



Benemérita Universidad Autónoma de Puebla

Facultad de Ciencias

Físico Matemáticas

***Crecimiento de Capas Epitaxiales de GaSb/GaSb con espesores
nanométricas***

Tesis para obtener el grado de

Maestría en Ciencias

en la especialidad de

Física Aplicada

Tesis que presenta

Lic. Maricruz Palafox Plata

Asesores de Tesis:

Dr. Marlon Rojas López CIBA-IPN

Dr. Francisco de Anda Salazar IICO-UASLP

≠ Dr. Javier Olvera Hernández CIDS-ICUAP

Becaria VIEP-CONACYT

Agosto del 2025

ÍNDICE

OBJETIVOS.....	4
Objetivo general:	4
Objetivos específicos:.....	4
INTRODUCCIÓN	5
CAPÍTULO I: REVISIÓN DEL ESTADO DEL ARTE	7
Introducción.	7
1.1.-Artículos que estudian al compuesto binario	7
1.2.- Artículos de desarrollo de dispositivos Opto electrónicos.....	10
CAPÍTULO II : DESCRIPCIÓN DE LAS TÉCNICAS EXPERIMENTALES.	12
Introducción.....	12
2.1. Técnica de crecimiento por Epitaxia desde la Fase Líquida	12
2.1.1. Crecimiento en estado estacionario (Traveling solvent).....	15
2.1.2. Crecimiento en estado transitorio.....	15
2.2 Descripción del sistema de Epitaxia desde la Fase Líquida	16
2.3. Diagramas de Fase de compuestos semiconductores III-V.	21
2.3.1 Temperatura de liquidus y de solidus.	22
Programa de Diagramas de Fase binarios	26
2.4. Procedimiento realizado para la obtención de películas de GaSb.	27
2.4.1. Limpieza del material	27
2.4.2. Crecimiento EFL de GaSb/GaSb siguiendo el programa de temperatura	28
2.4.3. Descripción del programa de Temperatura	30
2.5. Técnicas de caracterización utilizadas.....	30
2.5.1. Microscopia óptica.	30
2.5.2. Microscopia de Fuerza Atómica.	31
2.5.3. Microscopia Electrónica de Barrido.....	32
2.5.4. Fotoluminiscencia.....	33
2.5.5. Espectroscopia Raman.....	34
2.5.6. Reflectancia en el Infrarrojo Lejano.	35
CAPÍTULO III : RESULTADOS Y DISCUSIÓN.	36
Introducción.	36
3.1. Caracterización de las capas de GaSb por microscopia óptica, de fuerza atómica y electrónica de barrido: morfología superficial.....	36

3.1.1 Morfología superficial de capas depositadas mediante epitaxia desde la fase líquida	38
3.1.1.1 Patrón de Terrazas.....	38
3.1.1.2 Pinholes.	38
3.1.1.3 Inclusiones.	38
3.1.1.4 Líneas de Menisco.	38
3.1.1.5 Fallas de apilamiento.....	39
3.1.2. Microscopia óptica	39
3.1.3. Microscopia de Fuerza Atómica	44
3.1.4. Microscopia Electrónica de Barrido.....	46
3.2. Caracterización por fotoluminiscencia: bandas de emisión.....	48
3.3. Caracterización por espectroscopia Raman: vibraciones de red.	51
3.4. Caracterización por espectroscopia de reflectancia en el infrarrojo lejano: vibraciones de red.....	52
C A P Í T U L O IV: CONCLUSIONES.....	58
Introducción.	58
Conclusiones.....	58
REFERENCIAS	60

O B J E T I V O S

Objetivo general:

Obtener películas de GaSb/GaSb mediante epitaxia en fase líquida en el rango de 300°C a 200°C con espesores menores a 1 micra (nanométricas). Realizar la síntesis y la caracterización de películas epitaxiales de GaSb crecidas sobre sustratos de GaSb con espesores menores a 1 micra (nanométricas), utilizando la técnica de Epitaxia desde la Fase Líquida.

Objetivos específicos:

- Medir el espesor de las capas y determinar la técnica más adecuada y viable para esto (microscopía electrónica de barrido, de transmisión, de fuerza atómica, etc.)
- Caracterizar ópticamente las capas epitaxiales mediante fotoluminiscencia: determinación de bandas de emisión.
- Caracterizar estructuralmente las capas epitaxiales mediante reflectancia en el infrarrojo: determinación de modos de vibración.
- Estimar la concentración de portadores en las capas a partir de curvas de reflectancia en el infrarrojo y de la modelación teórica de estas.

INTRODUCCIÓN

Dentro del panorama general del campo de los materiales, el desarrollo de nuevos semiconductores continúa siendo un área de gran actividad y rápido crecimiento, debido a esto el Antimoniuro de Galio (GaSb), el cual es un compuesto semiconductor binario que en los últimos años ha atraído la atención de los investigadores en virtud de sus correspondientes aleaciones ternarias y cuaternarias acopladas a sustratos de GaSb, cubren un amplio rango en el infrarrojo medio que va desde 0.82 hasta 4.5 micrómetros de longitud de onda. También, se ha observado que tiene ciertas peculiaridades como son: ancho de banda prohibida de 0.72 eV a 300 K y 0.81 eV a 2 K, es un semiconductor de bandas de energías directas y el desdoblamiento spin-órbita es de alrededor 0.7 eV. Es el único semiconductor de la familia III-V que exhibe una conductividad tipo p, cuando no está impurificado intencionalmente, debida fundamentalmente al defecto nativo o defecto complejo (o defecto natural) que tiene la forma $V_{\text{Ga}}\text{Ga}_{\text{Sb}}$ (vacancia de Galio y Galio en sitio de antimonio). Este defecto se comporta como impureza aceptora y de ahí que la conductividad sea tipo p, sin importar que técnica se utilice para obtenerlo sea epitaxial o de volumen.

Por otra parte, la Epitaxia desde la Fase Líquida (EFL) es una técnica de síntesis de materiales semiconductores cuya estructura cristalina es similar a la del sustrato sobre el cual se crece, y que se forma durante el contacto de la fase líquida de los componentes de la película sobre el sustrato. Esta técnica permite crecer películas delgadas de alta calidad cristalina y propiedades eléctricas apropiadas para el diseño de dispositivos optoelectrónicos (láser, detectores, fotodiodos, transistores de efecto de campo, etc.). Esta es una técnica que ha mostrado ser muy versátil y económica, comparada con otras técnicas de crecimiento muy sofisticadas y costosas, como son la Epitaxia por Haces Moleculares (MBE), (del inglés Molecular Beam Epitaxy) y la Epitaxia en Fase Vapor (MOCVD) (del inglés Metal Organic Chemical Vapor Deposition). En particular se ha mostrado su empleo en la síntesis de películas semiconductoras de los grupos III-V. Cabe mencionar que una de las ventajas de esta técnica es la obtención de películas con una calidad estructural importante, sin embargo, una desventaja que se presenta es que morfológicamente la superficie de las películas es muy irregular comparada con las técnicas anteriores.

En las condiciones particulares de crecimiento incluyen un barrido en la temperatura de saturación desde 300° C, disminuyendo la temperatura hasta donde sea posible observar capas epitaxiales. La caracterización de las películas obtenidas se realizó empleando técnicas como la Reflectancia en el Infrarrojo Lejano, con el objetivo de determinar la concentración de portadores y su variación con la temperatura de crecimiento. Otra de las técnicas empleadas en el presente trabajo fue la medición de la Fotoluminiscencia emitida por la capa de GaSb, cuyo ancho de espectro de emisión sirve como un indicativo de la calidad estructural y óptica de las películas, mientras que las energías observadas proporcionan información sobre los estados interbanda y transiciones provenientes de recombinación radiactiva donador-aceptor. Se utilizaron también las técnicas de caracterización morfológica por Microscopía Óptica con técnica de Normansky (MO), Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) (por sus siglas en inglés Scanning Electron Microscopy) y Microscopía de Fuerza Atómica (AFM) (por sus

siglas en inglés Atomic Force Microscopy) para verificar la existencia de las capas y evaluar las principales características morfológicas de la superficie de las películas de GaSb crecidas por EFL. Estas propiedades fueron evaluadas en función de sus parámetros de crecimiento, principalmente la temperatura de crecimiento y el tiempo de contacto solución-sustrato. Además de esto, la técnica SEM sirvió para medir directamente el espesor de las capas.

Esta Tesis está organizada de la siguiente manera:

En el Capítulo I se realiza una breve revisión bibliográfica de artículos y referencias que estudian al compuesto binario GaSb crecido por el método de Epitaxia desde la Fase Líquida (EFL), así como de artículos en los que se han desarrollado dispositivos optoelectrónicos a partir de este compuesto.

En el Capítulo II se realiza una descripción de los principios básicos de la técnica de crecimiento por epitaxia desde la fase líquida (EFL), así como del arreglo experimental que constituye a este sistema de crecimiento. Además de esto se realiza una breve descripción de las técnicas experimentales empleadas en este estudio para realizar la caracterización óptica y estructural de las capas epitaxiales de GaSb preparadas mediante epitaxia desde la fase líquida a bajas temperaturas.

En el Capítulo III se muestran los resultados obtenidos en este trabajo, así como su discusión. Se describen las condiciones experimentales bajo las cuales fueron realizados los diferentes crecimientos de capas de GaSb sobre sustratos de GaSb mediante Epitaxia desde la Fase Líquida. Dichos crecimientos comprenden variaciones en temperatura de crecimiento principalmente. Además de lo anterior, se describen las condiciones experimentales bajo las cuales se realizó la caracterización morfológica, óptica (fotoluminiscencia), estructural (reflectancia en el infrarrojo lejano) y morfológica (OM, AFM y SEM) de las películas de GaSb.

Finalmente, en el Capítulo IV, se enuncian las conclusiones generales de la tesis, las cuales están sustentadas por los resultados obtenidos en la metodología experimental de obtención de las películas de GaSb/GaSb crecidas a bajas temperaturas (300° C a 200° C), así como en su caracterización por diferentes técnicas analíticas, que contribuyeron a la descripción de las propiedades morfológicas, estructurales y ópticas de este tipo de aleaciones semiconductoras.



CAPÍTULO I: REVISIÓN DEL ESTADO DEL ARTE

Introducción.

En el presente capítulo se hace una breve revisión bibliográfica de artículos que estudian al compuesto binario GaSb crecido por el método de Epitaxia desde la Fase Líquida (EFL), así como de artículos en los que se han desarrollado dispositivos optoelectrónicos a partir de este compuesto.

1.1.-Artículos que estudian al compuesto binario

La referencia [2] es un trabajo que describe la importancia del antimonio de galio tanto en la investigación, como en el desarrollo tecnológico. Entre los compuestos semiconductores III-V, el antimonio de galio (GaSb) es interesante como material de sustrato porque el parámetro de red de las soluciones sólidas lo podemos obtener lo más cercano posible al parámetro de red de este compuesto. El rango espectral que se puede alcanzar con estas soluciones sólidas se encuentra entre 0.82 a 4.5 μm . Todo esto estimuló el interés en la investigación básica de GaSb, así como la fabricación de dispositivos.

El estudio de capas epitaxiales de GaSb crecidas por Epitaxia desde la Fase Líquida (EFL) y Epitaxia por Haces Moleculares (MBE), con exceso de antimonio, han demostrado la posibilidad de reducir substancialmente el nivel de aceptores naturales y de aumentar la movilidad de huecos. Esto motivo el interés por crecer cristales de GaSb con aceptores residuales reducidos. La investigación y los progresos se centran en áreas del crecimiento de los materiales de alta calidad cristalina, de una comprensión de las características electrónicas, ópticas y de la fabricación de estructuras optoelectrónicas.

El GaSb es un material que sirve como base para obtener las aleaciones ternarias y cuaternarias que operen en el infrarrojo medio (AlGaSb, InAsSb, AlGaAsSb y GaInAsSb, entre otras). La alta concentración de huecos se atribuye al defecto nativo de la red, vacancias de Ga en sitios de Sb (V_{GaSb}). Se ha reportado que la concentración de huecos asociado con aceptores residuales de defectos, en el crecimiento de capas de GaSb por Epitaxia desde la Fase Líquida, puede bajar su rango hasta $(4 - 20) \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$, reduciendo la temperatura de crecimiento [2].

Por otro lado, el Ga, Sb, Sn y Bi son utilizados con frecuencia como solventes [2] para el crecimiento en un rango de temperatura de 330-680°C de capas epitaxiales de GaSb. Con crecimientos llevados a cabo a bajas temperaturas se podría reducir la concentración de aceptores nativos a un nivel de 10^{16} cm^{-3} . Las mezclas ricas en Sb son la solución más efectiva para la reducir la concentración de aceptores nativos, sin embargo, el crecimiento a partir de soluciones ricas en Sb está limitado por el punto eutéctico en el diagrama de fase del GaSb a una $T = 588.5^\circ\text{C}$ para una fracción atómica del Sb de 0.884.

En el año de 1926 se determina la constante de red y se sintetiza al GaSb [2]. Desde entonces, fue seguido por varios científicos y la constante de red fue redeterminada con más exactitud. El diagrama de fase de este compuesto fue establecido, además de que el liquidus se evaluó en diferentes regiones del diagrama de fase, por varios investigadores [2]. El punto de fusión del GaSb está reportado entre los 705°C y 712°C , una disminución de la temperatura del liquidus del orden de 50°C , es observada a composición $\pm 30\%$ de cualquier lado de la composición estequiométrica.

En crecimientos de capas epitaxiales de GaSb tipo p a partir de soluciones no impurificadas ricas, en Ga y Sb, en un rango de temperaturas de 330-470°C y 635-680°C, respectivamente, se hicieron estudios [2] en su morfología superficial, propiedades ópticas y eléctricas. Se encontró que el rango de temperatura de crecimiento de 500-550°C, con mezclas ricas en Ga, es el óptimo para obtener capas de alta calidad y excelente morfología superficial. Aunque las capas epitaxiales crecidas a baja temperatura presentan una baja concentración de defectos nativos, exhiben una morfología superficial pobre y por lo tanto no son convenientes para su aplicación en dispositivos [2]. La eficiencia del proceso de

fotoluminiscencia de capas crecidas a partir de soluciones ricas en Sb, fue menor comparada con capas crecidas de soluciones ricas en Ga. Esto se atribuye a la alta contaminación de impurezas en crecimientos con soluciones ricas en Sb [3].

En la referencia [4] reportan capas epitaxiales de GaSb crecidas sobre sustratos de GaSb usando como solvente Sn, sin impurificación intencional, y encontraron que las películas son regularmente uniformes, siendo la razón de crecimiento mayor que cuando usaron el galio como solvente. Cuando el Ga se utilizó como solvente, la razón de crecimiento fue menor, donde la temperatura de crecimiento usada fue de 500° C.

Usando como técnica de crecimiento la Epitaxia desde la Fase Líquida [5], emplearon como solvente al Bi para crecimientos de GaSb no impurificado en un rango de temperatura de crecimiento de 390° C a 550° C. Las capas obtenidas presentan conductividad tipo P con concentración de aceptores en el orden de 10^{16} cm^{-3} . En estudios de fotoluminiscencia se reveló la presencia de la línea de excitón BE4 a 795.2 meV. La incorporación aproximada de 0.015 % de Bi para crecimientos de capas, dio como resultado la reducción del ancho de banda prohibida en 0.8 meV, no obstante, encontraron que el Bi es eléctricamente inactivo [5].

Para obtener capas tipo n se usa al Te como impurificante. Así, en la referencia [2] mencionan que otros autores crecieron capas de GaSb a una temperatura de 500° C para obtener conductividad tipo n. También, se obtuvo conductividad n a partir de soluciones ricas de Ga sin impurificar en un rango de 300°C — 375° C con concentración de donadores entre $10^{14} - 10^{15} \text{ cm}^{-3}$, simplemente disminuyendo la temperatura de saturación.

En la referencia [2] hacen crecimientos de capas impurificadas tipo n a 400 ° C para soluciones ricas en Ga con una concentración donadora de $\sim 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ y con una movilidad de $7700 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{S}$. En este trabajo, observaron que las capas sin impurificar crecidas en soluciones ricas de antimonio siempre exhibieron una conductividad tipo p sin tener en cuenta la temperatura de crecimiento. En contraste, una conversión de tipo p a tipo n fue obtenida en crecimientos de capas para una solución rica en Ga por debajo de 400° C, sin impurificación intencional.

El GaSb intrínseco es usualmente tipo p con una concentración de aceptores de alrededor de 10^{17} cm^{-3} [2]. Debido a la pequeña banda prohibida, el GaSb empezó a dar complicaciones con la conductividad intrínseca, a temperaturas relativamente bajas.

Los resultados de cálculos teóricos dan la concentración de cada defecto natural como V_{Ga} , V_{Sb} , Ga_{Sb} y Sb_{Ga} para crecimientos de cristales para Ga y Sb a una temperatura determinada. Finalmente, determinaron que el defecto complejo $V_{\text{Ga}}\text{Ga}_{\text{Sb}}$, es el responsable de tal conductividad tipo p [2].

A bajas temperaturas en los espectros de fotoluminiscencia (PL) de GaSb se han observado alrededor de 20 transiciones en un intervalo de energía de 680-810 meV, pero una parte de estas transiciones se asocia con las impurezas específicas o defectos y la transición dominante está en 777 meV. En GaSb:S, el pico situado en 777 meV, está corrido de 4-6 meV hacia las bajas energías [6].

En cuanto a estructura electrónica se refiere, se han hecho cálculos teóricos [7] para la localización de los defectos y niveles de energía. Cada defecto introduce 7 niveles que se encuentran en el borde más bajo de la banda prohibida y 4 alrededor de la banda prohibida.

Se reportó en la referencia [8] el crecimiento de capas de GaSb introduciendo como impurificante un elemento de tierra rara, como el Erblio (Er). Se afirma que la concentración de huecos puede ser disminuida debido al efecto de supresión del defecto complejo debido a la presencia del Erblio. En la misma referencia, obtienen espectros de fotoluminiscencia y argumentan la presencia de excitones, lo cual indica que el material es de buena calidad cristalina, entre otras cosas.

En la referencia [9] efectúan crecimientos de capas de GaSb sin impurificación intencional por EFL, usando un bote de zafiro y obtienen una alta concentración de huecos. Explican que esa alta concentración de huecos es atribuible a la hermeticidad del sistema EFL que usaron, por un lado y por el otro a la casi nula capacidad de absorción del bote de zafiro. La concentración de portadores obtenidas con ese bote la comparan con la concentración de portadores de capas epitaxiales obtenidas con un bote de grafito. De esta comparación, resulta que la conductividad tipo p de capas obtenidas a temperaturas mayores de 450° C es mucho mayor en las obtenidas en el bote de zafiro que en el bote de grafito. Esta situación la atribuyen, a que la capacidad de absorción y desorción del bote grafito es mucho mayor que en el bote de zafiro, y en consecuencia, es mayor la compensación vía impurezas, fundamentalmente donadoras, en el bote de grafito que en el bote de zafiro. En la misma referencia, espectros de fotoluminiscencia de las capas epitaxiales obtenidas en los botes de grafito y zafiro, muestran que los crecimientos en bote de zafiro en el espectro de fotoluminiscencia siempre es dominado por una pequeña longitud de onda que está cerca de 800 meV.

1.2.- Artículos de desarrollo de dispositivos Opto electrónicos

Desde el punto de vista de los dispositivos [2], las estructuras basadas en el GaSb han mostrado un potencial para aplicaciones en el infrarrojo medio en dispositivos tales como: diodos láser con un bajo voltaje de umbral, fotodetectores con alta eficiencia cuántica, dispositivos de alta frecuencia, superredes con características ópticas y de transporte ajustadas en celdas solares, celdas fotovoltaicas, y una alta eficiencia en termo-fotovoltaicas. También, son candidatos prometedores para la variedad de aplicaciones militares y civiles en rangos de 2-5 μm y 8-14 μm , los sensores infrarrojos formadores de imagen para misiles, sistemas de vigilancia, detección de incendios y para el monitoreo de la contaminación ambiental. Las longitudes de onda de absorción de varios gases industriales y vapor de agua caen en el rango del infrarrojo cercano para el cual los compuestos basados en GaSb son los más convenientes.

En la referencia de Yuh y Col. [10], hacen mención de las propiedades ópticas de aleaciones de GaSb y el crecimiento de fotodiodos por Epitaxia desde la Fase Líquida, en su fabricación de éste con capa activa de GaSb, tiene una concentración de electrones de $5.6 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ con una corriente baja de $2 \mu\text{A}$ a -5V , un voltaje de ruptura de 28.7 a $20 \mu\text{A}$ y un umbral de voltaje de 0.34 V , un factor ideal de 1.47 y un máximo de 0.55 A/W a $1.72 \mu\text{m}$ de longitud de onda correspondiente a una eficiencia externa del 40% .

Las referencias antes mencionadas, tienen en común la utilización del GaSb como sustrato con orientación 100 . Las temperaturas de crecimiento oscilan entre 375 y 600°C , la técnica de crecimiento usada es LPE, el bote de crecimiento normalmente es tipo deslizante y está hecho de grafito, la atmósfera de crecimiento es en ambiente de hidrógeno, entre otras cosas.

La principal diferencia que existe entre los trabajos que hemos mencionado y la presente Tesis, es que en este realizamos un estudio sistemático del crecimiento de GaSb para temperaturas menores a 375°C . Asimismo, en cuanto a los materiales utilizados se refiere, debemos indicar que se usaron con la mayor pureza posible, como en el caso del galio cuya pureza fue de 7N , con objeto de minimizar las impurezas no intencionales y para en caso de existir incremento o disminución de la concentración de portadores, que esto sea atribuible al aumento o disminución de la temperatura de crecimiento.

CAPÍTULO II: DESCRIPCIÓN DE LAS TÉCNICAS EXPERIMENTALES.

Introducción

En este capítulo se realiza una descripción de los principios básicos de la técnica de crecimiento por epitaxia desde la fase líquida (EFL), así como del arreglo experimental que constituye a este sistema de crecimiento. Además de esto se realiza una breve descripción de las técnicas experimentales empleadas en este estudio para realizar la caracterización óptica y estructural de las capas epitaxiales de GaSb preparadas mediante epitaxia desde la fase líquida a bajas temperaturas.

2.1. Técnica de crecimiento por Epitaxia desde la Fase Líquida

Epitaxia es definido como la deposición de una capa monocristalina sobre un sustrato monocristalino de tal forma que la estructura cristalina del sustrato se continúe en la capa. Cuando se deposita una capa del mismo material que el sustrato, se utiliza el término homoepitaxia. Si la capa depositada es de un material distinto al sustrato el término que se utiliza es heteroepitaxia.

Para obtener capas epitaxiales existen dos métodos, a saber: desde la fase de vapor y desde la fase líquida. Las técnicas mas usadas en la fase vapor son Molecular Beam Epitaxy (MBE), Metal-Organic

Chemical Vapor Deposition (MOCVD) y Close Space Vapor Transport (CSVT). En cuanto a la fase líquida se refiere la técnica que se llama Epitaxia desde la Fase Líquida.

En el presente trabajo se utiliza el método de Epitaxia desde la Fase Líquida, el cual se basa en el crecimiento de películas delgadas monocristalinas sobre un sustrato a partir de una solución líquida saturada. El método consiste en conocer la temperatura de saturación (temperatura del líquidus) y de ahí bajar la temperatura para que la solución se sobresature. En estas condiciones la solución saturada con un material semiconductor, en la que emplea un solvente previamente seleccionado como Ga o In, contendrá un exceso de soluto y para que la solución regrese nuevamente al equilibrio necesita depositar el material compuesto, tanto del solvente como del soluto sobre el sustrato.

De lo anterior escrito se desprende la importancia de estudiar los diagramas de fase puesto que con ellos podemos obtener preliminarmente las composiciones de los materiales para formar las soluciones líquidas fijando una temperatura de saturación. En otras palabras, al utilizar los diagramas de fase damos una temperatura de saturación y podemos conseguir las distintas fracciones atómicas de los materiales que forman la fase líquida.

Esta técnica exige que las constantes de red de la capa depositada (a_l) y el sustrato (a_s) sean lo suficientemente cercanas $((a_l) - (a_s)) / (a_s) < 10^{-2}$, parámetro que se conoce como desacople reticular. El desacople reticular adquiere vital importancia en el crecimiento de heteroestructuras, en virtud de que esta en función de las fracciones atómicas de la solución sólida.

Se ha mencionado que se parte de una solución líquida concepto que involucra a los términos de solvente y soluto. Por solvente se entenderá aquella sustancia que tiene la capacidad de “disolver”; por soluto se entenderá como sustancia que se “disuelve”.

Para el caso de los compuestos III-V, los solventes más utilizados son el Galio y el Indio que poseen baja temperatura de fusión, pero también se ha usado el Bismuto y el Estaño [2].

La técnica de crecimiento por Epitaxia desde la Fase Líquida (EFL) requiere de un horno con una cámara para crecimiento que esté libre de fugas y con una atmósfera reductora. El horno debe tener una zona térmica plana lo suficientemente grande para que tanto la solución como el sustrato queden comprendidas en ella.

En el crecimiento de EFL existen tres tipos diferentes de sistemas los cuales son: El de Ladeo (Tipping), el Vertical (Dipping) y el Deslizante (Sliding). Este tipo de sistemas fueron usados por primera vez por Nelson [11]. Este último fue el que se utilizó para el presente trabajo para crecimiento de capas epitaxiales de GaSb/GaSb en una gama de temperaturas de 300°C hasta 200°C.

1. Sistema Vertical (Dipping). - La cámara de crecimiento es vertical, dentro de ella se tiene un crisol que se ubica en la parte inferior. En este crisol está contenida la solución y el sustrato se encuentran sobre la solución. Se sumerge el sustrato en la solución para que se lleve a cabo el crecimiento, el proceso termina cuando se saca el sustrato de la solución.
2. Sistema de Ladeo (Tipping). - La cámara de crecimiento es horizontal, dentro de ella se encuentra el bote en el cual en un extremo se tiene la solución y en el otro está el sustrato. Como en la parte más alta está el sustrato al inclinar el bote se pone en contacto con la solución la cual ya alcanzó la temperatura de saturación. Después de un cierto tiempo designado para el crecimiento el bote es regresado a su posición original con lo cual se deshace el contacto y el crecimiento ha finalizado. En este tipo de sistemas solo es posible crecer una capa por proceso. Para los dispositivos es necesario tener estructuras multicapas y para impedir la introducción de impurezas indeseables es necesario crecer todas las multicapas en el mismo proceso. Por lo tanto, los sistemas anteriores no cumplen con los requerimientos.
3. En el Sistema Deslizante (Sliding). - El bote de grafito consiste de dos partes principales un cuerpo que contiene las soluciones líquidas y una regleta que desliza por abajo de este y que contiene al sustrato. El bote puede contener múltiples soluciones lo que permite depositar secuencialmente varias capas de diferente material sobre un sustrato durante un solo proceso. El material más común para este tipo de bote es el grafito y debe ser de alta pureza. Este sistema ha probado ser el más popular y versátil de entre los diferentes tipos de sistemas de crecimiento utilizados. Generalmente el horno y el reactor permanecen en posición horizontal quedando el reactor fijo, mientras que el calefactor del horno se desplaza sobre unos rieles para facilitar el calentamiento y enfriamiento del bote.

2.1.1. Crecimiento en estado estacionario (Traveling solvent)

Esta técnica ha sido usada para obtener capas gruesas con composición uniforme. La base de ella es poner en contacto con el solvente a un cristal que contiene al soluto, que se conoce como fuente y el sustrato separado una distancia y manteniendo un gradiente de temperatura entre ellos, con la temperatura de la fuente mayor que la del sustrato. La temperatura del horno no varía y una vez alcanzado el estado estacionario se produce la disolución de la fuente y el crecimiento en el sustrato a la misma razón o velocidad, teniendo el gradiente de concentración como la fuerza motriz para el transporte de material.

2.1.2. Crecimiento en estado transitorio.

En este caso se considera que el sustrato y la solución tienen la misma temperatura durante el proceso de crecimiento que no están en contacto antes del crecimiento y que son calentados a una temperatura más alta de la seleccionada para el crecimiento.

La solución antes del crecimiento siempre debe de estar a una temperatura en donde conserve el equilibrio en cuanto a su composición química o sea en la curva del liquidus; a esta temperatura se le conoce como temperatura en equilibrio, a partir de la cual es enfriada la solución para que se sobresature. En este caso existen diferentes técnicas como:

- Enfriamiento en equilibrio (equilibrium cooling). - En esta técnica la temperatura del líquido coincide con la seleccionada para el crecimiento, siendo a esa temperatura donde se ponen en contacto la solución y el sustrato, iniciando el enfriamiento de ambos. A partir de ese instante se mide el tiempo de crecimiento, manteniendo constante la razón de enfriamiento.
- Enfriamiento por escalón (Step cooling). - En esta técnica el sustrato y la solución están a una misma temperatura, pero separados, entonces se realiza un enfriamiento abrupto del sistema, cuidando que esto no ocasione una precipitación espontánea de la solución. Después de este enfriamiento la temperatura se conserva constante y se ponen en contacto la solución y el sustrato, a partir de ese momento se mide el tiempo de crecimiento.
- Súper enfriamiento (supercooling). - En esta técnica como en la anterior el sustrato y la solución estando por separado y a la misma temperatura, se inicia una razón de enfriamiento constante del sistema. El sustrato y la solución se ponen en contacto y a partir de ese momento se inicia el conteo del tiempo de crecimiento

Los crecimientos de capas epitaxiales realizados en el presente trabajo fueron hechos mediante el procedimiento de súper enfriamiento (Supercooling) ya que involucra a las técnicas step cooling y equilibrium cooling. La técnica de súper enfriamiento (supercooling) consiste en iniciar el contacto del sustrato con la solución cuando este alcance la sobresaturación deseada a través de una rampa de enfriamiento que en este caso fue de $1^\circ \text{C}/\text{min}$. y se continua el contacto con esta misma velocidad de enfriamiento. El crecimiento termina cuando se rompe el contacto entre el sustrato y la solución mediante el deslizamiento de la regleta de grafito que contiene la solución. Ver figura 2.1.

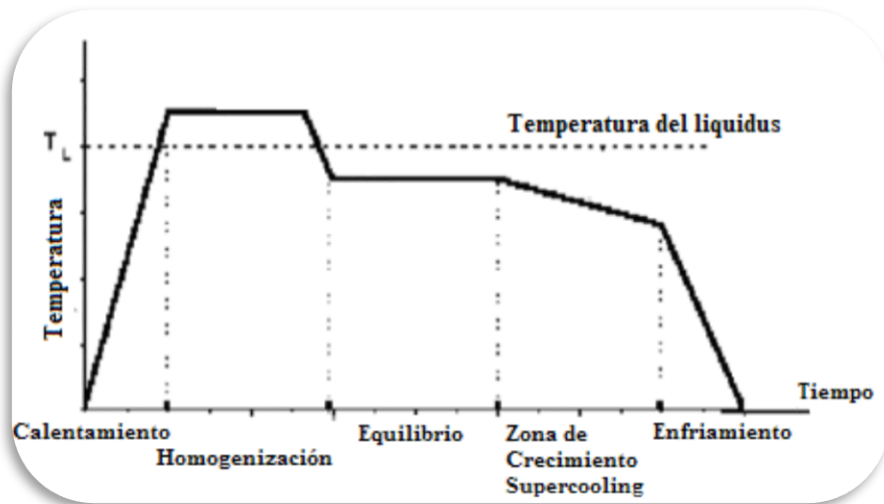
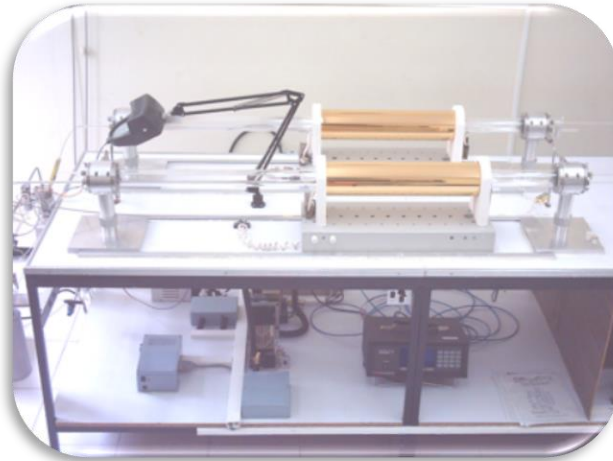


Figura 2.1.- Temperatura contra el tiempo de la técnica de crecimiento LPE de Supercooling.

2.2 Descripción del sistema de Epitaxia desde la Fase Líquida

El sistema de crecimiento por epitaxia desde la fase líquida se conforma por un tubo de cuarzo, el cual está recubierto en su parte interior por una capa muy delgada de oro (Fotografía 2.1). Este a su vez contiene una resistencia de 15 ohms y sirve para alcanzar la temperatura deseada (Fotografía 2.2). Otro tubo de menor diámetro se encuentra dentro del primero y sus extremos son soportados por dos bases por las cuales entra y sale el H_2 , respectivamente. En el interior del segundo tubo que es el reactor donde se coloca el bote de grafito que está sostenido por unas varillas delgadas de cuarzo. El bote de grafito (Fotografía 2.3) consta de dos regletas, una de ellas tiene tres nichos de dimensiones de 0.5, 0.7 y 0.9 cm. En uno de estos nichos se coloca el sustrato. La otra regleta sirve como contenedor de soluciones en la cual se pueden colocar hasta 7 de ellos diferentes.



Fotografía 2.1.- Sistema de Crecimiento de Epitaxia desde la Fase Líquida (EFL) Diseñado y construido en la Maestría en Dispositivos Semiconductores del ICUAP

En el diagrama 2.1 se describe como está constituido el Sistema de Crecimiento de Epitaxia desde la Fase Líquida de una manera esquemática.

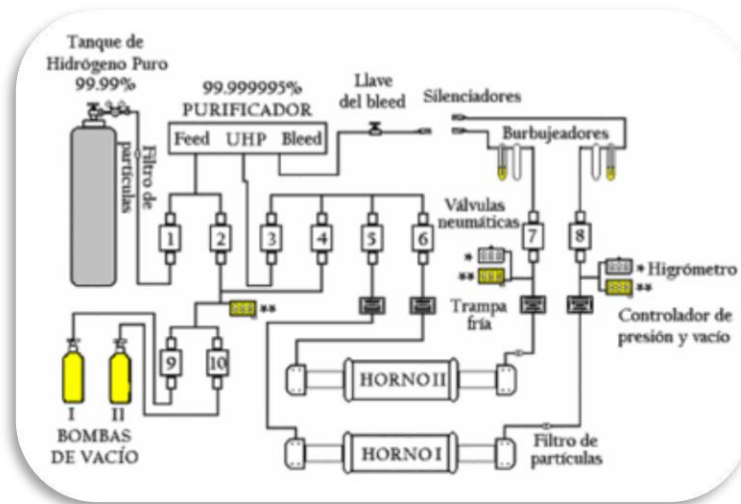
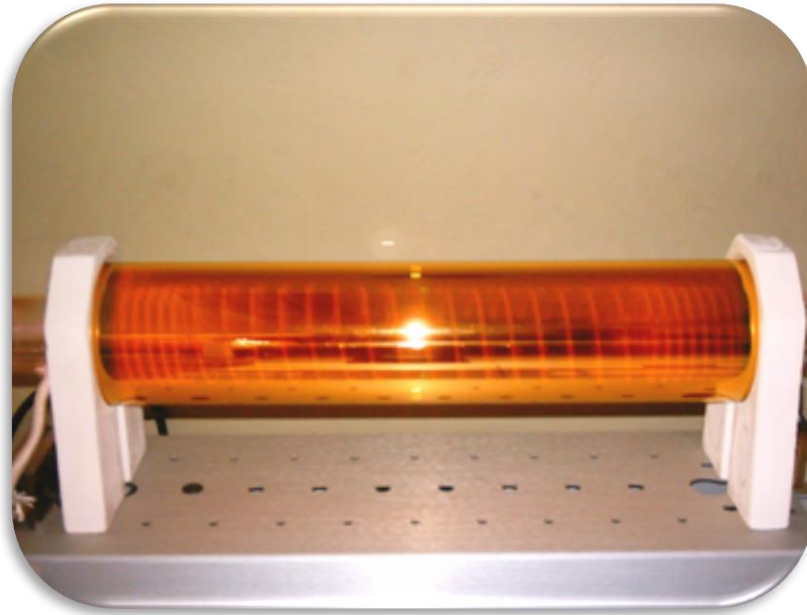
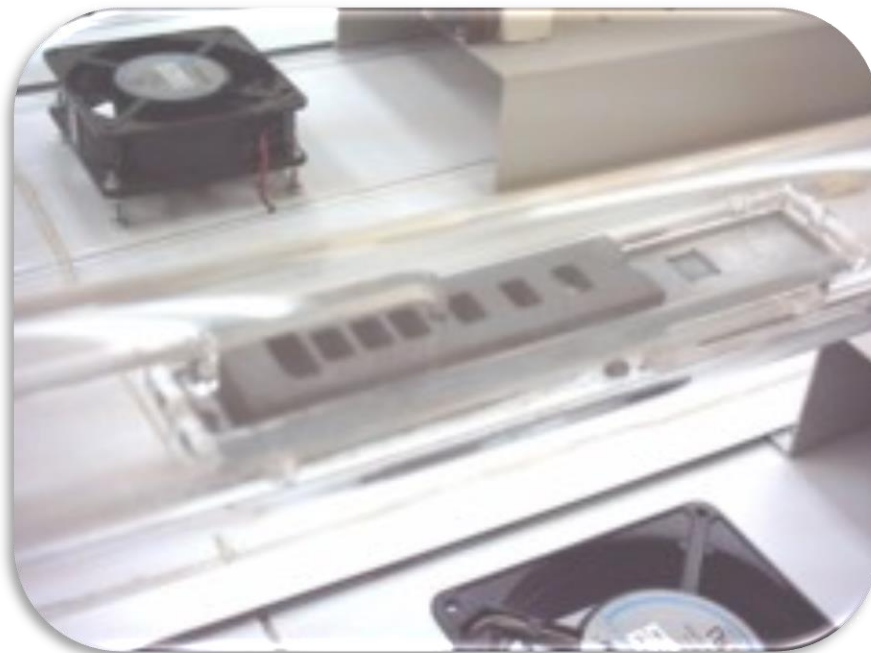


Diagrama 2.1 del Sistema de Crecimiento de Epitaxia desde la Fase Líquida



Fotografía 2.2.- Resistencia de 15 ohms y sirve para alcanzar la temperatura deseada



Fotografía 2.3.- Bote de grafito. Este fue diseñado y construido en la Maestría en Dispositivos Semiconductores del ICUAP

Otro elemento importante es el controlador de temperatura. Es marca EUROTHERM modelo 818P4, el cual tiene 4 programas con 8 rampas cada uno. La función que desempeña es mantener un control en la temperatura que se necesita en la cámara de crecimiento. La fuente de poder marca EUROTHERM serie 425-a funciona a 220V y sirve para calentar la resistencia que se encuentra en el horno semitransparente. Para saber cuál es la temperatura en la cual se encuentra la cámara de crecimiento, en uno de los extremos se introduce un Termopar tipo K fabricado con Chrommel-Alumen ref. [11], el cual mide temperaturas de -250° C hasta 1200° C. Esta información es enviada al controlador de temperatura. (Fotografías 2.4 y 2.5).

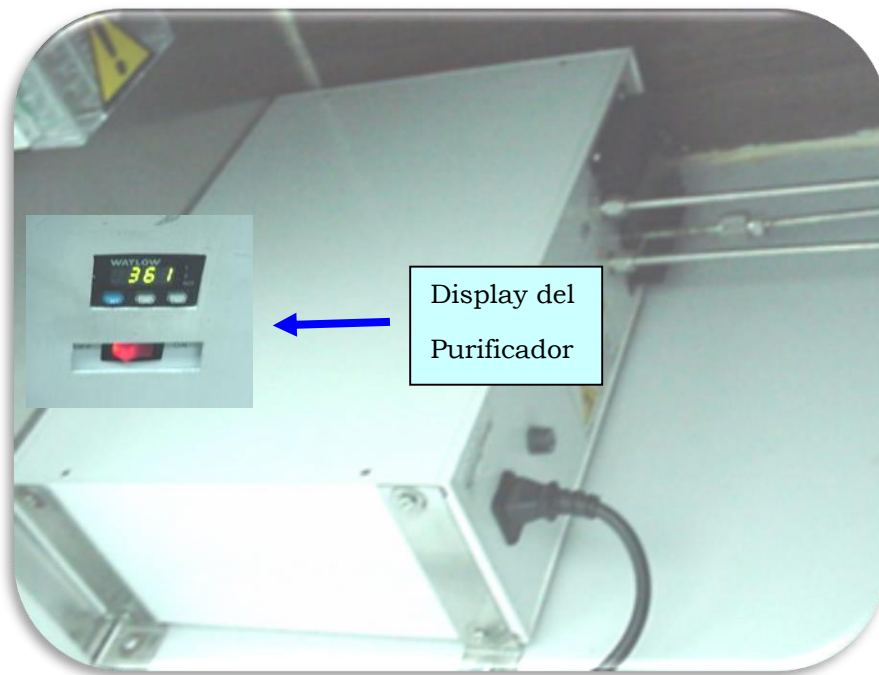


Fotografía 2.4.- Controladores de Temperatura del sistema EFL



Fotografía 2.5.- Vista posterior de los controladores de Temperatura modelo 818P4 de Eurotherm para el sistema de EFL

La parte fundamental del sistema de EFL es el purificador de hidrógeno, marca MR. HYDROGEN, capaz de entregar hidrógeno ultra puro del orden de 99.999995%. El hidrógeno suministrado al purificador, y el cual se utiliza como atmósfera en el crecimiento, es hidrógeno de cuatro nueves de pureza y es distribuido por una red de gases. El hidrógeno ultra puro es entregado, por el purificador, a una razón de cuatro litros por minuto cuando el purificador está a una temperatura de operación de 300° C y sirve para establecer una atmósfera reductora en la cámara de crecimiento. Al reaccionar el hidrógeno con el oxígeno se forman moléculas de H₂O y son arrastradas hacia el exterior (Fotografía 2.6)



Fotografía 2.6.- Vista lateral del purificador de Hidrógeno Mr. Hydrogen

Cada vez que se realiza un crecimiento es necesario hacer vacío a la cámara de crecimiento. El sistema de EFL cuenta con un sistema de vacío para este propósito y está conformado por dos bombas criogénicas y una bomba turbo molecular seca. Las bombas criogénicas en su interior contienen un material poroso (Zeolita). Este material al ser enfriado a la temperatura del N₂ líquido tiene su máxima capacidad de absorción y el vacío que se alcanza es de 10⁻³ Torr. La turbo molecular alcanza un vacío de 10⁻⁶ Torr. La función de estas bombas es absorber el aire y las impurezas que éste lleva consigo al cargar el sistema. Esto es así para evitar en lo posible que la superficie del sustrato se oxide e impida tener buenos crecimientos en los experimentos (Fotografía 2.7).



Fotografía 2.7.- Bombas criogénicas de vacío y Bomba turbo molecular seca para el sistema de EFL Maestría en Dispositivos Semiconductores del ICUAP

No menos importante es la red de gases que está hecha con tubos de acero inoxidable. Las uniones metal-metal están hechas con soldadura orbital en ambiente de argón y sólo cuando fue estrictamente necesario se usaron conectores VCR a prueba de fugas. El sistema utiliza hidrógeno (H_2) cromatográfico, como medio de arrastre para la humedad que se introduce al reactor de manera no intencional, puesto que el bote de grafito absorbe los gases del ambiente cuando se destapa la cámara de crecimiento y los desorbe cuando se empieza a calentar el sistema.

También se utiliza nitrógeno (N_2) de alta pureza. Se usa para secar los substratos durante el proceso de limpieza y además para accionar las válvulas neumáticas. Las válvulas neumáticas funcionan a una presión aproximada de 80 psi.

2.3. Diagramas de Fase de compuestos semiconductores III-V.

Se ha mencionado que los diagramas de fase son importantes para calcular las fracciones atómicas de los elementos constituyentes para formar una solución líquida de un compuesto binario dada una temperatura de saturación. En este trabajo de tesis solo se escribirán los principios básicos para obtener la ecuación cuya representación gráfica es conocida como diagrama de fase. La deducción en detalle se encuentra en las referencias [12].

2.3.1 Temperatura de liquidus y de solidus.

La curva superior en el diagrama es la curva liquidus (Figura 2.2). Para obtenerla se toman como vértices las temperaturas de fusión de cada material y partiendo de uno de ellos se trazan dos curvas (liquidus y solidus). Para ello se debe calentar una aleación por encima de liquidus para producir una aleación totalmente líquida a partir de la cual pueda obtenerse un producto útil. La aleación líquida empezará a solidificarse cuando la temperatura sea menor a la de la curva liquidus. La temperatura de solidus es la curva inferior. La diferencia de temperatura entre liquidus y solidus se denomina rango de solidificación de la aleación. Dentro de este rango, coexisten dos fases: una líquida y una sólida. El sólido es una solución de átomos de los compuestos involucrados; a las fases sólidas generalmente se les designa mediante una letra minúscula griega, como α .

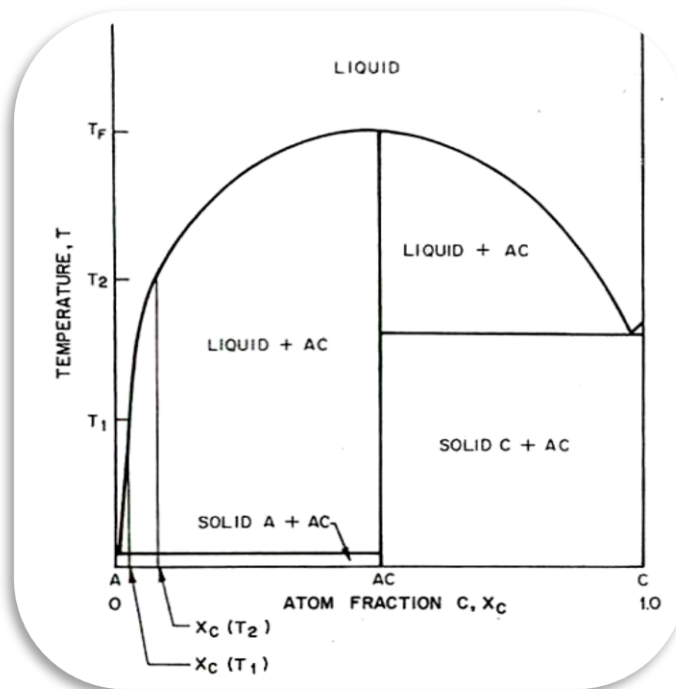


Figura 2.2 Representación esquemática del equilibrio liquidus-solidus en un sistema binario.

Para el cálculo de diagrama de fase se parte de utilizar el principio de la conservación de la energía utilizando el concepto de potencial químico, es decir, que la suma de los potenciales químicos de los elementos constituyentes en la fase líquida son iguales al potencial químico de la solución sólida a una temperatura dada, por lo tanto, se puede escribir:

$$\mu_i^l(T) = \mu_i^s(T) \quad (2.1)$$

donde el superíndice nos indica la fase líquida o sólida, según el caso, y el subíndice nos indica el elemento o compuesto. T es la temperatura de saturación.

De la termodinámica, se sabe que el potencial químico está dado por:

$$\mu_i = RT \ln(\gamma_i x_i) \quad (2.2)$$

donde R es la constante universal de los gases, γ es el coeficiente de actividad y x es la fracción atómica del elemento constituyente.

Haciendo la correspondiente expansión para cuando se desea hacer una solución con los elementos A y B, tanto en la fase líquida como en la sólida, podemos escribir:

$$\mu_A^l = \mu_A^o + RT \ln \gamma_A X_A \quad (2.3)$$

$$\mu_B^l = \mu_B^o + RT \ln \gamma_B X_B \quad (2.4)$$

$$\mu_{AB}^l = \mu_{AB}^o + RT \ln \gamma_{AB} X_{AB} \quad (2.5)$$

Pero en equilibrio $\gamma_{AB}^* X_{AB} = 1$ y por lo tanto $\mu_{AB}^s = \mu_{AB}^o$ (2.6)

Como en el equilibrio coexisten las fases sólida y líquida:

$$\mu_A^l + \mu_B^l = \mu_{AB}^s \quad (2.7)$$

Sustituyendo las ecuaciones (2.3), (2.4) y (2.6) en (2.7) considerando el estado base:

$$\mu_A^{lo} + RT \ln \gamma_A^l X_A^l + \mu_B^{lo} + RT \ln \gamma_B^l X_B^l = \mu_{AB}^o \quad (2.8)$$

Factorizando RT y reordenando términos:

$$RT [\ln \gamma_A^l X_A^l + \ln \gamma_B^l X_B^l] = \mu_{AB}^o - (\mu_A^{lo} + \mu_B^{lo}) \quad (2.9)$$

Aplicando $\ln a \cdot b = \ln a + \ln b$:

$$RT [\ln \gamma_A^l X_A^l \gamma_B^l X_B^l] = \mu_{AB}^o - (\mu_A^{lo} + \mu_B^{lo}) \quad (2.10)$$

Evaluando (2.10) para dos temperaturas T_1 y T_2 ($T_1 > T_2$): cansancio

$$RT_1 \left[\ln \gamma_A^l X_A^l \gamma_B^l X_B^l \right] = \mu_{AB}^o(T_1) - \mu_A^{lo}(T_1) - \mu_B^{lo}(T_1) \quad (2.11)$$

$$RT_2 \left[\ln \gamma_A^l X_A^l \gamma_B^l X_B^l \right] = \mu_{AB}^o(T_2) - \mu_A^{lo}(T_2) - \mu_B^{lo}(T_2) \quad (2.12)$$

Restando (2.12) de (2.11) queda:

$$RT_1 \left[\ln \gamma_A^l X_A^l \gamma_B^l X_B^l \right] - RT_2 \left[\ln \gamma_A^l X_A^l \gamma_B^l X_B^l \right] = \mu_{AB}^o(T_1) - \mu_{AB}^o(T_2) + \mu_A^{lo}(T_2) - \mu_A^{lo}(T_1) + \mu_B^{lo}(T_2) - \mu_B^{lo}(T_1)$$

Haciendo el primer miembro de la expresión anterior igual a $\Delta\mu^o$:

$$RT_1 \left[\ln \gamma_A^l X_A^l \gamma_B^l X_B^l \right] - RT_2 \left[\ln \gamma_A^l X_A^l \gamma_B^l X_B^l \right] = \Delta\mu^o \quad (2.13)$$

Al relacionar los potenciales químicos con la entropía del sistema:

$$\left(\frac{\partial \mu_i^o}{\partial T} \right)_{P,V} = -S_i \quad (2.14)$$

Lo cual se puede expresar como: $\frac{d\mu_i^o}{dT} = -S_i$ o bien $d\mu_i^o = -S_i dT$

Integrando entre las temperaturas consideras: $\int_{T_1}^{T_2} d\mu_i^o = -\int_{T_1}^{T_2} S_i dT$ resulta

$$\mu_i^o(T_2) - \mu_i^o(T_1) = -\int_{T_1}^{T_2} S_i(T) dT \quad (2.15)$$

Además, la entropía esta relacionada con la capacidad calorífica:

$$dS = \left(\frac{C_p}{T} \right) dT \quad (2.16)$$

Integrando entre T_2 y T_1 :

$$S_i^o(T) = S_i^o(T_2) + \int_{T_2}^T \frac{C_{P_i}^o}{T} dT \quad (2.17)$$

Sustituyendo (2.17) en (2.15): $\mu_i^o(T_2) - \mu_i^o(T_1) = - \int_{T_1}^{T_2} \left[S_i^o(T_2) + \int_{T_2}^T \frac{C_{P_i}^o}{T} dT \right] dT$

$$\mu_i^o(T_2) - \mu_i^o(T_1) = - \int_{T_1}^{T_2} S_i^o(T_2) dT - \int_{T_1}^{T_2} \int_{T_2}^T \frac{C_{P_i}^o}{T} dT dT$$

Evaluando la integral del primer sumando:

$$\mu_i^o(T_2) - \mu_i^o(T_1) = (T_1 - T_2) S_i^o(T_2) - \int_{T_1}^{T_2} \int_{T_2}^T \frac{C_{P_i}^o}{T} dT dT$$

Como $C_{P_i}^o \ll 1$, el segundo término se puede despreciar y se obtiene una expresión general:

$$\mu_i^o(T_2) - \mu_i^o(T_1) = (T_1 - T_2) S_i^o(T_2) \quad (2.18)$$

Después de efectuar distintos desarrollos algebraicos y utilizar el concepto de solución regular ref. [12,13] se obtiene la bien conocida ecuación de Vieland:

$$\alpha(T) = -0.5 \frac{RT \ln[4X_B(1 - X_B)] + \Delta S_F(T_F - T)}{(0.5 - X_B)^2} \quad (2.19)$$

En donde $\alpha(T)$ es el parámetro de interacción en función de la temperatura de saturación, X_B es la fracción atómica del elemento V de los compuestos binarios III-V (del Sb para el caso del GaSb), ΔS_F es la entropía de fusión del GaSb, T_F es la temperatura de fusión del GaSb y T es la temperatura de saturación (variable independiente).

En Mathcad se utilizo el siguiente programa de Diagrama de Fase Binarios en el cual se ocupa la formula de Vieland y de esta manera calcular los pesos de la solución que utilizaremos en nuestros experimentos de acuerdo a la temperatura deseada.

Programa de Diagramas de Fase binarios

Parámetros de diferentes compuestos III-V

Compuesto	Temp. de Fusión T_f (K)	Entropía de Fusión S_f (cal/mole)	Parámetro de interacción (cal/mole)
GaSb	$T_f := 983 \cdot K$	$\Delta S_f := 15.8 \cdot u$	$\alpha(T) := (4700 \cdot K - 6.0 \cdot T) \cdot u$

x representa la fracción atómica del elemento V

$$T := (250 + 273) \cdot K$$

$$u := 1 \cdot \frac{\text{cal}}{\text{mole} \cdot K}$$

$$R := 1.9872 \cdot \frac{\text{cal}}{\text{mole} \cdot K}$$

$$x := .00002$$

Given

$$\alpha(T) = -0.5 \cdot \frac{R \cdot T \cdot \ln[4 \cdot x \cdot (1 - x)] + \Delta S_f (T_f - T)}{(0.5 - x)^2}$$

$$\alpha(T) = 259.5816 \text{ s}^{-2} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{kg}$$

$$x(T) := \text{Find}(x)$$

$$x(T) = 0.00011$$

Pesos Atómicos

$$\text{Al} := 26.9815 \text{ gm}$$

$$\text{Ga} := 69.72 \text{ gm}$$

$$\text{In} := 114.82 \text{ gm}$$

$$\text{P} := 30.9738 \text{ gm}$$

$$\text{As} := 74.9216 \text{ gm}$$

$$\text{Sb} := 121.75 \text{ gm}$$

$$W_{\text{III}} := 2.91533 \text{ gm}$$

$$W(T) := (\text{Ga} + \text{Sb}) \cdot \left[\frac{W_{\text{III}} \cdot x(T)}{\text{Ga} \cdot (1 - 2 \cdot x(T))} \right]$$

$$x(T) = 0.00011$$

$$W(T) = 0.00087 \text{ gm}$$

$$X(T) := \frac{\frac{W(T)}{\text{Ga+Sb}}}{\frac{W_{\text{III}}}{\text{Ga}} + 2 \cdot \frac{W(T)}{\text{Ga} + \text{Sb}}} \quad x(T) = 0.00011$$

Con el programa de Mathcad uno puede calcular la solución de GaSb que se necesita y saber la cantidad exacta que se utilizara de cada uno de los materiales que conforman la solución. De acuerdo a la temperatura con la que uno quiere realizar el crecimiento de la capa. Para saber ésta, se usa el diagrama de fase de compuestos binarios, que son formas gráficas que representan el equilibrio entre las fases líquida y sólida, de la mezcla que se desea obtener a una temperatura considerada, a partir de los elementos. Fijando la temperatura de saturación se obtienen las diferentes fracciones atómicas en el líquidus.

2.4. Procedimiento realizado para la obtención de películas de GaSb.

En esta sección se describe el procedimiento llevado a cabo para la obtención de películas de GaSb crecidas sobre sustratos de GaSb mediante Epitaxia desde la Fase Líquida a bajas temperaturas, variando el rango de temperatura de manera sistemática al realizar cada uno de los crecimientos.

2.4.1. Limpieza del material

En virtud de que al momento de realizar los experimentos descritos en este trabajo se contaba solamente con sustratos que comercialmente se conocen con el nombre de “as cut”, es decir, que no están listos para usarse, procedimos a pulir una de sus caras con procedimientos convencionales mecánicos basados en el pulimento mediante el uso de lijas de distintos tamaños de grano. El acabado final para obtener una superficie plana, lisa y de aspecto espejo estuvo basado en el pulimento, también, mecánico de la superficie pero ahora usando alúmina (Al_2O_3) de diferente tamaño de grano.



**Fotografía 2.8. Obleas de GaSb utilizadas como sustrato para las capas crecidas por EFL.
Marca Firebird Semiconductors**

Con el objeto de eliminar tanto residuos orgánicos como metálicos, se efectuó la limpieza de la oblea utilizando solventes orgánicos (Xileno, Acetona, Metanol, hirviendo durante 5 minutos en cada uno de los solventes y el secado se efectuó con nitrógeno cromatográfico. La limpieza del Galio (Ga) consistió en colocarlo en un vaso con Ácido Clorhídrico para quitarle los óxidos que tuviera este durante 5 min., después se terminó el ataque con suficiente metanol.

De la misma manera, se procedió con la limpieza de los materiales utilizados para formar la solución de GaSb (Ga, Sb, GaSb), con el mismo procedimiento utilizado para limpiar el sustrato se utilizó la siguiente solución $1\text{HF}:28\text{H}_2\text{O}_2:60\text{AC}:19\text{H}_2\text{O}$. Para formar la solución de GaSb se necesita saber la cantidad exacta que se utiliza de cada uno de los materiales que conforman la solución. Para saber ésta, se usa el diagrama de fase de compuestos binarios, que son formas gráficas que representan el equilibrio entre las fases líquida y sólida, de la mezcla que se desea obtener a una temperatura considerada, a partir de los elementos. Fijando la temperatura de saturación se obtienen las diferentes fracciones atómicas en el líquido.

2.4.2. Crecimiento EFL de GaSb/GaSb siguiendo el programa de temperatura

I. Se fijó la temperatura de saturación y este dato se coloca en el programa que se utiliza para calcular el diagrama de fase y buscamos la fracción atómica de antimonio correspondiente. Con esta fracción atómica calculamos el peso de GaSb no impurificado para una carga de galio considerada

II.Después de haber desengrasado y atacado el sustrato, Ga y GaSb, como se describió anteriormente, se abre la cámara de crecimiento y se colocan en el bote de grafito, y finalmente se cierra la cámara.

III.Se procede a hacer vacío con la bomba para que absorba el aire que se introdujo del medio ambiente y las impurezas que éste lleva consigo al cargar el sistema.

IV.Una vez efectuado lo anterior, se hace fluir hidrógeno durante 10 min., con el objeto de eliminar la humedad que entra con el aire al abrir el sistema en la cámara de crecimiento. A continuación, se enciende el sistema de crecimiento y se efectúa el siguiente programa de temperatura ver Figura 3.2:

PR1 = 30° C/min.	PR2= 10° C/min.	PR3= 1° C/min.
PL1= 580° C	PL2=300° C	PL3= 288° C
PD1= 60 min.	PD2= 15 min.	PD3= END

Tabla 2.1. Programa que se utilizó en una corrida normal

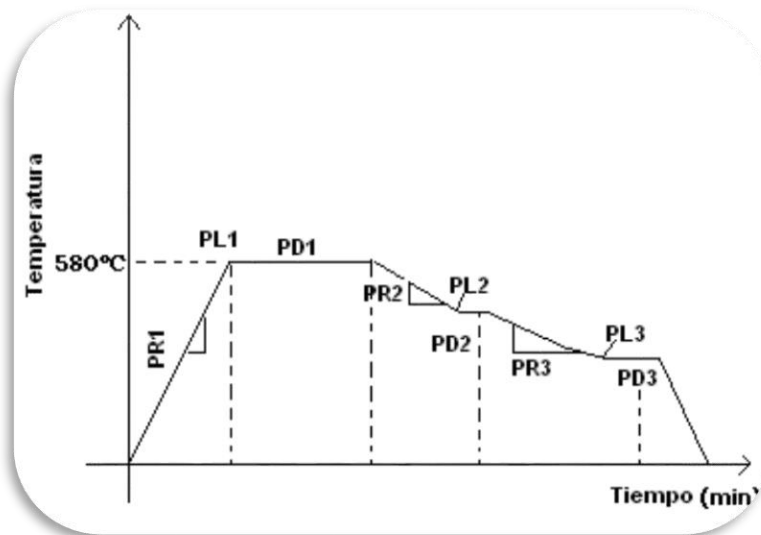


Figura 2.3 Dibujo Esquemático de programa de Temperatura utilizado en una corrida normal.

V.Una vez obtenida la capa epitaxial, se deja enfriar el sistema, y se da por finalizado el experimento.

2.4.3. Descripción del programa de Temperatura

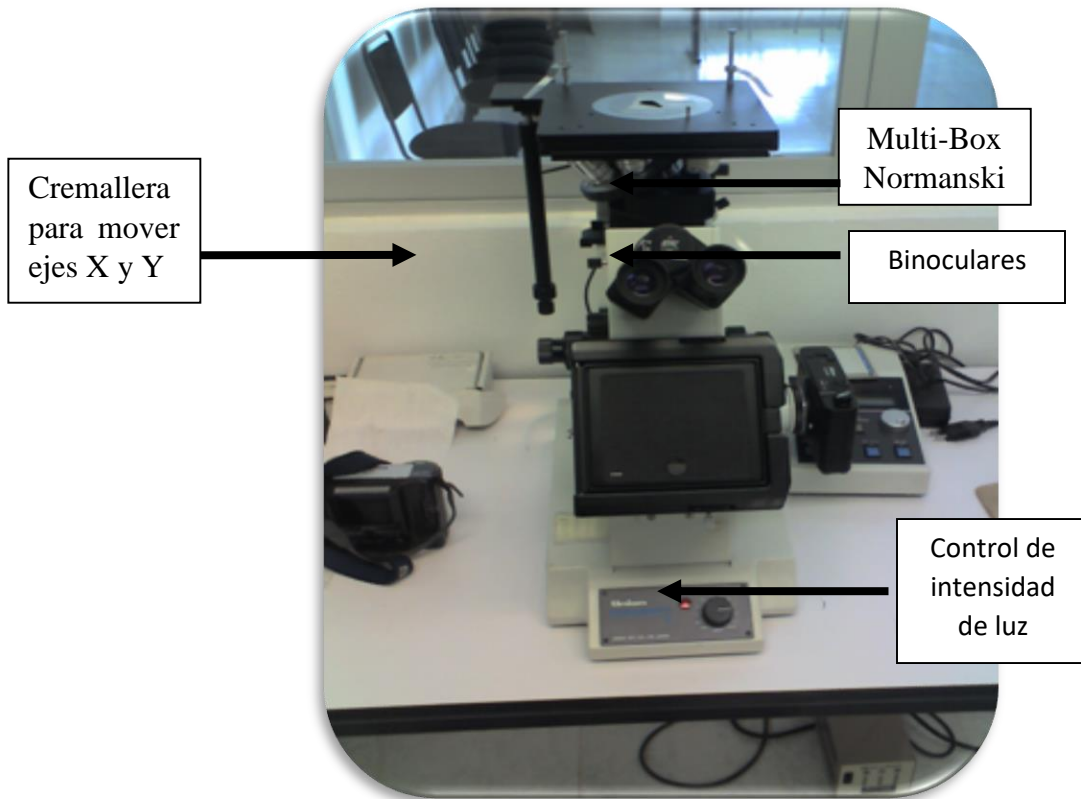
PR1 **sube** la rampa a una temperatura de 30° C/min. hasta llegar a PL1 que son 580° C se disuelve el GaSb y se desorben los óxidos de la superficie del sustrato, ahí se mantiene en PD1 por 60 min., después PR2 baja 10°C/min. hasta llegar a PL2 que es la temperatura de saturación de la solución de ahí se mantiene PD2 durante 15 min., vuelve a bajar la rampa PR3 1°C/min. hasta llegar a la temperatura en que se hará el crecimiento en PL3, el crecimiento se termina separando el sustrato de la solución y se finaliza en PD3.

2.5. Técnicas de caracterización utilizadas

En esta sección se describen las técnicas de caracterización empleadas para el análisis de las capas epitaxiales de GaSb sobre sustratos de GaSb crecidas en este trabajo, a bajas temperaturas mediante epitaxia desde la fase líquida. Estas técnicas de caracterización pueden clasificarse en morfológicas (microscopía óptica, microscopía de fuerza atómica, microscopía electrónica de barrido), ópticas (fotoluminiscencia) y estructurales (espectroscopia Raman y reflectancia en el infrarrojo lejano).

2.5.1. Microscopía óptica.

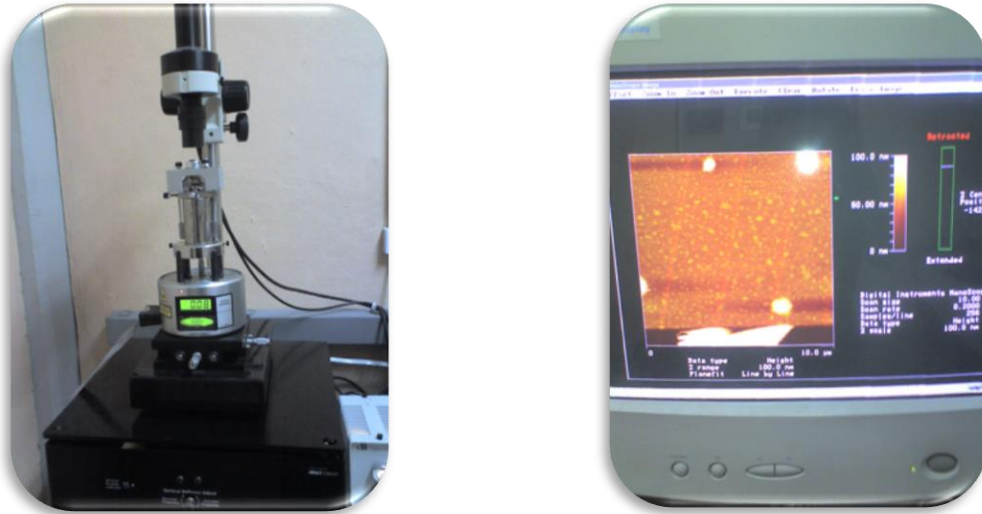
Se utiliza para obtener imágenes detalladas de la superficie así como de corte transversal, y es muy útil para estudiar la morfología superficial en materiales semiconductores. Se pueden tener resoluciones de varias micras dependiendo del alcance del microscopio metalográfico utilizado. Este cuenta con magnificaciones de 5X, 10X, 20X, 50X y 100X, y se puede utilizar en campo claro, y como en oscuro. El equipo que se utilizó consta de un microscopio marca Unión que se encuentra en Centro de Investigación en Comunicación Óptica (IICO) de la UASLP. La Fotografía 2.9 muestra una imagen de dicho equipo.



Fotografía 2.9.- Microscopio metalográfico utilizado para la obtención de imágenes ópticas de las capas de GaSb crecidas por EFL.

2.5.2. Microscopia de Fuerza Atómica.

El Microscopio de fuerza atómica (AFM, de sus siglas en inglés Atomic Force Microscope) es un instrumento mecano-óptico capaz de detectar fuerzas del orden de los piconewtons. Al rastrear la superficie de una muestra, es capaz de registrar continuamente su topografía mediante una sonda o punta afilada de forma piramidal o cónica. La sonda va acoplada a un listón o palanca microscópica muy flexible de sólo unos 200 μm . El microscopio de fuerza atómica ha sido esencial en el desarrollo de la nanotecnología, para la caracterización y visualización de muestras a dimensiones nanométricas ($1 \times 10^{-9} \text{m} = 1 \text{nm}$). En la Fotografía 2.10 se muestra el equipo utilizado así como un ejemplo de imagen AFM obtenida.



Fotografía 2.10.- Microscopio de fuerza atómica utilizado para el análisis de la morfología superficial de las capas de GaSb crecidas a bajas temperaturas.

2.5.3. Microscopia Electrónica de Barrido.

El microscopio electrónico de barrido (SEM, por sus siglas en inglés, scanning electronic microscopy) es un instrumento que permite observar imágenes de la superficie de una muestra obtenidas de la dispersión de un haz de electrones cuando el haz se desplaza sobre la superficie completando un barrido. Los electrones interactúan con los átomos que componen la muestra produciendo señales que contienen información sobre la topografía de la superficie de la muestra la composición y otras propiedades. Los tipos de señales medidas o usadas por un microscopio SEM pueden incluir los electrones secundarios, electrones retrodispersados, emisores de rayos X característicos de los compuestos que forman la muestra.

En el presente trabajo utilizo el microscopio electrónico de barrido (SEM) que se encuentra en el Instituto de Metalurgia de San Luis Potosí para analizar tanto la morfología superficial como el espesor de las capas de GaSb crecidas a bajas temperaturas. Fotografía. 2.11

Detector
(Electrones,
rayos X)



Fotografía 2.11.- Microscopio electrónico de barrido (SEM) del Instituto de Metalurgia de San Luis Potosi

2.5.4. Fotoluminiscencia.

Es un proceso en el que un cuerpo absorbe los fotones (radiación electromagnética) provenientes de una fuente de excitación y luego re-irradia otros fotones. En el caso de cristales puede ser descrito como una excitación de un electrón de la banda valencia a un estado de mayor energía en la banda de conducción, la "termalización" de este electrón hacia el fondo de banda de conducción y a continuación la vuelta a un estado de menor energía en la banda de valencia, esta última transición va acompañada por la emisión de un fotón. La fotoluminiscencia constituye así una técnica de análisis con la que se pueden estudiar algunas propiedades de las capas pues de los espectros de emisión y su comportamiento al variar las condiciones de medición, pueden inferirse los mecanismos que producen la luminiscencia, los cuales a su vez dependen de la perfección de las capas cristalinas, el contenido de impurezas, composición química, etc.

2.5.5. Espectroscopia Raman.

La espectroscopia Raman es una técnica de análisis muy frecuentemente utilizada en la física de estado sólido y química, sirve principalmente para medición de las vibraciones y rotacionales moleculares en bajas frecuencias en un sistema cristalino o de otro tipo. El fundamento básico de este fenómeno surge cuando una estructura poliatómica (sólido, líquido o gas) se ilumina por un rayo láser (radiación monocromática del espectro UV, visible o infrarrojo), y éste es dispersado en su mayor parte por los electrones (dispersión elástica o de Rayleigh), mientras que una pequeña parte es dispersada por vibraciones y/o rotaciones moleculares (dispersión inelástica o de Raman). Esta dispersión inelástica o Raman produce un corrimiento en la frecuencia inicial de la luz láser de excitación. La diferencia entre las frecuencias inicial y final es igual a la frecuencia de vibración molecular o frecuencia del fonón generado.

Los experimentos de dispersión Raman (micro-Raman) se realizaron a temperatura ambiente usando como excitación la línea 5145 Å de un láser de Ar de 20 mW a incidencia normal (geometría de retrodispersión). La luz láser fue enfocada con un microscopio a un diámetro de 10µm sobre la muestra usando una amplificación 50X y una apertura numérica de 0.9. La potencia incidente se eligió a manera de no producir daño irreversible a las muestras. La luz dispersada fue analizada con un espectrómetro triple Jobin-Yvon T64000 operado en la configuración sustractiva y usando como detector un CCD (multichannel charge-coupled device detector) enfriado a 140 K usando nitrógeno líquido. En la Fotografía 2.12 se muestra una imagen del espectrómetro Raman utilizado.



Fotografía 2.12 Espectrómetro Raman utilizado en la medición de vibraciones de red de las capas de GaSb

2.5.6. Reflectancia en el Infrarrojo Lejano.

El método de Reflectividad en el Infrarrojo lejano ($50\text{-}400\text{cm}^{-1}$) se utiliza comúnmente para caracterizar películas epitaxiales de compuestos semiconductores III-V, por medio de la medición experimental de las frecuencias de vibraciones de red típicas del material. El principio básico sobre el cual esta basada esta técnica es la incidencia de pulsos energéticos de radiación infrarroja generados interferométricamente (FTIR) sobre la muestra a analizar, de tal manera que la reflectividad de esta pueda ser detectada para la obtención de un espectro de vibraciones de red. Las mediciones de Reflectividad fueron realizadas con un Espectrómetro Infrarrojo de Transformada Rápida de Fourier (FTIR) marca BRUKER IFS con sistema de evacuación de aire para eliminar la absorción infrarroja del vapor de agua. Dicho equipo se encuentra en el Instituto de Investigación en Comunicación Óptica de San Luis Potosí.

C A P Í T U L O III : RESULTADOS Y DISCUSIÓN.

Introducción.

En este capítulo se muestran los resultados obtenidos en este trabajo, así como su discusión. Se describen las condiciones experimentales bajo las cuales fueron realizados los diferentes crecimientos de capas de GaSb sobre sustratos de GaSb mediante Epitaxia desde la Fase Líquida. Dichos crecimientos comprenden variaciones en temperatura (300°C a 200°C) de crecimiento principalmente. Además de lo anterior, se describen las condiciones experimentales bajo las cuales se realizó la caracterización morfológica, óptica (fotoluminiscencia), estructural (reflectancia en el infrarrojo lejano) y morfológica (OM, AFM y SEM) de las películas de GaSb.

3.1. Caracterización de las capas de GaSb por microscopía óptica, de fuerza atómica y electrónica de barrido: morfología superficial.

Se realizaron un número importante de crecimientos, tal y como se muestra en la tabla 3.1. En esta tabla se resume la información relacionada con los crecimientos de las capas de GaSb sobre sustratos de GaSb a distintas temperaturas mediante epitaxia desde la fase líquida (EFL) a distintas temperaturas de crecimiento. También se muestran datos adicionales como el valor de la rampa de enfriamiento y el tiempo de contacto.

Tabla 3.1. Se muestra en forma resumida los datos de los crecimientos de GaSb/GaSb por EFL realizados en este trabajo de investigación.

Muestra	Fecha	Temperatura	$\Delta T \pm 0.5^\circ\text{C}$	Tc
Exp1	12/12/2007	300°C	12°C	20 min
Exp2	14/12/2007	300°C	12°C	20 min
Exp3	05/02/2008	300°C	12°C	20min
Exp4	06/02/2008	300°C	12°C	16min
Exp5	06/02/2008	300°C	12°C	16min
Exp6	07/02/2008	300°C	12°C	12 min
Exp7	07/02/2008	300°C	12°C	8 min
Exp8	08/02/2008	300°C	12°C	4 min
Exp9	25/02/2008	250°C	12°C	20 min
Exp10	26/02/2008	250°C	12°C	16 min
Exp11	26/02/2008	250°C	12°C	12 min
Exp12	26/02/2008	250°C	12°C	8 min
Exp13	27/02/2008	250°C	12°C	4 min
Exp14	18/03/2008	300°C	12°C	5 min
Exp15	25/03/2008	300°C	12°C	4 min
Exp16	25/03/2008	300°C	12°C	3 min
Exp17	27/03/2008	300°C	12°C	2 min
Exp18	27/03/2008	300°C	12°C	1 min
Exp19	31/03/2008	250°C	2°C	5 min
Exp20	31/03/2008	250°C	2°C	4.30 seg
Exp21	01/04/2008	250°C	12°C	5 min
Exp22	02/04/2008	250°C	12°C	4 min
Exp23	02/04/2008	250°C	12°C	3 min
Exp24	02/04/2008	250°C	12°C	2 min
Exp25	03/04/2008	250°C	12°C	1 min
Exp26	03/04/2008	300°C	12°C	5 min

Exp27	15/04/2008	200°C	12°C	5 min
Exp28	15/04/2008	200°C	12°C	4 min
Exp29	16/04/2008	200°C	12°C	3 min
Exp30	16/04/2008	200°C	12°C	2 min

3.1.1 Morfología superficial de capas depositadas mediante epitaxia desde la fase líquida

La superficie ideal de una capa obtenida por Epitaxia desde la Fase Líquida debería ser plana sin características superficiales, sin embargo, presentan una variedad de irregularidades superficiales que pueden afectar su utilidad en aplicaciones de dispositivos, en los que requieren interfases planas entre capas y estructuras multicapa. La literatura refiere que la morfología superficial es una de las características principales de la LPE y es la principal desventaja frente a otras técnicas de crecimiento, entre las irregularidades más usuales presentadas por las capas epitaxiales encontradas son:

3.1.1.1 Patrón de Terrazas.

Probablemente es la característica más distintiva de material crecido por EFL. Las terrazas aparecen en superficies del sustrato ligeramente desorientadas de un plano. Para reducir este efecto hay dos parámetros importantes, uno de ellos es la orientación cuidadosa del sustrato y otro la sobresaturación de la solución la cual controla la densidad de nucleación.

3.1.1.2 Pinholes.

Son agujeros que pasan directamente a través de la capa hasta el sustrato y se provocan por el no mojado de la superficie del sustrato o por contaminación que inhibe la nucleación. Este problema puede superarse mediante una mejor preparación del sustrato en cuanto a su limpieza.

3.1.1.3 Inclusiones.

Se causan por un pinhole que se ha rellenado parcialmente durante el crecimiento.

3.1.1.4 Líneas de Menisco.

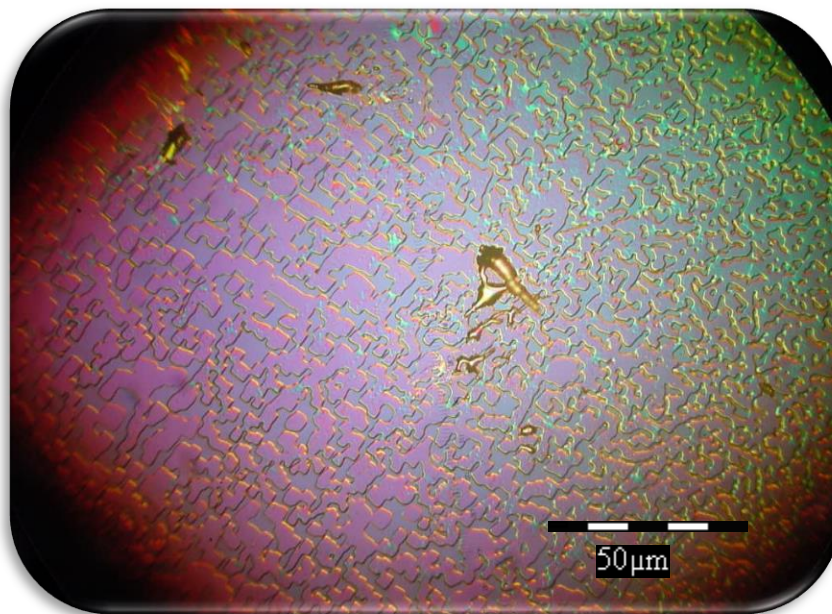
Son finas líneas sobre la superficie de la capa y se originan por el movimiento discontinuo de la solución sobre el sustrato y son evidentes en particular en la técnica de deslizamiento. Es característica de las superficies crecidas por EFL generalmente no es un problema y se puede suprimir en gran parte con un movimiento rápido para remover la solución.

3.1.1.5 Fallas de apilamiento

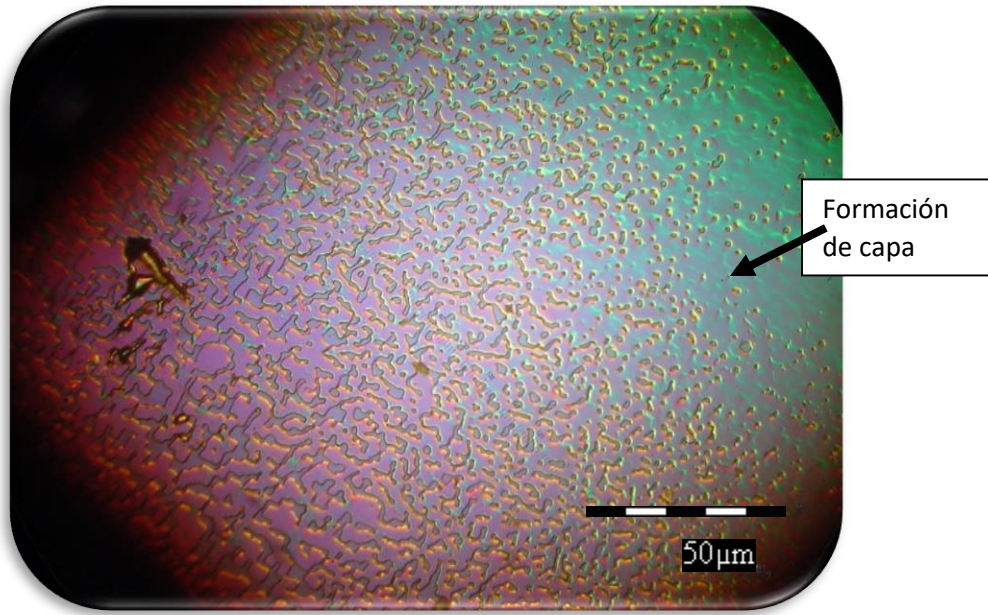
Se debe interrupción a la secuencia de apilamiento de la estructura fcc compacta ABCABCABC.

3.1.2. Microscopia óptica

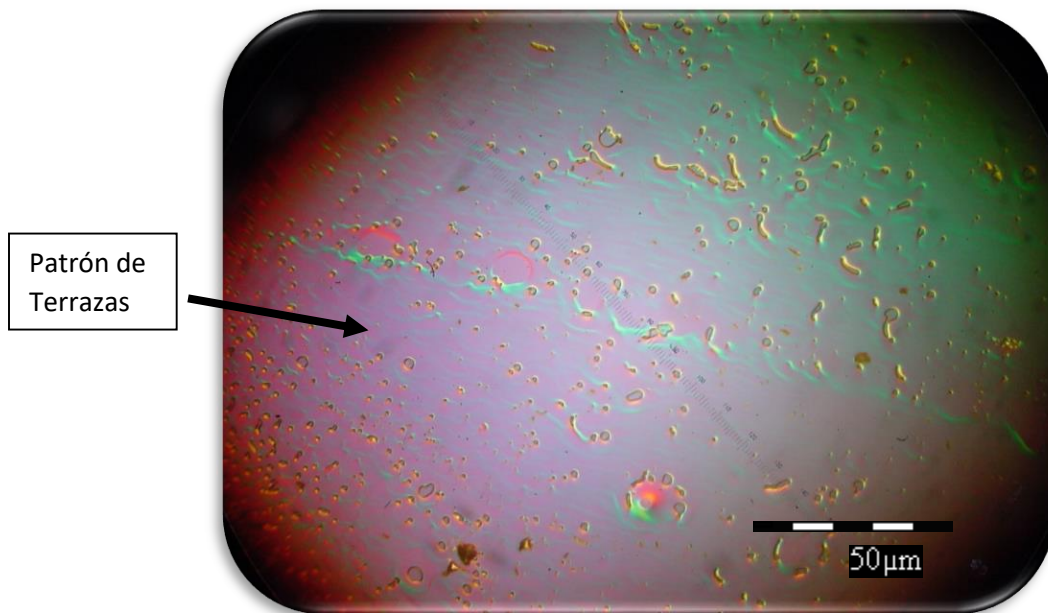
Las fotografías 3.1 a 3.3 muestran imágenes obtenidas con microscopio metalográfico en diferentes regiones de la superficie de la muestra 4, correspondientes a la capa de GaSb, crecida por EFL a 300° C sobre sustrato de GaSb. Esta fue tomada en campo claro a una magnificación de 20X, el tiempo de crecimiento fue de 20 minutos. Se puede apreciar en la figura 3.14 el patrón de terrazas que es debido a la desorientación del sustrato. En la fotografía 3.1 se observa del lado derecho la capa con pinholes debido a un mal mojado del sustrato esta situación se agrava a medida que avanzamos al lado izquierdo donde se ve que la capa no cubre bien al sustrato. En la fotografía 3.2 del mismo crecimiento se observa que definitivamente no hubo crecimiento y solo son notables unas islas aisladas de GaSB [17].



Fotografía 3.1 Micrografía óptica que muestra la superficie de la capa de GaSb de la muestra número 4 a 20X, observada en campo claro. Se aprecia como se va formando la capa.

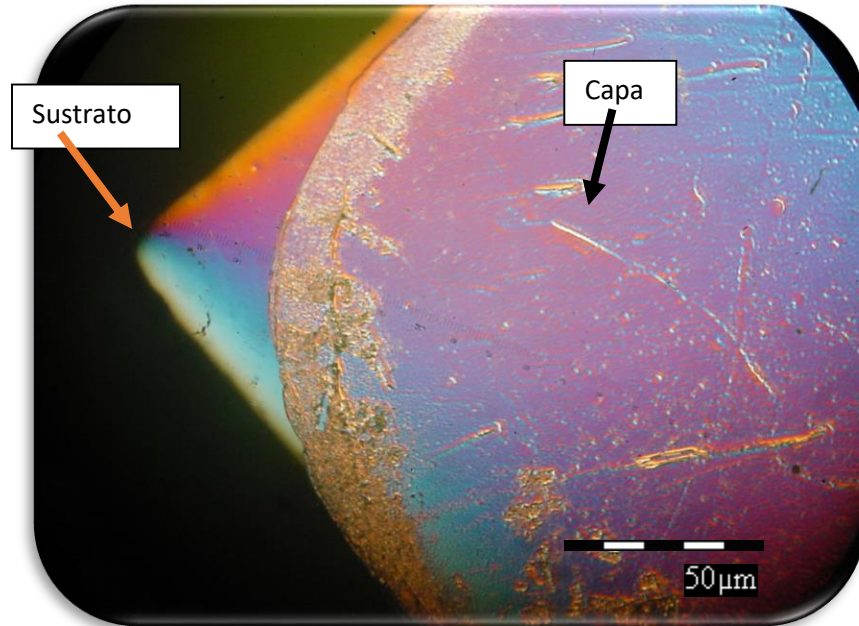


Fotografía 3.2. En esta micrografía óptica se puede apreciar la formación de la capa en el sustrato en campo claro.

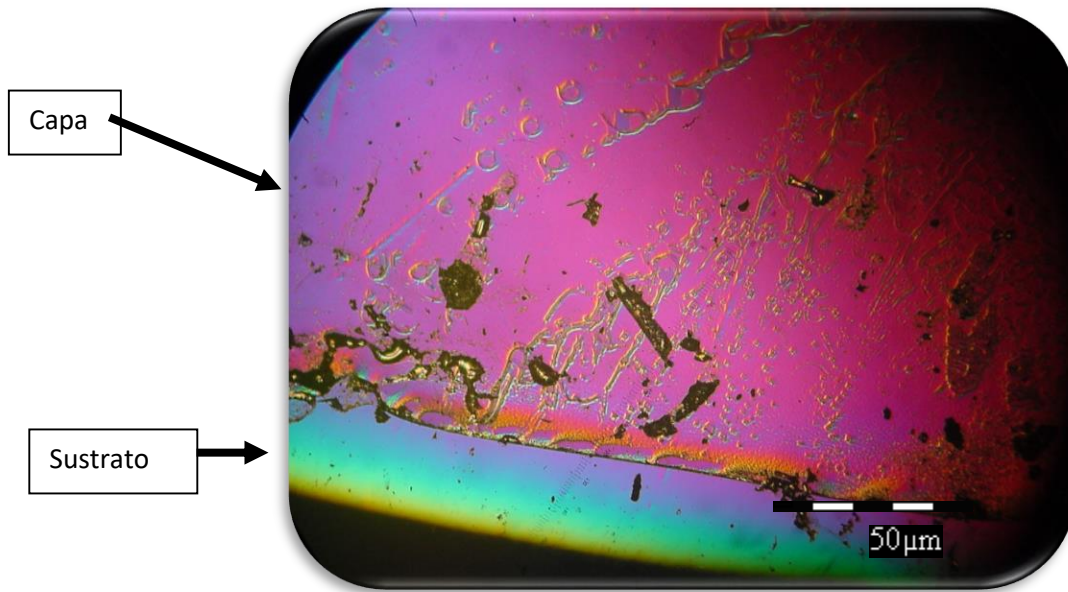


Fotografía 3.3 Superficie de la capa de GaSb de la muestra número 4 a 20X, observada en campo claro. Se aprecia el patrón de terrazas que es debido a la desorientación del sustrato.

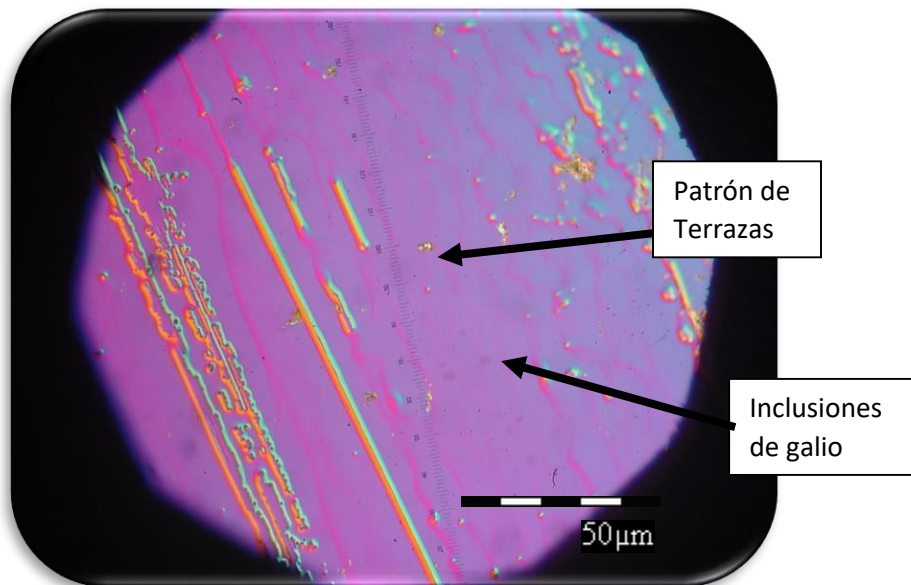
La fotografía 3.4, tomada a la muestra 5, corresponde a la superficie de la capa de GaSb, crecida por EFL a 300° C sobre sustrato de GaSb observada en un campo claro a una magnificación de 20X, el tiempo de crecimiento fue de 16 minutos, se puede apreciar el patrón de terrazas que es debido a la desorientación del sustrato [17]. Esta foto se tomó de modo que apareciera la frontera entre la capa y el sustrato para evidenciar el crecimiento epitaxial.



Fotografía 3.4 Superficie de la capa de GaSb de la muestra número 5 a 20X, observada en campo claro. Se aprecia el patrón de terrazas.

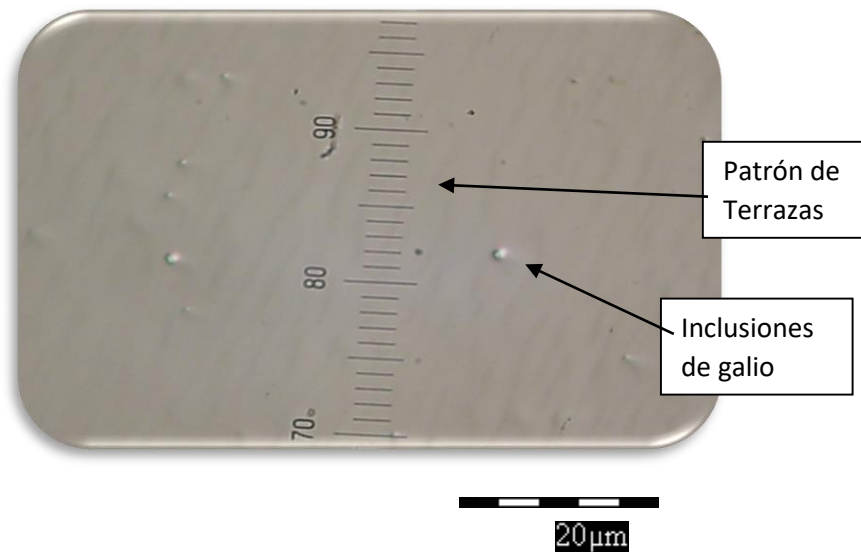


Fotografía 3.5 Superficie de la Capa de GaSb de la muestra número 6 donde se puede apreciar donde está la capa y el sustrato. También que la capa presenta irregularidad.

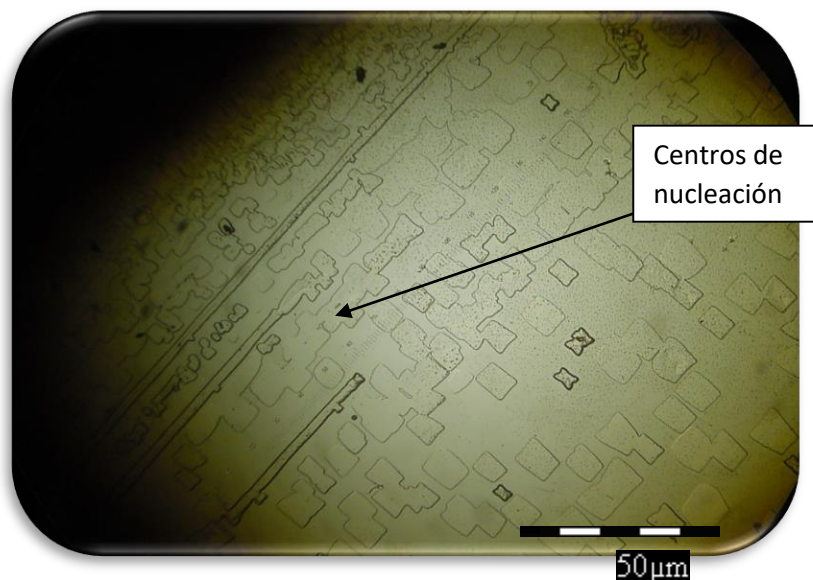


Fotografía 3.6 Superficie de la Capa de la muestra 7 donde se puede apreciar el patrón de terrazas que es debido a la desorientación del sustrato e inclusiones de galio.

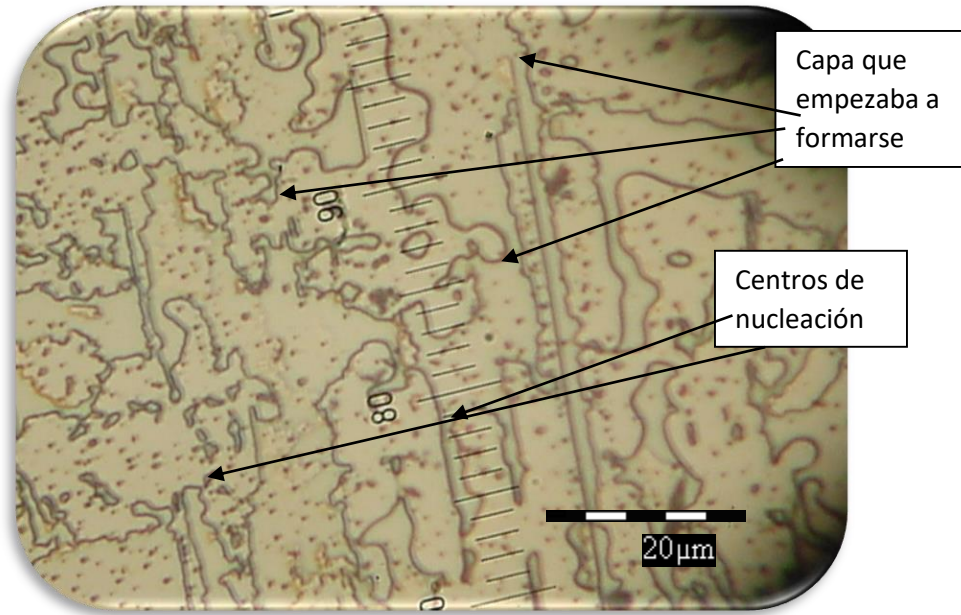
La fotografía 3.7, tomada a la muestra 24, corresponde a la superficie de la capa de GaSb, crecida por EFL a 250° C sobre sustrato de GaSb observada en un campo claro a una magnificación de 50X, el tiempo de crecimiento fue de 2 minutos, se puede apreciar el patrón de terrazas que es debido a la desorientación del sustrato. [17].



Fotografía 3.7 Superficie de la capa de GaSb de la muestra número 24 a 50X, observada en campo claro. Se aprecia el patrón de terrazas que es debido a la desorientación del sustrato.



Fotografía 3.8 Superficie de la muestra número 22, se observan capas incompletas y unos puntos que probablemente son centros de nucleación.



Fotografía 3.9. Superficie de la muestra número 23 se pueden observar mejor lo que pueden ser centros de nucleación y como la capa no se formó completamente.

Se observan capas incompletas con una gran parte del sustrato descubierto, se pueden observar unos pequeños puntos tanto en la capa como en el sustrato cuya forma no se puede resolver en el microscopio óptico, estos puntos son probablemente centros de nucleación que no pudieron desarrollarse en capas debido al estado superficial del sustrato y la baja temperatura del crecimiento.

3.1.3. Microscopia de Fuerza Atómica

Como complemento a las imágenes ópticas, se obtuvieron también imágenes de la morfología superficial de las muestras empleando un microscopio de fuerza atómica. Esto se hizo también para observar si existían islas aun más pequeñas que las observadas en el microscopio óptico y determinar su forma.

Las figuras 3.10, 3.11 y 3.12 muestran la apariencia típica de las muestras de GaSb/GaSb crecidas por EFL en 2 y en 3 dimensiones. Se observa un tamaño variable de las islas teniendo además formas irregulares.

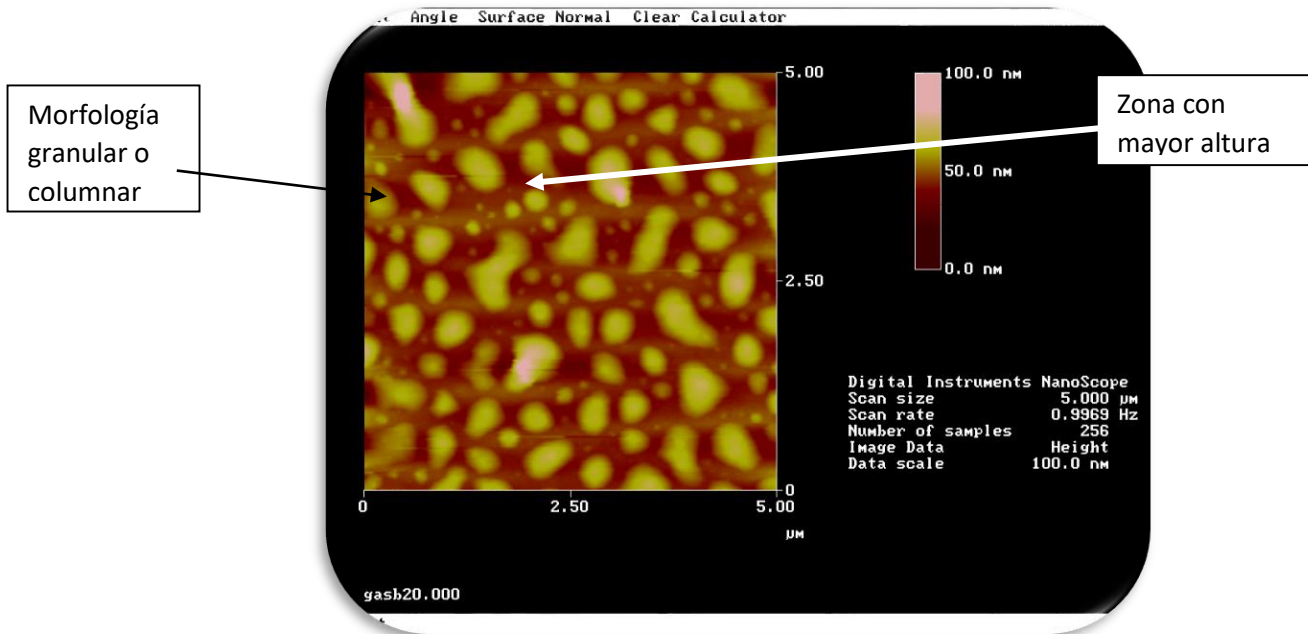


Foto 3.10 Superficie de la muestra 29 a una $T=200^\circ\text{C}$ por AFM, se observa una morfología granular o columnar, en las regiones claras representan zonas con mayor altura, mientras que la regiones oscuras representan zonas bajas.

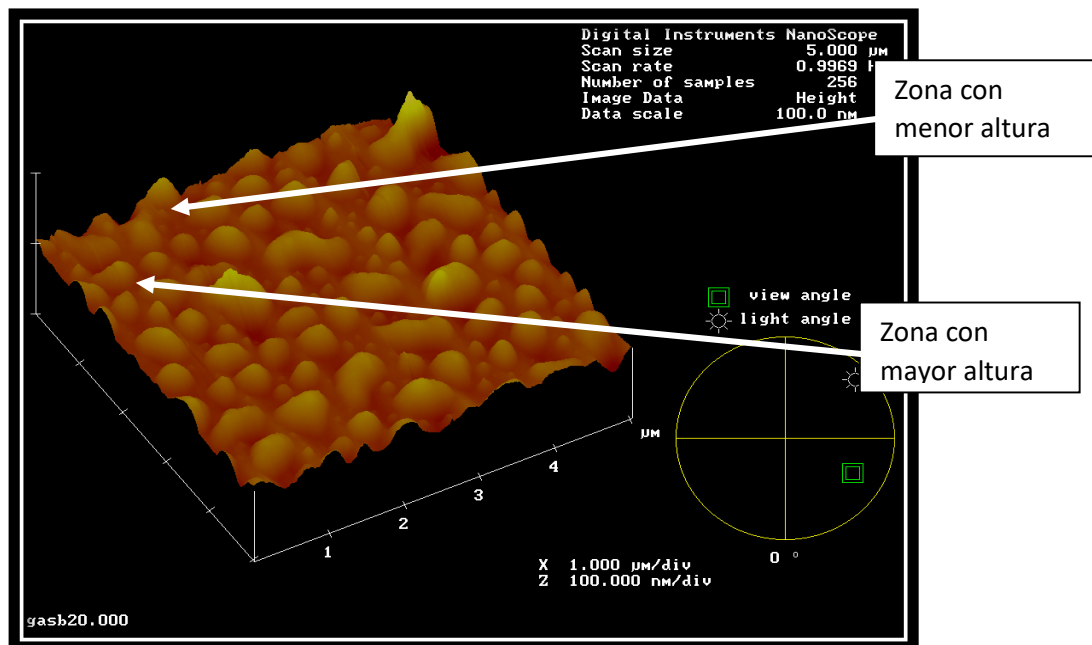


Foto 3.11 Superficie de la muestra a una $T=200^\circ\text{C}$ por AFM, se observa en 3D una morfología granular o columnar, en las regiones claras representan zonas con mayor altura, mientras que la regiones oscuras representar zonas bajas.

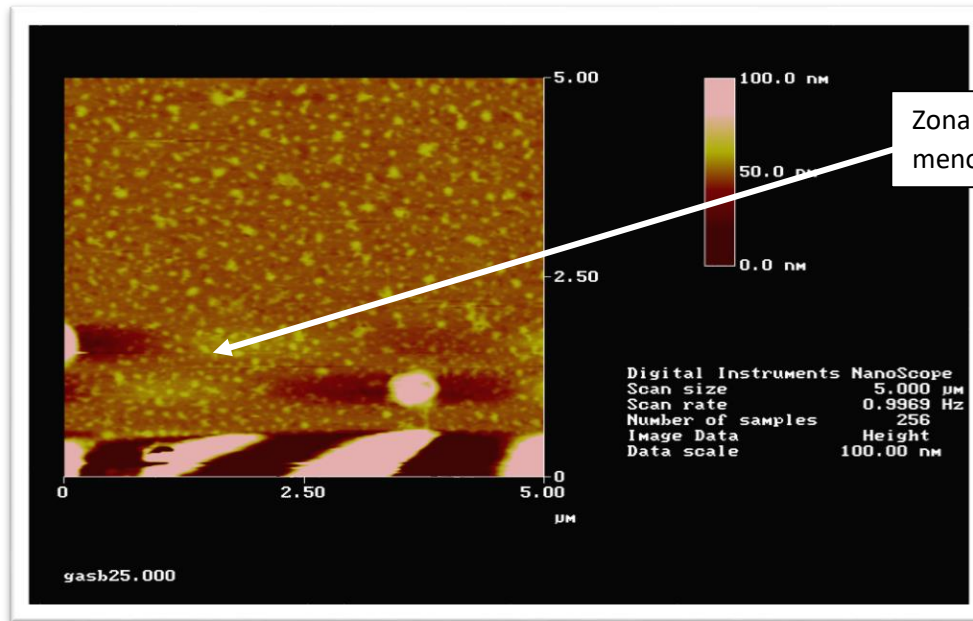
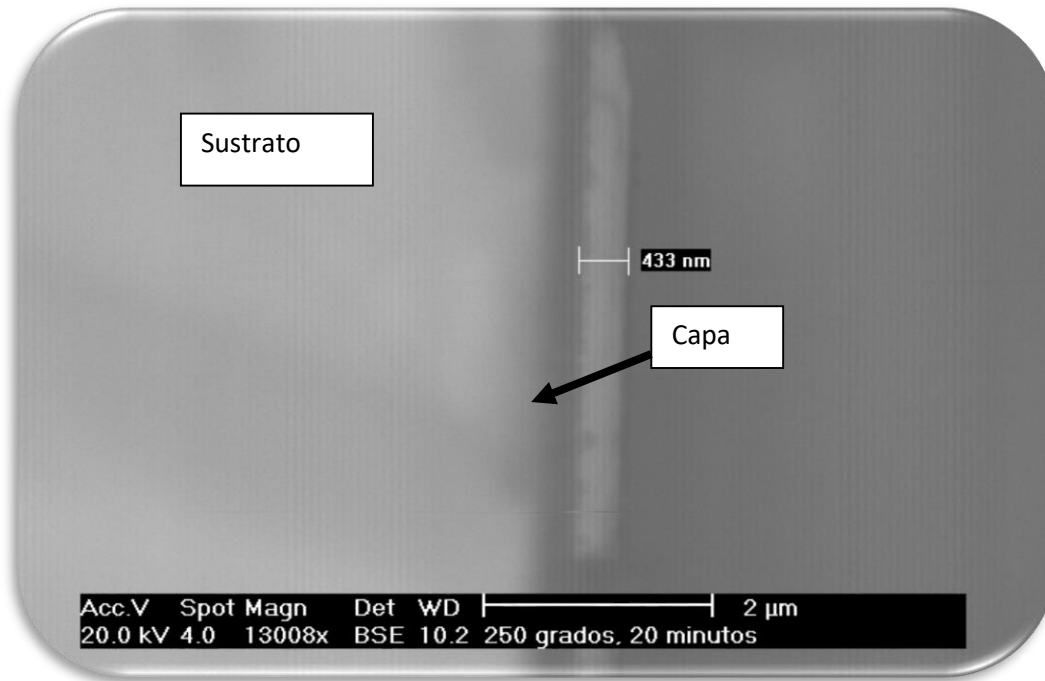


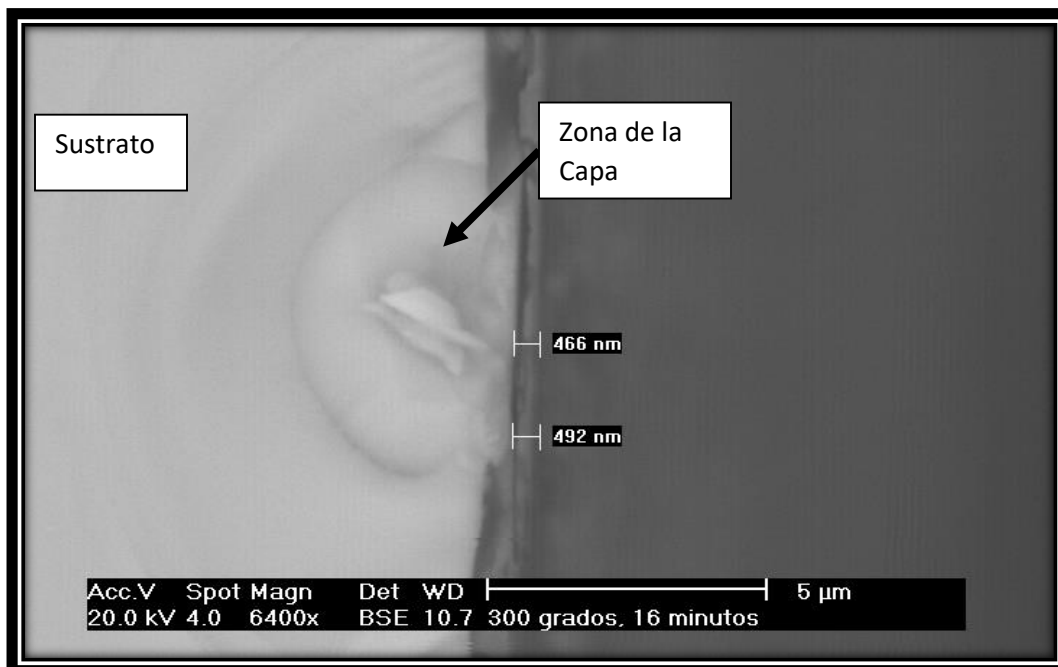
Foto 3.12 Superficie de la muestra 22 a una $T=250^{\circ}\text{C}$ por AFM, se observa una morfología granular o columnar, en las regiones claras representan zonas con mayor altura, mientras que las regiones oscuras representan zonas bajas.

3.1.4. Microscopia Electrónica de Barrido

A continuación, se presentan micrografías tomadas en microscopio electrónico de barrido (SEM) de las capas epitaxiales obtenidas en este trabajo a temperaturas de 250°C y 300°C , donde se puede apreciar el espesor de una de 2 de estas capas.



Fotografía 3.13 Espesor de la muestra 9 a una $T=250^{\circ}\text{C}$, donde se puede ver el sustrato y el espesor de la capa de 433nm.



Fotografía 3.14 Espesor de la muestra 4 a una $T=300^{\circ}\text{C}$, se puede apreciar que no tiene un clivado correcto por eso se ve de esa forma y también se puede ver el espesor de la capa.

Estas imágenes muestran que se obtuvieron capas epitaxiales con espesor menor a una micra. Cabe mencionar que para poder tomar estas fotos es necesario clivar y revelar las capas justo antes de introducirlas a la cámara del microscopio. Esto se hizo en un ambiente diferente al que normalmente se hace este proceso por lo que los clivados no resultaron perfectos como se puede observar en las fotos.

3.2. Caracterización por fotoluminiscencia: bandas de emisión.

Una comprensión detallada de los espectros de emisión fotoluminiscente (FL) de las capas crecidas en este trabajo requeriría de un mayor número de experimentos, y este no es el objetivo de la tesis, de esta forma se presentan los espectros de fotoluminiscencia de algunas de las capas obtenidas para compararlos con los espectros de emisión del sustrato de GaSb usado, la diferencia en la forma de línea entre el espectro FL de la muestra y el del sustrato sirve también como una prueba más de la existencia de las capas de GaSb crecidas sobre sustratos de GaSb. Se muestran en la Figura 3.1 los espectros típicos de fotoluminiscencia (FL) del sustrato de GaSb, así como también de 2 capas de GaSb crecidas a 250 y 300 °C respectivamente.

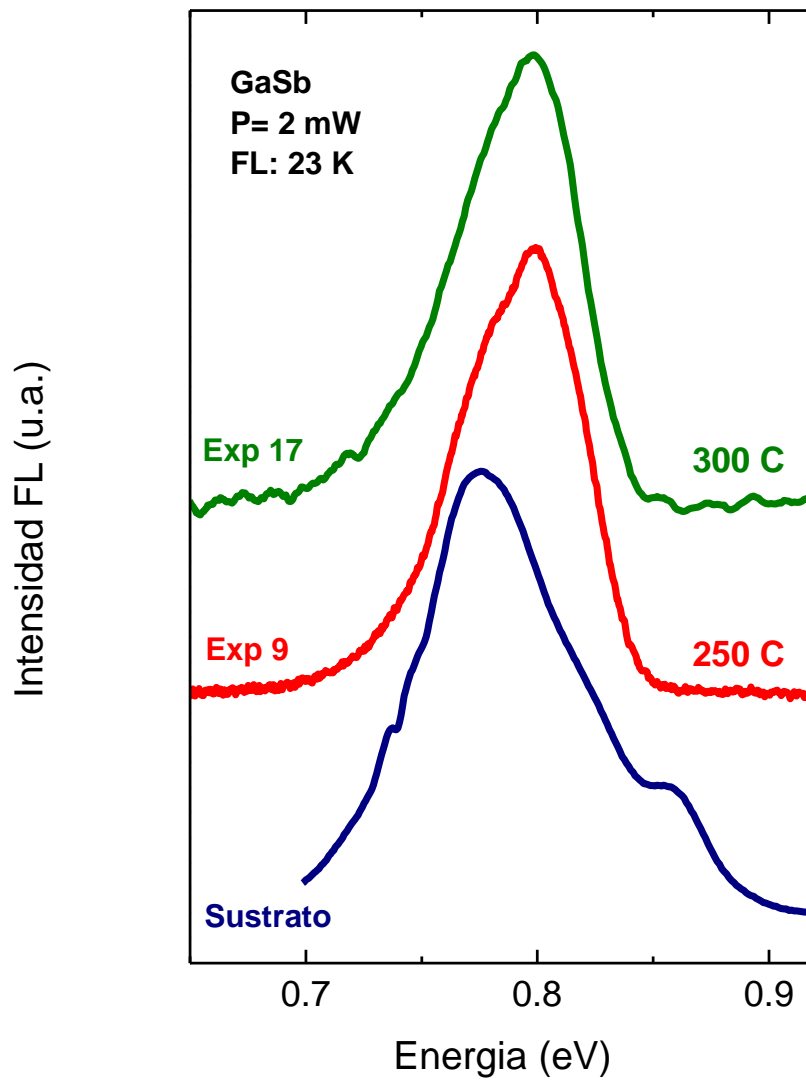


Figura 3.1 Espectros típicos de fotoluminiscencia (FL) de capas de GaSb/GaSb de capas crecidas a 250 y 300 °C, así como del sustrato de GaSb sobre las cuales fueron depositadas. Todas las mediciones FL fueron medidas a 23 K y con 2 mW de potencia de excitación de un láser de He-Ne a 632 nm.

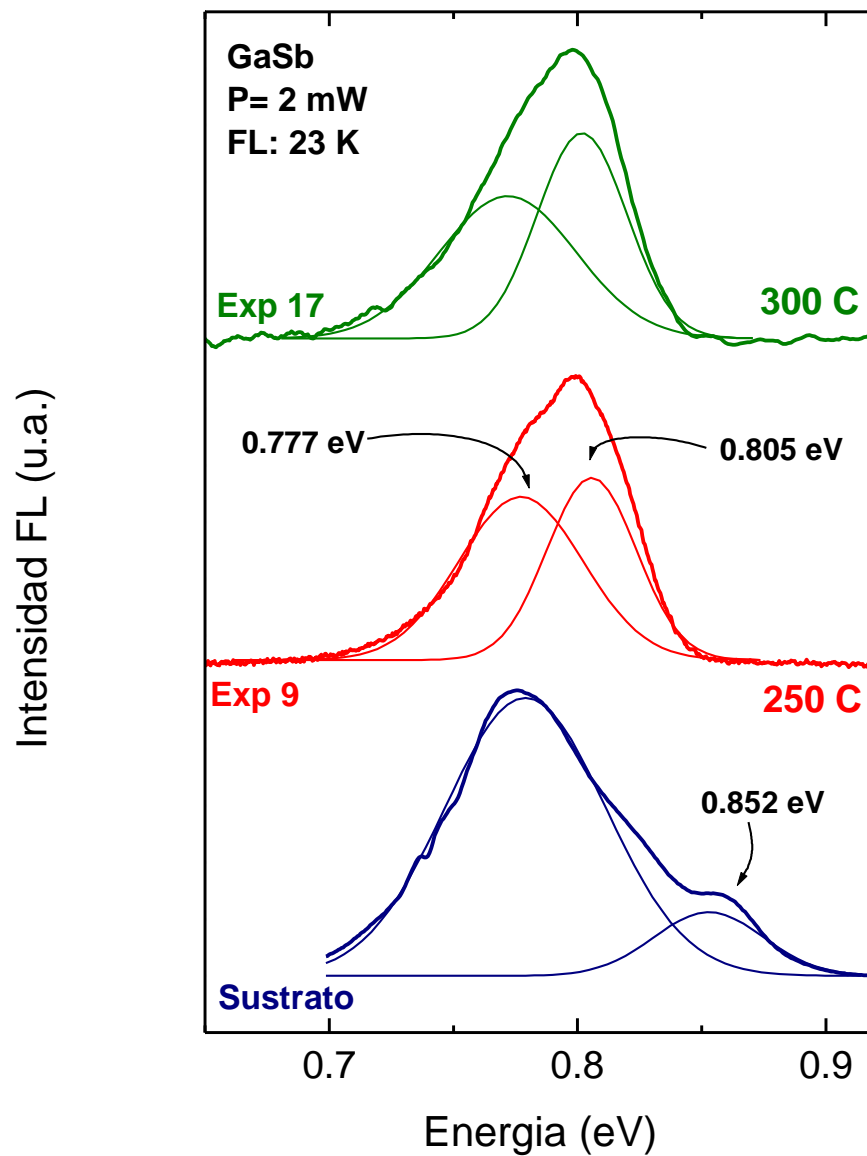


Figura 3.2. Espectros de fotoluminiscencia deconvolucionados a 2 componentes, para el sustrato de GaSb como para dos capas crecidas a 250° C y 300° C respectivamente. Observamos también que los picos de emisión tienen un pequeño corrimiento, donde la emisión de materiales con características diferentes da espectros muy distintos, ya que la luminiscencia es muy distinta a la del sustrato.

Se puede observar una diferencia notable en la forma de línea (FL) entre el sustrato y las capas, por lo que se procedió a deconvolucionar en 2 componentes cada una de las señales (FL) obtenidas experimentalmente, tal y como se muestra en la Figura 3.2. La primera banda de emisión se sitúa alrededor de 777 meV para todos los espectros, y la cual coincide con la emisión principal del sustrato de GaSb. Esta banda de emisión es atribuida a la transición aceptor-donador superficial (*defecto nativo* del complejo $V_{Ga}Ga_{Sb}$ [19] y es comúnmente también conocida como banda A. Esta banda se detecta en los crecimientos EFL debido a que el área expuesta a la excitación láser se conforma tanto de islas como del sustrato mismo. La segunda banda presente en el espectro FL de las capas se sitúa alrededor de 805 meV y es debida a una transición excitónica atribuida a una recombinación libre a ligada involucrada con el defecto nativo $V_{Ga}Ga_{Sb}$. [20]. Una tercera banda observada en el espectro FL del sustrato centrada en 852 meV no pudo ser identificada de acuerdo a las bandas reportadas en la literatura. Cabe mencionar que todos los espectros FL fueron medidos bajo las mismas condiciones, y a una temperatura de 23 K, con una potencia de excitación láser He-Ne (632 nm) de 2 mW.

3.3. Caracterización por espectroscopia Raman: vibraciones de red.

Otra de las técnicas de caracterización estructural muy comúnmente usadas en el análisis de los materiales semiconductores es la espectroscopia Raman. Mediante esta técnica se puede medir directamente la frecuencia de vibración de la red cristalina del GaSb. En la Figura 3.3 se puede observar la presencia de dos modos de vibración, los cuales son: TO-GaSb (trasversal óptico) centrado en 226 cm^{-1} y LO-GaSb (longitudinal óptico) centrado en 235 cm^{-1} . Estos dos modos son característicos del semiconductor GaSb y en este caso se observan tanto en la capa EFL como en el sustrato. Sin embargo, cabe mencionar que el modo TO-GaSb es prohibido teóricamente para la orientación (001) de la red de GaSb, pero en la realidad aparece debido al desorden planar presente en la red (001). De acuerdo a los espectros de dispersión Raman es más intenso el modo prohibido TO-GaSb para el sustrato, que para las capas. Esto sugiere un mayor desorden en la red del sustrato de GaSb que en el de las capas EFL. Esto último constituye un método más para determinar la existencia de las capas de GaSb crecidas por epitaxia desde la fase líquida. El tamaño del área del spot usado en los espectros es de $10\mu\text{m}$.

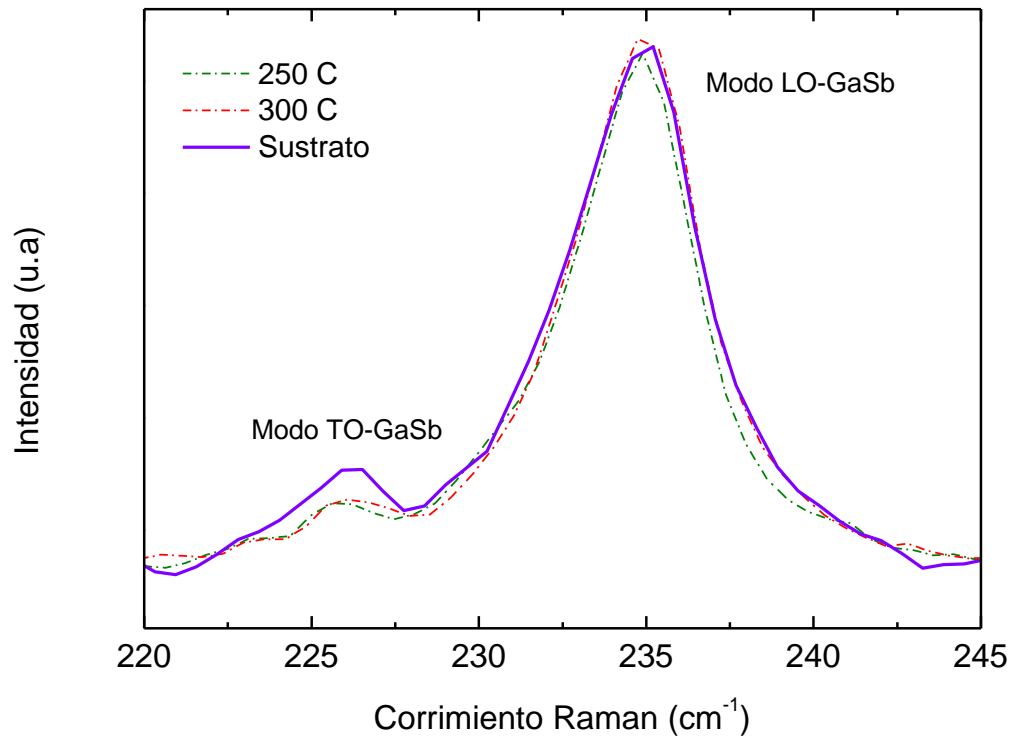


Figura 3.3. Espectros de dispersión Raman típicos en las capas de EFL y como es bien sabido la calidad de las capas hechas por EFL es mejor que la de los sustratos.

3.4. Caracterización por espectroscopia de reflectancia en el infrarrojo lejano: vibraciones de red.

Otro de los métodos utilizados para caracterizar las capas EFL obtenidas fue la reflectividad en el lejano infrarrojo (50-400 cm⁻¹), la cual resulta útil para evaluar algunas propiedades como la concentración de portadores (n , p), así como la respectiva movilidad (μ) de los mismos. Adicionalmente, sirve para determinar el espesor de las películas (d).

Este método se distingue por ser no destructivo y tampoco requiere contactos especiales para realizar la caracterización como lo requiere la técnica de efecto Hall. Comúnmente se ajustan siete parámetros:

ω_{pc} : Frecuencia de Plasma de la capa

γ_{pc} : Reciproco del tiempo de dispersión de la capa

γ_c : Constante de amortiguamiento de la capa

ω_{ps} : Frecuencia de Plasma del sustrato

γ_{ps} : Reciproco del tiempo de dispersión del sustrato

γ_s : Constante de amortiguamiento del sustrato

d : Espesor de la capa.

Al usar muchos parámetros de ajuste se puede obtener un muy buen ajuste, sin embargo, se pierde significado físico por lo que se optó por obtener la menor cantidad de los mismos. Para tal efecto, se ajusta primero los parámetros del sustrato y así tomarlos como valores fijos cuando se realice el ajuste de la capa. De esta manera, solo tendremos que ajustar tres parámetros para la capa (ω_{pc} , γ_{pc} , γ_c) y el correspondiente para el espesor.

Una vez efectuado lo anterior, se fijan los valores de los cuatro parámetros para el sustrato de GaSb que son: la frecuencia de plasma, inverso del tiempo de dispersión de los portadores libres, la constante de amortiguamiento y el correspondiente espesor $7.6\mu\text{m}$, cuyo valor ya se obtuvo experimentalmente. En consecuencia, para la capa de GaSb crecida por LPE los parámetros que se ajustan son tres: la frecuencia de plasma de los portadores libres, el inverso del tiempo de dispersión de los portadores libres y la constante de amortiguamiento.

Se procede a efectuar su ajuste a la ecuación teórica de reflectividad a incidencia normal (3.1) que es la siguiente [15]:

$$R = \left| \frac{(1 - n_l)(n_l + n_s) + (1 + n_l)(n_l - n_s) \exp(2i\omega n_l d / c)}{(1 + n_l)(n_l + n_s) + (1 - n_l)(n_l - n_s) \exp(2i\omega n_l d / c)} \right|^2 \quad (3.1)$$

donde \mathbf{R} es la reflectividad, $n_l = \sqrt{\varepsilon_l}$ y $n_s = \sqrt{\varepsilon_s}$, son los índices de refracción complejos de la capa y del sustrato, respectivamente, ε_l y ε_s son las funciones dieléctricas correspondientes, d es el espesor de la capa, ω_p es la frecuencia de plasma y c la velocidad de la luz. Esta ecuación es la que se utiliza para realizar el ajuste de los parámetros de la capa mediante el método Simplex, se incorpora en el programa de ajuste de curvas llamado:

❖ Simplex el cual está escrito en lenguaje Pascal [16].

Se realiza el ajuste de los datos experimentales adoptando el modelo más simple para la función dieléctrica, el cual contiene la contribución de la red y de los portadores libres. Dicho modelo está representado por la ecuación:

$$\varepsilon = \varepsilon_\infty \left(1 + \frac{\omega_{LO}^2 - \omega_{TO}^2}{\omega_{TO}^2 - \omega^2 - i\gamma\omega} \right) - \varepsilon_\infty \frac{\omega_p^2}{\omega(\omega + i\gamma_p)} \quad (3.2)$$

en la que ε_∞ es la constante dieléctrica de alta frecuencia, ω_{LO} la frecuencia óptico longitudinal, ω_{TO} es la frecuencia óptico transversal, γ es la constante de amortiguamiento de los fonones, respectivamente. Los valores correspondientes son $\omega_{LO} = 236.2 \text{ cm}^{-1}$, $\omega_{TO} = 225.5 \text{ cm}^{-1}$, $\varepsilon_\infty = 14.45$, además ω es la frecuencia de barrido, ω_p es la frecuencia de plasma que está relacionada a la concentración de portadores libres n , mediante:

$$\omega_p = \left[\frac{ne^2}{m^* \varepsilon_0 \varepsilon_\infty} \right]^{\frac{1}{2}} \quad (3.3)$$

y $\tau_p = \frac{1}{\gamma_p}$ es el tiempo de dispersión de los portadores libres relacionado con la movilidad μ , mediante la expresión

$$\tau_p = \frac{\mu m^*}{e} \quad (3.4)$$

en donde $m^* = 0.063m_0$ es la masa efectiva de conductividad del electrón, e la carga electrónica y ϵ_0 la constante de permitividad en el vacío. Las expresiones (3.3) y (3.4) se utilizan indistintamente, trátase de huecos (p) o de electrones (n).

Para cada una de las capas de GaSb crecidas sobre sustrato de GaSb, a las temperaturas de crecimiento especificadas, se realizó el ajuste respectivo y se obtuvieron los espectros de reflectividad correspondientes.

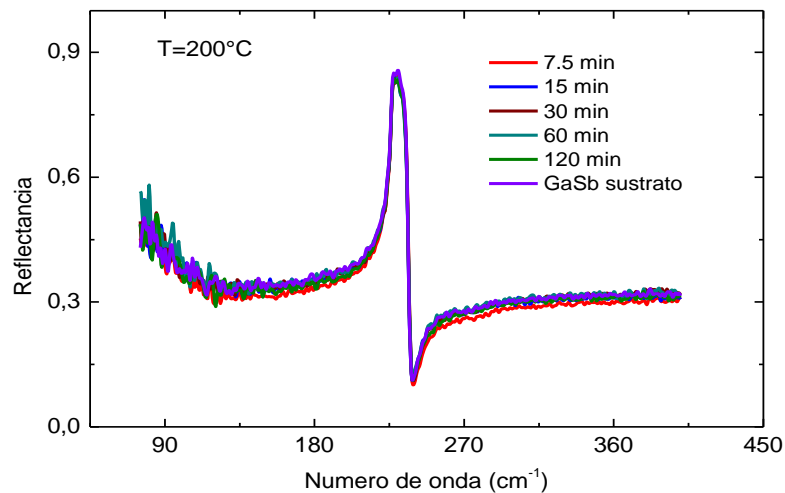


Figura 3.4. Reflectancia en el infrarrojo de las capas crecidas a 200°C con diferentes tiempos de contacto y del sustrato GaSb.

En la figura 3.4 el espectro de reflectancia de las capas epitaxiales y del sustrato son muy parecidas, esto se debe a que las capas crecidas a 200° son de tipo n con una concentración de $1.4 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ (9) esta concentración es parecida a la concentración de electrones libres en los sustratos utilizados.

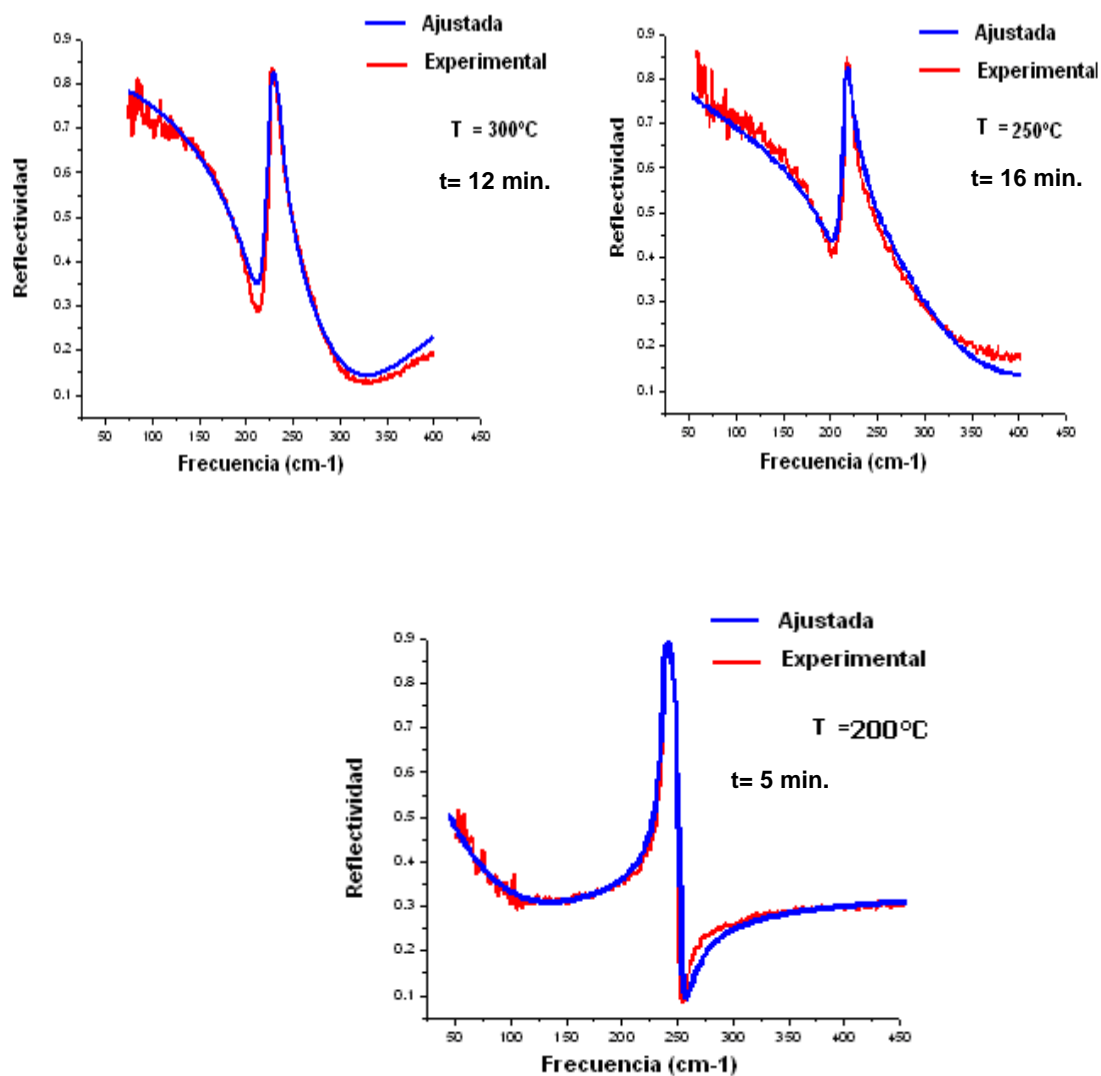


Figura 3.5. Espectros de reflectancia en el infrarrojo lejano.

En la figura 3.5 se muestran los espectros de reflectancia de tres muestras de 300°C, 250° C y 200°C son muy diferentes al sustrato mostrado en la figura 3.3, esto se puede interpretar como una evidencia de que existen capas epitaxiales a 250°C.

Los ajustes que se hicieron a los respectivos experimentos y los mejores fueron los de con tiempo más pequeño de (20 min., 16 min., 8 min., 5 min.) a comparación con los de tiempos de (2hrs, 1 hr, 30 min.).

La aplicación de la reflectividad en el Infrarrojo lejano ($400\text{-}50\text{ cm}^{-1}$) sobre las capas de GaSb preparadas en este trabajo muestra la presencia del modo de vibración Ga-Sb centrado alrededor de 226 y 235 cm^{-1} . En este caso el espectro de reflectancia de las capas epitaxiales y del sustrato son muy parecido, esto se debe a que las capas crecidas a 200° son de tipo n con una concentración de $1.4 \times 10^{18}\text{ cm}^{-3}$, la cual es muy parecida a la concentración de electrones libres en los sustratos utilizados.



C A P Í T U L O IV: CONCLUSIONES

Introducción.

En este capítulo se enuncian las conclusiones generales de la tesis, las cuales están sustentadas por los resultados obtenidos en la metodología experimental de obtención de las películas de GaSb/GaSb crecidas a bajas temperaturas, así como en su caracterización por diferentes técnicas analíticas, que contribuyeron a la descripción de las propiedades morfológicas, estructurales y ópticas de este tipo de aleaciones semiconductoras.

Conclusiones

- Se utilizó la técnica de crecimiento por epitaxia desde la fase líquida (EFL) por superenfriamiento para la obtención de películas semiconductoras binarias de GaSb sobre sustratos de GaSb con orientación (001).
- Las temperaturas de crecimiento a las cuales se prepararon las películas binarias fueron: 300, 250 y 200°C, con tiempos de contacto constante entre 20 y 1 minutos.
- Las películas de GaSb presentan características de morfología superficial típica como lo son patrón de terrazas y líneas de menisco además de ser lisas a simple vista.

- Se lograron crecer capas epitaxiales de GaSb a temperaturas de 200°C que es la menor temperatura de crecimiento reportada para este tipo de aleación semiconductor.
- Se caracterizaron muestras por Fotoluminiscencia para ver la existencia de la capa, mediante la forma y la posición de la banda de emisión luminiscente entre la capa EFL y el sustrato. Se observó la presencia de la banda A en 777 meV, la cual es típica en GaSb y se asocia a la transición aceptor–donador por el defecto nativo V_{GaGaSb} .
- Mediciones de corte transversal por microscopia electrónica de barrido (SEM) muestran capas con espesores menores a 1 μ (492nm a 433 nm), las cuales fueron crecidas a 200 °C.
- Mediciones de dispersión Raman de las capas y del sustrato muestran la presencia de los modos de vibración TO-GaSb y LO-GaSb. Sin embargo, la intensidad del modo prohibido TO-GaSb es mayor para el sustrato que para las capas. Esto indica un mayor desorden planar para la red (001) del sustrato de GaSb.

REFERENCIAS

- [1].- Hans J. Sheel, J. Crystal Growth, E. (2000), Historical aspects of crystal growth technology, pág. 1-12, 211
- [2].- Dutta, Bhat, and Kumar, J Appl. Phys Rev., E (1997), The physics and technology of gallium antimonide: An emerging optoelectronic material, pág. 81
J. Appl. Phys Rev., 81 (1997) 5822.
- [3].- C. Woelk and K. W. Benz, J. Crystal Growth, E. (1974), Gallium antimonide LPE growth from Ga-rich and Sb-rich solutions, pág. 27, 177.
- [4].- S. S. Chandvankar and B. M. Arora, J. Crystal Growth (1987), LPE Growth of GaSb from Ga and Sn solutions, pág. 69, 80
- [5].- P. Gladkov, E. Monova, and J. Weber, J. Crystal Growth (1995), Liquid phase epitaxy and photoluminescence characterization of p-type GaSb layers grown from Bi based melts, pág. 146, 319.
- [6].- M. Lee, D. J. Nicholas, K. E. singer, and B. Hamilton, J. Appl. Phys. (1986), A photoluminescence and Hall-effect study of GaSb grown by molecular-beam epitaxy, pág. 59, 2895
- [7].- H. Xu, Phys. Rev. (1992), Divacancies in the Ga-related III-V compound semiconductors: Electronic structure and charge states, pág. B 46, 12 -251
- [8].- Yuh. Maoh Sun, J. Cristal Growth (1996), Low concentration GaSb grow from Sb-rich solutions by liquid phase epitaxy in the presence of erbium, pág. 158, 449-454.
- [9].- J. Olvera Hernández, F. de Anda, H. Navarro Contreras, V. A. Mishurny, J. Crystal Growth (2000), High purity GaSb grown by LPE in a sapphire boat, pág. 208, 27-32.
- [10].- Yuh_ Maoh Sun, Wen-Jang Jiang, and Meng-Chyi Wu, J. Appl. Phys. (1996), Optical properties of GaSb alloys and photodiodes grown by liquid-phase epitaxy, pág. 1731

- [11].- <http://www.omega.com> (dirección electrónica del 2008)
- [12].- Francisco Soto Suárez, Tesis de Licenciatura FCE-BUAP (2002)
- [13].- H. C Casey Jr. M. B. Panish, Bell Laboratories, Heterostructure Lasers (2000)
- [14].- Javier Olvera Hernández, Tesis Doctoral IICO-UASLP (1988)
- [15].- A. Mezerreg and C. Llenares, J. L. Lazzari y A. Montaner, (1992) Determination of electrical and optical parameters of $Ga_{1-x}In_xAs_ySb_{1-y}$ and $Ga_{1-x}Al_xAs_ySb_{1-y}$ thin layers grown on GaSb substrates by reflectivity, pág. 196-202
- [16].- Marco Caceci, with help from William Caceris. Adaptación Hugo Navarro, Chem. Dept. Florida State University Tallahassee (1984), Programa Simplex. IICO-UASLP
- [17].- Ernesto Momox Beristain. Tesis Licenciatura FCE-BUAP (2004)
- [18].- Humberto Palza, Eduardo Donoso y Ari Varschavsky, Universidad de Chile, Facultad de Ciencias Físicas y Matemáticas, Doctorado en Ciencias de la Ingeniería, Mención en Ciencias de los Materiales, Estudio Calorimétrico de la Segregación de Solute hacia Dislocaciones Parciales en Aleaciones de Cu- 10 at. % Al.
<http://cabierta.uchile.cl/revista/21/articulos/pdf/paper2.doc>
- [19].- Van de Meulen Y.J., J. Phys. Chem. (1967), Solids pág. 28 pp 25
- [20].- P.S. Dutta, H.L. Bhat, V. Kumar, J. Appl. Phys. (1997), pág.81, 5821