**

<b>Introducción</b> .....	1
---------------------------	---

### **Capítulo 1. Consideraciones generales.**

1.1 El fenómeno de “composition pulling” o “lattice latching”.....	3
1.2 Sistemas a investigar: InGaP e InGaAs.....	3
1.3 Descripción del sistema experimental.....	4
1.4 Técnicas de caracterización.....	5

### **Capítulo 2. Crecimiento y estudio de capas epitaxiales InGaP sobre InGaAs/GaAs (100).**

2.1 Crecimiento de capas epitaxiales InGaP en sustratos InGaAs/GaAs (100).....	8
2.2 Caracterización de las muestras InGaP/InGaAs/GaAs(100).....	12
Conclusiones.....	17

### **Capítulo 3. Crecimiento y estudio de capas epitaxiales InGaAs sobre GaAs (111)B.**

Introducción.....	18
3.1 Cálculo del diagrama de fase del sistema InGaAs.....	18
3.2 Crecimiento de capas epitaxiales InGaAs/GaAs (111)B.....	20
3.3 Caracterización de las muestras InGaAs/GaAs (111)B.....	24
Conclusiones.....	

<b>Bibliografía y Referencias</b> .....	33
---	----

# Introducción

La técnica de epitaxia en fase líquida o LPE por sus siglas en inglés era a principios de los años setenta la técnica principal de producción de diversos dispositivos electrónicos. Sin embargo esta técnica está siendo reemplazada parcialmente en la actualidad por técnicas como la de epitaxia por haces moleculares (MBE), epitaxia en fase vapor (VPE) y la deposición metalorgánica en fase vapor (MOVCD). Esto ha sido principalmente por el hecho de que es sumamente difícil el crecimiento de capas epitaxiales al mismo tiempo que se controla su grosor con dicha técnica. La reproducibilidad y homogeneidad de las capas epitaxiales crecidas por LPE ya sea en monocapas o multicapas, es frecuentemente no satisfactoria.

A pesar de las ventajas de las técnicas de MBE y MOVCD, la técnica de LPE es todavía importante para el crecimiento de diversas capas epitaxiales y estructuras multicapas. La técnica de LPE permite la fabricación de materiales semiconductores con una eficiencia interna de recombinación radiativa cercana al 100% para ciertos compuestos III-V, como por ejemplo el GaAs (ello probablemente porque el proceso de cristalización tiene lugar en condiciones no muy lejos del equilibrio). Además, el costo de los equipos de LPE es muy bajo en comparación con el de otras técnicas.

A diferencia de las técnicas de MBE y MOVCD, en las cuales la velocidad de crecimiento es baja y el crecimiento de capas epitaxiales muy gruesas es difícil, la técnica de LPE tiene una velocidad de cristalización alta, de modo que puede ser utilizada para la producción de dispositivos tales como diodos de alto voltaje, de avalancha así como de fotodetectores PIN.

En este trabajo se utilizará dicha técnica para realizar investigar crecimientos de dos tipos:

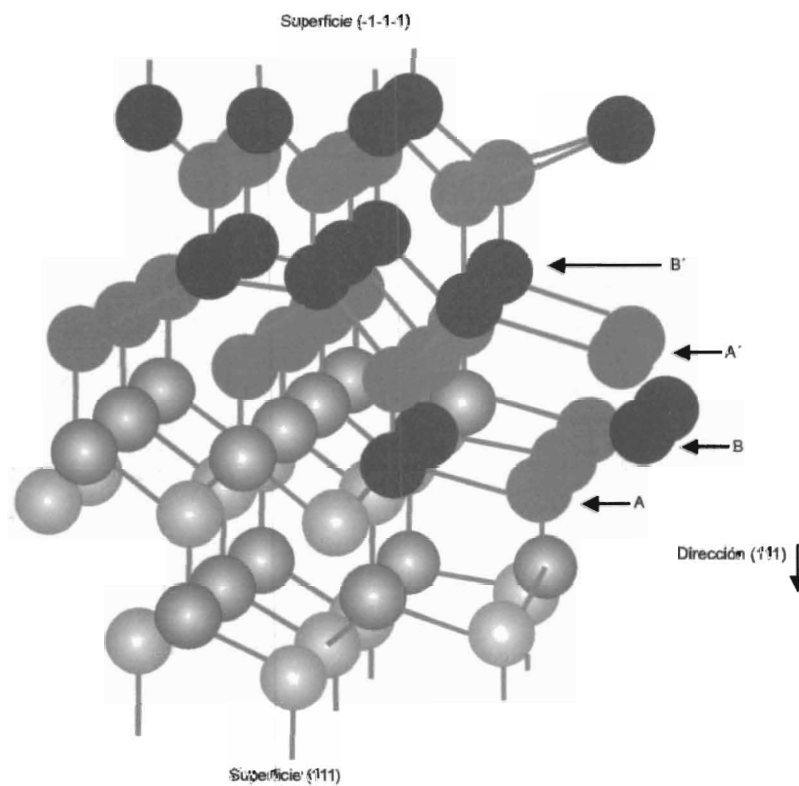
El primero de ellos consiste en el crecimiento de capas epitaxiales del sistema ternario InGaP con el propósito de comprobar la existencia del fenómeno de “composition pulling” o “lattice latching”. Capas epitaxiales InGaP fueron crecidas sobre sustratos de GaAs (100) sobre los cuales ya existe una capa crecida de InGaAs por epitaxia de haces moleculares (MBE) ( $\text{Ga}_{0.93}\text{In}_{0.07}\text{As}$ ) y sobre sustratos GaAs (100) de manera simultánea, es decir, la deposición de la capa epitaxial se hace a partir de la misma fase líquida.

El segundo consiste en el desarrollo de la tecnología y crecimiento de InGaAs, en un amplio rango de composiciones sobre sustratos de GaAs (111)B.

También se recurrió al cálculo del diagrama de fases del sistema InGaAs con el objeto de poder observar qué composiciones en fase líquida eran las adecuadas para el crecimiento de dicho sistema.

Las capas epitaxiales crecidas con la orientación (100) fueron caracterizadas mediante difracción de rayos X, SIMS, fotoluminiscencia y microscopía óptica.

En el caso de la orientación (111)B (Figura 1), únicamente se hicieron una serie de crecimientos monocapa para observar el cambio en las composiciones en fase líquida y sólida, así como el grado de tensión en las capas crecidas.



**Figura 2.** Diagrama de la superficie (111) en un sistema ternario III-V.

# Capítulo 1

## Consideraciones generales

### 1.1 El fenómeno de composition pulling o lattice latching

El fenómeno de “composition pulling” o “lattice latching” fue demostrado en diferentes artículos donde fue descubierto que las capas epitaxiales de las mismas composiciones pueden ser obtenidas de las fases líquidas de diferentes composiciones. Dicho efecto ha sido estudiado extensivamente con la particularidad de que el reporte de la existencia del mismo difiere de autor a autor<sup>15,16,9</sup>.

La existencia del fenómeno está relacionada con las energías libres de la fase sólida así como de la líquida, es decir, en este caso, la composición en fase sólida dará un valor el cual tiende hacia la energía mínima con el propósito de disminuir al máximo las tensiones en la capa epitaxial. Ello se debe a que durante el proceso de crecimiento se tiene un desequilibrio (mayor al ya existente en capas crecidas por LPE) entre ambas fases; lo que origina la aparición de energía de exceso debida al desacople de red, dicha energía es la que se ve reducida y por ello se da la disminución de las tensiones ya mencionadas<sup>16</sup>.

En el presente trabajo se demostrará la existencia de dicho efecto explicando cómo se llevaron a cabo los experimentos, junto con las conclusiones obtenidas.

### 1.2 Sistemas a investigar: InGaP e InGaAs.

El sistema  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{P}$  con una composición de  $x=0.49$ , tiene aproximadamente el mismo parámetro de red que el GaAs, lo cual lo hace un candidato perfecto para la fabricación de dispositivos de brecha ancha, tales como diodos láseres que emiten en el rojo (aproximadamente 1.9 eV).

El sistema InGaAs es muy utilizado como componente clave en la región activa de dispositivos electrónicos de alta velocidad, láseres que emiten en el infrarrojo y láseres de cascada de longitudes de onda larga; además de que se mantiene como un material directo dentro de todo su rango de composiciones.



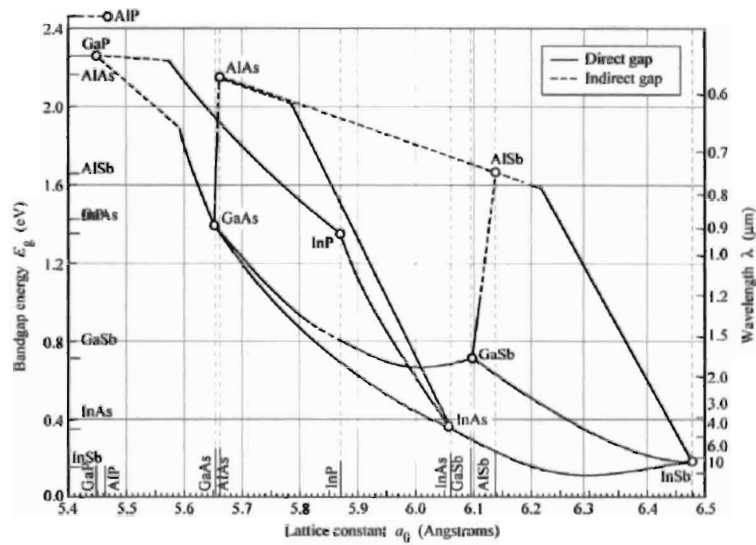


Fig. 12.6. Bandgap energy and lattice constant of various III-V semiconductors at room temperature (adopted from Tien, 1988).

Figura 2. Diagrama en el que se muestran los nueve sistemas binarios III-V principales.

### 1.3 Descripción del sistema experimental.

El sistema en el cual se realizaron los experimentos es una instalación de epitaxia en fase líquida la cual está conformada por los siguientes componentes (figura 3):

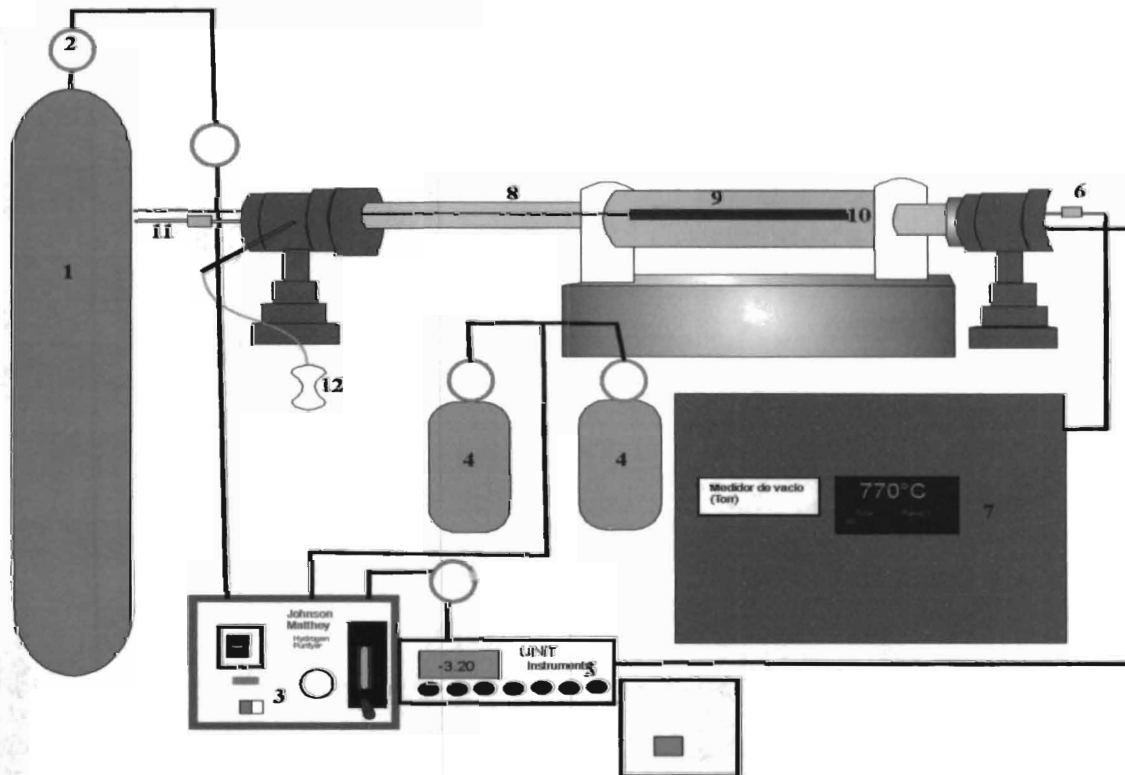


Figura 3. Diagrama esquemático del sistema de crecimiento por epitaxia en fase líquida.

1. Tanque de Hidrógeno: El gas Hidrógeno es necesario para crear un ambiente inerte libre de impurezas para el crecimiento de las capas epitaxiales, ya que éste remueve óxidos tanto de la fase líquida como del sustrato.
2. Llave: Ésta permite la entrada de Hidrógeno al purificador.
3. Purificador de Hidrógeno Johnson Matthey: Su componente principal es una celda de Paladio que actúa como un filtro para limpiar el Hidrógeno que entra al sistema.
4. Bombas de vacío: Se utilizan para hacer vacío en el purificador de Hidrógeno y de este modo limpiar el filtro de Paladio del purificador.
5. Regulador de flujo de Hidrógeno Unit Instruments: Controla la entrada de flujo de Hidrógeno al sistema.
6. Termopar del bote: Se ubica en el extremo opuesto al termopar del horno
7. Controlador de temperatura: Va conectado al termopar del horno con el propósito de controlar la temperatura de en el interior del reactor. Programa el régimen o rampa a utilizar durante el crecimiento.
8. Reactor: Es de cuarzo, sujeto a dos soportes de acero inoxidable.
9. Horno: Es un tubo de cuarzo con un recubrimiento de oro con el objetivo de concentrar el calor en su centro. Dentro del mismo está colocada una resistencia en forma de espiral.
10. Bote de grafito: Es el bote donde se colocan los materiales para el crecimiento, en este caso se utilizó un bote, un deslizador con un portasustrato y en algunas ocasiones una tapa (utilizada en el caso de materiales que se escapen de la fase líquida por las altas temperaturas utilizadas).
11. Termopar: Este está ubicado en el interior del reactor e indica la temperatura en el centro del horno. Es útil en la determinación de la temperatura del bote de grafito.
12. Verificador de salida de Hidrógeno: Tubo de vidrio que contiene Glicerina y sirve para verificar el desalojo de Hidrógeno del sistema.

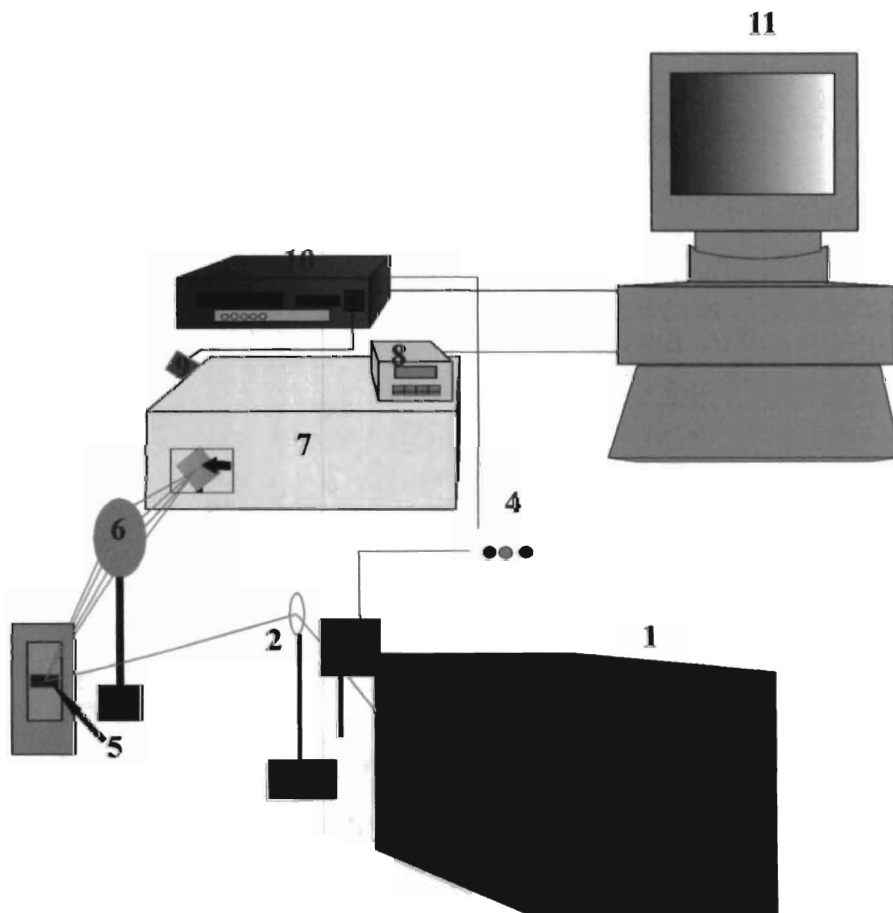
## **1.4 Técnicas de caracterización**

### **1.4.a Fotoluminiscencia**

Técnica que consiste en la excitación de una muestra para que la misma emita fotones, lo cual permite identificar en qué rango del espectro electromagnético se ubica la energía de éstos. En este caso (figura 4) la excitación se logra con un láser Melles Griot con una potencia de 150 mW el cual es enfocado con ayuda de un lente convergente; una vez que la muestra es excitada, los fotones emitidos son captados por un monocromador, sobre el cual está colocado un filtro

interferencial que “corta” las longitudes de onda menores a 600 nm. Se utiliza también un chopper con el fin de que la luz del láser llegue en forma periódica a la muestra; la señal obtenida es detectada por un fotodetector de InGaAs ubicado a la salida del monocromador, dicha señal es posteriormente dirigida a un lock-in amplificador, cuya salida está conectada a una computadora que controla todo el arreglo para llevar a cabo las mediciones.

La técnica de fotoluminiscencia se utiliza para identificar el rango de emisión de la muestra, así como las transiciones electrónicas y defectos.



**Figura 4.** Montaje experimental para las mediciones de fotoluminiscencia.

1. Láser marca Melles Griot con un modo fundamental de 514 nm (emisión de color verde).
2. Espejo.
3. Chopper.
4. Fuente del chopper.

5. Muestra de InGaP/GaAs (100)
6. Lente convergente.
7. Monocromador
8. Control del monocromador.
9. Semiconductor detector (InGaAs)
10. Amplificador de señal. (Lock-in)
11. Computadora.

\*\*Las mediciones se llevaron a cabo a temperatura ambiente.

#### 1.4.b Rayos X

La difracción de rayos X ( 0,01-10 nm) obedece a la ley de difracción de Bragg, que en resumen afirma que cuando los rayos X entran a un material cristalino son difractados por los planos de los átomos dentro del cristal. El ángulo de difracción  $\theta$  depende de la longitud de onda  $\lambda$  de los rayos X y de la distancia  $d$  entre los planos.

$$n\lambda = 2d\sin\theta$$

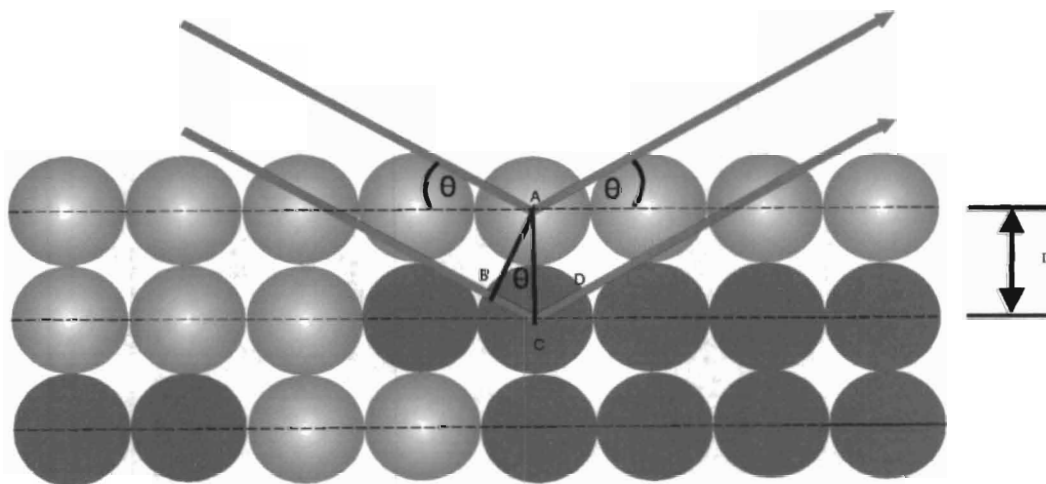


Figura 5. Ley de Bragg.

Esta técnica se utiliza para identificar el grado de tensión presente en las capas epitaxiales, y, además, calcular su composición en fase sólida.

Esta técnica se utiliza para identificar el grado de tensión presente en las capas epitaxiales, y, además, calcular su composición en fase sólida.

Las mediciones se llevaron a cabo con un difractor de rayos X, marca Philips de alta resolución.

Las mediciones se realizaron en los planos (004) con el fin de medir el desacople de red perpendicular a la superficie.

El cálculo del parámetro de red así como de la composición de las capas epitaxiales se calculó con las siguientes fórmulas:

**Para el sistema InGaP:**

$$\alpha_{cc} = \alpha_{GaAs} + \frac{\Delta\alpha}{\alpha}$$

$$x_{cc} = \frac{\alpha_{cc} - \alpha_{GaP}}{\alpha_{InP} - \alpha_{GaP}}$$

**Para el sistema InGaAs:**

$$\alpha_{cc} = \alpha_{GaAs} + \frac{\Delta\alpha}{\alpha}$$

$$x_{cc} = \frac{\alpha_{cc} - \alpha_{GaAs}}{\alpha_{InAs} - \alpha_{GaAs}}$$

#### **1.4.c SIMS (Secondary Ion Mass Spectroscopy/ Espectroscopia de masas de haces secundarios).**

Es una técnica utilizada para analizar la composición de las muestras. Su principio de operación consiste en el bombardeo de una muestra con un haz de iones de alta energía lo cual provoca la expulsión de átomos de la misma ; un porcentaje de dichos átomos resultan en iones positiva o negativamente cargados, a éstos se les denomina “iones secundarios”.

El análisis de dichos iones mediante espectrometría de masas arroja información de la composición de la muestra; identificando los iones presentes mediante los valores de sus masas atómicas. El conteo de los iones secundarios recolectados también da información cuantitativa de la composición de la muestra. En síntesis, la técnica de SIMS funciona mediante el análisis del

material removido de la muestra mediante el bombardeo de ésta con la característica especial de ser una técnica bastante confiable pero destructiva.

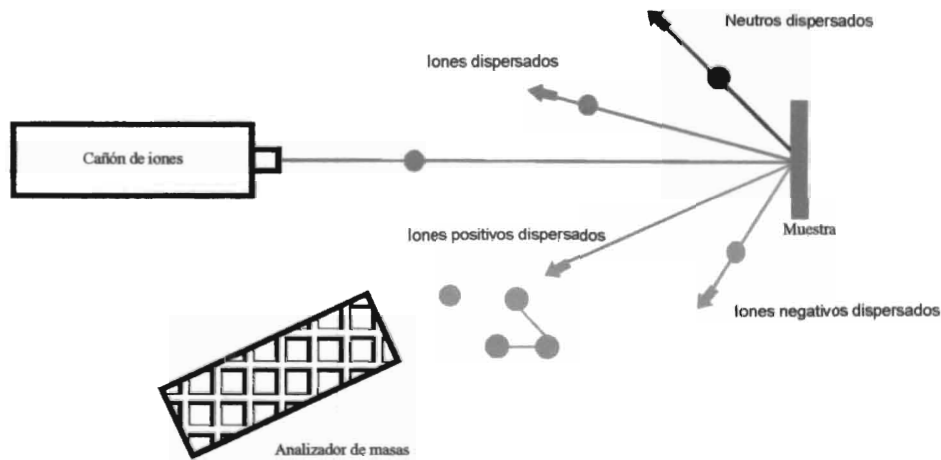


Figura 6. Sistema de medición para SIMS.

#### 1.4.d Microscopía Óptica

Técnica consistente en examinar las muestras obtenidas mediante el análisis de su superficie; esto llevándose a cabo con los distintos objetivos del microscopio metalográfico Union Optical CO; LTD Tokio Japan tipo versamet, además se tomaron fotografías de las superficies observadas (con diferentes objetivos). Para realizar este tipo de caracterización fue necesaria la limpieza de las muestras para una mejor observación.

Dichas fotografías pueden ser vistas en el capítulo final de esta tesis.

# Capítulo 2

## Crecimiento y estudio de capas epitaxiales

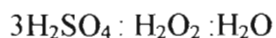
### InGaP sobre InGaAs/GaAs (100)

#### Introducción

En este capítulo se describirán los experimentos de investigación del efecto “composition pulling” en las capas epitaxiales InGaP crecidas sobre sustratos InGaAs/GaAs crecidos por epitaxia de haces moleculares (MBE) y sobre sustratos GaAs (100). Las capas de InGaP fueron crecidas sobre dos diferentes sustratos al mismo tiempo de una misma fase líquida. Las muestras fueron caracterizadas con las mediciones de los espectros de fotoluminiscencia, rayos-X, SIMS.

#### 2.1 Crecimiento de capas epitaxiales InGaP en sustratos InGaAs/GaAs (100)

Estos crecimientos se llevaron a cabo sobre un sustrato GaAs (100) sobre el cual ya estaba previamente crecida una capa de  $\text{In}_{0.07}\text{Ga}_{0.93}\text{As}$  por MBE y sobre otro sustrato GaAs (100) sin crecimiento, al primer sustrato no se le realiza ataque químico alguno ya que se podría dañar la capa epitaxial, únicamente se le hace una limpieza superficial con acetona (desengrasado). Al segundo se le realizó una limpieza física con Acetona y el siguiente ataque químico alrededor de un minuto:



Una vez terminada la limpieza, los dos sustratos se colocan en el mismo porta sustratos uno al lado del otro, de manera que al momento del crecimiento ambos sustratos se pongan en contacto al mismo tiempo con la fase líquida.

En la siguiente tabla se muestran los pesos reales de los componentes utilizados en los crecimientos.

**Tabla 1.**

Muestra	mIn (mg)	mGa (mg)	mInP (mg)
PR23	5000.02	29.70	136.87
PR24	5000.03	29.72	136.89
PR25	5000.02	29.66	136.88

Las concentraciones de los componentes de la fase líquida se calcularon con las siguientes fórmulas y se muestran a continuación en la tabla #:

$$X_{In} = \frac{\left(\frac{m_{In}}{M_{In}}\right) + \left(\frac{m_{InP}}{M_{InP}}\right)}{\left(2 * \frac{m_{InP}}{M_{InP}} + \frac{m_{In}}{M_{In}} + \frac{m_{Ga}}{M_{Ga}}\right)}$$

$$X_{Ga} = \frac{\left(\frac{m_{Ga}}{M_{Ga}}\right)}{\left(2 * \frac{m_{InP}}{M_{InP}} + \frac{m_{In}}{M_{In}} + \frac{m_{Ga}}{M_{Ga}}\right)}$$

$$X_P = \frac{\left(\frac{m_{InP}}{M_{InP}}\right)}{\left(2 * \frac{m_{InP}}{M_{InP}} + \frac{m_{In}}{M_{In}} + \frac{m_{Ga}}{M_{Ga}}\right)}$$

Donde mIn, mInP y mGa son las masas de los componentes de la fase líquida y MIn=114.82 g/mol, MGa=69.72 g/mol, MInP=145.79 g/mol y MP=30.97 g/mol son las masas atómicas de los elementos.

A continuación se muestran las concentraciones en fase líquida:

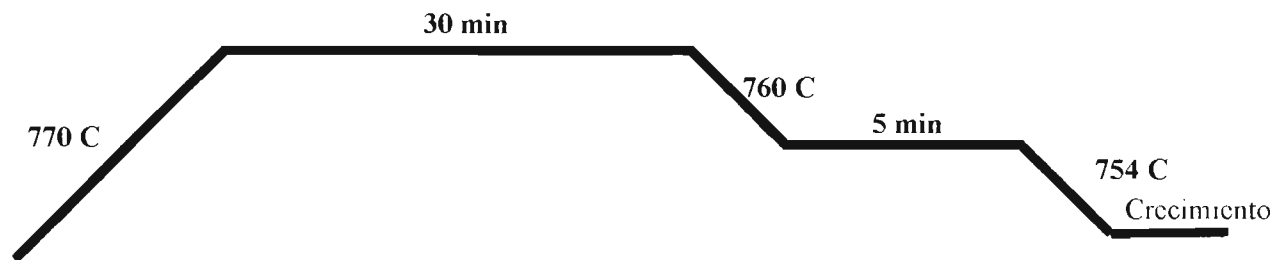
**Tabla 2.**

Muestra	XIn	XGa	XP
PR23	0.970	0.009	0.021
PR24	0.970	0.009	0.021
PR25	0.970	0.009	0.021



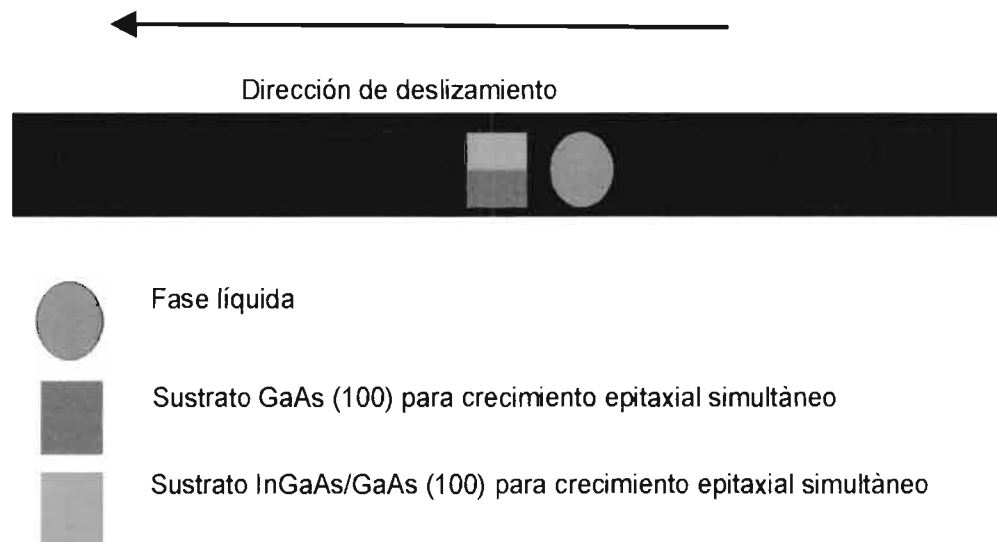
Los tiempos de crecimiento fueron 15'', 1' y 3', respectivamente, lo cual indica la diferencia de los espesores de las capas crecidas.

Los crecimientos se llevaron a cabo de acuerdo a la siguiente rampa:



**Figura 7.**Rampa de crecimiento utilizada para el sistema ternario InGaP.

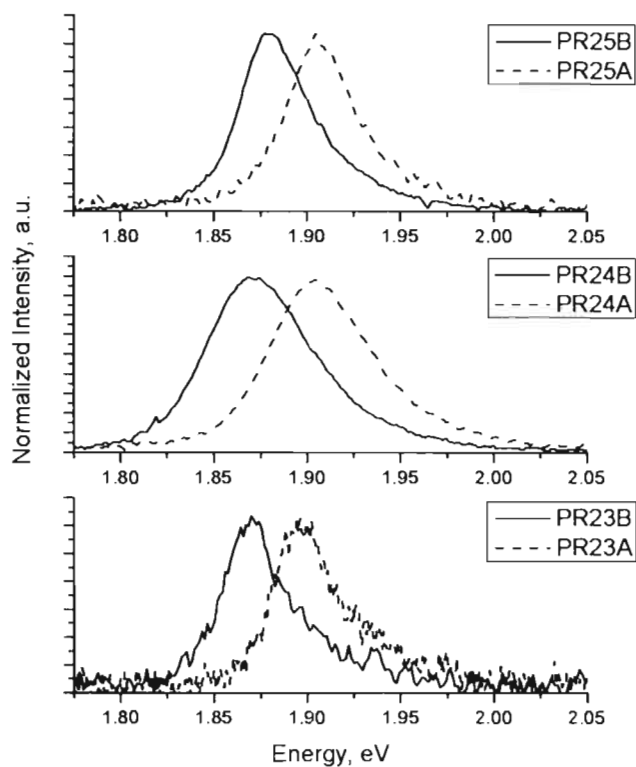
La temperatura de sobresaturación fue de 6°C. ( $T_{\text{crec.}}=754^{\circ}\text{C}$ )



**Figura 8.**Diagrama que muestra la manera en que se realizaron los crecimientos del sistema ternario InGaP

## 2.2 Caracterización de las muestras InGaP/InGaAs/GaAs (100)

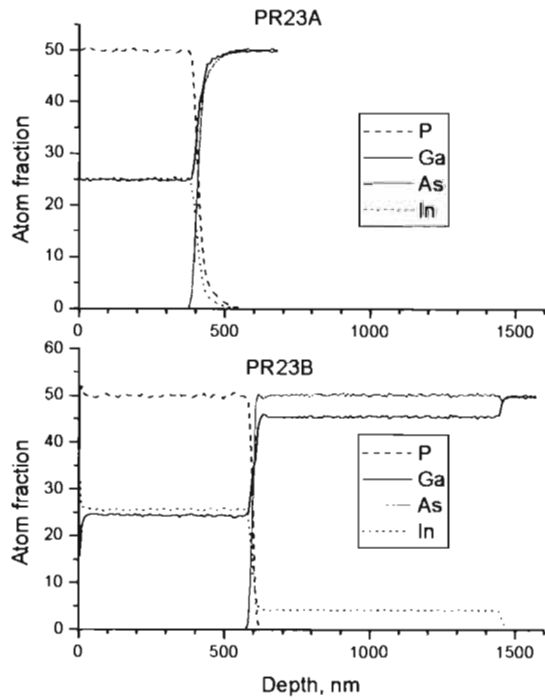
Las mediciones de espectros de fotoluminiscencia se llevaron a cabo a temperatura ambiente, y se muestran en las figura 9. Las muestras crecidas de la misma fase líquida están marcadas con el mismo numero. La letra A indica las capas crecidas sobre GaAs y la letra B sobre InGaAs. Los tiempos de crecimiento fueron 180, 60 y 15 seg para las muestras PR25, PR24 y PR23 respectivamente.



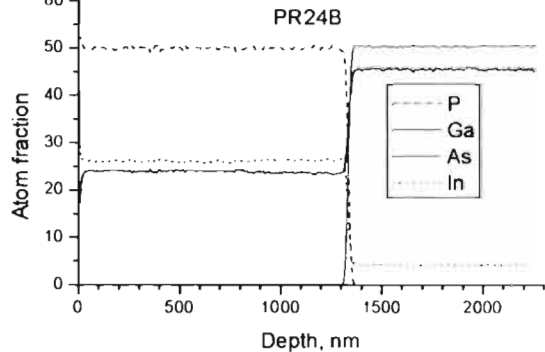
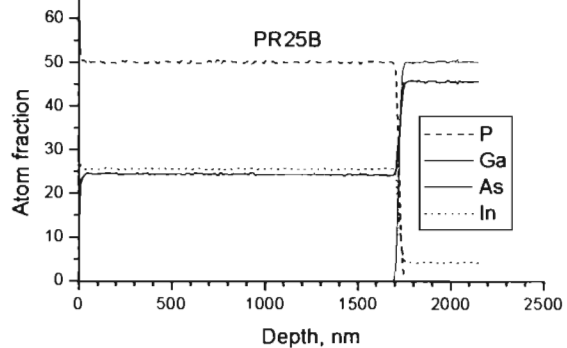
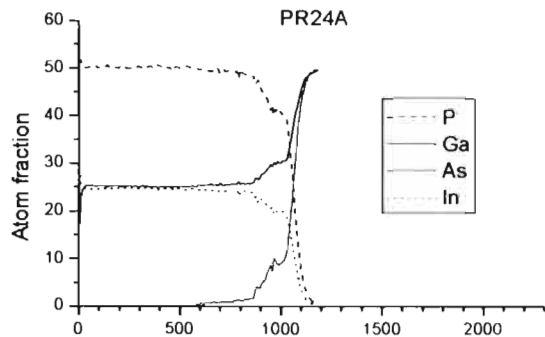
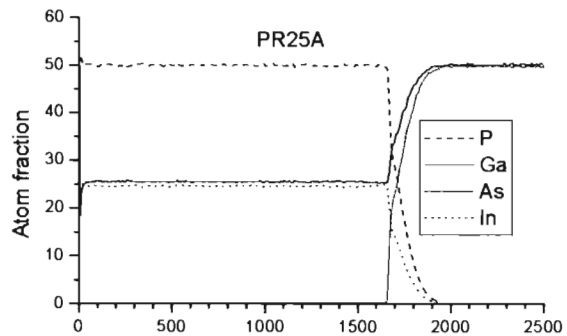
**Figura 9.** Resultados de mediciones por fotoluminiscencia.

A partir de estos diagramas de fotoluminiscencia se puede observar la existencia de un solo pico en cada espectro. Sin embargo, los picos correspondientes a las capas epitaxiales crecidas sobre InGaAs están corridos por 25-35 meV hacia el lado de energías más bajas.

Para asegurar que este corrimiento es ocasionado por la diferencia en las composiciones, se realizaron las mediciones por la técnica SIMS.



**Figura 10.** Resultados de las mediciones por SIMS.

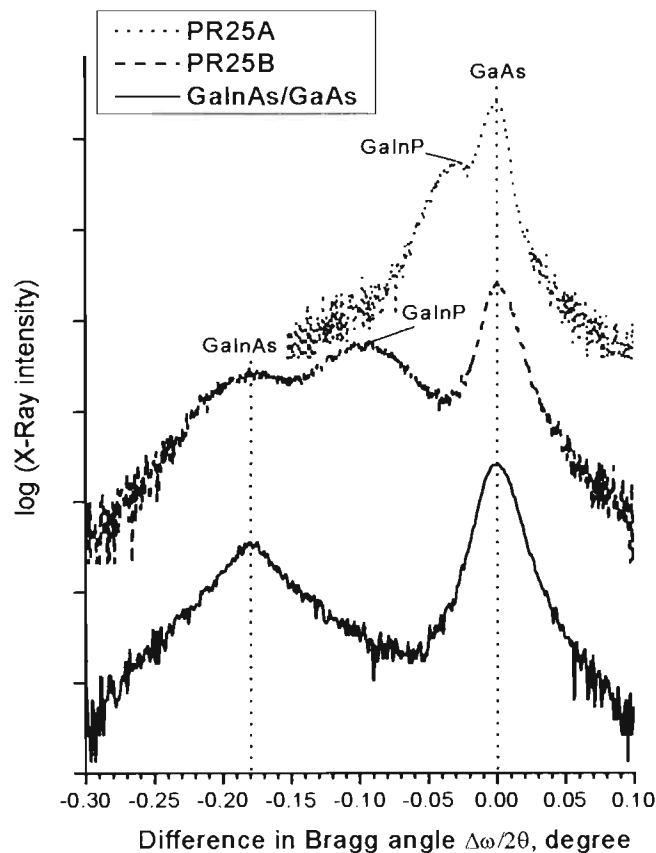


De estos espectros obtenidos por SIMS se ve observa que las capas epitaxiales crecidas sobre InGaAs tienen una concentración más baja de Galio en comparación con las capas crecidas sobre GaAs.

Es evidente que las capas de InGaP de diferentes composiciones se crecen en sustratos con diferentes constantes de red a pesar de que se crecieron simultáneamente a partir de la misma fase líquida. Las capas epitaxiales de InGaP crecidas sobre los sustratos InGaAs son más gruesas que las crecidas sobre GaAs, lo cual puede explicarse por la diferencia de las superficies de energía de ambos sustratos. El grosor de la región de transición (la región donde la composición cambia de manera abrupta) entre las capas epitaxiales y los sustratos es más pequeña para las muestras I en comparación con las muestras G.

Este fenómeno se debe al grado de desequilibrio entre las fase líquida de InGaP y las fases sólidas de GaAs e InGaAs (sustratos). Es evidente que tal desequilibrio es menor para el GaAs.

A continuación se muestran los espectros obtenidos por difracción de rayos X:

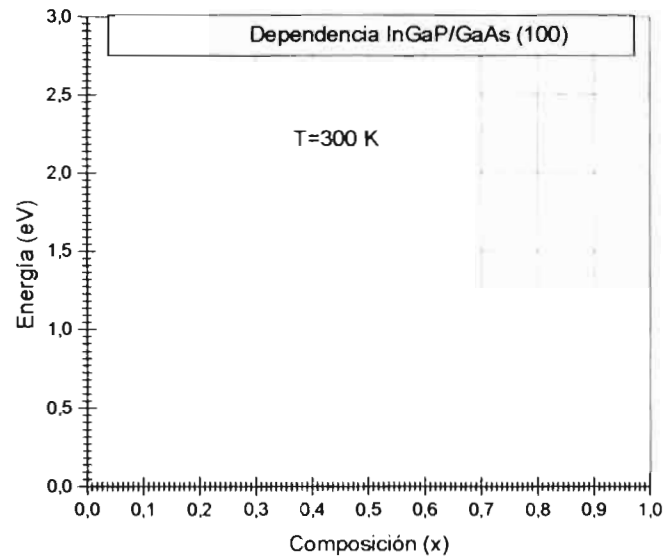


**Figura 11.** Resultados de mediciones de rayos X.

De dichos resultados se observa que ambas capas de InGaP, muestran desacoples muy diferentes lo cual conlleva a probar el fenómeno de composition pulling.

**Tabla 3.**

Muestra	Desacople (10-6)	x
PR23A	1177	0.5
PR24A	759	0.51
PR25A	791	0.51
PR23B	4523	0.49
PR24B	4262	0.48
PR25B	5217	0.49



$$E_{g(\text{InGaP})} = 1.3528(1 - x) + 2.7770x - 0.40x(1 - x)$$

**Figura 12.** Diagrama x vs.  $E_g$  para el sistema InGaAs a temperatura ambiente.

## **Conclusiones.**

El fenómeno de composition pulling fue comprobado en los experimentos anteriormente descritos, ya que si se pudo observar el cambio de composición en los dos diferentes sustratos mediante las técnicas de caracterización utilizadas.

Se pudo desarrollar la tecnología idónea para el crecimiento de capas epitaxiales que demuestren la existencia del fenómeno de composition pulling, ya que en otros trabajos realizados, no se ha encontrado la existencia del mismo.<sup>16</sup>

Los cambios de composición están relacionados principalmente con la diferencia entre las superficies de energía de cada uno de los sistemas ternarios involucrados.

# Capítulo 3

## Crecimiento y estudio de capas epitaxiales

### InGaAs sobre GaAs (111)B

#### Introducción

El siguiente paso fue el de los crecimientos del sistema InGaAs sobre sustratos de GaAs en la orientación (111)B, con el objeto de estudiar el diagrama de fase de dicho sistema ternario.

Los crecimientos se realizaron en un amplio rango de composiciones, hasta que se obtuvo el desacople más grande.

#### 3.1. Cálculo del diagrama de fase del sistema InGaAs.

Se recurrió al cálculo del diagrama de fase con el fin de visualizar bajo qué condiciones se debían de llevar a cabo los experimentos; se determinó el rango de composiciones en el cual la energía libre de Gibbs del sistema es mínima y que por ende, da lugar al crecimiento epitaxial, por otro lado, también fue posible determinar el valor límite en fase sólida en el cual el crecimiento ya no se da. Dicho cálculo se realizó de manera analítica elaborando un programa en Mathcad que calcula las composiciones en fase líquida y de manera empírica realizando crecimientos en el laboratorio variando los pesos de los materiales que conforman la fase líquida.

Se hizo, además, una comparación de los diagramas de fase correspondientes a las distintas orientaciones: (100) y (111), los cuales fueron calculados del siguiente modo:

#### Fórmulas y datos necesarios para cálculos<sup>2,8,12</sup>

El cálculo de los diagramas de fase está basado en la igualdad de los potenciales químicos tanto de la fase líquida como de la fase sólida.

$$\mu_{AB}^L = \mu_{AB}^S \quad (1)$$



El potencial químico para un elemento en cualquier solución se escribe de la siguiente manera.

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln \gamma_i X_i$$

donde i indica el i-ésimo componente ya sea en fase sólida o líquida.

Para solución ternaria  $A_x B_{1-x} C$  vamos a tener el sistema de dos ecuaciones:

$$\mu_A^{L0} + RT \ln(\gamma_A^L X_A) + \mu_C^{L0} + RT \ln(\gamma_C^L X_C) = \mu_{AC}^{S0} + RT \ln(\gamma_{AC}^S x)$$

$$\mu_B^{L0} + RT \ln(\gamma_B^L X_B) + \mu_C^{L0} + RT \ln(\gamma_C^L X_C) = \mu_{BC}^{S0} + RT \ln(\gamma_{BC}^S (1-x))$$

El potencial químico de cada elemento puro para alguna definida temperatura T es calculado por medio de las funciones de entalpia y entropía.

$$\mu_i^0 = \Delta H_i - T \Delta S_i$$

$$\mu_i^{OL} = H_{i,298} + \int_{298}^T C_{P,i}^S dT + \Delta H_f + \int_{Tf}^T C_{P,i}^L dT - T \left( S_{i,298} + \int_{298}^T \frac{C_{P,i}^S}{T} dT + \Delta S_f + \int_{Tf}^T \frac{C_{P,i}^L}{T} dT \right)$$

$$RT \ln \gamma_i = \sum_{j \neq i} \alpha_{ij} X_j^{L^2} + \sum_j \sum_k (\alpha_{ij} + \alpha_{ik} - \alpha_{jk}) X_j^L X_k^L + 2(X_i^L - 0.5) \sum \beta_{ij} X_j^{L^2} + \sum_j \sum_k X_j^L X_k^L [(X_j^L - X_k^L) \beta_{kj} + X_j^L (\beta_{ij} + \beta_{ik}) + (1 - 2X_j^L) \Psi_{ijk}]$$

$$\alpha_{ij} = 2[\mu_{ij}^{OS} - \mu_i^{OL} - \mu_j^{OL} + RT \ln 4]$$

Donde :

$\mu_{AB}^S$  :Potencial químico en fase sólida del sistema binario.

$\mu_{AB}^L$  :Potencial químico en fase líquida del sistema binario.

$\mu_{AB}^{OL}$  :Potencial químico en fase líquida del sistema binario puro.

$\mu_{AB}^{OS}$  :Potencial químico en fase sólida para el sistema binario puro.

$\mu_i^{OL}$  :Potencial químico de un solo componente puro en fase líquida.

$\gamma_A, \gamma_B$  :Coeficientes de actividad de los componentes por separado.

$X_{i,j,k}^L$  :Composición en fase líquida.

$H, \Delta H$  :Entalpia.

$C_P^{L,S}$  :Capacidad calorífica a presión constante para fase sólida y líquida.

$\alpha, \beta, \Psi$  :Parámetros de interacción.

El programa realiza una serie de iteraciones para calcular las composiciones adecuadas tanto en fase líquida como en fase sólida para cualquier sistema ternario III-V, en este caso el sistema InGaAs.

### **3.2 Crecimiento de capas epitaxiales InGaAs/GaAs (111)B.**

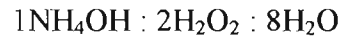
Este caso es distinto al anterior, ya que las capas epitaxiales de InGaAs fueron crecidas por LPE, en base al diagrama de fase del capítulo 1

El proceso experimental se llevó a cabo, en su primera fase, es decir el crecimiento de InGaAs sobre GaAs, de la siguiente manera:

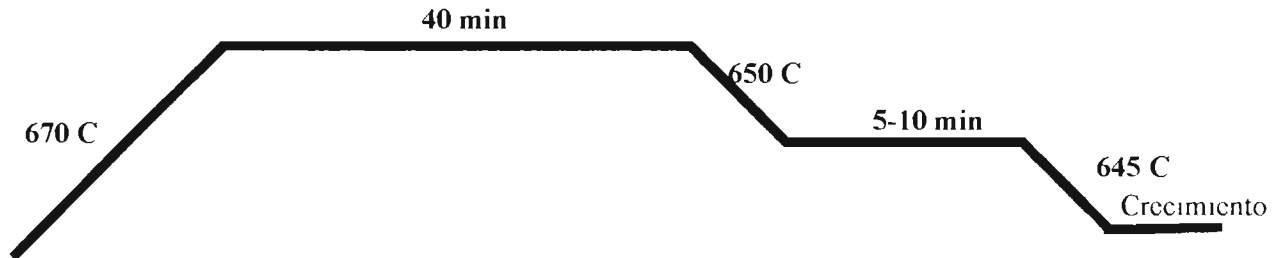
Como primer paso, se desengrasaron las muestras con los siguientes métodos (cualquiera de los dos deja una superficie limpia):

- 10 minutos en Tricloroetileno a ebullición.  
5 minutos en Metanol en ultrasonido.  
5 minutos en Etanol en ultrasonido.  
5 minutos en agua desionizada en ultrasonido, drenando 3 veces.  
Secado con N<sub>2</sub> comprimido.
  
- 10 minutos en Acetona a 40°C en ultrasonido.  
5 minutos en Alcohol Isopropílico a 40°C en ultrasonido.  
5 minutos en Metanol a 40°C en ultrasonido.  
5 minutos en agua desionizada (sin importar temperatura), drenando tres veces.  
Secado con N<sub>2</sub> comprimido.

Ambos desengrasados son fundamentales en el crecimiento en la dirección (111)B, posteriormente se atacaron químicamente ambos sustratos con la única diferencia que el sustrato de saturación se ataca con los reactivos y método mencionados en el apartado 2.1. Por otra parte, al sustrato con dirección (111)B se le aplicó el siguiente ataque químico en un lapso comprendido entre los 30,45 y 60 segundos:



Las capas epitaxiales se crecieron de acuerdo a la siguiente rampa:



**Figura 13.**Rampa de crecimiento para el sistema InGaAs/GaAs(100).

En este caso se utilizaron dos sustratos, un sustrato GaAs (100) para la saturación de la fase líquida y otro GaAs (111)B :Te para el crecimiento; ambos se colocan en portasustratos separados en el deslizador como se observa en la figura#: con el fin de que cuando se alcanzan los 650 °C , el sustrato GaAs (100) se deslice primero por debajo de la fase líquida y se mantenga en contacto con ésta por espacio de una hora, una vez que este lapso de tiempo termina se retira el sustrato y se deja “reposar” la fase líquida hasta que se alcanza la temperatura de crecimiento la cual se varió en dos ocasiones, momento en el cual se desliza el sustrato GaAs (111)B :Te por debajo de la fase líquida por espacio de algunos segundos (tiempo variable) para que se dé el crecimiento.

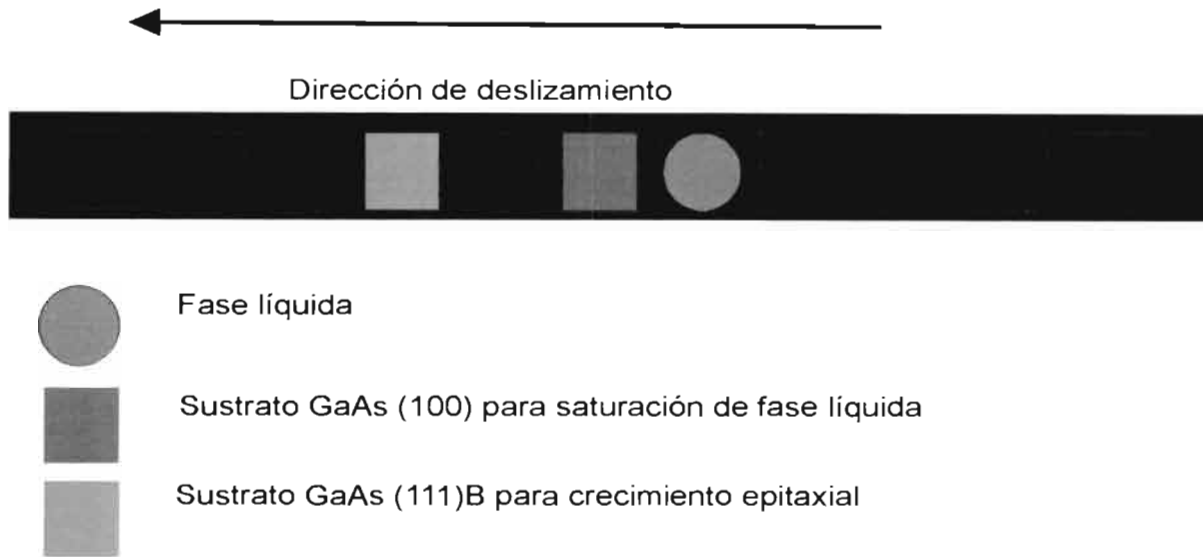


Figura 14. Diagrama que muestra la manera en que se realizaron los crecimientos del sistema ternario InGaAs.

Los pesos que conforman la fase líquida se fueron variando teniendo en cuenta los datos obtenidos del diagrama de fases en la composición (100), la tabla siguiente muestra las composiciones en fase líquida:

$$X_{Ga} = \frac{\left(\frac{m_{Ga}}{M_{Ga}}\right) + \left(\frac{m_{GaAs}}{M_{GaAs}}\right)}{\left(2 * \frac{m_{GaAs}}{M_{GaAs}} + \frac{m_{In}}{M_{In}} + \frac{m_{Ga}}{M_{Ga}}\right)}$$

$$X_{In} = \frac{\left(\frac{m_{In}}{M_{In}}\right)}{\left(2 * \frac{m_{GaAs}}{M_{GaAs}} + \frac{m_{In}}{M_{In}} + \frac{m_{Ga}}{M_{Ga}}\right)}$$

$$X_{As} = \frac{\left( \frac{m_{GaAs}}{M_{GaAs}} \right)}{\left( 2 * \frac{m_{GaAs}}{M_{GaAs}} + \frac{m_{In}}{M_{In}} + \frac{m_{Ga}}{M_{Ga}} \right)}$$

Donde  $m_{In}$ ,  $m_{InP}$  y  $m_{Ga}$  son las masas de los componentes de la fase liquida y  $M_{In}=114.82$  g/mol,  $M_{InP}=144.64$  g/mol y  $M_{Ga}=69.72$  g/mol son las masas atómicas de los elementos. (en todos estos crecimientos se variaron los pesos de los componentes de la fase liquida).

**Tabla 4.**

<b>Muestra</b>	<b>X<sub>In</sub></b>	<b>X<sub>Ga</sub></b>	<b>X<sub>As</sub></b>
<b>PR99</b>	0.100	0.897	0.003
<b>PR100</b>	0.106	0.891	0.003
<b>PR101</b>	0.180	0.818	0.002
<b>PR102</b>	0.252	0.745	0.003
<b>PR103</b>	0.251	0.746	0.003
<b>PR104</b>	0.313	0.682	0.005
<b>PR107</b>	0.528	0.464	0.008
<b>PR108</b>	0.756	0.227	0.017

### 3.3 Caracterización de las muestras InGaAs/GaAs (111)B.

Las siguientes dependencias muestran las características de estos crecimientos:

#### Rayos X.

Del espectro de rayos X se obtuvieron los siguientes desacoples, constantes de red y composiciones en fase sólida:

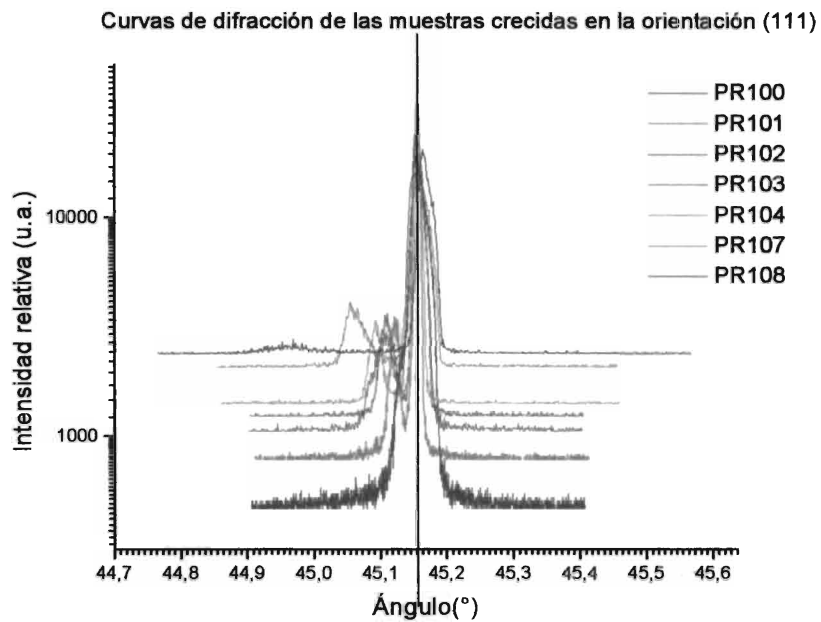


Figura 15. Espectros de rayos X de las muestras InGaAs/GaAs (100).

$$\alpha_{cc} = \alpha_{GaAs} + \frac{\Delta\alpha}{\alpha}$$

$$x = \frac{\alpha_{cc} - \alpha_{GaAs}}{\alpha_{InAs} - \alpha_{GaAs}}$$

Tabla 5.

Muestra	Desacople ( $10^{-6}$ )	Parámetro de red, $a_{cc}$ (Å)	Composición en fase sólida, x.
PR99	591	5.65659	0.008
PR100	612	5.65671	0.009
PR101	572	5.65648	0.008
PR102	771	5.65761	0.011
PR103	854	5.65808	0.012
PR104	1030	5.65907	0.014
PR107	1720	5.66297	0.024
PR108	3598	5.67359	0.050

A continuación se muestran los diagramas de composición en fase líquida para el elemento Indio vs composición en fase sólida de la aleación crecida calculados para ambas direcciones:

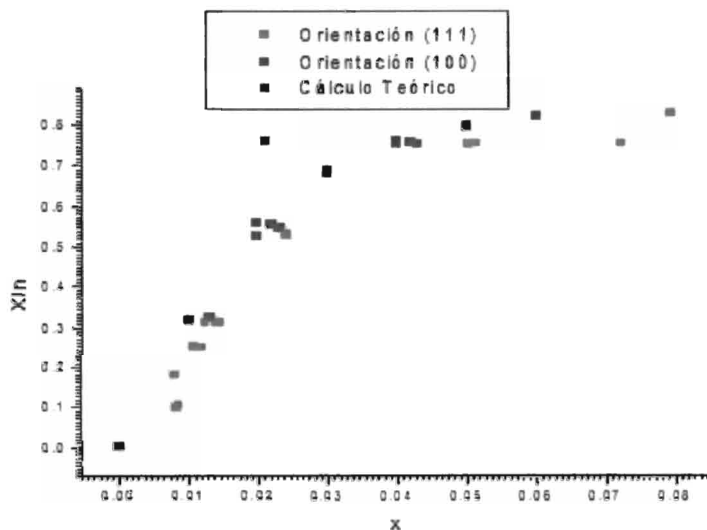


Figura 16. Diagrama  $X_{In}$  vs  $x$  para el sistema InGaAs en diferentes orientaciones.

De dichos diagramas se observa que siguen la dependencia vista normalmente en sistemas III-V (cálculo teórico en color azul).<sup>15,16</sup>

### Fotoluminiscencia.

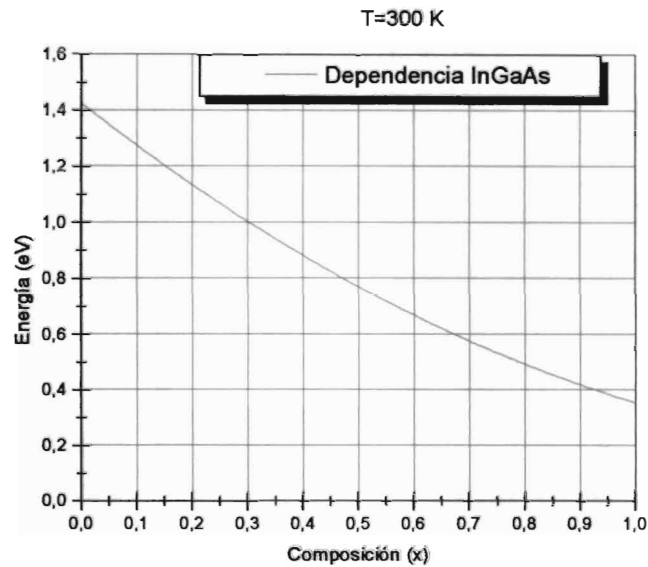
Una vez que se finalizaron estos crecimientos, se les caracterizó por fotoluminiscencia y rayos X (lo cual se discutirá en el capítulo 3 de manera más detallada), con el fin de inspeccionar la calidad cristalina de las capas.

La pureza de los materiales durante todos los crecimientos fue fundamental, ya que la falta de la misma puede influir negativamente en la calidad de las capas cristalinas por lo cual en el caso de los materiales In y Ga se les realizaron las limpiezas adecuadas, el primero de manera química con  $4\text{HNO}_3$  : HF y al segundo se le calentó hasta fusión y se le pasó por papel filtro para eliminar impurezas.

Tabla 6.

Muestra	Composición en fase sólida,x.	Energía (eV)
PR99	0.008	1.40
PR100	0.009	1.41
PR101	0.007	1.41
PR102	0.010	1.40
PR103	0.012	1.40
PR104	0.014	1.40
PR107	0.024	1.39
PR108	0.050	1.34





$$E_{g(\text{InGaAs})}(x) = 1.42448(1-x) + 0.353794x - 0.477x(1-x)$$

**Figura 16.** Diagrama x vs  $E_g$  para el sistema InGaAs a temperatura ambiente.

### Conclusiones.

De los resultados obtenidos se observa que con el aumento de la concentración de Indio aumenta el desacople de red de las capas crecidas, lo cual también conlleva a una disminución de la banda prohibida de el sistema crecido.

Los cambios anteriormente mencionados provocan un cambio en la composición de cada una de las muestras crecidas.

Debido al aumento de la tensión en las capas crecidas, la superficie de las mismas exhibe una calidad más deficiente.

### **Conclusiones.**

De los resultados obtenidos se observa que con el aumento de la concentración de Indio aumenta el desacople de red de las capas crecidas, lo cual también conlleva a una disminución de la banda prohibida de el sistema crecido.

Los cambios anteriormente mencionados provocan un cambio en la composición de cada una de las muestras crecidas.

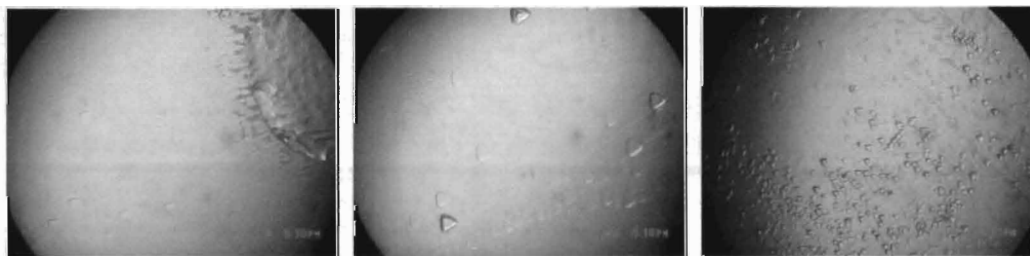
Debido al aumento de la tensión en las capas crecidas, la superficie de las mismas exhibe una calidad más deficiente.

El muestras crecidas en la orientación (111)B muestran congruencia con el diagrama de fases calculado de manera analítica.

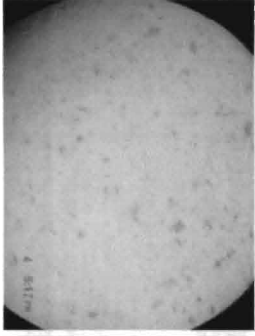
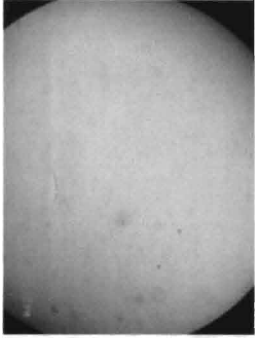
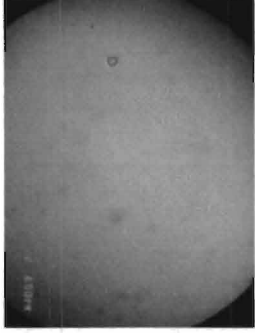
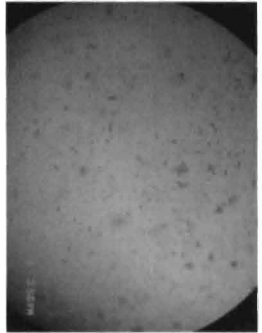
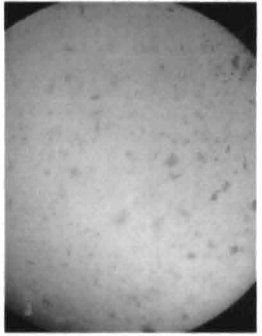
## Microscopia Óptica.

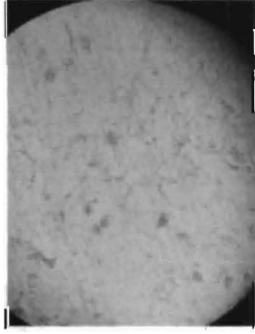
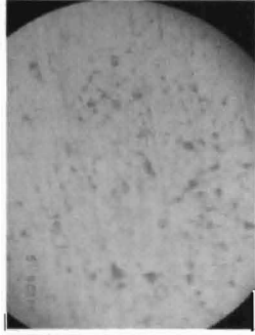
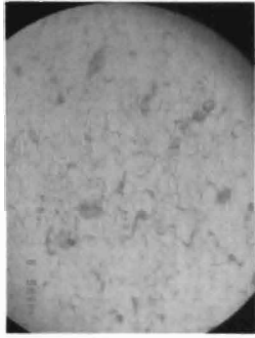
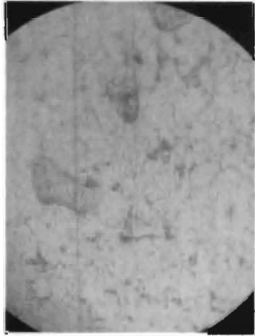
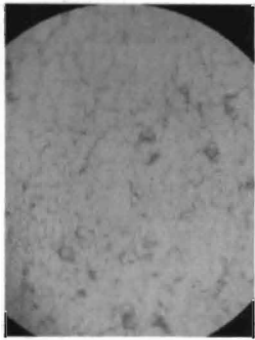
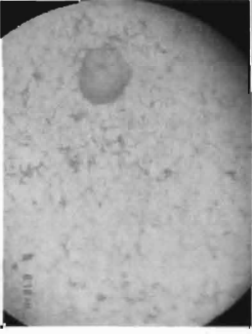
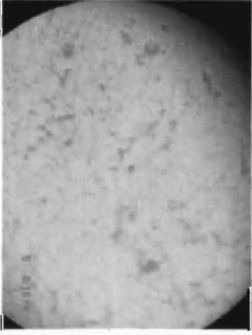
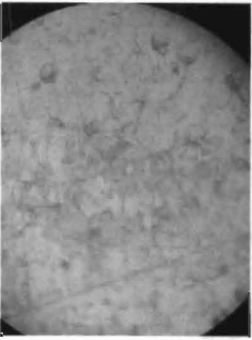
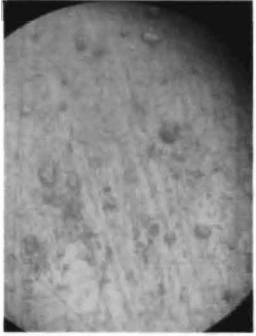
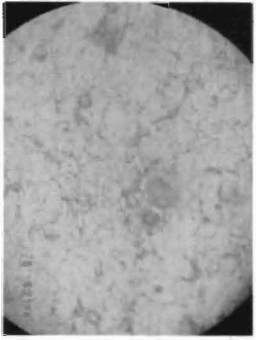
A continuación se muestran fotografías de las muestras crecidas junto con su composición, los objetivos utilizados fueron 5X, 20X y 100X, respectivamente.

**5X**



20X





100X

## Bibliografía y referencias.

- [1] Investigation of the “composition -pulling” or “lattice-latching” effect in LPE, M. del P. Rodríguez Torres, A. Yu. Gorbachev, V.A. Mishourny, F. de Anda, V.H. Méndez García, R. Asomoza, Yu. Kudriavtsev, I.C. Hernández, *Journal of Crystal Growth* 277 (2005) 138-142, North Holland Publishing Company.
- [2] *Liquid Phase Epitaxial Growth of III-V Compound Semiconductor Materials and Their Device Applications*, M.G. Astles, Adam Hilger Bristol
- [3] *Semiconductor Alloys: Physics and Materials Engineering*, An-Ban Chen, Arden Sher, Plenum Press.
- [4] *Serie Defects in Solids*, S. Amelinckx-J. Nihoul, Volume 15; *Etching of Crystals: Theory, Experiment and Application*, K. Sangwai, North Holland.
- [5] *Serie Handbook of Crystal Growth: Volumen 3a: Thin Films and Epitaxy: Basic Techniques*, D.T.J Hurlle, North Holland.
- [6] *Serie Handbook of Crystal Growth: Volumen 1a: Fundamentals: Thermodynamics and Kinetics*, D.T.J Hurlle, North Holland.
- [7] *Elements of X-Ray Diffraction*, B.D. Cullity, Addison-Wesley Publishing Company Inc.
- [8] *Liquid Phase epitaxial growth of elastically strained  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{P}$  and  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}_y\text{P}_{1-y}$  solid solutions on GaAs substrates*, Yu. Bolkhovityanov, A.M. Gilinsky, N.V. Nomerotsky, E.M. Trukhanov, A.S. Jaroshevich, North Holland Publishing Company .
- [9] *Substrate instability during the LPE growth of (Ga, In) As alloys on InAs substrates*, M.G. Astles, O.D. Dosser, A.J. MacLean and P.J. Wright, *Journal of Crystal Growth* 54 (1981), 485-492, North Holland Publishing Company.
- [10] *The importance of lattice mismatch in the growth of  $\text{Ga}_x\text{In}_{1-x}\text{P}$  epitaxial crystals*, G.B. Stringfellow, *Journal of Applied Physics*, vol. 43, No. 8, August 1972.
- [11] *Solid solution  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}_y\text{Sb}_z\text{P}_{1-y-z}$ : A new material for infrared optoelectronics. I. Thermodynamic analysis of the conditions for obtaining solid solutions, isoperiodic to InAs and GaSb substrates, by liquid phase epitaxy*, N.A. Charykov, A.M. Litvak, M.P. Mikhailova, K.D. Moiseev and Yu. P. Yakovlev, *Semiconductors* 31 (4), April 1997.
- [12] *Heterostructure Lasers : Part B. Materials and Operating Characteristics*, H.C. Casey, M.B. Panish, Academic Press.
- [13] *Handbook of vacuum science and technology*; Dorothy Hoffmann, Bawa Singh, John H. Thomas, III, Academic Press.
- [14] *Tesis : Crecimiento e investigación de la solución sólida ternaria InGaP*; L.F. Salvador Herrera Velarde, UASLP, Facultad de Ingeniería.

- [15] Substrate instability during the LPE growth of (Ga, In) As alloys on InAs substrates, M.G. Astles, O.D. Dossier, A.J. MacLean and P.J. Wright, *Journal of Crystal Growth* 54 (1981), 485-492.
- [16] Liquid-phase-epitaxial growth of  $\text{In}_{0.49}\text{Ga}_{0.51}\text{P}$  on (100) GaAs by a supercooling method, M.C. Wu, Y.K. Su, K.Y. Cheng, C.Y. Chang, *Journal of Applied Physics* 58 (4), 15 August 1985
- [17] *Química General* (5ta edición), Kenneth W. Whitten, Raymond E. Davis, M. Larry Peck, McGraw-Hill.
- [18] Growth of quantum-well heterostructures by liquid phase epitaxy, V.A. Mishourny, F. De Anda, V.A. Elyukhin, I.C. Hernandez, *Critical Reviews in Solid State and Material Sciences*, 31:1-13, 2006.