

UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID
FACULTAD DE CIENCIAS FÍSICAS
Departamento de Física de Materiales



**CRECIMIENTO Y CARACTERIZACIÓN DE GaAS
SOBRE Si POR EPITAXIA DE HACES MOLECULARES**

MEMORIA PARA OPTAR AL GRADO DE DOCTOR

PRESENTADA POR

María Yolanda González Díez

Bajo la dirección del doctor

Luisa González Sotos

Madrid, 2002

ISBN: 978-84-669-0415-5

©María Yolanda González Díez, 1991



UNIVERSIDAD COMPLUTENSE



5314281158

T1-1991/10

UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID

FACULTAD DE CIENCIAS FISICAS

DEPARTAMENTO DE FISICA DE MATERIALES

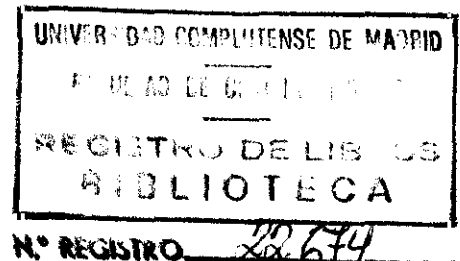
CRECIMIENTO Y CARACTERIZACION

DE GaAs SOBRE Si

POR EPITAXIA DE HACES MOLECULARES

TESIS

para optar al grado de



N.º REGISTRO 22.674

DOCTORA EN CIENCIAS FISICAS

presentada por

M^a YOLANDA GONZALEZ DIEZ

y dirigida por la Dra. Luisa González Sotos

CENTRO NACIONAL DE MICROELECTRONICA, CSIC

MADRID, 1991

INDICE:

Introducción	7
Capítulo I: Técnicas experimentales	7
1. Epitaxia por haces moleculares	7
1.1. Introducción	7
1.2. Descripción del sistema experimental	10
1.3. Cinética de crecimiento	13
1.4. Difracción de electrones reflejados de alta energía (RHEED)	16
1.5. Mecanismos de crecimiento por MBE	23
1.6. MBE con haces modulados	26
2. Espectroscopía de diferencia de Reflectancias (RDS)	34
3. Espectroscopía de electrones Auger (AES)	38
3.1. Descripción del sistema experimental	39
3.2. Control electrónico del sistema Auger	44
3.3. Obtención de un espectro Auger	47
Referencias	50
Capítulo II: Preparación de sustratos de Si para crecimiento de GaAs	52
Referencias	59

Capítulo III: Nucleación de GaAs sobre Si	60
1. Introducción	60
2. Nucleación de GaAs sobre una superficie de Si pasivada con una capa de As	64
2.1. La nucleación es tridimensional	66
2.2. La distribución y el tamaño de las islas depende de la temperatura	66
2.3. Relajación del material	67
3. Influencia de los distintos parámetros experimentales	69
3.1. Influencia de la desorientación del sustrato	69
3.2. Influencia de una precapa de Ga	70
3.3. Influencia de la preparación del sustrato	71
3.4. Modo de crecimiento	72
4. Estudio de la nucleación de GaAs sobre Si en nuestro sistema experimental	74
4.1. Estudio del proceso de nucleación mediante AES	77
4.2. Estudio del proceso de nucleación mediante RHEED	95
4.3. Estudio del proceso de nucleación mediante microscopía de transmisión de alta resolución (HRTEM)	102
Conclusiones	106
Referencias	108

Capítulo IV: Distribución de tensiones en epitaxias de GaAs crecidas sobre Si	111
1. Debidas a la diferencia de parámetros de red	111
1.1. Distorsión de la red de GaAs debida a la presencia de dislocaciones	116
1.2. Métodos para mejorar la calidad de las epitaxias	127
2. Debidas a la diferencia de coeficientes de expansión térmica	133
2.1. Tratamientos térmicos para mejorar la calidad de las epitaxias	135
2.2. Estimación de la magnitud y efecto de las tensiones térmicas	138
3. Estudio de la distribución de tensiones en profundidad en GaAs sobre Si crecido por MBE	145
3.1. Estructura de las epitaxias estudiadas	145
3.2. Resultados experimentales	146
3.3. Discusión de los resultados	153
3.4. Diseño de estructuras para compensar el efecto de las tensiones térmicas	156
Conclusiones	180
Referencias	182

Capítulo V: Dominios de antifase en GaAs crecido sobre Si por MBE	186
1. Estructura de las redes cristalinas de Si y de GaAs	186
1.1. Red de Si	186
1.2. Red de GaAs	187
2. Superficie de Si	188
3. Formación de APDs en GaAs sobre Si	191
4. Métodos par eliminar los APDs	194
4.1. Escalones biatómicos más precapa de As	194
4.2. Substratos desorientados	195
5. Métodos de detección de la presencia de APDs	195
5.1. Ataque químico	195
5.2. RHEED	196
5.3. Reflectancia Diferencial (RD)	199
6. Estudio del proceso de aniquilación de los APDs en epitaxias de GaAs sobre Si mediante RD	201
6.1. Evolución de APDs y condiciones experimentales	206
6.2. Resultados experimentales	210
6.3. Discusión de los resultados	221
7. Heteroestructuras GaAs/AlAs crecidas por ALMBE sobre GaAs/Si donde el GaAs es monodominio	224
Conclusiones	228
Referencias	229

Capítulo VI: Crecimiento de GaAs sobre substratos de Si tratados	
a baja temperatura	231
1. Introducción	231
2. Métodos de preparación de substratos de Si a baja temperatura	232
2.1. Limpieza de substratos de Si mediante plasma H ₂	232
2.2. Preparación de substratos de Si mediante formación de una capa pasivante de hidrógeno	233
3. Resultados experimentales	234
3.1. Ataque de óxido de Si con plasma H ₂	234
3.2. Preparación de Si mediante formación de una capa pasivante de H	235
4. Crecimiento sobre substratos de Si tratados a baja temperatura	238
Conclusiones	245
Referencias	246
Capítulo VII: Conclusiones generales	247

INTRODUCCION

El desarrollo de técnicas de epitaxia en ultra alto vacío, como la epitaxia de haces moleculares, en las dos últimas décadas ha dado lugar a un desarrollo vertiginoso de nuevos dispositivos micro y optoelectrónicos basados en semiconductores compuestos que no existen en la naturaleza.

Una familia muy importante dentro de estos semiconductores son los compuestos III-V. En estos materiales los portadores libres tienen masas efectivas menores que en los semiconductores tradicionalmente utilizados (Si, Ge) y por tanto es posible conseguir movilidades mayores. Además la posibilidad de cambiar el ancho de banda prohibida, sin que para ello sea necesario combinar materiales con distintos parámetros de red, ha dado lugar al desarrollo de nuevas estructuras semiconductoras basadas en pozos cuánticos, modulación de dopado, etc., que ofrecen un interesante campo de investigación tanto a nivel tecnológico como a nivel de la física de estado sólido.

Sin embargo, el Si es indiscutiblemente el semiconductor que ocupa el primer lugar en cuanto a desarrollo industrial se refiere, y por el momento la posibilidad de que sea desbancado por el GaAs (el más desarrollado de los compuestos III-V) es muy remota si tenemos en cuenta el coste económico que supondría y el gran área de necesidades que queda cubierto con la tecnología de Si.

Una solución ideal sería poder combinar en un mismo circuito integrado las interesantes propiedades ópticas y eléctricas del GaAs con las ventajas tecnológicas del Si, lo cual supone conseguir epitaxias de GaAs de buena calidad crecidas sobre substratos de Si.

- Por un lado desaparecería la limitación de tamaño que existe en la tecnología III-V, dado que sólo es posible obtener obleas de 3" de diámetro, frente a las 8" de diámetro que se consiguen en Si.
- Se reduciría considerablemente el coste del material, puesto que el precio de una oblea de GaAs es aproximadamente de 25-30 veces superior al coste de una oblea de Si.
- La mayor resistencia a la fractura del Si que del GaAs, aumentaría la probabilidad de que las obleas superaran todo el proceso tecnológico.
- Además la conductividad térmica del Si es superior a la del GaAs en un factor 4, lo que hace al Si muy interesante como sustrato para dispositivos de alta potencia tales como FETs o láseres.

Desgraciadamente existen problemas intrínsecos al sistema heteroepitaxial GaAs/Si que están todavía por resolver:

- Por un lado la diferencia entre los parámetros de red del GaAs y el Si, que es de 4%, va a provocar la aparición de una alta densidad de dislocaciones, 10^{12} cm⁻², en la intercara GaAs/Si. Una parte de estas dislocaciones es capaz de propagarse a través de la epitaxia de GaAs desde la intercara hasta la superficie, degradando seriamente el comportamiento óptico y eléctrico de estas capas.

- Existe además una diferencia del 60% entre los coeficientes de expansión térmica del GaAs y del Si. Este hecho da lugar a la aparición de un radio de curvatura, en el sistema epitaxial GaAs/substrato de Si, durante el proceso de enfriamiento desde la temperatura de crecimiento hasta la temperatura ambiente; si el espesor de GaAs o el tamaño de la oblea de Si es grande puede producirse el resquebrajamiento de la epitaxia de GaAs quedando pues inutilizada para cualquier utilidad posterior.

- Por el hecho de ser el GaAs un material polar y el Si un material no polar van a aparecer en la zona de GaAs más cercana a la intercara dominios de antifase; las fronteras entre dominios, fronteras de antifase, están formadas por enlaces As-As y Ga-Ga que originan la aparición de

altos campos eléctricos internos. Además los enlaces As-As se comportan como centros donores y los Ga-Ga como centros aceptores. Todo ello de nuevo, degrada seriamente la calidad de la epitaxia.

Desde que en 1981 se consiguiera la primera epitaxia de GaAs sobre Si (R.P. Gale et al. IEEE electron. Lett. **EDL2**,169 (1981)), grandes progresos se han logrado en la mejora de la calidad de este tipo de capas. Aunque todavía su desarrollo está a nivel experimental, ya se han conseguido algunos dispositivos tales como MODFETs o MESFETs cuyo funcionamiento es comparable a los crecidos sobre substratos de GaAs. Sin embargo en células solares, láseres o guías de ondas todavía queda mucho por hacer si se quiere igualar su funcionamiento, al obtenido en sistemas homoepitaxiales (ver revisión de resultados en:J. Appl. Phys. **68** R31 (1990)).

En esta memoria de tesis se estudian y se aportan alternativas a todos los problemas intrínsecos, anteriormente expuestos, que presenta el sistema heteroepitaxial GaAs/Si. Para conseguir una mayor claridad en la exposición, en cada capítulo se trata un problema y consta de introducción, estudio y caracterización, para terminar con la exposición de los resultados obtenidos.

Expondremos brevemente el contenido de cada capítulo:

Capítulo 1: en este capítulo se explica en qué consisten las técnicas de epitaxia utilizadas en este trabajo: epitaxia por haces moleculares (MBE) y epitaxia por

haces moleculares de capas atómicas (ALMBE), y se describe el sistema de crecimiento en el que se han realizado las muestras, así como todas las técnicas de caracterización que se han utilizado.

Capítulo 2: en este capítulo se describen los tratamientos a los que se ha sometido el substrato de Si antes de ser introducido a la cámara de crecimiento.

Capítulo 3: en este capítulo se estudia el problema de la nucleación del GaAs sobre Si. Se hace una revisión de los resultados aparecidos hasta el momento en la literatura y se estudia mediante AES, RHEED y TEM la nucleación en muestras crecidas por MBE y por ALMBE.

Capítulo 4: en este capítulo se hace un estudio de la distribución de tensiones en profundidad en la epitaxia de GaAs sobre Si; a partir de los resultados experimentales obtenidos se diseñan y fabrican estructuras para compensar el efecto de las tensiones térmicas en GaAs sobre Si.

Capítulo 5: aquí se realiza el estudio mediante RDS de la evolución del proceso de aniquilación de los dominios de antifase en GaAs sobre Si en un amplio rango de condiciones de crecimiento.

Capítulo 6: en este capítulo se desarrolla el crecimiento de estructura III-V a baja temperatura por ALMBE ($T_s = 300^\circ\text{C}$) sobre substratos de Si también

tratados a baja temperatura.

Capítulo 7: resumen de las conclusiones derivadas de los capítulos anteriores.

I- TECNICAS EXPERIMENTALES.

1-.Epitaxia por haces moleculares (MBE).

1.1.- Introducción.

Se denomina epitaxia por haces moleculares (MBE) al proceso de crecimiento de láminas delgadas mediante la reacción de uno o más haces moleculares térmicos con la superficie de un substrato cristalino en condiciones de ultra alto vacío (UHV) [1].

Las ideas fundamentales en las que se basa esta técnica están en el "método de las tres temperaturas" desarrollado por Günther en 1958 [2]. Con este método se obtenían láminas delgadas estequiométricas y policristalinas de semiconductores compuestos III-V. Será Arthur en 1968 [3] quien estudie por primera vez la cinética y estructura de la superficie de GaAs cuando interaccionan con ésta haces moleculares de Ga y As₂. El posterior desarrollo de las técnicas de UHV hicieron posible, ya en 1975 [1], el crecimiento de láminas delgadas de GaAs de gran pureza con una morfología excelente.

Cómo se lleva a cabo el proceso de evaporación que da lugar al crecimiento de un compuesto sobre un substrato monocristalino, se ilustra esquemáticamente en la figura I.1. El proceso tiene lugar en una cámara de ultra alto vacío (UHV), cubierta interiormente por criopaneles por los que circula nitrógeno líquido, para mantener la presión residual tan baja como sea posible y así evitar la incorporación de impurezas no

deseadas durante el crecimiento. Los haces moleculares se obtienen a partir de la evaporación de los elementos correspondientes que se encuentran en forma sólida en células de efusión (convencionalmente tipo Knudsen). Estas células van provistas de una pantalla que permite cortar el flujo de cada material en el momento deseado. También es necesario un sistema de sujeción y caldeo del sustrato, así como una precámara de introducción y un sistema de transferencia de muestras que permita meter y sacar los sustratos sin romper el vacío de la cámara de crecimiento.

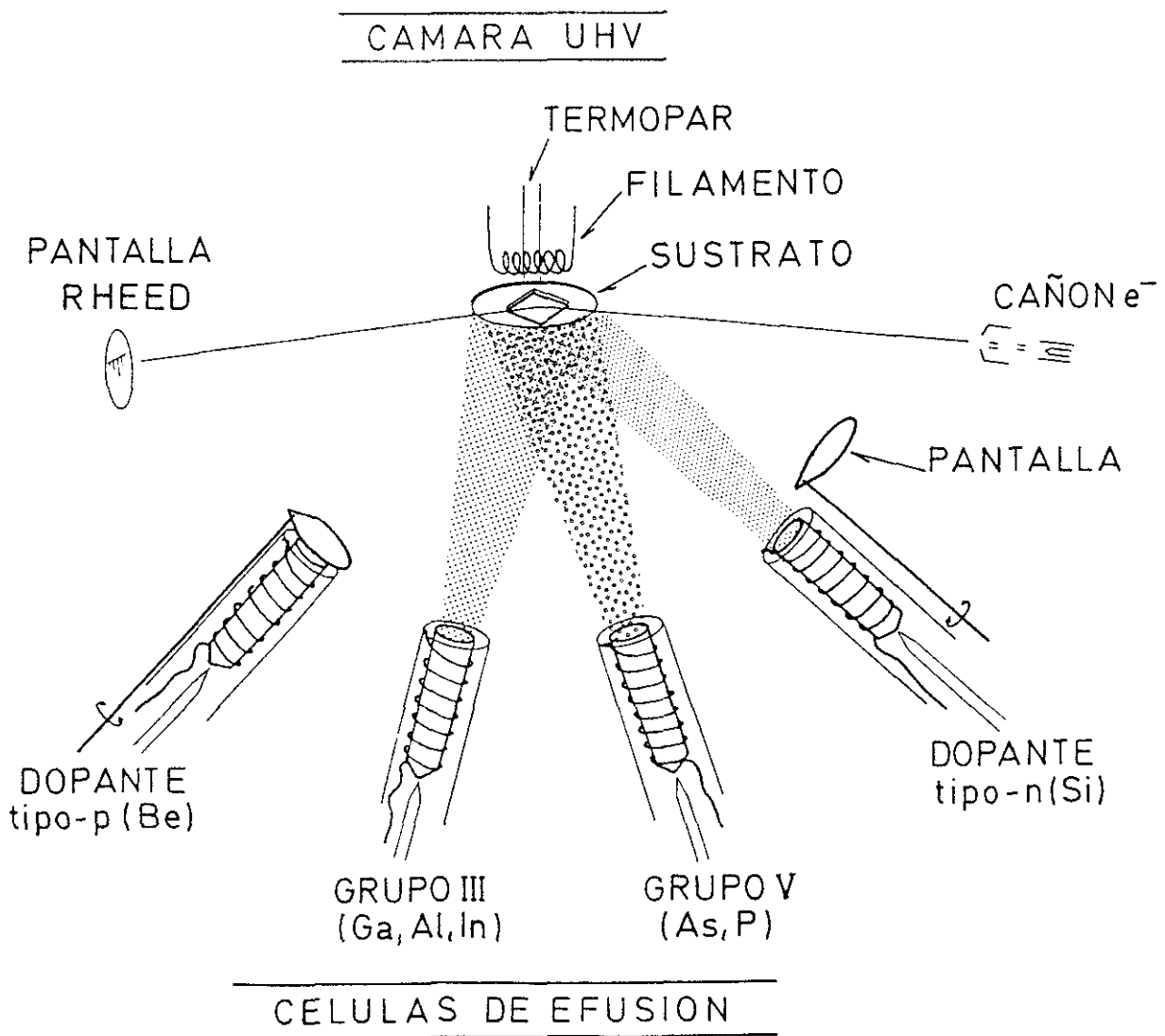


Figura I.1: Esquema básico del proceso MBE para el crecimiento de semiconductores III-V.

Las ventajas más destacables del MBE frente a otras técnicas de epitaxia son:

- Es posible interrumpir el flujo de cualquiera de los componentes rápidamente y en el momento deseado, obteniendo intercaras abruptas a nivel atómico (el tiempo de abierto-cerrado de las pantallas ha de ser menor que el tiempo que tarda en depositarse una monocapa).
- Bajas velocidades de crecimiento ($0.2 - 1.5 \mu\text{m/h}$), permitiendo un control preciso del espesor crecido y, por tanto, cambiar la composición y el dopado en la dirección perpendicular a la superficie del substrato con resolución atómica y de forma reproducible.
- Temperatura de crecimiento moderada ($\sim 600^\circ\text{C}$ en MBE convencional) que reduce los problemas de interdifusión de elementos y dopantes en las intercaras.
- Posibilidad de realizar análisis "in-situ" durante el crecimiento con técnicas de análisis de superficies como RHEED, espectroscopía Auger o de masas, etc.
- Mejora progresiva de la planitud de la superficie, debido al mecanismo de crecimiento predominante en óptimas condiciones.

Todas ellas hacen del MBE una técnica idónea para crecer con mucha precisión complicadas estructuras semiconductoras de alta calidad, que pueden utilizarse en un número creciente de dispositivos opto y microelectrónicos.

1.2.- Descripción del sistema experimental.

El crecimiento de las muestras que constituyen la base de este trabajo se ha realizado en un equipo MBE cuyo esquema básico puede verse en la figura I.2. Está diseñado y construido parcialmente en nuestro laboratorio. Consta básicamente de:

- 2 cámaras de crecimiento.
- 4 cámaras auxiliares: esclusa y sputtering, precámara 1, cámara Auger y precámara 2.
- Sistema de transferencia.
- Técnicas de caracterización: espectroscopía de masas, RHEED, RDS y espectroscopía Auger.

Ambas cámaras de crecimiento están bombeadas por iónicas VARIAN y están recubiertas internamente por criopaneles por los que circula nitrógeno líquido. En su interior existe un manómetro de ionización que se puede enfrentar a las células (posición muestra) para medir el flujo de los haces moleculares, lo que se denomina presión del haz equivalente (BEP); durante el crecimiento este manómetro está retirado para evitar su metalización. Las células, con sus respectivas pantallas, van montadas sobre bridas en la parte posterior del sistema. Estas células están rodeadas por serpentines

de refrigeración que forman parte de un circuito cerrado de agua, cuya temperatura es controlada y mantenida constante (12°C) por un recirculador. Cada pantalla es accionada mediante un pistón de aire comprimido y una electroválvula, que obedece al sistema general de control de MBE. Las células de los elementos del grupo III (Ga, Al, In) y las de dopante (n: Si, p: Be) llevan un crisol de nitruro de boro pirolítico (PBN) con resistencias de caldeo de tántalo corrugado y varias camisas antirradiación de chapa de tántalo. Están provistas de un termopar que toca el fondo de la célula y cuya referencia está en los serpentines de refrigeración, lo que permite obtener una lectura reproducible de la temperatura del crisol. Las células del elemento de grupo V (As y P) han sido especialmente desarrolladas y diseñadas en el laboratorio [4] para conseguir una relación de flujos ($\phi =$ número de átomos de determinado elemento que alcanza la superficie por unidad de tiempo y superficie), entre la posición de abierto (ON) y cerrado (OFF), $\phi_{ON}/\phi_{OFF} \geq 150$, frente a $\phi_{ON}/\phi_{OFF} \simeq 20$ que se obtiene en células convencionales.

Ambas cámaras están equipadas con un sistema de caracterización in-situ de RHEED y de una ventana que permite acoplar en el exterior sistemas de caracterización óptica (RDS, ER,...) así como realizar las medidas de la temperatura del sustrato con pirómetro óptico, ambas también durante el crecimiento. La introducción de muestras se hace a través de la esclusa que está bombeada por una turbo-molecular y a la que está acoplada una cámara de guantes que se mantiene con sobrepresión de N₂ seco para reducir al mínimo la posible humedad que pueda contaminar esta cámara durante el proceso de carga de los sustratos. Estos se introducen en un portasustratos que tiene

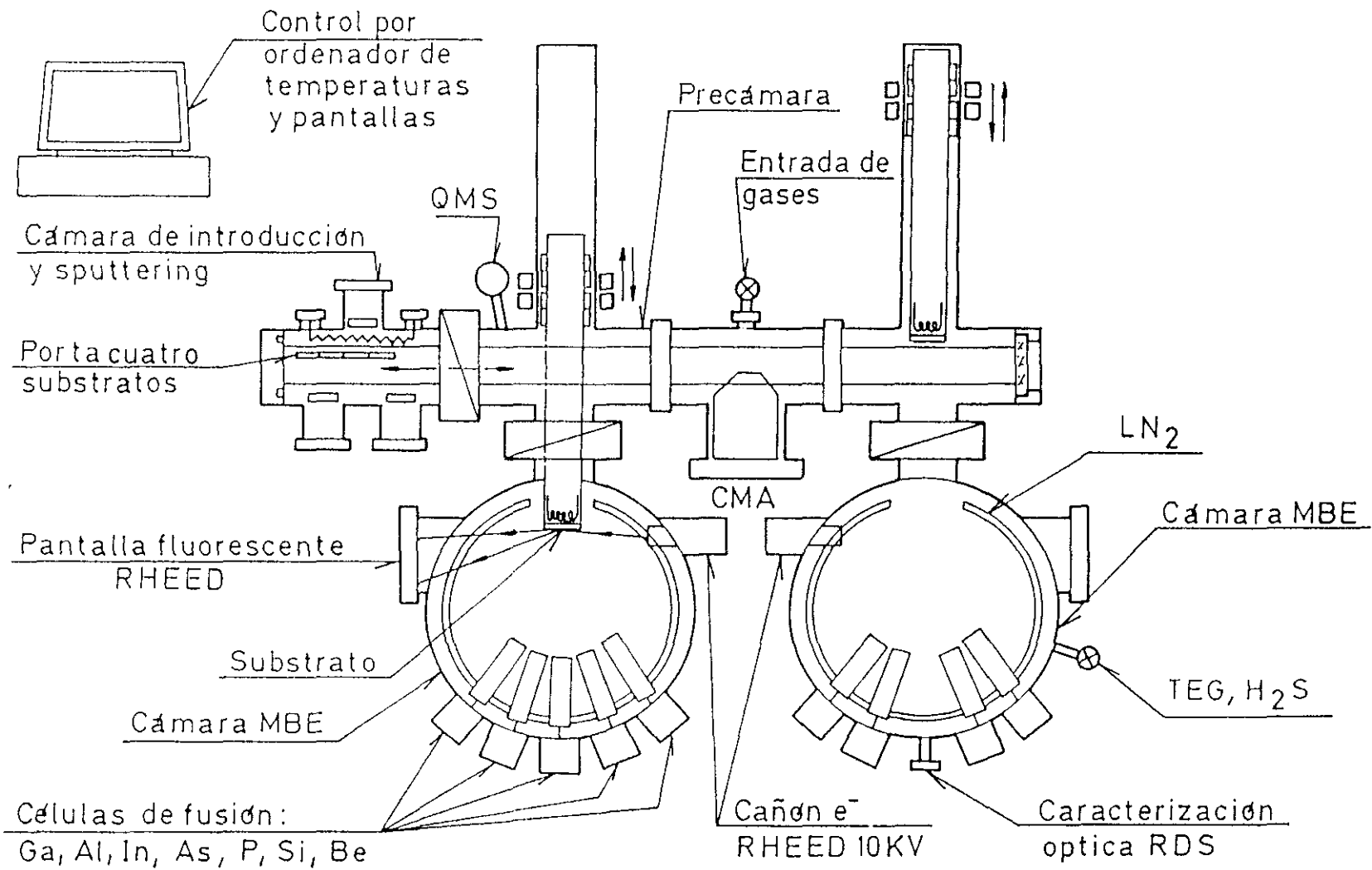


Figura I.2: Esquema básico del sistema de crecimiento MBE desarrollado en el CNM.

capacidad para 4 obleas de 3". Las cuatro cámaras auxiliares cuentan con un sistema de railes que permite desplazar el portasubstratos de una cámara a otra.

El horno, que sirve al mismo tiempo de sistema de sujeción del sustrato durante el crecimiento, está acoplado a la barra de transferencia, la cual está accionada de forma magnética. Esto hace que la precámara (bombeo de iónica) esté en contacto con la cámara de MBE durante el crecimiento. Este sistema permite girar la muestra durante el crecimiento, con velocidades entre 10 y 35 s/vuelta que son controladas por un motor paso a paso. Al girar la muestra se consigue una mayor uniformidad en espesor de la epitaxia. El control de la temperatura de células y sustrato y del funcionamiento de las electroválvulas de las pantallas se realiza por ordenador. Con este control, desarrollado en el laboratorio [5] (hardware y software) se consigue alcanzar la temperatura (células o sustrato) previamente programada con un error $\Delta T < \pm 1^\circ\text{C}$ y con una velocidad de respuesta de las electroválvulas ~ 0.05 s. La rapidez con la que cada pantalla pasa de estar abierta a cerrada o viceversa, es un problema de tipo mecánico y por tanto del diseño particular de cada célula. No obstante, en todas las células del sistema se consigue que las pantallas pasen de ON a OFF en tiempos, $t_{\text{ON} \rightarrow \text{OFF}} = t_{\text{OFF} \rightarrow \text{ON}} \leq 0.1$ s.

1.3.- Cinética de crecimiento:

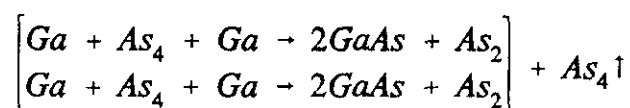
Estudios detallados de la cinética de crecimiento por MBE de compuestos binarios III-V mediante espectroscopía con haces modulados [6] han permitido enunciar modelos, hoy plenamente establecidos [7,8], de cinética de reacción entre átomos de Ga con

moléculas de As_2 ó As_4 sobre la superficie de un substrato monocristalino de GaAs (001).

En la figura I.3 se muestran esquemáticamente los procesos de reacción que se producen en la superficie de GaAs (001) cuando sobre esta inciden haces moleculares de Ga y As_4 . Para entender el proceso es necesario señalar:

- Los átomos de Galio tienen un coeficiente de incorporación igual a la unidad en un rango de temperatura del substrato, T_s , entre 450°C y 620°C. Por tanto, la velocidad de crecimiento viene determinada en cada crecimiento por el flujo de Ga que se esté utilizando, siempre que T_s esté por debajo de la temperatura de evaporación congruente del compuesto.

- Para que se incorporen los átomos de arsénico es necesaria la presencia de átomos de Ga adsorbidos en la superficie. En condiciones típicas de crecimiento por MBE $T_s = 580^\circ C$ es mayor que la temperatura de desorción del As (superficie de GaAs (001): 550°C), pudiéndose describir el proceso de crecimiento mediante las siguientes expresiones:



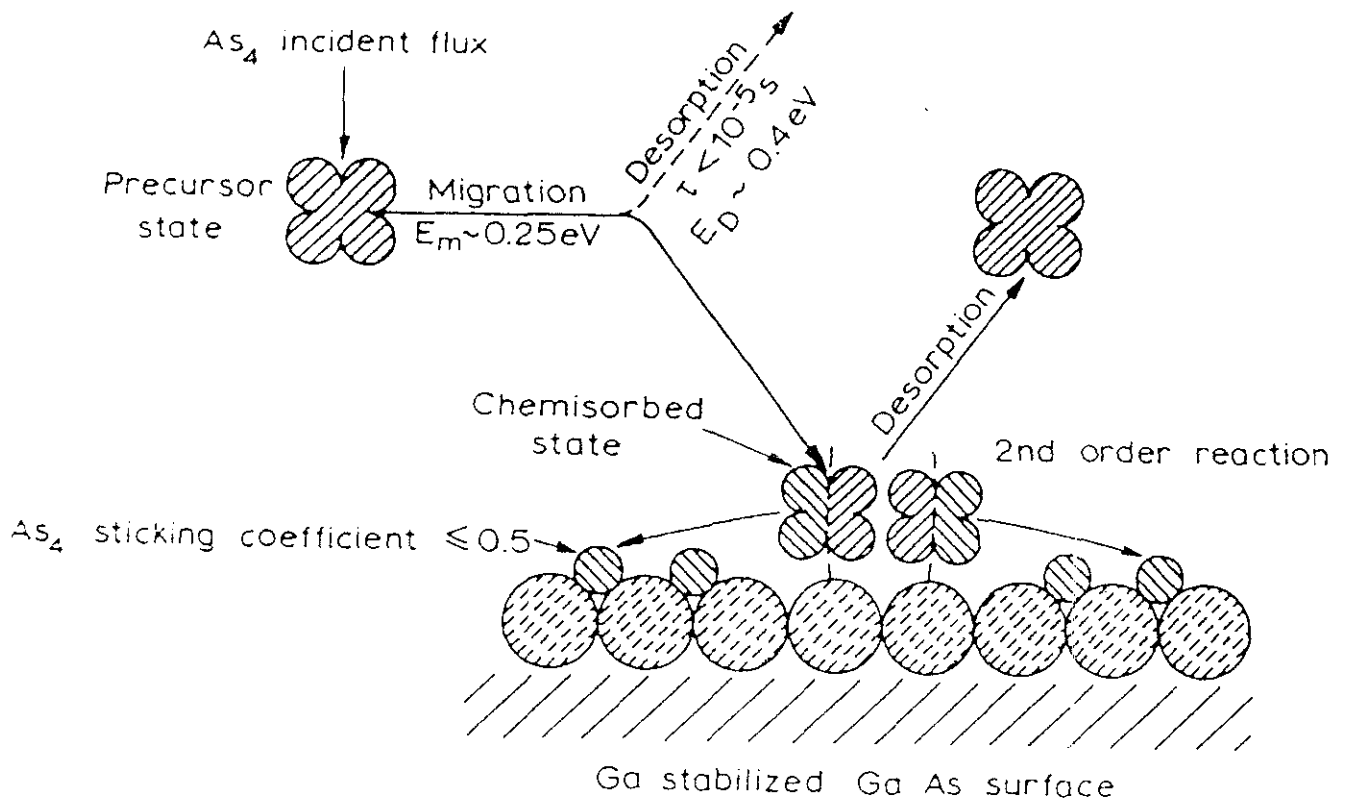


Figura I.3: Esquema del modelo de crecimiento MBE, para Ga y As₄, desarrollado por Foxon y Joyce [7,8].

A partir de los experimentos realizados por Foxon y Joyce [7,8] se ha podido establecer que las moléculas de As₄ son inicialmente adsorbidas en un estado precursor móvil con una energía de migración baja. Ante la presencia de dos parejas de átomos de Ga, dos moléculas de As₄ se disocian respectivamente en dos moléculas de As₂. Una de estas dos moléculas de As₂, procedentes de cada una de las dos moléculas de As₄, reacciona con una pareja de Ga. Las otras dos moléculas de As₂ reaccionan entre sí para dar una molécula de As₄ que es desorbida. De aquí se deduce que el coeficiente de incorporación para el As₄ es ≤ 0.5 .

Hasta aquí hemos explicado las reacciones básicas que tienen lugar en la superficie de GaAs durante el crecimiento por MBE. En lo que sigue describiremos los distintos mecanismos que pueden darse durante el crecimiento por MBE dependiendo de los parámetros experimentales utilizados y que como se ha determinado experimentalmente, influyen directamente en la morfología de las capas epitaxiales.

Para entender los mecanismos de crecimiento por MBE es imprescindible el estudio de la evolución del diagrama RHEED durante el crecimiento, lo que hace necesaria la descripción de esta técnica experimental, antes de seguir adelante.

1.4.- Difracción de electrones reflejados de alta energía (RHEED).

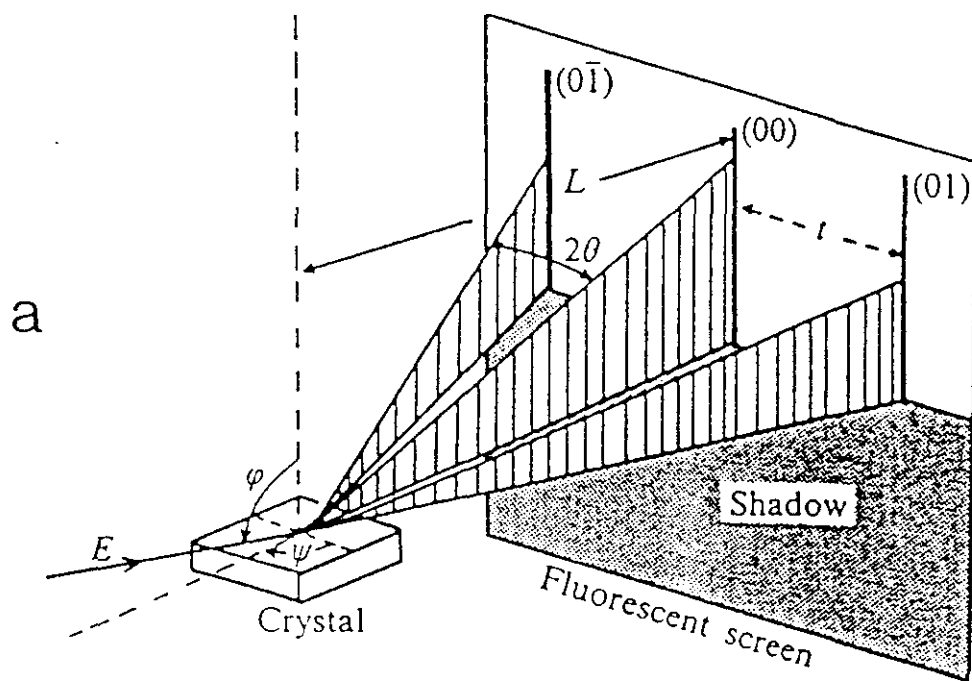
A partir de un diagrama de difracción de electrones de alta energía (10 keV) obtenido en la geometría RHEED (incidencia rasante) obtenemos información estructural de las capas más superficiales de la muestra. Dado que la red recíproca de una estructura bidimensional consiste en una distribución periódica de líneas en la dirección normal al plano que la contiene, el diagrama de difracción RHEED de una superficie perfecta y plana será una distribución de puntos de difracción bien definidos, dispuestos a lo largo de arcos concéntricos que resultan de la intersección de la esfera de Ewald con los segmentos de la red recíproca.

En la práctica, ni la superficie del cristal ni la resolución instrumental son perfectas, y se obtiene un ensanchamiento de estos puntos de difracción. En la geometría

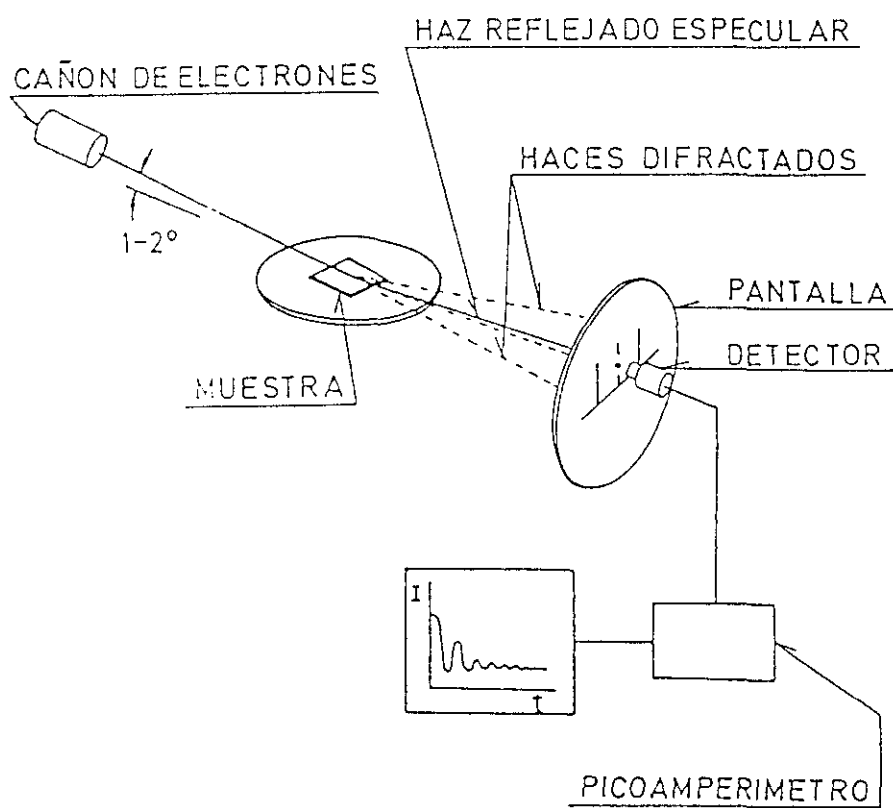
que se utiliza en RHEED (incidencia rasante), el desorden superficial produce un ensanchamiento de los máximos de difracción casi exclusivamente en la dirección perpendicular a la superficie [9]. Se obtiene así, un diagrama de difracción de barras, perpendiculares al borde de sombra en el caso de una superficie real. Estas barras de difracción son la proyección de la red recíproca superficial sobre un plano perpendicular al haz de electrones incidentes.

Si la superficie es rugosa o presenta núcleos tridimensionales el diagrama de difracción se obtiene por transmisión a través de los mismos. La forma e intensidad de los puntos de difracción depende de la forma y distribución de los centros dispersores [10]. Si además la superficie de estos núcleos son planos atómicos bien definidos (facetas) aparecen en el diagrama de difracción líneas de intensidad, no perpendiculares al borde de sombra, que nos permiten identificarlos [11]. Es por tanto esta técnica una poderosa herramienta para conocer en cada momento la morfología de la superficie del cristal.

La disposición usual de esta técnica puede verse en la figura I.4a y el montaje experimental en la figura I.4b. Este último consta de un cañón de electrones Riber con una energía para el haz primario variable entre 0 y 10 keV. Enfrentada al cañón se encuentra una pantalla fluorescente (recubierta por una película de Al) en la que se recoge el diagrama de difracción de la muestra.



a



b

Figura I.4: a).- Esquema de la geometría usual de experimentos RHEED.
b).- Esquema del equipo experimental utilizado.

La visualización del diagrama de difracción se puede hacer mediante observación directa de la pantalla RHEED o, como en nuestro caso, transmitiendo esta imagen a un monitor de TV mediante una cámara CCD de alta sensibilidad. Este último sistema de registro va acoplado a un equipo de video que permite grabar el diagrama de difracción para un posible estudio posterior al crecimiento. Para analizar la intensidad de los puntos del diagrama de difracción se utiliza un fotodiodo enfocado convenientemente bien directamente sobre la pantalla de RHEED, bien sobre la pantalla del monitor de TV.

La distribución atómica de un plano superficial y un plano del interior del volumen del material, no tiene por qué ser la misma ya que sus entornos son completamente distintos. De hecho en la superficie tiene lugar un proceso de reordenación que resulta de la hibridación de orbitales de los átomos superficiales para reducir la energía libre superficial. Esta configuración de mínima energía libre (reconstrucción) depende en cada caso de la temperatura y la estequiometría de la superficie. Por ejemplo, en condiciones de crecimiento MBE, la reconstrucción más usual de la superficie de GaAs (001) es la denominada (2x4), en la que la periodicidad de las posiciones atómicas está reducida (mayor distancia entre posiciones atómicas) en un factor 2 y 4, respectivamente, a lo largo de dos direcciones ortogonales [110]. Este aumento de la celda unidad en el espacio real se traduce en una disminución en el espacio recíproco, por lo que aparecen nuevas barras de difracción entre las correspondientes a las del material en volumen en el diagrama RHEED.

La observación del diagrama RHEED correspondiente a distintos azimuts conocidos, permite determinar unívocamente la reconstrucción que en cada momento presenta la superficie. Además, en el caso del GaAs (001) están perfectamente determinadas las reconstrucciones superficiales que aparecen para distintos recubrimientos de As [12]. Así, a partir del diagrama de RHEED podemos conocer cualitativamente la estequiometría de la superficie durante el crecimiento.

Experimentalmente se ha demostrado que la intensidad de las distintas reflexiones del diagrama de difracción presentan durante el crecimiento un comportamiento oscilatorio [13, 14, 15]. La magnitud de dichas oscilaciones es más acusada para el haz reflejado (00) (haz especular) y su período corresponde al tiempo requerido para la formación de una monocapa (monocapa de GaAs: una capa completa de Ga más y una capa completa de As, que tiene un espesor igual a $a/2$, siendo a el parámetro de red). Así, la medida del período de las oscilaciones RHEED permite determinar de forma absoluta y muy precisa la velocidad del crecimiento del material. Típicamente, la intensidad del haz especular experimenta un rápido descenso al comenzar el crecimiento, seguido de oscilaciones que se van amortiguando progresivamente, cuya amplitud y duración dependen fuertemente de las condiciones de crecimiento (ver figura I.5).

Para justificar este comportamiento oscilatorio de la intensidad del diagrama RHEED, Neave et al. [16] proponen el mecanismo de crecimiento que se ilustra en la figura I.6. En la parte derecha de ésta se muestra el comportamiento esperado de la

intensidad del haz especular (I_{00}), dentro de una aproximación cinemática de la difracción, correspondiente a los distintos estados de la superficie.

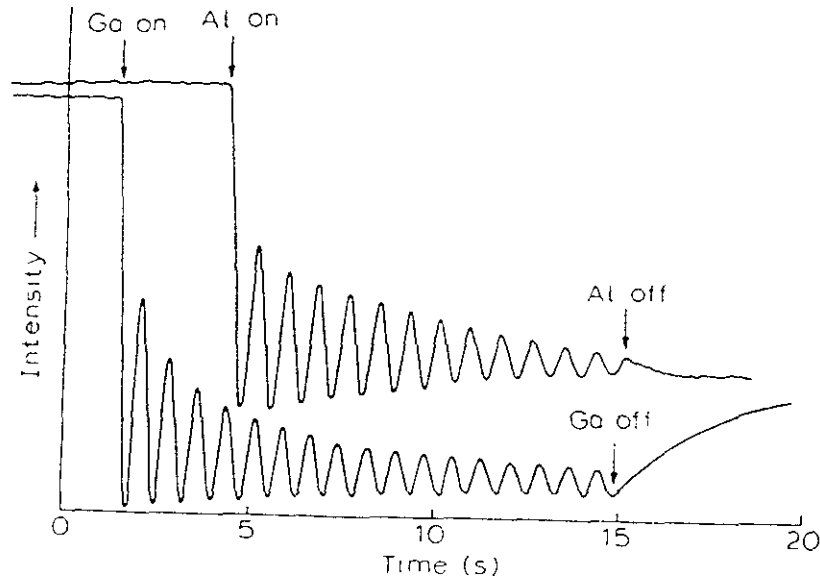


Figura I.5: Registro típico de oscilaciones RHEED al principio del crecimiento por MBE.

Si suponemos que I_{00} está directamente relacionada con la reflectividad de la superficie, ésta será máxima cuando la rugosidad sea mínima, es decir, en condiciones estáticas. Una vez comenzado el crecimiento aparece en la superficie una distribución aleatoria de núcleos bidimensionales, islas, cuya presencia reduce I_{00} , dado que aumenta la dispersión difusa del haz incidente (de longitud de onda $\lambda \sim 0.1 \text{ \AA}$ menor que la altura de dichas islas, 2.83 \AA). El mínimo de intensidad corresponderá, pues, a un recubrimiento de $1/2$ monocapa, que es cuando la superficie presenta una máxima rugosidad. A partir de este momento, I_{00} volverá a aumentar hasta alcanzar un máximo cuando el espesor depositado corresponda a una monocapa.

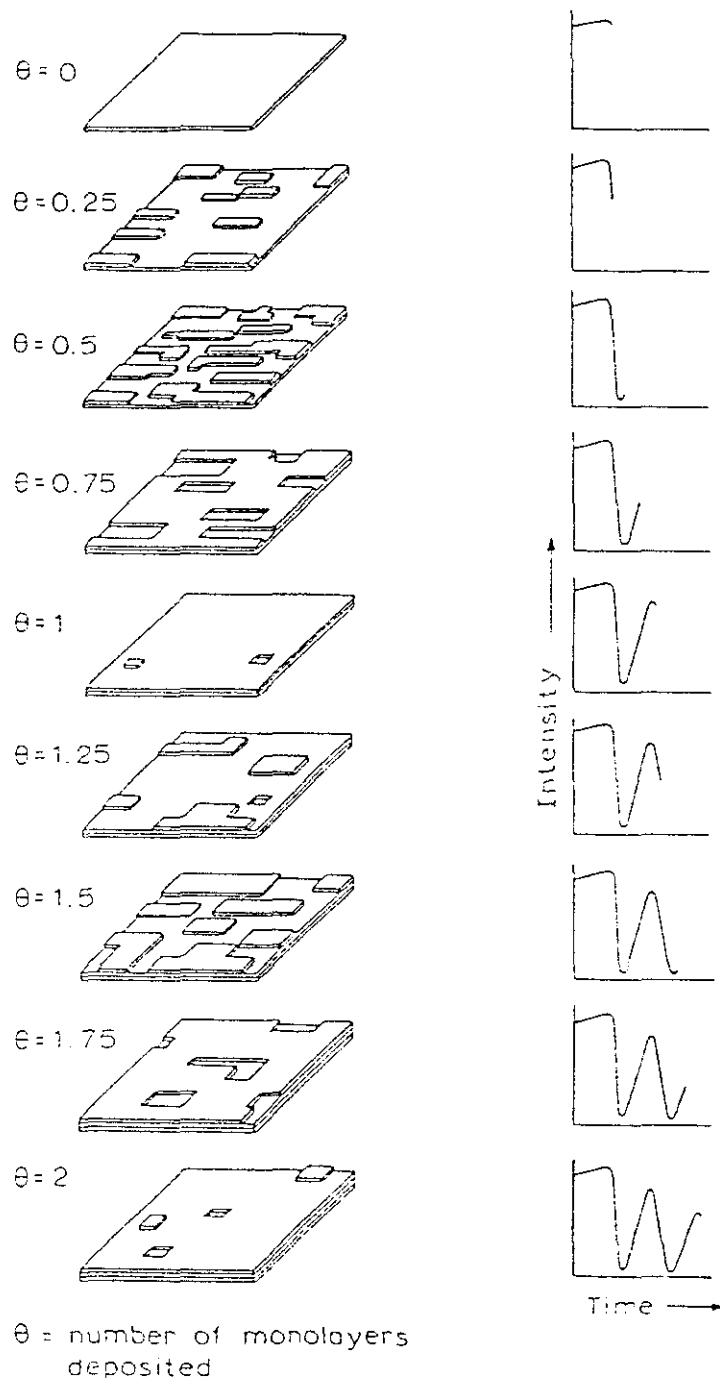


Figura I.6: Modelo idealizado del proceso de crecimiento sobre una superficie inicialmente plana; el comportamiento esperado de I_{∞} esta representado en la parte derecha de la figura. Tomado de la referencia [16].

En este modelo el amortiguamiento de las oscilaciones parece debido a que la segunda monocapa (ml), puede empezar a formarse antes de completar la primera, por lo que aparece una distribución aleatoria de recubrimientos en la superficie de la muestra. De esta forma se produce una pérdida de coherencia de los haces difractados entre las distintas zonas de la muestra.

El estudio de la evolución de las oscilaciones RHEED para distintas temperaturas y razones As_4/Ga [15,17] así como sobre superficies intencionalmente escalonadas [18] han permitido establecer las bases para interpretar cómo crece un semiconductor en un sistema MBE.

1.5.- Mecanismos de crecimiento por MBE.

1.5.1.- Crecimiento bidimensional o capa a capa.

Es el mecanismo predominante cuando el crecimiento se lleva a cabo sobre un substrato ideal (plano, libre de contaminación y de defectos) y en condiciones óptimas de MBE. Por condiciones óptimas de MBE entendemos:

- $T_s \sim 580^\circ C$: esta temperatura permite a los átomos del grupo III cierta movilidad para migrar por la superficie y encontrar un sitio de nucleación adecuado.

- $\phi_{As_4}/\phi_{Ga} \sim 10$: que asegura una superficie (2x4) estabilizada en As en un amplio rango de temperaturas. El flujo molecular de As_4 es suficiente para contrarrestar la desorción térmica del mismo y al mismo tiempo, aportar la cantidad necesaria para mantener la estequiometría del material que se está creciendo.

Con estas condiciones y sobre un sustrato ideal, los átomos del grupo III tienen energía suficiente para migrar por la superficie hasta alcanzar otro átomo del grupo III (itinerante también) y que se produzca la reacción química según la cinética de crecimiento explicada en la sección 1.3. Aparece así una distribución aleatoria de núcleos sobre la superficie. Estos núcleos son ahora centros de nucleación preferentes para los siguientes átomos del grupo III que alcanzan el sustrato. Así, las islas bidimensionales formadas se extienden sobre la superficie hasta completar una monocapa y recuperar la situación de partida de la superficie. El comportamiento oscilatorio de I_{oo} es el mismo que el descrito en la figura I.6 y está cualitativamente justificado en el modelo esquemáticamente ilustrado en la misma.

1.5.2.- Propagación de escalones.

Si mantenemos estas mismas condiciones de crecimiento pero ahora el sustrato presenta una distribución regular de escalones, los bordes de éstos son ya centros de nucleación preferentes "propios" del sistema, de forma que el crecimiento se traducirá en un corrimiento progresivo de estos bordes. La planitud de la superficie y por

tanto su reflectividad permanecen constantes durante el crecimiento y así I_{∞} no presenta oscilaciones [18].

1.5.3.- Crecimiento tridimensional.

Si la temperatura del sustrato es baja o la relación ϕ_{As_4}/ϕ_{Ga} no es la adecuada, disminuye la movilidad superficial de los átomos del grupo III. Esto ocasiona un crecimiento tridimensional de los núcleos inicialmente formados, incluso sobre sustratos planos. Rápidamente se produce un aumento de la rugosidad (degradación de la superficie) que se refleja en el diagrama de difracción por la aparición de puntos difusos y poco intensos. Este tipo de crecimiento puede darse, aún cuando las condiciones de crecimiento son óptimas, si el sustrato de partida tiene una alta densidad de defectos, zonas contaminadas o una morfología rugosa. Las zonas defectuosas o la presencia de impurezas actúan como centros de nucleación preferente distribuidos por la superficie del sustrato.

Resultados experimentales y modelos teóricos [18,19] apuntan a que la disociación y por tanto la cinética de incorporación de las moléculas del grupo V es dependiente de la configuración atómica del grupo III en la que tiene lugar. De esta forma la reacción química es más probable en el borde de un escalón que en una superficie plana.

Una consecuencia de esta fuerte dependencia de la cinética de reacción con la configuración atómica local, es que el proceso MBE en condiciones reales sea una

competición entre crecimiento bidimensional y propagación de escalones, dado que una superficie real siempre presenta una densidad determinada de éstos.

Esta dependencia de la cinética de incorporación con la morfología, explicaría la habilidad del MBE para conseguir superficies planas aunque la superficie de partida del sustrato presente cierta rugosidad, pero por otro lado invalida completamente la explicación propuesta en el modelo de Neave et al. [16], anteriormente expuesto, para justificar el amortiguamiento de las oscilaciones del haz especular. Como veremos en el próximo apartado, el estudio del comportamiento de I_{00} ha llevado al desarrollo de un nuevo modo de crecimiento.

1.6.- MBE con Haces Modulados.

Briones et al. [20] han propuesto un modelo que explica el amortiguamiento de las oscilaciones del haz especular y al mismo tiempo es compatible con los mecanismos de MBE.

Consideremos que el área de la superficie sondeada por el haz de electrones está formada por un gran número de dominios, cada uno de ellos con la cinética de crecimiento propia que determina su morfología particular (superficie plana → cinética lenta; escalones → cinética rápida). En este caso la velocidad de crecimiento en cada dominio se desvía del valor de la velocidad media de crecimiento que determina el flujo de átomos del grupo III. Además, como la morfología de cada dominio va cambiando

durante el crecimiento, la velocidad de crecimiento va a ser una magnitud local y variable con el tiempo.

Si se supone que I_{oo} es la suma de las intensidades reflejadas en cada uno de los dominios en cada instante t , se obtiene un tren de oscilaciones que se amortiguan con el tiempo y cuyas características (duración, amplitud) dependen del intercambio de masa (difusión) que consideramos que existe entre un dominio u otro, lo que experimentalmente se produce por las condiciones de crecimiento que tengamos en cada caso. Parece, pues, que el mecanismo responsable de la amortiguación de la oscilaciones de I_{oo} es que la cinética de reacción no tiene la misma fase en todos los puntos de la muestra.

Si durante un crecimiento convencional de GaAs por MBE (superficie estabilizada en As, $T_s = 580^\circ\text{C}$) interrumpimos durante un tiempo suficientemente corto para que no se produzcan catástrofes irremediables (formación de gotas de Ga sobre la superficie), el flujo de As_4 se observa experimentalmente una recuperación del tren de oscilaciones de I_{oo} .

Teniendo en cuenta el modelo propuesto por Briones et al. [20] es sencillo explicar que es lo que está pasando en la superficie: la supresión del flujo de As_4 desplaza momentáneamente la estequiometría de la superficie hacia una situación rica en Ga. Este hecho aumenta la reactividad de igual forma a través de toda la superficie, de manera que al restablecer el flujo de As_4 toda ella responde simultánea y uniformemente (se igualan

las fases en todos los puntos de la muestra), promoviéndose así una nucleación bidimensional sobre toda la superficie del sustrato. Si repetimos la interrupción del flujo de As_4 con la frecuencia de la formación de una monocapa (a intervalos $\Delta t = 1/r_g$; r_g : velocidad de crecimiento) aseguramos un crecimiento bidimensional capa a capa.

La puesta en práctica del modo de crecimiento desarrollado a partir del modelo expuesto anteriormente ha sido realizada por Briones et al. [21]. A primera vista podría parecer que es condición necesaria trabajar a temperaturas por encima de la de desorción del As ($T_s > 550^\circ C$) para conseguir una desviación efectiva de la estequiometría de la superficie en cada monocapa, sin embargo como veremos es posible inducir un crecimiento capa a capa en un amplio rango de temperaturas. Para ello es necesario analizar cuidadosamente, para cada temperatura, la evolución de I_{00} durante el crecimiento.

En la figura I.7 [22] se muestra la evolución de I_{00} y de la estequiometría superficial (exceso de Ga, exceso de As) para distintas temperaturas, durante el crecimiento de GaAs (001). La evolución de la estequiometría de la superficie se puede estimar a partir de los resultados obtenidos por Neave et al. [23] sobre el comportamiento del haz especular en función de la temperatura para una presión de As_2 constante.

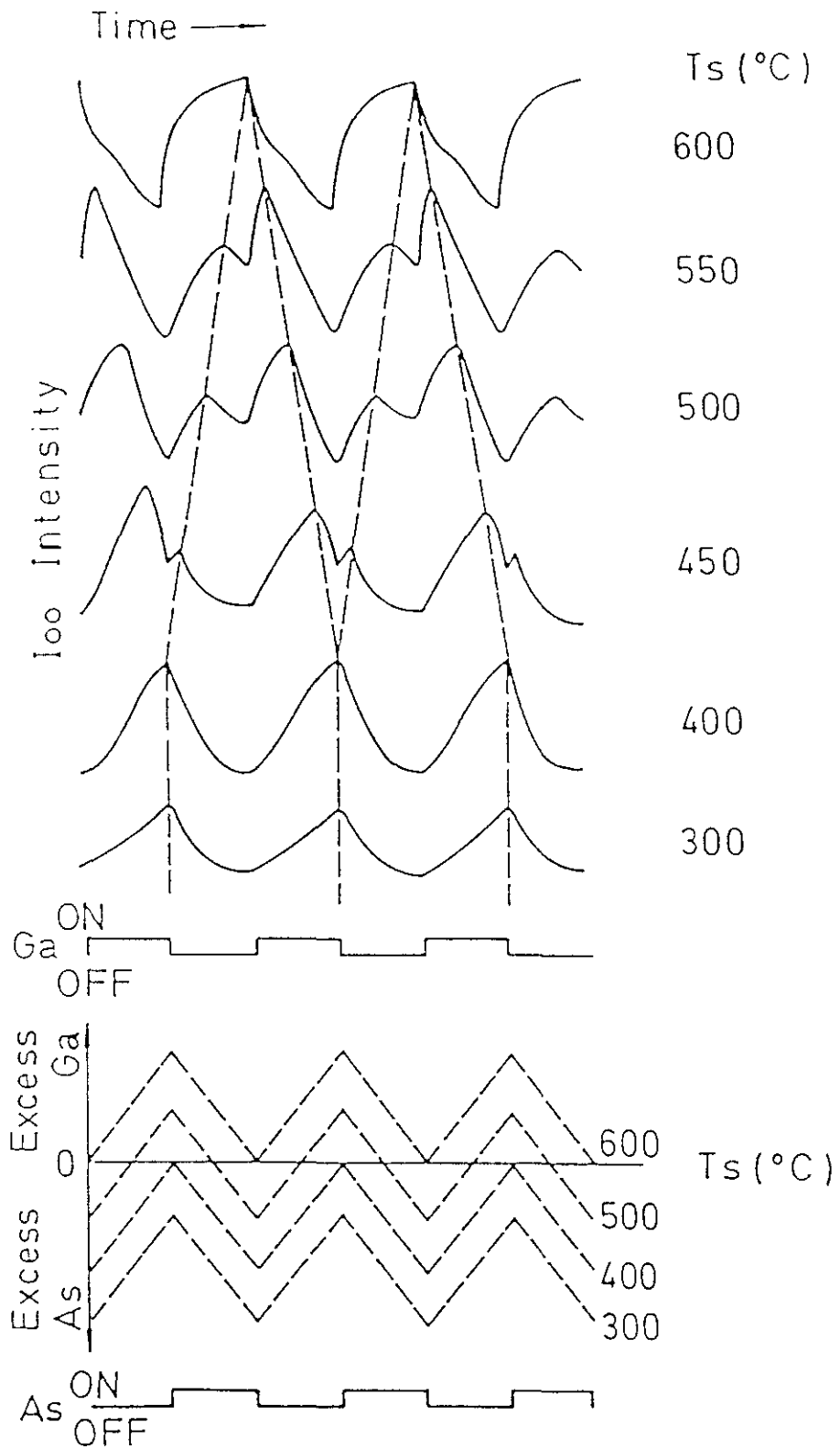


Figura I.7: Comportamiento de I_{00} durante el crecimiento por ALMBE, según la secuencia de pantallas que se indica, a diferentes temperaturas del sustrato. En la parte inferior puede verse un diagrama esquemático de cómo evoluciona la estequiometría superficial en cada proceso.

También se muestran en esta figura los tiempos de operación de las pantallas. Estos tiempos de operación se determinan mediante un calibrado previo de la velocidad de crecimiento ($T_s = 580^\circ\text{C}$) con oscilaciones RHEED. El intervalo de tiempo en el que se mantiene el flujo de átomos del grupo III, $t_{\text{III-ON}}$, es el necesario para depositar aproximadamente una capa completa de átomos de este tipo (período de oscilaciones RHEED).

El valor de $t_{\text{V-ON}}$ aunque no es crítico, se fija en un valor parecido a $t_{\text{III-ON}}$. Analizaremos por separado y detalladamente varias de estas curvas para entender claramente qué es lo que está pasando en la superficie para cada T_s .

- $T_s = 600^\circ\text{C}$: partimos de una superficie estabilizada en As que presenta una reconstrucción (2x4), lo que indica que el flujo de As_4 es suficiente para compensar las pérdidas por desorción térmica de este elemento a 600°C . Es esta superficie a la que asignamos el nivel 0 en la gráfica de evolución de la estequiometría superficial. A partir del momento en que simultáneamente cortamos el flujo de As_4 y suministramos átomos de Ga, $t_{\text{Ga-ON}}$, se produce un rápido decaimiento de I_{00} que corresponde a un enriquecimiento en Ga de la superficie. En el momento en que se restablece el flujo de As_4 , I_{00} recupera su valor inicial y la estequiometría de la superficie vuelve a ser la de partida. Este comportamiento se repite periódicamente, ciclo por ciclo, o lo que es lo mismo capa a capa.

- $T_s = 500^\circ\text{C}$: a esta temperatura, menor que la de desorción del As, dado que en la cámara de crecimiento hay una presión residual de As, la superficie de partida será más rica en As que en el caso anterior. Según se ha demostrado [24] en una superficie de GaAs (001) sometida a un exceso de As, aparecen escalones en la dirección $[\bar{1}10]$ para que esta superficie pueda albergar un mayor número de átomos de As. Esto provoca una cierta rugosidad en la superficie que se refleja en una disminución de I_{00} . Al llegar los átomos de galio sobre la muestra, la superficie pasa de un exceso de As a un exceso de Ga pasando por el nivel de estequiometría óptima (nivel 0) que corresponde al primer máximo que presenta I_{00} en este registro. Cuando el As incide de nuevo sobre esta superficie, este proceso tiene lugar en la dirección contraria (exceso de Ga \rightarrow exceso de As) y se produce el segundo máximo de I_{00} . Este comportamiento vuelve a ser periódico y su período es igual al tiempo de formación de una monocapa.

- $T_s = 400^\circ\text{C}$: a esta temperatura tan baja, la superficie de partida se encuentra recubierta de As y la intensidad del haz especular es débil. Cuando el Ga llega a la superficie, se compensa este exceso de As y la superficie tiende a acercarse a un nivel de estequiometría óptima: I_{00} aumenta. Como en ningún momento la superficie alcanza la condición de rica en Ga, la llegada de nuevo de los átomos de arsénico a la superficie devolverá a ésta su situación de partida y por tanto I_{00} recupera su valor

inicial. También en este caso el comportamiento es periódico y su período vuelve a ser el tiempo de formación de una monocapa.

Por tanto, en todo el rango de temperaturas se puede conseguir una variación periódica de la estequiometría superficial, cuyo período coincide con el tiempo de formación de una monocapa de GaAs, cuando el semiciclo $t_{\text{III-ON}}$ corresponde al tiempo necesario para depositar una capa atómica de Ga y por lo que puede considerarse que el crecimiento tiene lugar en ciclos repetitivos en cada uno de los cuales se forma una monocapa de GaAs. Este hecho, y dado que el proceso tiene lugar en una cámara MBE, ha llevado a denominar este método de crecimiento "Atomic Layer Molecular Beam Epitaxy" (ALMBE).

Una forma más práctica de conseguir un cambio periódico de la estequiometría superficial es mantener constante el flujo de átomos del grupo III y suministrar el flujo de átomos del grupo V en pulsos cortos con la periodicidad determinada por la velocidad de crecimiento (ver figura I.8). Este modo de proceder es mucho más conveniente puesto que se reduce a la mitad el tiempo de crecimiento (comparando con el caso de alternar los dos haces) y evitamos la operación continua de la pantalla en uno de los elementos. El comportamiento del haz especular es análogo al mostrado en la figura I.7, y no se obtienen diferencias significativas entre muestras crecidas en condiciones similares por uno y otro método [25].

ALMBE shutter operation

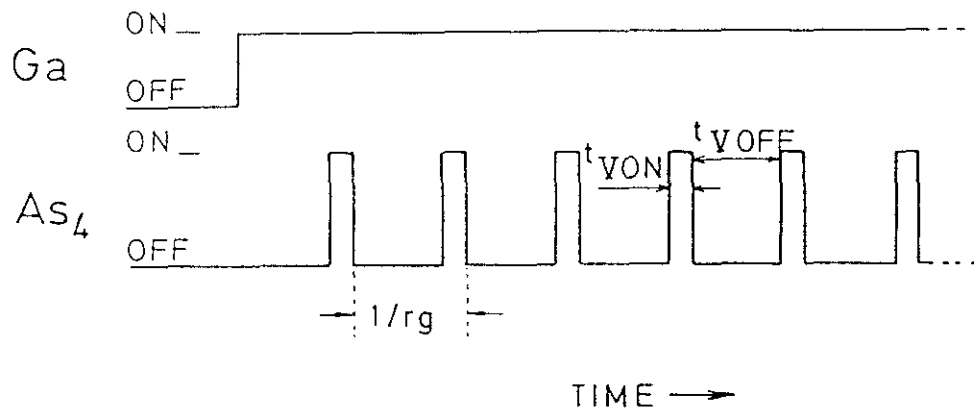


Figura I.8: Operación de las pantallas en un crecimiento por ALMBE pulsando únicamente el haz de As₄.

2-.Espectroscopía de diferencia de reflectancias (RDS):

Es una técnica de caracterización de superficies que fue desarrollada por primera vez por Aspnes et al. [26]. Consiste en detectar la variación de diferencia de reflectancias, entre dos direcciones mutuamente perpendiculares, que se produce en una superficie al cambiar su composición química, dándonos una medida de la anisotropía superficial. La magnitud de este cambio, para cada elemento químico, depende fuertemente de la longitud de onda utilizada para iluminar la muestra. En el caso particular de una superficie de GaAs (001), la presencia de dímeros de Ga en la superficie provoca un cambio en la reflectancia en la dirección en la que éstos se encuentran, [110], que es máxima para una longitud de onda de 2-2.5 eV. Cuando la superficie está terminada en As, la reflectancia superficial permanece constante para este rango de longitudes de onda, es decir se comporta isotrópamente. Por tanto, en el caso de GaAs, esta técnica es sensible a la anisotropía superficial inducida por la presencia de dímeros de Ga en la superficie.

Si sobre una superficie de GaAs (001) terminada en As depositamos Ga y simultáneamente registramos la diferencia de reflectancias entre las direcciones [110] (dirección en la que se alinean los dímeros de Ga) y $[\bar{1}10]$, observamos que la amplitud de la señal pasa progresivamente de ser cero (superficie saturada en As) a un valor máximo, que se alcanza cuando la cantidad de Ga depositado es una monocapa. Por tanto la diferencia de reflectancias, $(R_{[110]} - R_{[\bar{1}10]})$, que en adelante llamaremos señal RD, es proporcional a la concentración superficial de dímeros de Ga.

Esta técnica, compatible con un sistema de crecimiento de ultra-alto vacío (UHV), es una poderosa herramienta para estudiar in-situ, durante el crecimiento, la evolución de la estequiometría superficial. Por otro lado es un complemento ideal a la técnica RHEED, que como ya hemos visto, nos permite conocer la morfología superficial durante el crecimiento.

El montaje experimental utilizado, que puede verse en la figura I.9, desarrollado por Fernando Briones en nuestro laboratorio es mucho más sencillo que los descritos en la literatura [27] y permite alcanzar una relación señal ruido excelente. Consta de un láser de He-Ne que emite luz monocromática ($\lambda = 6328 \text{ \AA} \approx 2 \text{ eV}$) linealmente polarizada, que incide casi perpendicularmente en la muestra después de atravesar una ventana de vidrio. El plano de polarización de la luz del láser puede ser variado de forma que es posible fijarlo, en cada caso, a 45° de las direcciones $[110]$ y $[\bar{1}10]$ de la muestra. Con esto conseguimos iluminar con la misma intensidad las direcciones $[110]$ y $[\bar{1}10]$ de la muestra y obtener una señal RD nula para una superficie isótropa frente a la luz (estabilizada en As) en la que $R_{[110]} = R_{[\bar{1}10]}$. La luz reflejada en la muestra atraviesa la ventana del sistema y llega a un prisma de Rochon que separa la luz en dos haces perpendicularmente polarizados con una divergencia de 15° .

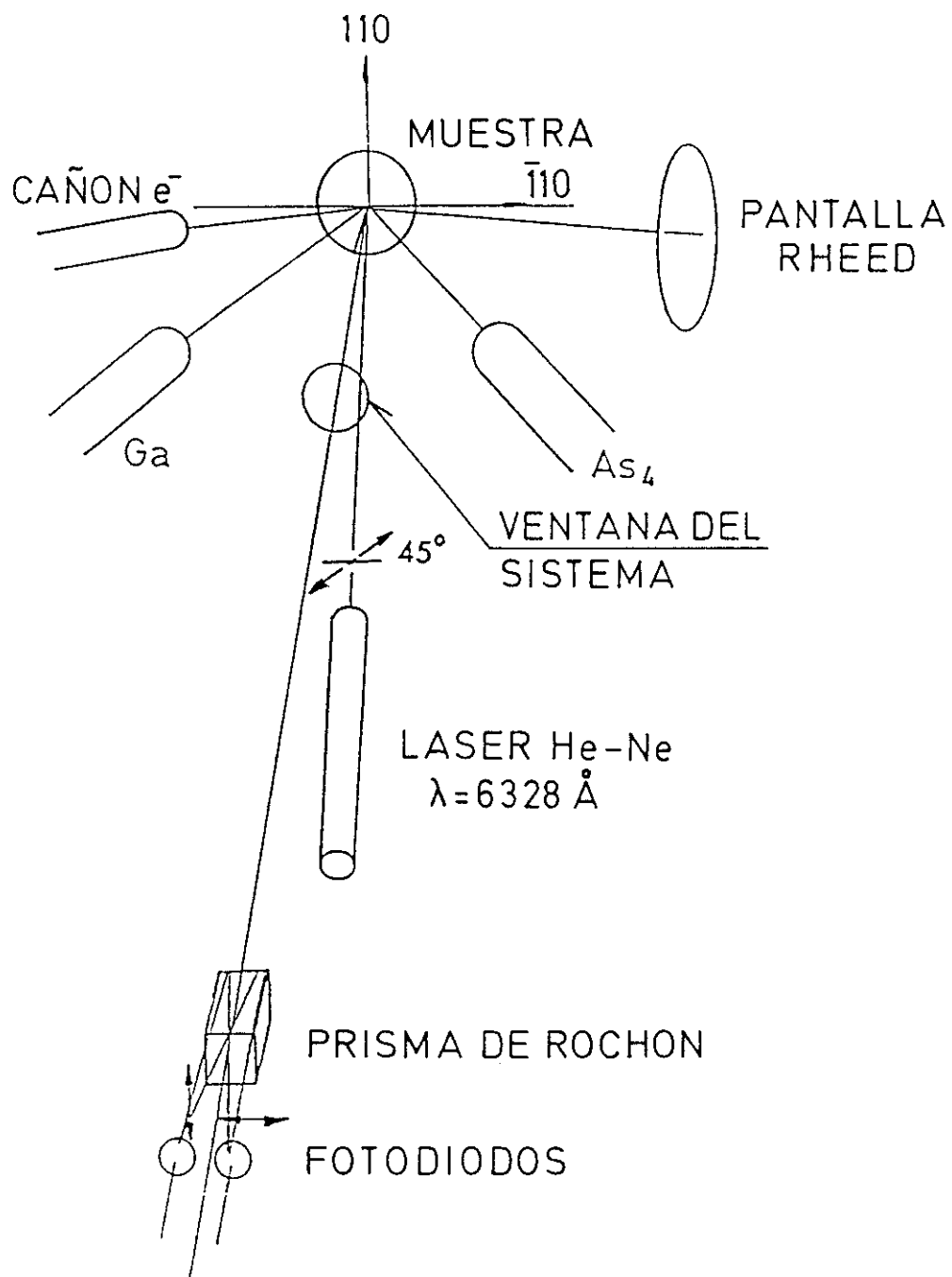


Figura I.9: Esquema del montaje experimental del sistema utilizado para detectar la señal RD.

Estos dos haces (que con el prisma convenientemente alineado corresponden a las direcciones $[110]$ y $[\bar{1}10]$ de la muestra) son recogidos por dos fotodiodos idénticos, en cuya salida detectamos una corriente eléctrica proporcional a la intensidad de luz que les está llegando. Estas corrientes son amplificadas y llevadas a un amplificador de tensión con dos canales de entrada, siendo posible detectar a la salida cada uno de los canales independientemente ($R_{[110]}$ y $R_{[\bar{1}10]}$) o bien la diferencia entre las señales de cada canal ($R_{[110]} - R_{[\bar{1}10]}$) que es justamente la señal RD que queremos obtener.

Para una superficie de GaAs (001) las variaciones de reflectancia que sufre la superficie de la muestra son muy pequeñas frente a su reflectancia, es decir, $(R_{[110]} - R_{[\bar{1}10]})/R$ ó $\Delta R/R \approx 5 \times 10^{-3}$. Sin embargo, con este simple montaje experimental se consigue reducir la amplitud del ruido superpuesto a la señal a 5×10^{-5} sin necesidad de procesarla electrónicamente.

3-.Espectroscopía de electrones Auger (AES):

Cuando un haz de electrones, iones o rayos X de más de 1000 eV interacciona con los átomos de un material, los electrones de los niveles internos del átomo pueden ser excitados al vacío quedando éste ionizado. El hueco creado puede ser llenado por otro electrón que ocupe un nivel de energía más alto. La energía liberada en esta desexcitación puede ser transferida por interacción electrostática a otro electrón del átomo. Si la energía de enlace de este electrón es menor que la energía de desexcitación que se le ha transferido, puede escapar al vacío.

Los electrones emitidos de esta forma se llaman electrones Auger (Pierre Auger los observó por primera vez en 1923 [29]) y su energía depende fundamentalmente de la separación entre los niveles de energía de los electrones implicados en el proceso. Los electrones Auger son por tanto característicos del átomo del que proceden. Además debido a que el recorrido libre medio de estos electrones es muy pequeño (longitud de escape $\lambda = 5 - 30 \text{ \AA}$) solo escapan del sólido aquellos electrones que provengan de las capas más superficiales. La detección y análisis de los electrones Auger, AES, es pues una herramienta muy útil para conocer la composición química de las capas más superficiales de un material. Debido a que es necesaria la participación de al menos dos electrones para que el proceso Auger tenga lugar, los átomos de Hidrógeno no son detectables con esta técnica de caracterización.

La fuente de excitación más común es un haz de electrones. En este caso hay que tener en cuenta que la sección eficaz de ionización, Q_i , de un átomo, cuando el proceso de ionización tiene lugar mediante impacto electrónico, depende fuertemente de la energía de ligadura del electrón, E_i , cuya excitación origina el hueco inicial, así como de la energía de los electrones incidentes, E_p . Esta dependencia es tal que Q_i siempre presenta un máximo para $E_p \approx 3E_i$. Por tanto dependiendo del rango de energías que queramos estudiar, cambiaremos la energía del haz de electrones incidente.

3.1.-Descripción del sistema experimental.

En nuestro caso hemos trabajado con un equipo Auger de la marca Riber que consta de:

- Cañón de electrones: fuente de excitación.
- Analizador cilíndrico especular (CMA): detector del sistema.
- Cañón de iones: permite bombardear la superficie de la muestra con un haz de iones, bien para limpiar la superficie, bien decapar la muestra controladamente si queremos realizar un análisis de composición en profundidad.
- Sistema de barrido para la obtención de imágenes: permite seleccionar el área de la muestra que va a ser analizada.

3.1.1.-Cañón de electrones:

En este sistema el cañón de electrones, modelo CER 107, es coaxial e interno

al CMA, siendo la incidencia del haz prácticamente perpendicular a la superficie. Este cañón de electrones puede trabajar, según las especificaciones, en un rango de energías de 50-4000 eV y corriente del haz de electrones de hasta 50 μA . El diámetro del haz, $\phi=0.1$ mm cuando trabaja a 3 KeV y 10 μA .

El cañón consta de un filamento de hilo de Tungsteno. Los electrones emitidos son acelerados y focalizados por el extractor y el conjunto de lentes que le siguen. Finalmente son desviados hacia el punto deseado de la superficie de la muestra mediante las placas deflectoras, horizontales y verticales, situadas al final del cañón.

3.1.2-. Analizador cilíndrico especular (CMA):

Es un analizador electrostático que consta de dos cilindros coaxiales que constituyen un condensador. Una rendija permite el paso de los electrones emitidos por la muestra al espacio comprendido entre los dos cilindros. Dependiendo del potencial aplicado al cilindro exterior, el interior está conectado a tierra, se consigue que sólo los electrones con energía comprendida entre E y $E + \Delta E$ sean capaces de llegar hasta la rendija de salida. Estos electrones son focalizados hacia un multiplicador de electrones en cuya salida recogemos, para cada energía, una señal proporcional al número de electrones, $N(E)$, que le están llegando. La relación entre el potencial aplicado al cilindro externo y la energía de los electrones que consiguen alcanzar la rendija de salida, depende de la geometría particular de cada CMA y es constante en todo el rango de energías. En nuestro caso (Riber OPC 105) esta constante es igual a 1.72 cuando el CMA está situado

a 7 mm de la muestra, el potencial aplicado al cilindro externo es variable entre 0 y 3000V, la transmisión (número de electrones que penetran en el multiplicador) es del 10% y el ángulo medio de escape, α , de los electrones que alcanzan la rendija de entrada del CMA es $42^{\circ} 18'$.

Si registramos el número de electrones secundarios $N(E)$ detectados por el CMA para cada energía E comprobaremos que las transiciones Auger suponen solo pequeñas, pero sin embargo agudas, variaciones de $N(E)$ superpuestas sobre un fondo que varía lentamente. Por tanto si en vez de detectar $N(E)$, somos capaces de obtener su primera derivada, $N'(E)$, será mucho más fácil detectar las transiciones Auger. $N'(E)$ se obtiene mediante la técnica convencional de modulación y sintonización del primer armónico mediante un amplificador lock-in [29], por lo que es necesario superponer al potencial aplicado al cilindro externo del CMA, una señal alterna de amplitud y frecuencia determinadas (en nuestro caso la amplitud es 4V pico a pico y la frecuencia 44 KHz). La señal obtenida a la salida del multiplicador de electrones del CMA, es llevada hasta la entrada de un lock-in (EGG Modelo 128A), que tiene una señal con la misma frecuencia de modulación que la señal superpuesta al CMA. De esta manera obtenemos a la salida del lock-in $N'(E)$, cuando detectamos el primer armónico.

3.1.3.-Cañón de iones:

El cañón de iones (Riber ACI 40) está básicamente formado por un filamento, una cámara de ionización y una serie de lentes que nos permiten deflectar y

enfocar el haz de iones emitidos. Al pasar una corriente por el filamento, de Tungsteno en este caso, éste emite electrones que son acelerados hacia una rejilla que está a un determinado potencial. Si en la cámara de UHV introducimos una cierta presión (hasta 10^{-4} Torr) de un gas inerte (Argon en nuestro caso), los átomos de este gas situados entre la rejilla y filamento (cámara de ionización) serán ionizados por los electrones que están siendo acelerados hacia la rejilla. Estos iones son extraídos y enfocados por el conjunto de lentes del cañón y pueden ser desviados por los dos pares de placas deflectoras (horizontales y verticales) situadas al final del cañón, para alcanzar el punto deseado de la muestra.

Las especificaciones de este cañón son las siguientes:

- Rango de energía de los iones: 0 - 3 KeV.
- Diámetro del haz de iones: 2.5 mm a 3 KeV, cuando la muestra está situada a 5 cm y la incidencia es perpendicular.
- Foco: ajustable hasta 10cm de distancia.
- Corriente de emisión: 0 - 30 mA.
- Presión de trabajo: hasta 10^{-4} Torr de un gas inerte.

En nuestro sistema la incidencia no es perpendicular, y la distancia a la muestra es mayor de 5 cm, lo cual disminuye mucho la eficiencia del cañón. Por otro lado, la rigidez geométrica de nuestro sistema imposibilita la realización de un decapado controlado de la muestra, por lo que su uso se limita a la limpieza de superficies cuando están contaminadas (O_2 o C), antes del registro de un espectro Auger.

3.1.4.-Sistema de barrido para la obtención de imágenes.

Con la unidad de barrido (Riber UBR 100) tenemos la posibilidad de realizar un barrido, sobre la muestra, con el haz de electrones. Este barrido está centrado en el punto en el que se realiza análisis Auger. En cada punto del barrido del haz de electrones es posible detectar o la corriente transmitida por la muestra, o la emisión de electrones secundarios que se produce. Para detectar esta emisión la cámara Auger cuenta con un detector de electrones secundarios que consta de un preamplificador (PDS 100) a través del cual llegan los electrones a un multiplicador (MDS 100). Mediante la unidad de barrido (UBR 100) podemos seleccionar si queremos detectar en cada punto, la corriente de muestra o la emisión de electrones secundarios. Además es posible sincronizar la detección de una de estas dos magnitudes en cada punto del barrido del haz de electrones, con el barrido de un monitor de televisión. De esta forma, cada punto de la pantalla corresponde a un punto del barrido del haz de electrones. El contraste que aparece en el monitor de TV es por tanto proporcional a la emisión de electrones secundarios o a la corriente de muestra en ese punto, dependiendo de la magnitud que hayamos decidido detectar. Como ambas magnitudes, emisión de electrones secundarios y corriente de muestra, dependen fuertemente de la naturaleza del punto donde se produce la incidencia del haz de electrones, la imagen que aparece en la pantalla nos da información del estado de la superficie que estamos analizando (rugosidad y composición química). Como este barrido está centrado en el punto en el que estamos realizando análisis Auger, en el centro de la pantalla aparecerá el contraste correspondiente a la zona que estamos analizando. Por otro lado, como es posible desplazar la muestra, podemos tener información de toda la

superficie de la muestra y posteriormente seleccionar el punto a analizar mediante espectroscopía Auger. La resolución de este sistema de imagen, viene dada por el tamaño del haz de electrones, que en nuestro caso es como mínimo 0.1 mm.

3.2.-Control electrónico del sistema Auger.

Para coordinar todos los aparatos que forman el sistema de medida Auger es necesaria la utilización de una electrónica de control formada por varias unidades:

3.2.1.-Unidad de control TCA 380.

Permite seleccionar el rango de energías a analizar, la velocidad del barrido de energías y la frecuencia, y amplitud de modulación de la señal que se superpone al cilindro externo del CMA. Además tiene una salida que da una señal proporcional al barrido de energías (0V: origen del barrido; 1V: final del barrido) que podemos llevar al eje X de un registrador o a la coordenada horizontal de un osciloscopio. También es posible sacar de esta unidad una señal con la misma frecuencia de modulación que la aplicada al cilindro externo del CMA, que se utiliza como señal de referencia para el lock-in.

3.2.2.-Fuente del cañón de electrones ACE 576N.

Desde esta unidad elegimos la energía del haz de electrones que incide sobre la muestra y la corriente que pasa por el filamento del cañón de electrones. Podemos ajustar toda la óptica del cañón de electrones (extractor, foco y deflectores) para optimizar la señal Auger. También desde esta unidad podemos medir la alta tensión con la que está

siendo alimentado el multiplicador de electrones situado a la salida del CMA.

3.2.3-.Fuente de alta tensión HT 3815.

Proporciona la alimentación del multiplicador de electrones, que se puede variar entre 350V y 3000V. La tensión normal de trabajo es de 1500V.

3.2.4-.Fuente del cañón de iones.

Con esta unidad seleccionamos la corriente de emisión del cañón de iones, la energía del haz de iones y ajustamos la óptica del cañón para alcanzar con el haz de iones la zona de la muestra seleccionada previamente.

3.2.5-.Unidad de barrido UBR 100.

Existen dos unidades de barrido UBR 100 incorporadas al sistema. Una conectada al cañón de electrones y otra conectada al cañón de iones. La unidad UBR 100 conectada al cañón de electrones suministra a las placas deflectoras del mismo tensiones en forma de diente de sierra. La tensión aplicada a las placas deflectoras horizontales se coordina con la aplicada a las placas deflectoras verticales de forma que el haz de electrones barra sobre la superficie de la muestra una zona rectangular cuyo centro es el punto en el que incide el haz de electrones cuando las tensiones diente de sierra no son aplicadas a las placas deflectoras. Variando la amplitud de las tensiones diente de sierra podemos cambiar el tamaño del área barrida por el haz de electrones.

Como ya hemos visto antes, esta unidad también se encarga de obtener la imagen de la muestra. Con ella podemos seleccionar el tamaño del área que queremos observar, es decir los aumentos. Hay que tener en cuenta que como el diámetro del haz de electrones que llega a la muestra siempre es el mismo, disminuir el tamaño de la zona a observar (> aumentos) no significa ganar en resolución. Desde esta unidad también seleccionamos el modo en el que queremos obtener la imagen, bien a partir de corriente transmitida por la muestra, bien mediante la detección de electrones secundarios.

La unidad UBR 100 conectada con el cañón de iones nos sirve para barrer con el haz de iones parte de la superficie de la muestra, de forma que la limpieza o el decapado controlado de la misma es posible realizarlo en áreas de mayor tamaño que el del haz de iones.

3.2.6-.Lock-in EGG modelo 128A.

Como he explicado anteriormente, nos permite obtener $N'(E)$. Con este modelo podemos detectar señales desde $\pm 1 \mu V$ hasta $\pm 250 mV$ de amplitud con frecuencia comprendida entre 0.5 Hz a 100 KHz. A la salida del lock-in obtenemos, para todas las escalas de sensibilidad, una señal de $\pm 1 V$ a fondo de escala. Esta señal es la que se lleva al eje Y de un registrador X-Y o a la entrada de la coordenada vertical de un osciloscopio, para de esta manera obtener los espectros Auger.

3.3.-Obtención de un espectro Auger.

En la figura I.10 podemos ver un esquema del sistema experimental utilizado para obtener los espectros Auger. En primer lugar seleccionaríamos:

ACE 576:

- Corriente que pasa por el filamento del cañón de electrones, I_f .
- Energía del haz de electrones incidentes, E_p .

TCA 380:

- Amplitud y frecuencia de modulación de la señal de modulación aplicada al CMA.
- Barrido en energías alrededor de E_p y tiempo de duración del barrido.

HT 3815:

- Alta tensión de alimentación del multiplicador de electrones.

Lock-in EGG 128A:

- Sensibilidad y constante de tiempo adecuadas a la velocidad de barrido seleccionada con la unidad TCA 380.

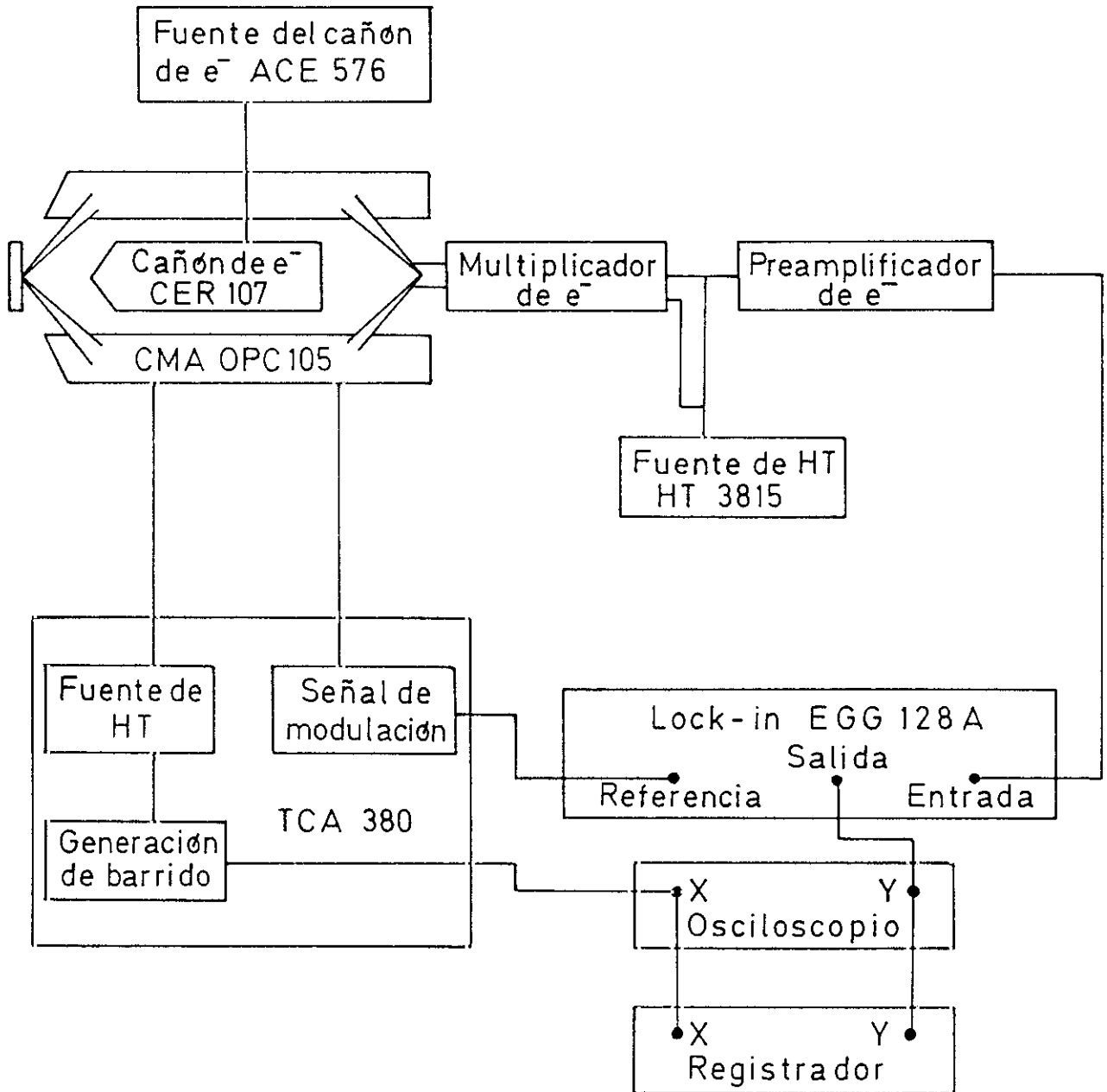


Figura I.10: Esquema del montaje experimental utilizado para obtener espectros Auger.

Una vez situada la muestra frente al CMA procederíamos a optimizar la distancia CMA - muestra, mediante un mecanismo que va acoplado al CMA. Si durante esta operación, observamos al mismo tiempo la pantalla del osciloscopio, veremos que a determinada distancia CMA - muestra aparece en la pantalla el pico elástico, es decir el pico correspondiente a los electrones que se reflejan en la superficie de la muestra sin sufrir prácticamente pérdidas de energía. Una vez detectado el pico elástico procedemos a optimizar la óptica del cañón de electrones, la distancia CMA - muestra y la fase del lock-in de forma que el pico elástico tenga una amplitud máxima, su mínimo aparezca en E_p y la distancia en energías entre su máximo y su mínimo, ΔE , sea lo más pequeña posible. Esta distancia, ΔE , es la que nos da la resolución del CMA, $\Delta E/E$, que permanece constante en todo el rango de energías. En nuestro caso $\Delta E/E = 0.3\%$.

Una vez optimizado el pico elástico, podemos realizar el barrido en energías que nos interese cambiando convenientemente los parámetros relacionados con la detección de la señal (barrido, sensibilidad, constante de tiempo...) y dejando constante todo lo relacionado con la óptica del sistema.

REFERENCIAS

- [1] A. Y. Cho and J. R. Arthur Jr., *Progr. Solid State Chem.* **10**, 157 (1975).
- [2] K. G. Günter, *Z. Naturforschg.* **13a**, 1081 (1958).
- [3] J. R. Arthur, *J. Appl. Phys.* **39**, 4032 (1968).
- [4] A. Ruiz "Epitaxia por haces moleculares (MBE) de heteroestructuras semiconductoras III-V con fuerte desajuste de parámetros de red". Tesis Doctoral, Universidad Complutense de Madrid (1989).
- [5] J. J. Sogues y J. A. Vela, publicación interna del CNM (1991).
- [6] C. T. Foxon, M. R. Boundry and B. A. Joyce, *Surf. Sci.* **44**, 69 (1974).
- [7] C. T. Foxon and B. A. Joyce, *Surf. Sci.* **50**, 434 (1975).
- [8] C. T. Foxon and B. A. Joyce, *Surf. Sci.* **64**, 293 (1977).
- [9] J. M. van Hove and P. I. Cohen, *J. Vac. Sci. Technol.* **20**, 726 (1982).
- [10] M. G. Lagally, D. E. Savage and H. G. Tringides, "Reflection High Energy Electron Diffraction and Reflection Electron Imaging of Surfaces" P. K. Larsen and D. J. Dobson, Eds. Plenum Press. NATO ASI Series B **188**, 139 (1988).
- [11] B. A. Joyce, J. H. Neave, P. J. Dobson and P. K. Larsen, *Phys. Rev. B* **29**, 814 (1984).
- [12] W. Monch, *Surf. Sci.* **118**, 118 (1983).
- [13] C. E. C. Wood, *Surf. Sci.* **108**, L441 (1981).
- [14] J. J. Harris, B. A. Joyce and P. J. Dobson, *Surf. Sci* **103**, L90 (1981).
- [15] J. M. van Hove, C. S. Lent, P. R. Pukite and P. F. Cohen, *J. Vac. Sci. Technol.* **B 1**, 741 (1983).

- [16] J. H. Neave, B. A. Joyce, P. J. Dobson and N. Norton, *Appl. Phys. A* **31**, 1 (1983).
- [17] J. M. van Hove, P. R. Pukite and P. I. Cohen, *J. Vac. Sci. Technol. B* **3**, 563 (1985).
- [18] J. H. Neave, P. J. Dobson and B. A. Joyce, *Appl. Phys. Lett.* **47**, 100 (1985).
- [19] S. V. Ghaisas and A. Madhukar, *Phys. Rev. Lett.* **56**, 1066 (1986).
- [20] F. Briones, D. Golmayo, L. González and A. Ruiz, *J. Cryst. Growth* **81**, 19 (1987).
- [21] F. Briones, L. González and J. A. Vela "Reflection High Energy Electron Diffraction and Reflection Electron Imaging of Surfaces" P. K. Larsen and D. J. Dobson, Eds. Plenum Press. NATO ASI Series B **188**, 419 (1988).
- [22] F. Briones, L. González and A. Ruiz, *Appl. Phys. A* **49**, 729 (1989).
- [23] J. H. Neave, B. A. Joyce and P. J. Dobson, *Appl. Phys. A* **34**, 179 (1984).
- [24] F. Briones, D. Golmayo, L. González and J. L. de Miguel, *Jpn. J. Appl. Phys.* **24**, L478 (1985).
- [25] F. Briones, L. González, M. Recio and M. Vázquez, *Jpn. J. Appl. Phys.* **26**, L1125 (1987).
- [26] D.E.Aspnes, *J. Vac. Sci. Technol. B* **3**, 1138 (1985).
- [27] D.E.Aspnes, J.P.Harbison, A.A.Studna and L.T.Florez ,
Phys.Rev.Lett. **59**, 1687 (1987).
- [28] P. Auger, *J. Phys. Radium* **6**, 205 (1925).
- [29] T. Sekine, A. Mogami, M. Kudoh and K. Hirata, *Vacuum* **34**, 631 (1984).

II.- PREPARACION DE SUBSTRATOS DE Si PARA CRECIMIENTO DE GaAs

La preparación de los substratos es una etapa fundamental en el proceso de crecimiento epitaxial: para asegurar la calidad de la epitaxia es imprescindible que la superficie del substrato sea una superficie limpia a nivel atómico.

El método de limpieza que hemos utilizado para la superficie de silicio incluye, entre otros pasos, diversos tratamientos químicos, para asegurar:

- Eliminación de los contaminantes de carbono sobre substratos de Si.
- Formación de una capa de óxido para proteger la superficie limpia de Si de contaminación por adsorción de carbono antes del crecimiento por MBE.
- Desorción a alta temperatura de la fina capa de óxido pasivante en UHV.

Los tratamientos químicos se basan en la oxidación de Si con diversas soluciones conteniendo peróxido de hidrógeno (H_2O_2) que como es sabido es un potente agente oxidante tanto en soluciones ácidas como básicas.

La superficie de óxido de silicio es mucho menos reactiva que la de Si, y por tanto es menos probable la adsorción de átomos de carbono. Posteriormente esta capa de óxido pasivante es atacada mediante una solución de HF. Repitiendo este

proceso de oxidación-ataque del óxido se consigue una superficie plana con una fuerte disminución de los sitios activos del óxido donde se adsorben preferentemente las impurezas. Finalmente la capa de óxido desaparece mediante calentamiento en UHV.

Previamente al proceso de oxidación las obleas de silicio suelen someterse a un paso de desengrase con disolventes orgánicos.

Los diversos procedimientos que aparecen en la literatura persiguen como objetivo la formación de una capa de óxido de Si de pequeño espesor (10 -20 Å) y cuya composición no sea estequiométrica (SiO_x , $x < 2$) para conseguir rebajar la temperatura de desorción en UHV. Así, el estudio más completo [1] que conocemos sobre limpieza de Si incluye hasta tres tratamientos químicos ácidos y básicos para conseguir una capa de óxido cuya temperatura de desorción sea $T_s \simeq 850\text{-}900^\circ\text{C}$ (en lugar de 1200°C) crecida sobre una superficie de silicio libre de contaminantes.

Nosotros hemos probado distintos procesos químicos recogidos en la literatura con la idea de escoger entre ellos un proceso standard que fuera lo más sencillo posible y diera resultados reproducibles.

En primer lugar hemos observado que podemos ahorrar el paso de desengrasado mediante disolventes orgánicos: los substratos procedentes de Wacker Chemitronic están pulidos y perfectamente empaquetados en condiciones de alta limpieza.

Basándonos en el trabajo anteriormente citado de Ishizaka y Shiraki [1], los procesos químicos probados fueron los siguientes:

- 1) - 10 min. en $\text{SO}_4\text{H}_2:\text{H}_2\text{O}_2$ (2:1) a temperatura ambiente (RT) seguido de aclarado en agua desionizada.
 - 1 min. en HF (10%) seguido de aclarado.
 - 10 min. en $\text{SO}_4\text{H}_2:\text{H}_2\text{O}_2$ (2:1), aclarado y secado en spinner.

- 2) - 10 min en NO_3H en ebullición seguido de aclarado en agua desionizada.
 - 1 min. en HF (10%) y aclarado.
 - 10 min. en NO_3H en ebullición y aclarado y secado en spinner.

- 3) Repetición de los dos primeros pasos del apartado 2) seguido de:
 - 10 min. en $\text{NH}_4\text{OH}:\text{H}_2\text{O}_2:\text{H}_2\text{O}$ (1:1:3) en ebullición más aclarado.
 - 1 min. en HF (10%) y aclarado.
 - 10 min. en $\text{NH}_4\text{OH}:\text{H}_2\text{O}_2:\text{H}_2\text{O}$ (1:1:3) + aclarado y secado en spinner.

- 4) Repetición de proceso 3, excepto la última etapa para formar la capa de óxido pasivante, seguido de:
 - 10 min. en $\text{HCl}:\text{H}_2\text{O}_2:\text{H}_2\text{O}$ (3:1:1) para hacer una capa de óxido.
 - aclarado y secado en spinner.

Unos procesos se distinguen de otros fundamentalmente en la fina capa de óxido final, producida en cada uno por una distinta reacción química de oxidación del silicio, que previsiblemente dará como resultado un óxido de distinta estequiometría.

Para evaluar los distintos procesos de limpieza seguidos, hemos valorado los siguientes aspectos:

- Temperatura de desorción de los distintos óxidos SiO_x
- Control de la limpieza de la superficie por AES después de la desorción térmica del óxido.
- Control de la limpieza y morfología de la superficie de Si mediante RHEED.

En todos los procesos de preparación de Si estudiados, hemos observado:

- La temperatura de desorción de la capa pasivante de óxido de Si está en el rango de 800-850°C, siendo menor la correspondiente al proceso número 4 descrito anteriormente.
- Después de la desorción del óxido, todas las superficies tratadas se muestran invariablemente limpias, sin trazas de carbono y de oxígeno dentro del límite de detección AES (< 0.01 ml).

- Las superficies limpias de Si observadas muestran una excelente reconstrucción superficial 2x1 como corresponde a una superficie (001) de Si con una morfología plana.

A través de la reconstrucción superficial inducida por pequeños recubrimientos de Ga ($0.1 < \theta_{\text{Ga}} < 0.4$ ml) sobre Si (001) también hemos podido comprobar que las superficies de silicio no muestran traza alguna de contaminación de carbono. En este caso el diagrama RHEED corresponde [2] a una reconstrucción (3x2) en lugar de una C (4x4) que se observa cuando se deposita Ga sobre superficies ligeramente contaminadas con carbono ($\theta_{\text{C}} < 0.05$ ml).

En conclusión sólo hemos podido observar una pequeña diferencia en la temperatura de desorción en los distintos procesos de preparación de substratos de Si estudiados. Por ello hemos escogido de entre ellos el que nos resulta más fácil de manejar que es el proceso número 1.

El proceso que siguen los substratos de Si desde que se sacan de la caja hasta el comienzo del crecimiento epitaxial es el siguiente: las obleas de Si son sometidas a un proceso de oxidación/ataque del óxido/oxidación con una mezcla de SO_4H_2 y H_2O_2 . Después de este proceso se introducen en la esclusa donde se desgasifican a 200°C durante 1 hora.

Una vez desorbido el agua, cada oblea de Si pasa a la precámara en UHV donde se calienta a $T_s = 800^\circ\text{C}$ durante 20 min en un horno especialmente diseñado para asegurar en lo posible la uniformidad de la temperatura en toda la superficie de la oblea (3 pulgadas).

Finalmente, se baja la temperatura del substrato hasta la temperatura típica de crecimiento ($T_s \simeq 300^\circ\text{C}$) y se introduce en la cámara MBE. El substrato de Si está ya preparado para comenzar el crecimiento.

En todo lo dicho anteriormente hemos señalado la capacidad de los distintos métodos enunciados para preparar superficies de Si para el crecimiento epitaxial. Todos ellos producen una capa de SiO_x , $x < 2$, cuya temperatura de desorción ($T_s < 900^\circ\text{C}$) es inferior a la del SiO_2 nativo ($T_s \simeq 1200^\circ\text{C}$). Sin embargo, la temperatura aún elevada de la desorción de SiO_x produce la aparición de planos de deslizamiento y cierta curvatura en la oblea de Si debido a las tensiones térmicas que aparecen por el inevitable gradiente de temperatura. Más importante aún es que todo proceso a temperatura elevada ($T_s > 400^\circ\text{C}$) hace incompatible el crecimiento epitaxial de GaAs sobre obleas de Si ya procesadas.

De este modo los métodos enunciados de preparación de substratos de Si para crecimiento epitaxial son incompatibles con el último objetivo tecnológico, que es la integración monolítica de dispositivos III-V en silicio.

Nosotros hemos abordado el problema de la preparación de superficies de Si desde otros puntos de vista, para conseguir reducir drásticamente la temperatura de este proceso. El estudio de dichos métodos será descrito en el capítulo VI de esta memoria.

REFERENCIAS:

- [1] A. Ishizaka and Y. Shiraki, *J. Electrochem. Soc.* **133**, 666 (1986).
- [2] B. Bourignon, K. L. Carleton and S. R. Leone, *Surf. Sci.* **204**, 455 (1988).

III-.NUCLEACION DE GaAs SOBRE Si.

1-.Introducción.

La gran importancia de la nucleación en cualquier proceso epitaxial se puede comprender intuitivamente a partir de la propia definición de epitaxia: crecimiento de cristales sobre un substrato cristalino que determina su orientación. Es decir, el cristal crece copiando la estructura cristalina del substrato. Cada vez que depositamos una monocapa de material, ésta pasa a ser parte del substrato para la monocapa siguiente, por lo que si degradamos la planitud de la superficie en las primeras monocapas, esto se va a reflejar en el resto del crecimiento del material. Por tanto la etapa de la nucleación va a ser la más crítica de todo el proceso epitaxial y va a determinar la calidad del material crecido.

Para realizar un crecimiento perfecto sería necesario conseguir una intercara abrupta, sin defectos y perfectamente plana. Sin embargo en la práctica las primeras etapas del crecimiento pueden tener lugar de tres formas diferentes:

- I: Nucleación bidimensional (Frank-van der Merwe): no empieza a formarse una monocapa de material hasta que está completa la anterior (capa a capa).

- II: Nucleación tridimensional (Volmer - Weber): la segunda monocapa empieza a formarse antes de que la primera esté completa, dando lugar

a la aparición de islas de material (núcleos tridimensionales) sobre la superficie del sustrato.

III: Combinación de los dos procesos anteriores (Stranski - Krastanov): la nucleación empieza siendo bidimensional, pero crecido un cierto número de capas aparecen núcleos tridimensionales.

Bauer [1] demostró que en condiciones de equilibrio termodinámico, lo que determina el modo de crecimiento inicial es el balance relativo entre las energías superficiales de sustrato y epitaxia: si el material que se está depositando tiene una energía superficial mayor que la del sustrato, entonces aparecen núcleos tridimensionales.

Posteriormente se predijo teóricamente [2,3] que no es posible, en condiciones de equilibrio, una nucleación bidimensional cuando existe diferencia de parámetros de red entre sustrato y epitaxia. En este caso sería mucho más favorable una nucleación del tipo III, o directamente tridimensional (tipo II) si la interacción entre sustrato y epitaxia es mucho más débil que la interacción entre las capas del material depositado.

Sin embargo cuando la técnica epitaxial utilizada es MBE, nunca se trabaja en condiciones de equilibrio termodinámico y el estudio de los procesos de nucleación tiene que hacerse fundamentalmente a través de observaciones

experimentales. El hecho de no trabajar en condiciones de equilibrio ofrece la posibilidad de cambiar todas las variables implicadas en un crecimiento para modificar el proceso de nucleación y acercarnos lo más posible a una nucleación bidimensional ideal.

Además de la dependencia del proceso de nucleación con las condiciones de crecimiento, también hay que tener en cuenta que dicho proceso depende críticamente tanto de los materiales implicados (substrato y epitaxia) como del estado de la superficie del substrato. Por todo ello vamos a centrarnos exclusivamente en el sistema estudiado en este trabajo, es decir en GaAs sobre Si.

Ya hemos visto detalladamente las diferencias que existen entre estos dos materiales y las consecuencias que éstas tienen durante el proceso epitaxial. Recordemos brevemente las que se ponen de manifiesto en la intercara:

- Diferencia entre parámetros de red de GaAs y Si (4%): las primeras capas de GaAs crecen bajo tensión lo cual hace energéticamente favorable que la nucleación sea tridimensional.
- Crecimiento de un material polar (GaAs) sobre un material no polar (Si): igual que dentro de un volumen de GaAs los enlaces As-As y Ga-Ga no tienen un comportamiento neutro [4] eléctricamente hablando, los enlaces Si-As y Si-Ga en una superficie de Si (001) presentan una determinada densidad de carga positiva en el caso de enlaces Si-As, y de

carácter negativo para los enlaces Si-Ga. La tendencia del material a conseguir la neutralidad de carga en la intercara, va a hacer posible en determinadas ocasiones la redistribución de los átomos de las primeras monocapas depositadas, lo cual puede afectar al proceso de nucleación.

Si intentamos iniciar el crecimiento de GaAs por MBE sobre Si (001) en las mismas condiciones utilizadas convencionalmente para crecer GaAs sobre GaAs ($T_s = 580^\circ\text{C}$, alta presión de As_4 , $r_g \approx 1 \text{ ml/s}$) el resultado es una drástica nucleación tridimensional que degrada seriamente todo el crecimiento posterior. Para conseguir un recubrimiento más uniforme del sustrato de Si se ha desarrollado lo que se conoce como "crecimiento en dos etapas [5]. La primera etapa de este método consiste en depositar GaAs sobre Si a T_s lo suficientemente bajas para que la desorción de As (desde la superficie de GaAs) sea prácticamente nula y la migración de Ga sobre la superficie se reduzca considerablemente. Como consecuencia se reduce el tamaño y aumenta el número de las islas formadas durante el proceso de nucleación y por tanto se produce un mayor recubrimiento inicial. Pero por otro lado el hecho de crecer por MBE a tan baja temperatura degrada la calidad cristalina del material pudiendo llegar a ser policristalino e incluso amorfo para T_s suficientemente baja. Para evitar en lo posible esta degradación se reduce mucho la velocidad de crecimiento ($\sim 0.3 \text{ ml/s}$) y se limita al mínimo posible el espesor de esta capa inicial ($\sim 300 \text{ \AA}$). Para mejorar la calidad de esta primera capa de GaAs antes de proseguir el crecimiento, se sube T_s como mínimo a la temperatura convencional de crecimiento por MBE ($\sim 580^\circ \text{C}$) hasta que se observa un diagrama de difracción RHEED correspondiente a un material cristalino.

Otro problema que presentan estas capas de material crecidas a baja temperatura es que debido a la falta de estequiometría durante el crecimiento se forma una alta densidad de defectos (aglomerados de As, As situado en sitios de Ga...) [6] que son los responsables del fuerte carácter aislante de este tipo de epitaxias. Este carácter aislante muchas veces no es compatible con el diseño de determinados dispositivos.

Como hemos visto anteriormente las primeras etapas de la nucleación de un material sobre otro dependen drásticamente de una variedad de parámetros experimentales. Por ello, muchos de los resultados experimentales que aparecen en la literatura difícilmente aportan una visión general sobre la nucleación de GaAs sobre Si.

En adelante describiremos lo que se conoce sobre la nucleación de GaAs sobre Si(001) en unas condiciones muy concretas (apartado 2), así como la influencia que sobre el proceso de nucleación tienen otros parámetros experimentales (apartado 3).

2.-Nucleación de GaAs sobre una superficie de Si pasivada con una capa de As.

Cuando las células utilizadas para evaporar el elemento del grupo V (As_4), son convencionales (tipo Knudsen), la presión parcial de este elemento en el sistema es importante aún cuando la célula esté cerrada. El hecho de que el sustrato de Si esté en contacto con esta atmósfera rica en As_4 antes de iniciar el crecimiento de GaAs, puede cambiar la estructura de la superficie de partida del sustrato [7,8,9]. Un hecho conocido es que cuando la superficie de Si (001) es expuesta a un

flujo de As_4 a $T_s \geq 650^\circ C$, se forma una capa de As establemente ligada a la superficie de Si. Debido a que el enlace Si-As es muy fuerte, esta capa es muy poco reactiva y por tanto puede comportarse como pasivante [10] de la superficie de Si, evitando así la posible contaminación de la superficie del substrato antes de comenzar el crecimiento. El hecho de conseguir reproduciblemente un misma superficie de partida, hace que la mayoría de los experimentos de nucleación se lleven a cabo sobre este tipo de superficies pasivadas con As.

Además de utilizar superficies de Si con una capa adsorbida de As, las condiciones experimentales más usuales para el sistema GaAs/Si son las siguientes:

- El substrato de Si (001) es preparado previamente mediante un ataque químico y posteriormente, ya en la cámara de UHV, es sometido a un tratamiento a alta temperatura ($800^\circ C \leq T_s \leq 1100^\circ C$) durante un tiempo ($10 \text{ min.} \leq t \leq 30 \text{ min.}$) para conseguir la desorción del óxido de Si.
- La superficie de Si, una vez quitado el óxido, y con $T_s \geq 650^\circ$ es expuesta a un flujo de As_4 para conseguir una monocapa de As establemente ligada a la superficie de Si (001).
- Temperaturas de crecimiento relativamente bajas: $250^\circ C \leq T_s \leq 500^\circ C$.
- Velocidades de crecimiento lentas: $0.2 \text{ ml/s} \leq r_g \leq 0.4 \text{ ml/s}$.

- Razón de flujos As y Ga alta: $\phi_{As}/\phi_{Ga} \approx 20-40$. La presión de As correspondiente a esta alta relación de flujos es simplemente la utilizada en condiciones óptimas durante el crecimiento de GaAs por MBE ($T_s = 580$ °C, superficie de GaAs exhibiendo una reconstrucción 2×4 , $r_g = 1$ ml/s y $\phi_{As}/\phi_{Ga} \approx 10$). Sin embargo, para crecimiento de GaAs sobre Si a baja T_s , manteniendo la presión de As_4 aumenta la relación de flujos ϕ_{As}/ϕ_{Ga} porque se reduce la velocidad de crecimiento y la temperatura del sustrato es inferior a la de desorción del As.

Cuando se crece GaAs sobre Si en las condiciones anteriormente citadas se observa experimentalmente:

2.1.-La nucleación es tridimensional.

Este hecho puede justificarse [11] suponiendo que incluso a bajas temperaturas, los átomos Ga tienen gran movilidad sobre la superficie de Si pasivada con As debido a la gran estabilidad y por tanto baja reactividad de esta superficie. De esta forma es más favorable energéticamente que se formen núcleos de Ga que son inmovilizados cuando el As_4 llega a la superficie y reacciona con ellos, apareciendo en este momento una distribución de islas sobre la superficie de Si.

2.2.-La distribución y el tamaño de las islas depende de T_s .

Se observa que el tamaño de las islas y la distancia entre éstas aumenta con T_s [12,13,14]. Esto se puede entender [12,14] si tenemos en cuenta que

según decrece T_s el crecimiento por núcleos predomina sobre el crecimiento por propagación de escalones. Así, cuanto más baja es T_s , para una misma cantidad de material depositado, tenemos mayor número de núcleos siendo éstos además de menor tamaño y consecuentemente obtenemos un recubrimiento más uniforme de la superficie.

2.3-.Relajación del material.

Cuando la nucleación es tridimensional y el régimen de coalescencia comienza a espesores mayores que el crítico, el proceso de relajación tiene lugar en cada isla independientemente. Debido a que las islas tienen tamaño finito en vez de tener un espesor crítico vamos a tener una relación base-altura crítica [11,15]. Intuitivamente es fácil entender este concepto. En GaAs sobre Si (001) una dislocación de tipo I cada 25 planos atómicos en las direcciones $[110]$ y $[\bar{1}10]$ relaja completamente la tensión debida a la diferencia de parámetros de red. Si en una isla cuya base es menor que 25 planos atómicos apareciera una dislocación de tipo I, en vez de relajar el material, lo dejaría sometido a una tensión de carácter opuesto a la que sufría el material antes de aparecer esta dislocación.

Existen además otro tipo de defectos (defectos planares: stacking faults, microtwins; dislocaciones de tipo II...) no deseables en una relajación ideal (confinada en la intercara). Estos defectos relajan menos tensión y pueden aparecer a espesores menores. De este modo cuando la superficie presenta islas de tamaños diferentes (nucleación no uniforme) la cantidad de tensión relajada no tiene por qué ser la misma en todas ellas. Así, cuando empieza el régimen de coalescencia, tiene lugar un segundo

proceso de relajación debido a que en cada isla el grado de relajación y por tanto su parámetro de red es diferente. De esta forma las regiones donde se unen las islas son muy desordenadas (gran densidad de defectos).

Por ejemplo para $T_s \geq 400^\circ\text{C}$ se observan, por microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (HRTEM) [12], islas de hasta 50\AA de altura que todavía son coherentes (no han sufrido relajación) con el sustrato. Otros experimentos utilizando difracción de RX con incidencia rasante (GIXRD) [16] muestran sin embargo que en el GaAs el parámetro de red en el plano va cambiando progresivamente desde el principio del crecimiento. La aparente contradicción entre este resultado y las observaciones realizadas con HRTEM desaparece si se admite que el proceso de relajación empieza a producirse mediante pequeños desplazamientos de los átomos pertenecientes a los planos situados en la superficie de las islas. Estos desplazamientos no serían visibles por HRTEM, ya que su resolución está limitada a 2.5\AA .

Un comportamiento general es la presencia de tensiones residuales [12,14,16] en estas capas crecidas a baja temperatura. Para completar el proceso de relajación siempre es necesario someter a la muestra a un ciclo térmico.

Pasamos ahora a describir la influencia en el proceso de nucleación de GaAs sobre Si(001) de otros parámetros experimentales.

3.-Influencia de los distintos parámetros experimentales.

3.1.-Influencia de la desorientación del sustrato.

La presencia de una alta densidad de escalones en una dirección preferente en la superficie de un sustrato de Si (001) ligeramente desorientado (superficie vicinal), provoca una anisotropía en la forma de las islas de GaAs [12,14]. Las islas tienen ahora forma alargada y son paralelas a los escalones. Este efecto es más acusado cuanto más alta es T_s . Con este tipo de sustratos se observa experimentalmente:

- La nucleación de dislocaciones tipo I [17,18] tiene lugar preferentemente en los escalones debido a la interacción isla-escalón.
- La relajación de la red se produce más lenta y uniformemente en la dirección paralela a los escalones [12,19] durante los primeros 1000 Å de GaAs.
- Para desorientaciones suficientemente grandes (5.6° off, $T_s = 400^\circ\text{C}$) los núcleos de GaAs se agrupan en el borde de los escalones formando "cuerdas" de aproximadamente 1000 Å de longitud [19].
- La distancia entre núcleos disminuye al aumentar la desorientación del sustrato [19].

Salvo los puntos relacionados con la relajación de la red, los demás resultados se pueden entender si suponemos que los escalones del sustrato, o alguna estructura superficial que su presencia ocasiona, son sitios de nucleación preferente para el GaAs. De esta forma, a mayor desorientación del sustrato, menor longitud de terraza, mayor probabilidad de que un átomo de Ga alcance un sitio de nucleación preferente (formación de "cuerdas"). Por otro lado, para una desorientación dada, a mayor T_s , mayor movilidad del Ga en la superficie, mayor probabilidad de que un átomo de Ga alcance un lugar de nucleación preferente (mayor T_s , mayor anisotropía de las islas).

3.2.-Influencia de una precapa de Ga.

Si la superficie de Si en vez de ser pasivada con una monocapa de As establemente ligada, lo primero que recibe es una monocapa de Ga, el proceso de nucleación sufre modificaciones [20]. La presencia de una monocapa de Ga reduce el ángulo de "mojado", β (ángulo que forma la pared de la isla con la superficie del sustrato), como se representa en la figura III.1. Este ángulo está directamente relacionado con el balance de energías libres superficiales, σ , mediante la siguiente expresión:

$$\cos\beta = \frac{\sigma_{\text{sustrato-vacio}} - \sigma_{\text{sustrato-epitaxia}}}{\sigma_{\text{epitaxia-vacio}}} \quad (\text{III.1})$$

A partir de esta ecuación claramente se deduce que una reducción en β significa una disminución de la energía de la intercara sustrato-epitaxia relativa a la

energía superficial correspondiente a las regiones entre islas (substrato-vacío).

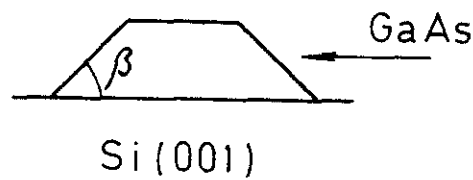


Figura III.1: Esquema del ángulo de mojado en una isla de GaAs sobre una superficie de Si (001).

Como consecuencia se obtienen recubrimientos mayores de la superficie de Si, se alcanza el régimen de coalescencia a espesores menores y es posible alcanzar antes un frente de crecimiento plano.

3.3.-Influencia de la preparación del sustrato.

Cuando la limpieza del sustrato de Si es deficiente, sobre la superficie del sustrato quedan restos de carburos y óxidos de Si. Sobre estas regiones contaminadas aparecen [14,21] tanto defectos planares como regiones de GaAs altamente desordenadas (prácticamente amorfas).

La temperatura a la que tiene lugar la desorción del óxido de Si antes de iniciar el crecimiento, depende del método químico utilizado previamente. A altas temperaturas y con tiempos de calentamiento suficientemente largos [22] los átomos de Silicio migran por la superficie de Si, produciéndose una reestructuración de la misma. De esta forma en los sustratos desorientados, el tamaño de la terraza y la altura de los escalones depende críticamente del tratamiento térmico que hayan sufrido

y de la posible contaminación del sustrato.

En sustratos que han sufrido tratamientos prolongados a altas temperaturas (Si (001), 3.7° off: 20 min. a 900°C) se ha visto [23] que en la superficie tienen lugar agrupaciones de escalones que originan grandes facetas (20°) superficiales. Como la desorientación de la superficie permanece constante (es un proceso de migración) cuanto mayores sean las facetas más dispersas estarán. Dado que estas facetas son sitios de nucleación preferente, sobre este tipo de superficies el proceso de nucleación tiene lugar mediante grandes islas muy alejadas unas de otras. Por tanto para evitar una nucleación drásticamente 3D es necesario reducir al mínimo la temperatura y el tiempo del proceso de desorción del óxido.

3.4- Modo de crecimiento.

La introducción de modificaciones al modo convencional de crecimiento MBE, ha permitido el desarrollo de nuevos modos de crecimiento tales como ALMBE [24], MEE [25] que permiten obtener epitaxias de alta calidad incluso a temperaturas tan bajas como 300° C [25,26]. Por tanto, es esperable conseguir una mejora de la calidad de la capa de nucleación si es crecida por una de estas técnicas.

El hecho de que estas técnicas de crecimiento consistan fundamentalmente en pulsar o alternar los haces de los elementos del grupo III y V, cíclicamente con período igual al de una monocapa, hace que la cinética de crecimiento dependa fuertemente de la presión residual de As propia de cada sistema

de crecimiento y por tanto de sus peculiaridades técnicas, es decir, de la velocidad de cambio abierta-cerrada de las pantallas de las células y de la capacidad de cierre de las células (ϕ_{ON}/ϕ_{OFF}). De este modo es necesario estudiar el proceso de nucleación en cada sistema experimental.

Mediante espectroscopía Auger se ha puesto de manifiesto [27] que para una misma temperatura de crecimiento se consiguen mayores y más uniformes recubrimientos de GaAs de la superficie de Si cuando se crece por MEE que cuando se crece por MBE. Se consigue aumentar este recubrimiento más aún, si las primeras capas depositadas son de AlAs en vez de GaAs.

Experimentalmente se ha puesto de manifiesto que para conseguir una nucleación bidimensional con MEE es necesario [28] evitar la presencia de una capa de As establemente ligada a la superficie de Si y empezar el crecimiento depositando Ga. De esta forma se consigue que en ningún caso aparezcan características de transmisión en el diagrama de difracción RHEED, es decir mantener un diagrama de barras durante todo el crecimiento a baja temperatura. Si se quiere optimizar en lo posible la calidad en esta primera etapa del crecimiento es necesario ajustar al mínimo la relación $\phi_{As}-\phi_{Ga}$. Un excesivo flujo de As sólo daría lugar a la presencia de defectos que degradarían la calidad de esta capa de nucleación.

4.-Estudio de la nucleación de GaAs sobre Si en nuestro sistema experimental.

En todo lo anterior hemos visto que el proceso de nucleación depende críticamente de todos los parámetros relacionados con el crecimiento. Es imprescindible por ello el estudio de este proceso en nuestras propias condiciones experimentales si queremos conocer en realidad como se lleva a cabo esta etapa crucial del crecimiento en nuestras epitaxias sobre Si. Para ello, hemos estudiado mediante RHEED, TEM y AES las primeras etapas del crecimiento en las capas de nucleación de GaAs crecidas tanto por ALMBE como por MBE. Además con vista a conseguir una nucleación bidimensional hemos estudiado el crecimiento de GaAs sobre Si introduciendo entre ambos materiales unas pocas capas de AlAs.

Previamente a presentar los resultados experimentales expondré detenidamente las condiciones en que han sido crecidas estas capas de nucleación. En el caso de las muestras crecidas por MBE las condiciones utilizadas son las convencionales para crecer MBE a baja temperatura:

- $T_s = 300^\circ\text{C}$
- $rg = 0.3 \text{ ml/s}$
- $\text{BEP}(\text{As}_4) = 4 \times 10^{-6} \text{ Torr}$ (idéntica a la utilizada para crecer por MBE a 580°C)
- Partimos de una superficie en la que no se ha incorporado una capa de As establemente ligada y abrimos simultáneamente la célula de Ga y As.

Antes de detallar las condiciones de crecimiento, para las muestras de GaAs crecidas por ALMBE sobre Si recordaremos brevemente las características de este modo de crecimiento.

Como vimos en el capítulo I de esta memoria el ALMBE consiste en interrumpir cíclicamente el haz del elemento V (As_4) con período igual al tiempo de formación de una ml, para conseguir una perturbación cíclica del frente de crecimiento en fase con la formación de cada monocapa, promoviendo así un modo de crecimiento capa a capa de manera simultánea y periódica sobre toda la superficie [24].

A partir de la evolución del parámetro de red en el plano (RHEED) durante el crecimiento de un gran número de sistemas epitaxiales con gran desajuste de parámetro de red (7% en InAs/GaAs, 4% GaAs/GaP entre otros [29]) se ha observado que la relajación de la red tiene lugar en una región muy estrecha a la vez que cercana a la intercara.

La capacidad de este modo de crecimiento para mantener un frente de crecimiento plano así como de confinar en la intercara la zona donde tiene lugar la relajación de la red hacen del ALMBE un buen candidato para mejorar el proceso de nucleación en el sistema GaAs/Si.

En el caso del estudio de la nucleación de GaAs sobre Si crecido por ALMBE, se han crecido tres tipos de muestras bajo las siguientes condiciones de crecimiento:

-ALMBE GaAs sobre Si pulsando el haz de As:

- $T_s = 300^\circ\text{C}$
- $t_{\text{As}_4\text{ON}} = 0.4 \text{ s}$
- $\text{BEP} (\text{As}_4) = 4 \times 10^{-6} \text{ Torr}$
- $t_{\text{As}_4\text{OFF}} = 1.45 \text{ s}$
- $r_g = 0.54 \text{ ml/s}$
- Primera operación: Ga ON.

-ALMBE GaAs sobre Si alternando tanto el haz de As_4 como el haz de Ga, utilizando velocidades menores, todo ello para controlar mejor el proceso de deposición; es decir, una vez depositada la cantidad de Ga correspondiente a 1 ml se deposita As_4 para completar la formación de 1 ml de GaAs. En este caso:

- $T_s = 300^\circ\text{C}$
- $t_{\text{GaON}} = 3.33 \text{ s}$
- $\text{BEP} (\text{As}_4) = 4 \times 10^{-6} \text{ Torr}$
- $t_{\text{As}_4\text{ON}} = 0.4 \text{ s}$
- $r_g = 0.3 \text{ ml/s}$
- Primera operación: Ga ON

-ALMBE GaAs sobre Si depositando previamente 6 ml de AlAs para aumentar el recubrimiento inicial de la superficie de Si. El espesor de la capa de AlAs fue elegido durante la realización del estudio del proceso

de nucleación mediante AES y es justo el espesor de AlAs, al cual corresponde la desaparición del pico de baja energía correspondiente al sustrato de Si.

Para este sistema las condiciones de crecimiento fueron las siguientes:

AlAs:	GaAs
- $T_s = 300^\circ\text{C}$	- $T_s = 300^\circ\text{C}$
- $\text{BEP}(\text{As}_4) = 4 \times 10^{-6} \text{ Torr}$	- $\text{BEP}(\text{As}_4) = 4 \times 10^{-6} \text{ Torr}$
- $r_g = 0.46 \text{ ml/s}$	- $r_g = 0.54 \text{ ml/s}$
- $t_{\text{As}_4\text{ON}} = 0.37 \text{ s}$	- $t_{\text{As}_4\text{ON}} = 0.4 \text{ s}$
- $t_{\text{As}_4\text{OFF}} = 1.8 \text{ s}$	- $t_{\text{As}_4\text{OFF}} = 1.45 \text{ s}$
- Primera operación: Al ON	

4.1.-Estudio del proceso de nucleación mediante AES.

A partir de la evolución que sufren la amplitud de los picos Auger asociados a sustrato y epitaxia durante el proceso de crecimiento, es posible obtener información de cómo se está produciendo el proceso de nucleación. Para ello se calcula a partir de modelos fenomenológicos, ya establecidos, el comportamiento esperado en una nucleación bidimensional. Comparando el comportamiento observado experimentalmente con el previsto teóricamente podemos conocer el tipo de nucleación que está teniendo lugar.

El modelo con el que hemos trabajado es ampliamente descrito y

discutido en la literatura (ver por ejemplo referencias [30] y [31]) por lo que únicamente nos limitaremos aquí a explicar lo necesario para poder entender los resultados experimentales.

En este modelo se supone:

- La altura pico a pico en el espectro $dN(E)/d(E)$ es proporcional a la intensidad Auger.

- La atenuación sufrida por el haz de electrones Auger, desde que son emitidos a una profundidad z , hasta que escapan al vacío, es de tipo exponencial y viene determinada por el recorrido libre medio inelástico de los electrones Auger ($IMPF = \lambda$). Si suponemos además que los electrones Auger son emitidos en una estrecha línea en la dirección normal a la superficie, siendo z la distancia que deben recorrer desde el átomo emisor hasta el vacío, I^0 la corriente Auger emitida a esa profundidad, la señal que emerge de la superficie vendrá dada por: $I^0 \exp(-z/\lambda)$. En nuestro caso el ángulo de entrada al analizador CMA es $\alpha = 42^\circ 18'$, el recorrido efectivo de los electrones Auger será $z/\cos \alpha$ y por tanto la intensidad I que medimos será:

$$I = I^0 \exp (z/\lambda \cos \alpha) \quad (III.2)$$

- Sólo consideraremos la dependencia de λ con la energía de los electrones Auger. La determinación de $IMPF$ de los electrones es

esencial en los análisis AES. Ello ha dado lugar a numerosas publicaciones, en las que se presentan estimaciones teóricas y valores de λ obtenidos experimentalmente. Existen varias curvas universales [32,33] que muestran los valores de λ para transiciones Auger de distintos elementos químicos en función de la energía de los electrones. Nosotros hemos estimado los IMPF de los electrones Auger a partir de las curvas [34] presentadas en la figura III.2, debido a que se elaboran a partir de resultados experimentales llevados a cabo en superficies semiconductoras. Hemos escogido los valores de λ para las distintas energías de los electrones Auger analizados que mejor se ajustan a nuestros resultados experimentales:

- Si_{LMM} (92 eV) : 5.3 Å, - Si_{KLL} (1619 eV) : 27.1 Å
- Al_{LMM} (68 eV) : 4.6 Å - Al_{KLL} (1396 eV) : 25.1 Å
- Ga_{LMM} (1070 eV) : 21.8 Å

- Tanto el sustrato como la epitaxia pueden ser descritos mediante una estructura de capas, la cual nos permite:

* Suponer que cubrir la superficie del sustrato con una monocapa de adsorbato es equivalente a atenuar la señal del sustrato por una monocapa.

* Descomponer la señal Auger recogida para un elemento dado A, como suma de las contribuciones de cada capa [30].

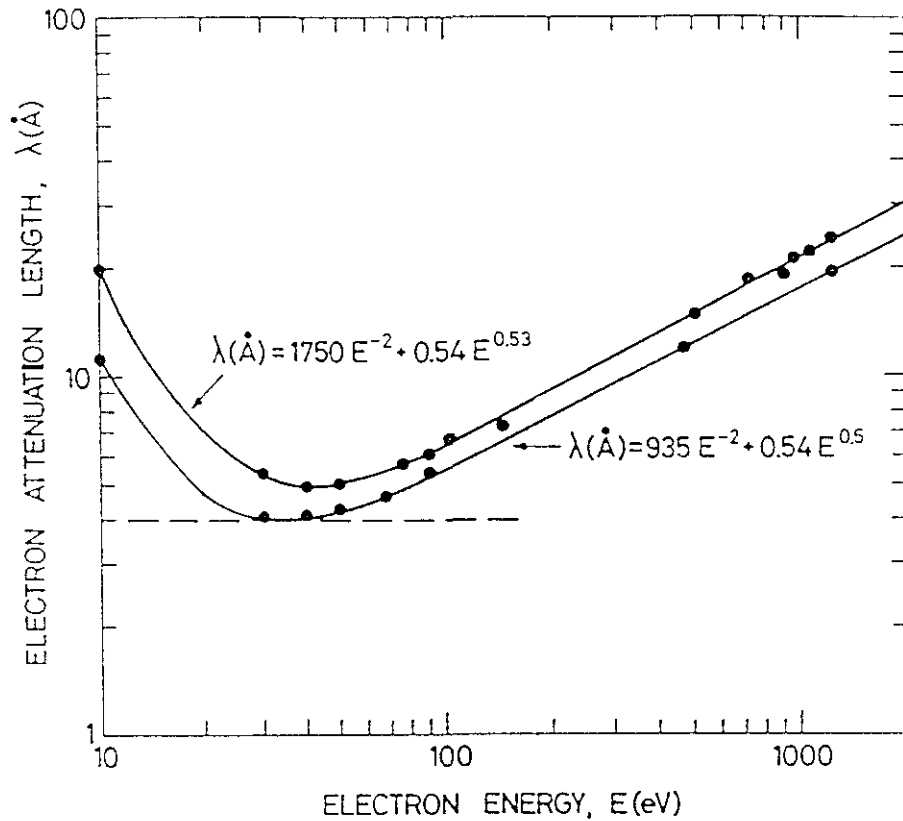


Figura III.2: Curvas de el IFMP de los electrones Auger en función de su energía, obtenidos en superficies semiconductoras; tomadas de la referencia [34].

También hay que señalar, que la evolución de cada pico se estima a partir de la comparación con un patrón. Este patrón, no es más que la amplitud de dicho pico cuando estamos analizando una muestra en volumen de dicho material. Por supuesto, en este trabajo la amplitud del pico patrón se ha determinado en nuestro sistema de AES. Debido a que el sistema Auger en el que se ha realizado este estudio no está incorporado en la cámara de crecimiento MBE, es necesario alinear y optimizar la óptica del sistema de medida cada vez que realizamos un espectro a espesores diferentes; esto va a originar una dispersión de nuestros resultados y va a limitarnos a obtener información únicamente cualitativa del proceso de nucleación.

4.1.1.-Evolución de los picos Auger en un proceso de nucleación bidimensional.

En el caso de GaAs sobre Si, deberemos conocer cómo se atenúan los picos del substrato de Si, a la vez de cómo aumentan los picos asociados al GaAs. Empezaremos obteniendo la señal correspondiente a Si y GaAs en volumen siguiendo un modelo de capas. Sean:

- I_{∞} : Intensidad Auger de un material i de semi-infinitas capas, medida en la superficie limpia.
- I_i° : Señal Auger emitida por una capa completa y aislada de material i .
- λ_T : IFMP de los electrones Auger en la transición T .

La señal Auger de cada una de las monocapas será la señal correspondiente a una monocapa de material, multiplicado por el factor de atenuación correspondiente a la distancia de la superficie a que ésta se encuentre; en el caso de un cristal de Si semi-infinito, la contribución de cada monocapa sería (ver figura III.3):

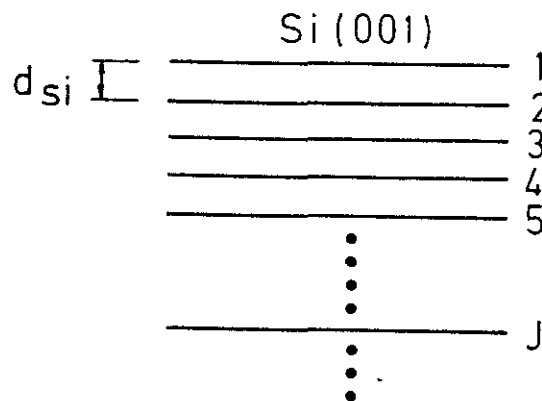


Figura III.3: Esquema del apilamiento de planos en la dirección (001) de un cristal semi-infinito de Si.

monocapa 1: I_{Si}^o

$$\text{monocapa 2: } I_{Si}^o \exp\left(-\frac{d_{Si}}{\lambda_{Si} \cos \alpha}\right)$$

$$\text{monocapa 3: } I_{Si}^o \exp\left(-\frac{2d_{Si}}{\lambda_{Si} \cos \alpha}\right)$$

$$\text{monocapa n: } I_{Si}^o \exp\left(-\frac{(J-1)d_{Si}}{\lambda_{Si} \cos \alpha}\right)$$

Entonces:

$$I_{\infty Si} = I_{Si}^o + I_{Si}^o \exp\left(-\frac{d_{Si}}{\lambda_{Si} \cos \alpha}\right) + I_{Si}^o \exp\left(-\frac{2d_{Si}}{\lambda_{Si} \cos \alpha}\right) + \dots$$

$$\dots + I_{Si}^o \exp\left(-\frac{(J-1)d_{Si}}{\lambda_{Si} \cos \alpha}\right) + \dots$$

que es la suma de infinitos términos de una progresión geométrica de razón

$$\exp\left(-\frac{d_{Si}}{\lambda_{Si} \cos \alpha}\right)$$

Por tanto:

$$I_{\infty Si} = \frac{I_{Si}^o}{1 - \exp\left(-\frac{d_{Si}}{\lambda_{Si} \cos \alpha}\right)} \quad (\text{III.3})$$

En el caso de GaAs (001) tenemos una secuencia alternada de planos de As y Ga (ver figura III.4). Escogemos el plano superficial compuesto por As, dado que a la hora de registrar los espectros Auger siempre tenemos una superficie recubierta de As.

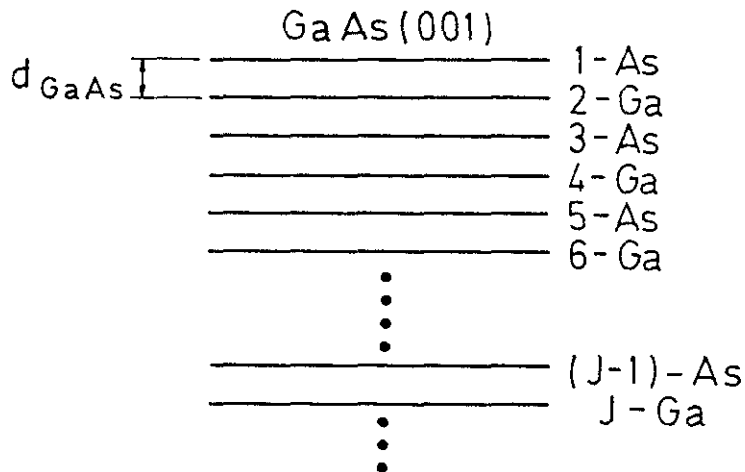


Figura III.4: Esquema del apilamiento de planos en la dirección (001) de un cristal semi-infinito de GaAs.

En este caso:

$$\begin{aligned}
 I_{\infty As} &= I_{As}^o + I_{As}^o \exp\left(-\frac{d_{GaAs}}{\lambda_{As} \cos \alpha}\right) + \dots + I_{As}^o \exp\left(-\frac{(J-2)d_{GaAs}}{\lambda_{As} \cos \alpha}\right) = \\
 &= \frac{I_{As}^o}{1 - \exp\left(-\frac{2d_{GaAs}}{\lambda_{As} \cos \alpha}\right)} \quad (III.4)
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 I_{\infty Ga} &= I_{Ga}^o + I_{Ga}^o \exp\left(-\frac{d_{GaAs}}{\lambda_{Ga} \cos \alpha}\right) + I_{Ga}^o \exp\left(-\frac{3d_{GaAs}}{\lambda_{Ga} \cos \alpha}\right) + \dots \\
 &\dots + I_{Ga}^o \exp\left(-\frac{(J-1)d_{GaAs}}{\lambda_{Ga} \cos \alpha}\right) = \frac{I_{Ga}^o}{1 - \exp\left(-\frac{2d_{GaAs}}{\lambda_{Ga} \cos \alpha}\right)} \quad (III.5)
 \end{aligned}$$

En el caso de depositar GaAs sobre Si, el GaAs va a estar formado por un número finito de capas, por tanto la señal Auger va ser una suma de finitos términos. Siguiendo el mismo procedimiento que el utilizado para un material infinito, se obtienen las siguientes expresiones:

$$I_{As} = I_{\infty As} \left(1 - \exp\left(-\frac{Jd_{GaAs}}{\lambda_{As} \cos \alpha}\right)\right) \quad (III.6)$$

$$I_{Ga} = I_{\infty Ga} \left(1 - \exp \left(- \frac{J d_{GaAs}}{\lambda_{Ga} \cos \alpha} \right) \right) \quad (\text{III.7})$$

Donde J es el número de planos atómicos (As y Ga) que estamos analizando.

Por el mismo procedimiento podemos obtener la atenuación que sufre la señal del Si por haber depositado encima J/2 monocapas de GaAs (J/2 planos de Ga y J/2 planos de As):

$$I_{Si} = I_{Si\infty} \exp \left(- \frac{J d_{GaAs}}{\lambda_{Si} \cos \alpha} \right) \quad (\text{III.8})$$

Determinando en nuestro sistema $I_{\infty As}$, $I_{\infty Ga}$ e $I_{\infty Si}$ (patrones) podemos conocer el porcentaje de señal: $(I_i/I_{\infty i} \times 100)$ que tenemos en cada momento.

Para estudiar cómo tiene lugar el proceso de nucleación en GaAs sobre Si, hemos hecho dos tipos de seguimientos:

- Atenuación del pico de alta energía del sustrato, Si_{KLL} (1619 eV): durante la deposición de las primeras ml de GaAs la atenuación que sufre va a ser muy poco sensible al mecanismo de nucleación debido a que su IMFP es $\sim 27 \text{ \AA}$. Sin embargo si persiste la presencia de núcleos tridimensionales, una vez depositadas las primeras capas, la atenuación

de su amplitud va a ser más lenta (línea discontinua en la figura III.5) que la esperada en un proceso de nucleación bidimensional (línea continua en la figura III.5), pues gran parte de la señal (regiones entre islas) proviene de un volumen de Si cubierto como mucho por 1 ó 2 ml de GaAs [35].

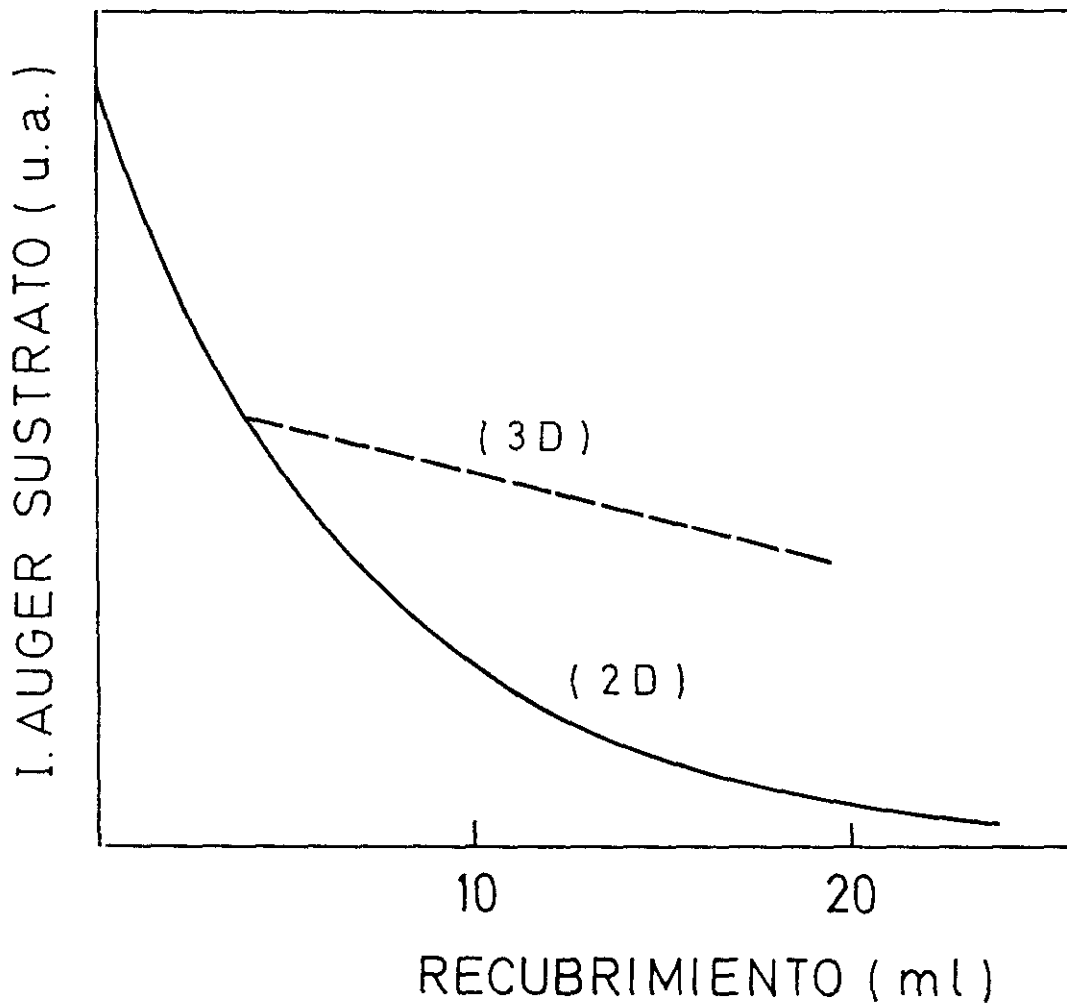


Figura III.5: Evolución de la intensidad Auger de un pico de alta energía del sustrato en función del recubrimiento en el caso de un proceso de nucleación 2D (línea continua) y 3D (línea discontinua).

- Otra forma más sensible de detectar un alejamiento de la bidimensionalidad es representar la atenuación de un pico de baja energía del sustrato frente al aumento de un pico de alta energía del adsorbato. La forma y el tipo de información que se puede obtener a partir de este tipo de representaciones se ilustra esquemáticamente en la figura III.6. Un cambio de pendiente, con respecto al comportamiento bidimensional ideal (línea continua en la figura III.6) en el origen correspondería a una nucleación 3D desde el principio. Un cambio posterior, nos indicaría una nucleación tipo Stranski-Krastanov, diciéndonos además cuantas monocapas completas hay depositadas en el momento en que aparecen los núcleos tridimensionales.

4.1.2.-Resultados experimentales.

Como ya hemos comentado, el sistema de análisis Auger no está incorporado a la cámara de crecimiento MBE, lo que supone que para seguir el proceso de nucleación con esta técnica tengamos que trasladar la muestra de la cámara MBE a la cámara Auger cada vez que queremos registrar un espectro. Las dos cámaras están conectadas a través de la precámara del sistema de crecimiento, por lo que en todo momento la muestra está en UHV. Otra consecuencia es que los registros Auger son obtenidos a temperatura ambiente y no a la temperatura a la que tiene lugar el crecimiento. Antes de cada registro Auger, la óptica del sistema se ajusta para obtener un máximo de señal y resolución en el pico elástico.

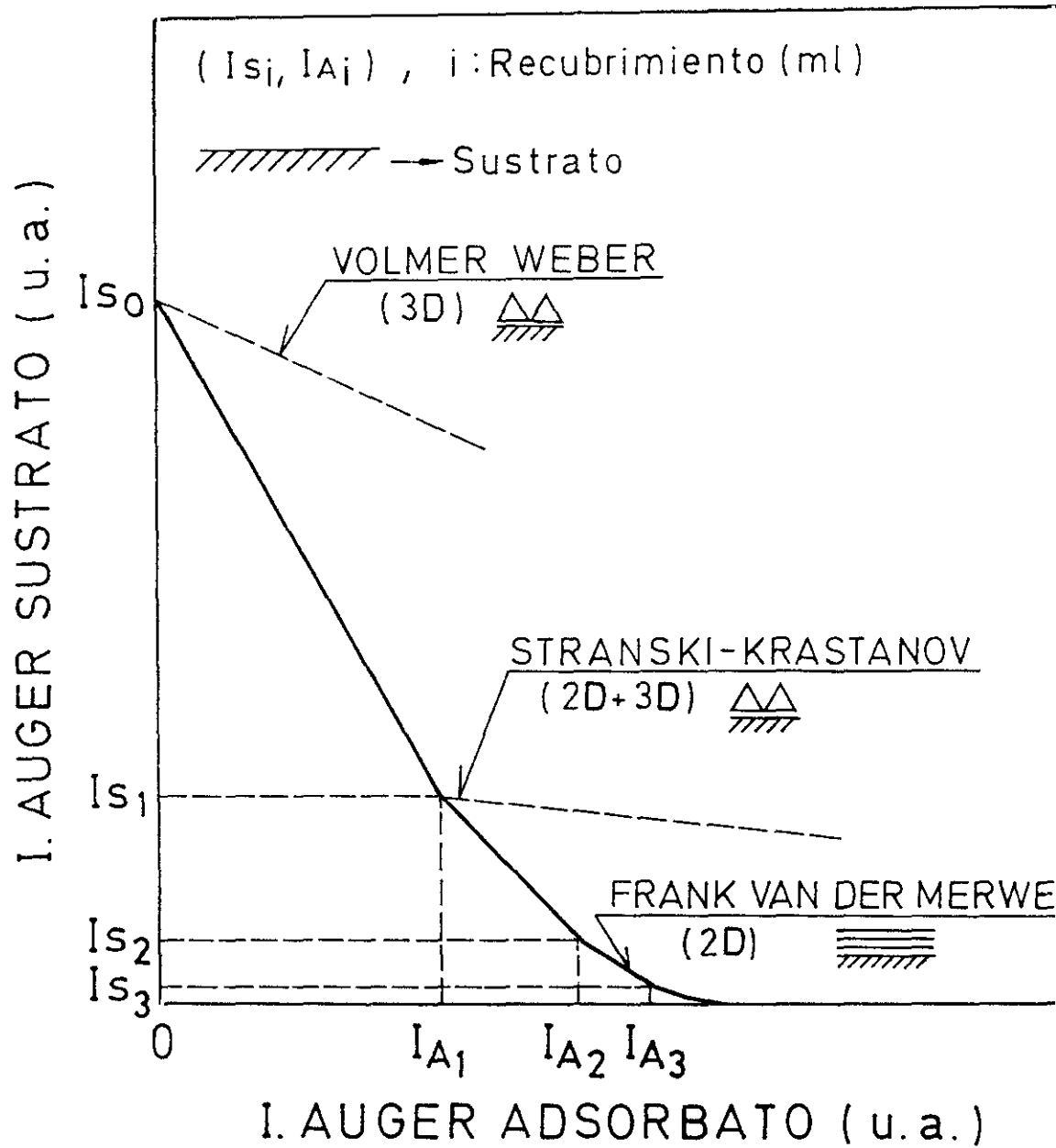


Figura III.6: Variación de la intensidad Auger de un pico de baja energía del sustrato, con la correspondiente variación para un pico Auger de alta energía del adsorbato, para diferentes procesos de nucleación.

Todos los espectros Auger han sido obtenidos en las mismas condiciones: energía del haz primario de electrones, $E_p=3000$ eV, alta tensión del multiplicador de electrones de 1.5 KV, velocidad de barrido 100 eV/min. y presión residual en la cámara Auger $< 5 \times 10^{-9}$ mbar.

En la figura III.7 podemos ver la evolución que experimenta el pico de alta energía del Si_{KLL} (1619 eV) en función del número de monocapas depositadas. La línea continua corresponde a la evolución esperada en un proceso de nucleación bidimensional estimado a partir de un modelo capa a capa y los distintos caracteres corresponden a los distintos experimentos realizados (\bullet MBE GaAs/Si, \diamond ALMBE GaAs/Si, \circ ALMBE GaAs/AlAs/Si y \triangle ALMBE GaAs/AlAs/Si).

En este tipo de representación hay que tener en cuenta que podemos tener diversas fuentes de error, tanto en la intensidad (eje y) como en la determinación del espesor (eje x). Esperamos una cierta dispersión en la intensidad dado que cada punto supone un paso previo por el ajuste de toda la óptica del sistema. Por otro lado, con objeto de observar al mismo tiempo el diagrama de difracción RHEED, la muestra no se gira durante la deposición de material. Esto hace que tengamos un gradiente en la velocidad de crecimiento (10%) a lo largo de la oblea de Si de 3". Como es imposible determinar la velocidad de crecimiento exactamente en el mismo punto de la muestra en el que se lleva a cabo el análisis Auger, esto introduce un error en la determinación del espesor depositado.

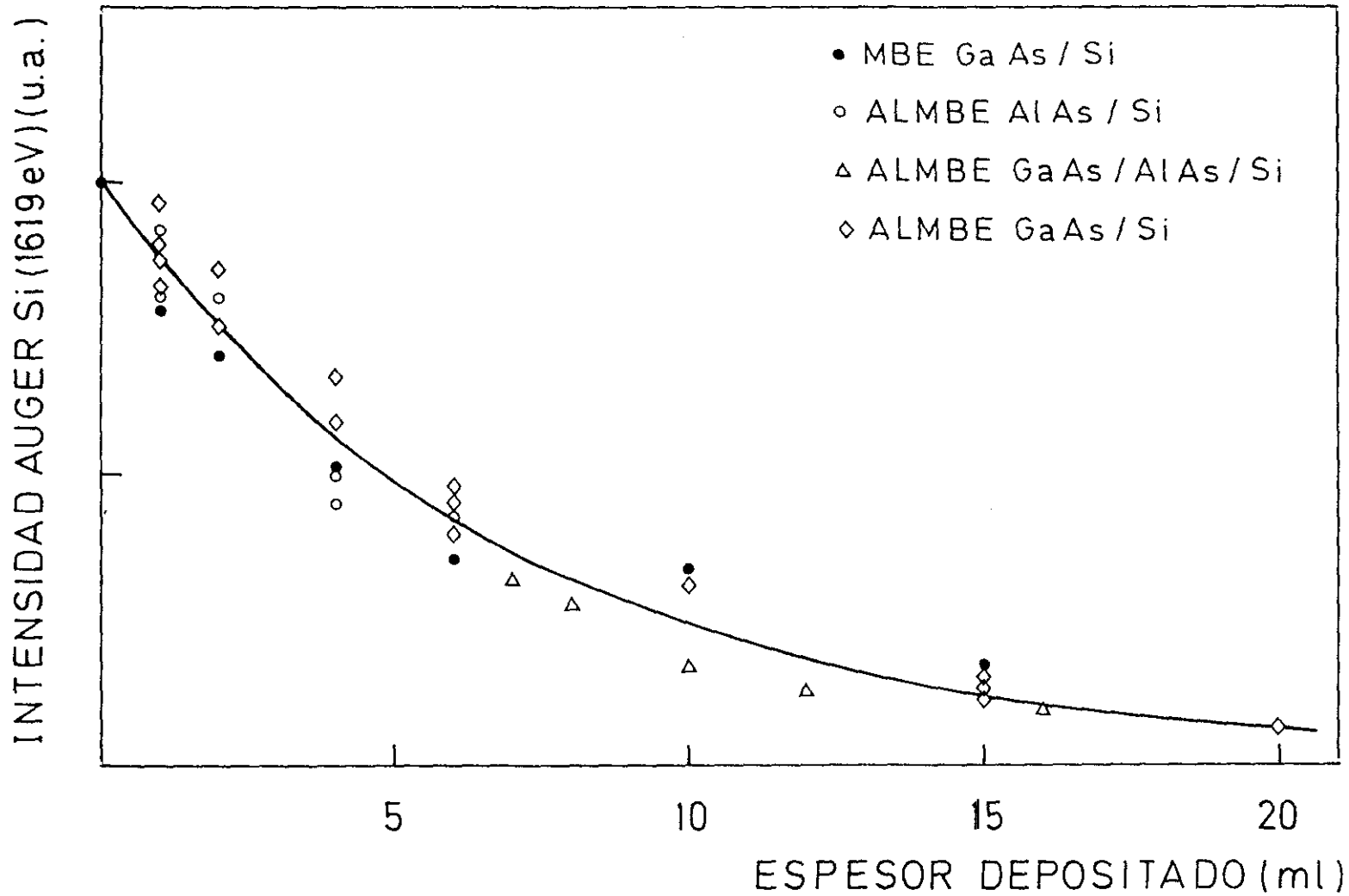


Figura III.7: Evolución de la intensidad Auger de la transición Si_{KLL} (1619 eV) en función del recubrimiento, obtenida experimentalmente para distintos tipos de capas de nucleación. La línea continua es el comportamiento esperado si el proceso de nucleación fuera 2D.

Sin olvidar estas dos fuentes de dispersión en los valores representados, de la gráfica podemos extraer las siguientes conclusiones:

- El recubrimiento de la superficie es total en los tres sistemas estudiados.
- De existir núcleos tridimensionales en alguno de los procesos estudiados, son lo suficientemente pequeños como para no ponerse de manifiesto en este tipo de representación.
- En ningún caso existe incorporación de Si, procedente del sustrato, a la red de GaAs que se está depositando.

Sí somos capaces de observar diferencias entre los distintos procesos de nucleación estudiados si representamos la disminución de un pico de baja energía del sustrato, frente al aumento de un pico de alta energía del adsorbato.

En la figura III.8 vemos representada la evolución del pico asociado a la transición Si_{LMM} (92 eV) frente a la del pico asociado a Ga_{LMM} (1070 eV). La línea continua es el comportamiento esperado en una nucleación bidimensional y los puntos blancos y negros corresponden respectivamente a MBE GaAs/Si y ALMBE GaAs/Si. Los resultados representados indican que ambos sistemas se alejan del comportamiento bidimensional entre la primera y segunda monocapa de GaAs.

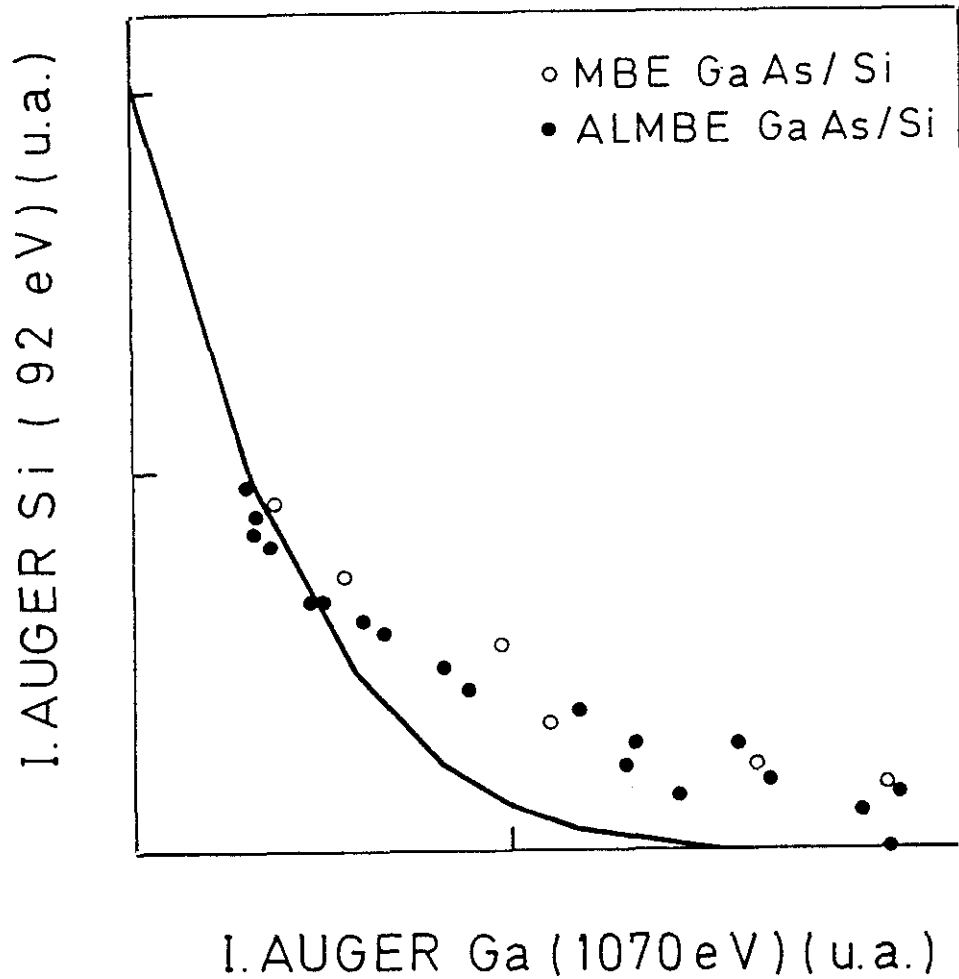


Figura III.8: Evolución de la intensidad Auger de la transición Si_{LMM} (92 eV) en función de la correspondiente variación de la intensidad de la transición Ga_{LMM} (1070 eV), para distintos recubrimientos en capas de nucleación de GaAs crecidas por MBE y ALMBE. La línea continua es la evolución esperada si el proceso de nucleación fuera 2D.

En vista de los resultados obtenidos en la figura III.7, podemos pensar que el tamaño de los núcleos tridimensionales que aparecen es muy pequeño y que estos son muy numerosos.

Sin embargo, esta técnica no nos permite poner de manifiesto las posibles diferencias entre estos dos procesos de nucleación, ya que una vez que el comportamiento se separa de la bidimensionalidad, la pendiente con la que continúa

el proceso es la misma para MBE GaAs que para ALMBE GaAs. Posteriormente veremos, mediante TEM y RHEED, cómo la nucleación es claramente distinta en estos dos sistemas.

Cuando representamos los resultados obtenidos de esta forma en el sistema GaAs/AlAs/Si el resultado es claramente distinto. Podemos ver en la figura III.9 como la nucleación es completamente bidimensional cuando depositamos AlAs sobre Si mediante ALMBE. Además, si sobre esta pequeña capa de AlAs (6 ML) depositamos GaAs, éste crece también capa a capa (figura III.10).

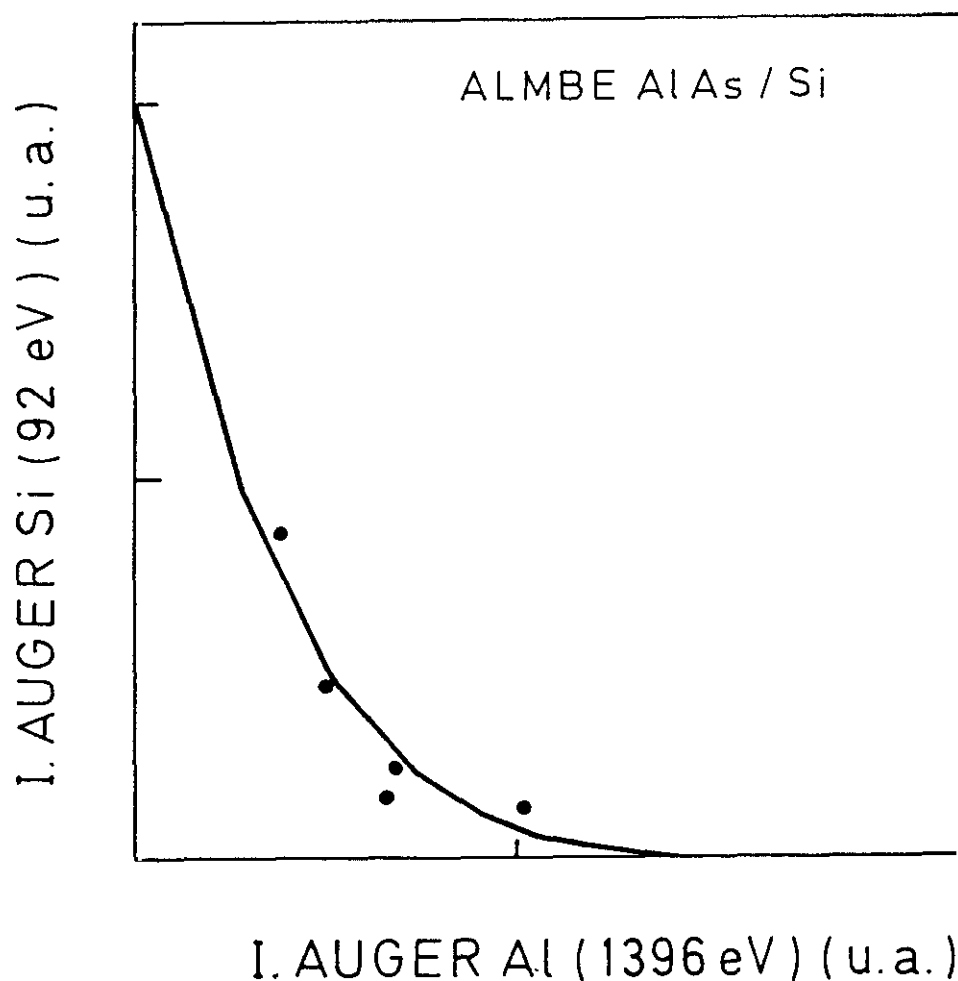


Figura III.9: Evolución de la intensidad Auger de la transición Si_{LMM} (92 eV) en función de la correspondiente variación de la intensidad de la transición Al_{KLL} (1396 eV), para distintos recubrimientos en capas de nucleación de AlAs crecidas por ALMBE. La línea continua es la evolución esperada si el proceso de nucleación fuera 2D.

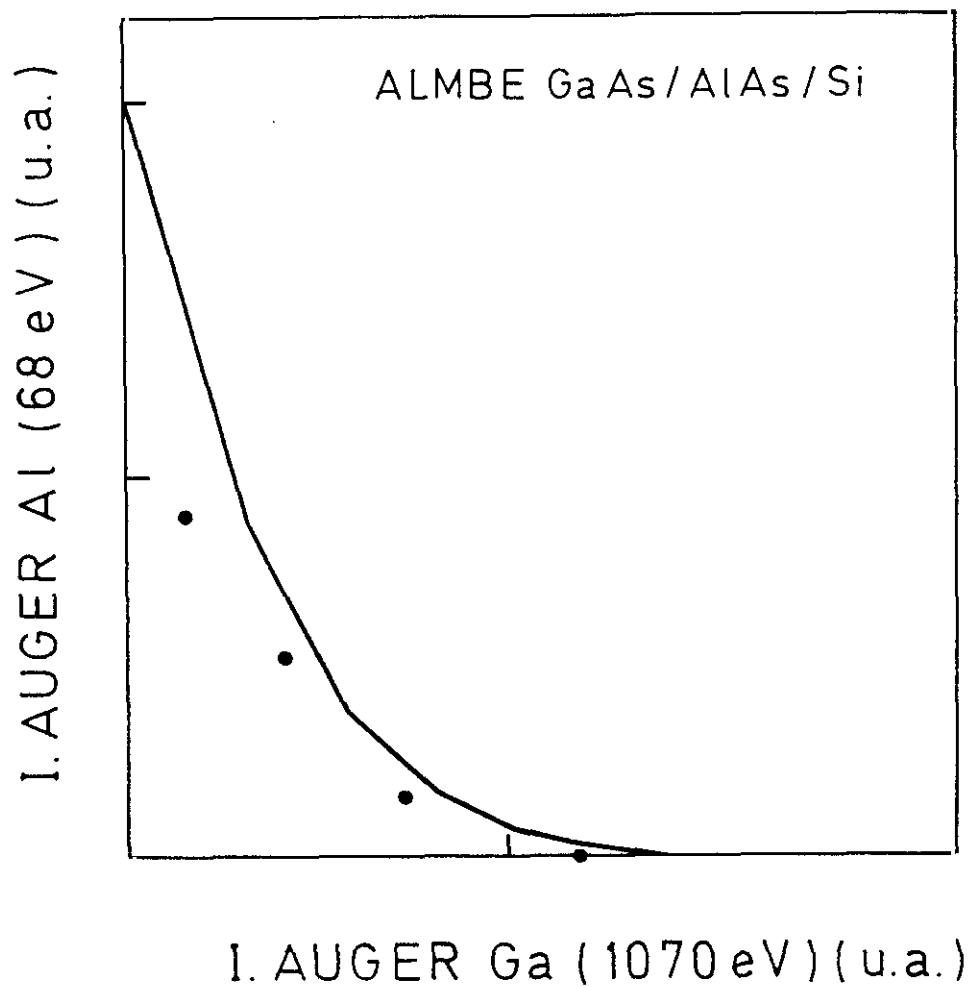


Figura III.10: Evolución de la intensidad Auger de la transición Al_{LMM} (68 eV) en función de la correspondiente variación de la intensidad de la transición Ga_{LMM} (1070 eV) para distintos recubrimientos, en epitaxias de GaAs crecidas por ALMBE sobre capas de nucleación AlAs/Si. La línea continua es la evolución esperada si el proceso de nucleación fuera 2D.

Por tanto y como conclusión práctica importante, a la hora de crecer GaAs sobre Si es posible evitar la aparición de núcleos tridimensionales en la primera etapa del crecimiento si las primeras capas depositadas son de AlAs en vez de GaAs.

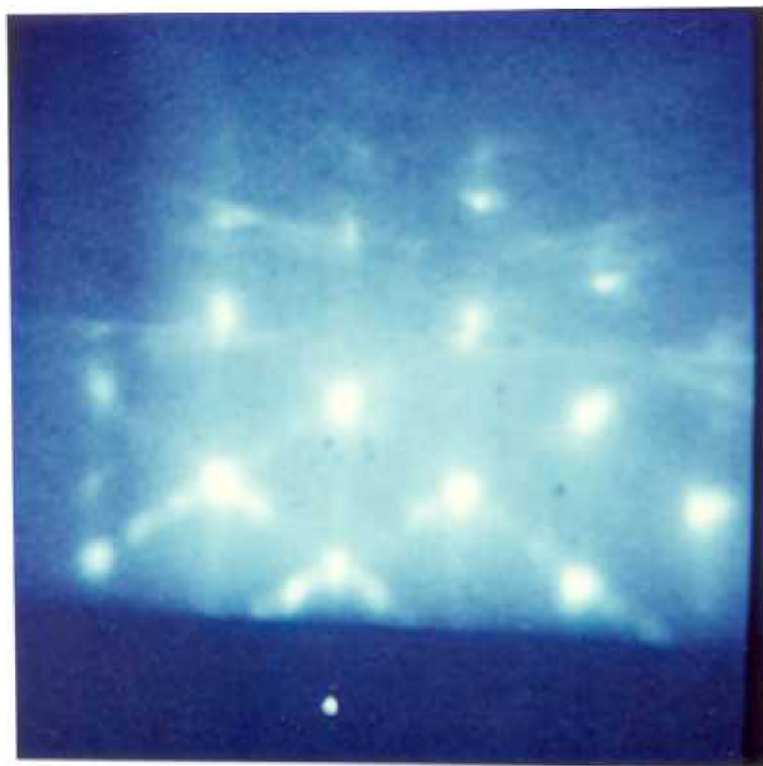
4.2-.Estudio del proceso de nucleación mediante RHEED.

Un estudio por RHEED que nos permitiera obtener información cualitativa (tamaño, densidad, forma, ... de las islas) durante las primeras etapas del crecimiento sería el tema de una tesis en sí misma. Por otro lado tanto nuestro sistema de RHEED como nuestro sistema de posterior análisis son muy básicos y no tienen la precisión necesaria para llevar a cabo estudios de este tipo. Sin embargo, la información cualitativa de la morfología superficial que podemos obtener durante el proceso de crecimiento con nuestro sistema RHEED, como veremos, hace que esta técnica sea imprescindible a la hora de seguir el proceso de nucleación.

Hemos visto como la contaminación de la superficie de partida del substrato de Si potencia la formación de núcleos tridimensionales durante las primeras etapas de crecimiento. Otra forma de favorecer la formación de islas en la etapa de nucleación es depositar directamente sobre la superficie de Si (001) más de 1 ml de Ga. En estos dos casos, la nucleación es drásticamente tridimensional. Un ejemplo de diagrama RHEED característico de esta situación se muestra en la fotografía nº1. Corresponde al azimut [110] y en ella se ven claramente puntos de difracción tridimensional así como líneas de intensidad no perpendiculares al borde de sombra, que nos indican la presencia de facetas en la superficie [36].

Mediante caracterización AES, hemos visto previamente que no es posible detectar diferencias en el proceso de nucleación cuando el crecimiento de GaAs es iniciado mediante MBE ó ALMBE. Las fotografías nº2 y nº3 corresponden

al azimut [110] del diagrama RHEED de la segunda ml de GaAs depositada mediante MBE ($T_s=300^\circ\text{C}$) y ALMBE ($T_s=300^\circ\text{C}$) respectivamente. El espesor escogido es 2 ml pues corresponde al espesor al que claramente se desvía el proceso de nucleación (para ambos modos de crecimiento) de la bidimensionalidad según los resultados obtenidos mediante AES. Las diferencias en este caso son notables. En el diagrama correspondiente a crecimiento por MBE (fotografía n°2) aparecen puntos de difracción tridimensional y se detectan rasgos característicos de la existencia de facetas en la superficie. Por el contrario, cuando el método de crecimiento utilizado es ALMBE (fotografía n°3) se mantiene perfectamente un diagrama de barras, que de no ser por los resultados obtenidos mediante AES asociaríamos a un proceso de nucleación bidimensional.



Fot. n°1: azimut [110], 1 ml GaAs; nucleación drásticamente 3D.



Fot. n°2: azimut [110], 2° ml MBE GaAs.



Fot. n°3: azimut [110], 2° ml ALMBE GaAs.



Fot. n°4: azimut [110], 100 Å MBE GaAs.

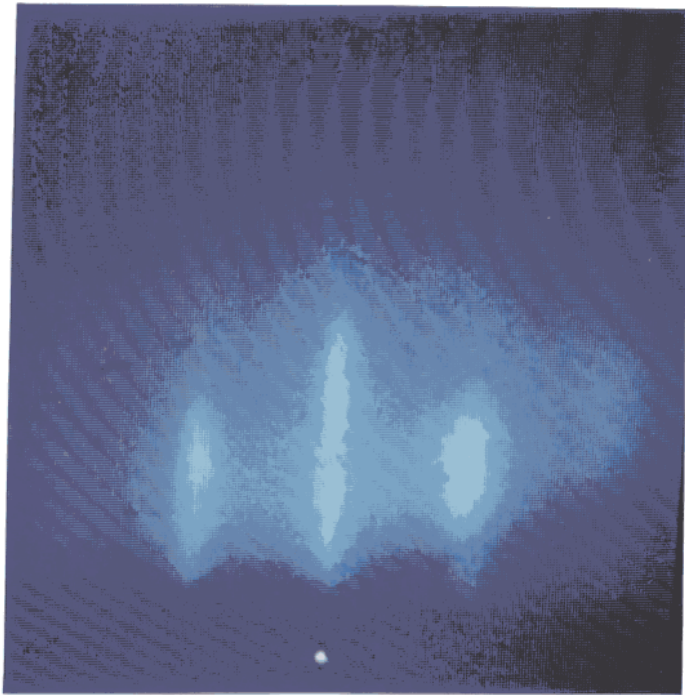


Fot. n°5: azimut [110], 100 Å ALMBE GaAs.

También la evolución del diagrama de RHEED durante el crecimiento denota acusadas diferencias entre estos dos métodos de crecimiento. Las fotografías nº4 y nº5 corresponden al azimut [110] del diagrama de difracción RHEED de 100Å de GaAs depositados sobre Si, mediante MBE ($T_s=300^\circ\text{C}$) y ALMBE ($T_s=300^\circ\text{C}$) respectivamente. En el caso de MBE (fotografía nº4) los rasgos de facetas son menos intensos que cuando sólo se había depositado 1 ml, indicándonos que seguramente el proceso de coalescencia ya se ha iniciado. Sin embargo, la difracción sigue siendo claramente tridimensional para este espesor. En el caso de ALMBE (fotografía nº5) el diagrama de difracción está constituido por barras, aunque la continuidad en intensidad en estas se pierde. No se observa ningún rasgo característico de facetas tampoco en este espesor.

Una comparación cualitativa de las fotografías nº4 y nº5 nos lleva a concluir que claramente el frente de crecimiento es menos rugoso en el caso de GaAs crecido por ALMBE.

Los resultados AES, por otro lado, mostraban claras diferencias entre los procesos de nucleación correspondientes a GaAs y AlAs crecidos ambos por ALMBE. Las fotografías nº 6 y nº8 corresponden al azimut [110] del diagrama RHEED de 2 ml y 4 ml de GaAs sobre Si depositados mediante ALMBE (300°C) respectivamente. Las fotografías nº 7 y nº 9 son las equivalentes a las nº 6 y nº 8 respectivamente, pero depositando AlAs en lugar de GaAs. En las cuatro fotografías se mantiene el carácter de barras del diagrama de difracción y en ninguna de ellas aparecen rasgos



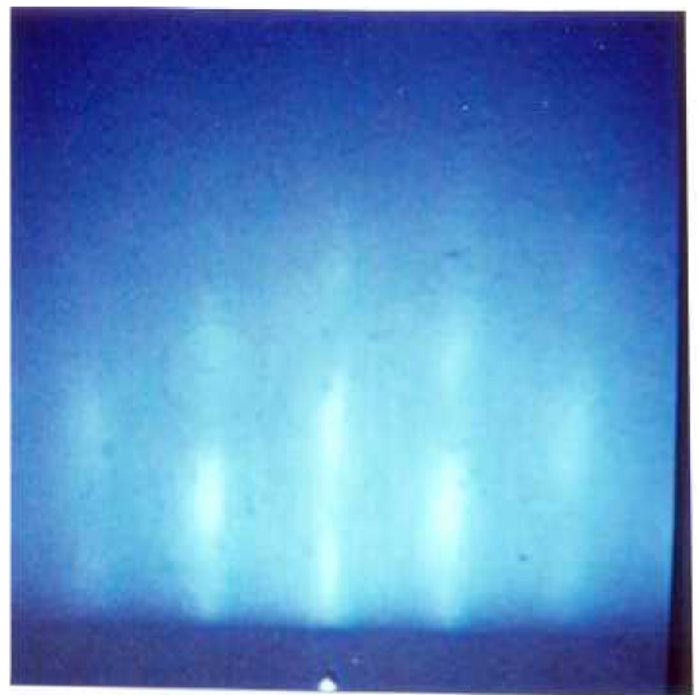
Fot. n°6: azimut [110], 2' ml ALMBE GaAs.



Fot. n°7: azimut [110], 2' ml ALMBE AlAs.



Fot. n°8: azimut [110], 4' ml ALMBE GaAs.



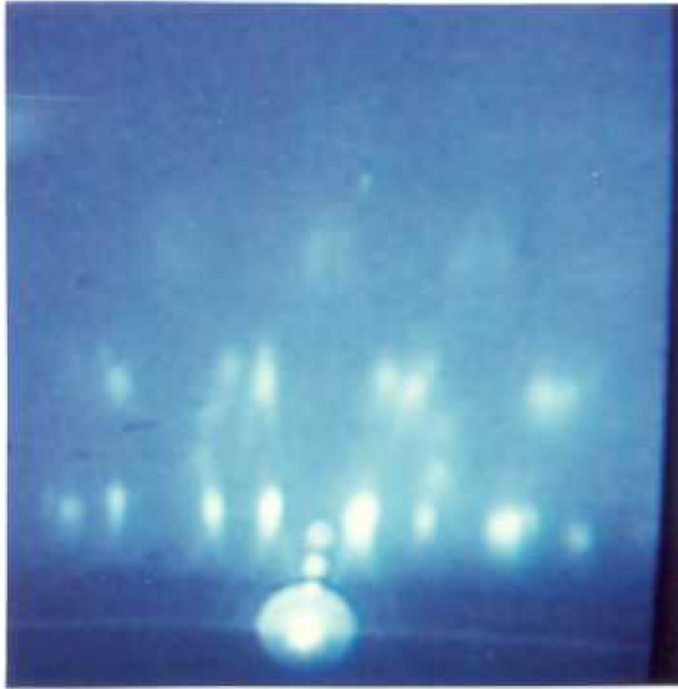
Fot. n°9: azimut [110], 4' ml ALMBE AlAs.

característicos de facetas. Desde el punto de vista de RHEED, no es posible diferenciar estos dos procesos de nucleación.

Sin embargo, cuando la superficie de partida del sustrato de Si (001) presenta dos tipos de terrazas (2x1 y 1x2), no es posible depositar espesores mayores de 35 ml [27] sin que aparezca una estructura de mosaico en la epitaxia que degrada seriamente la calidad de la misma. Esta estructura de mosaico pudiera originarse debido a la gran energía de los enlaces Al-Al que aparecen en las fronteras entre distintos dominios de antifase. Esta estructura de mosaico puede detectarse fácilmente durante el proceso de crecimiento ya que originan una alta densidad de microtwins que dan lugar a un diagrama de difracción RHEED característico [37].

La fotografía nº 10 corresponde al azimut [110] de una epitaxia de GaAs crecida sobre 600 Å de AIs depositado sobre un sustrato de Si; este diagrama de difracción RHEED es el característico de una epitaxia de GaAs con una alta densidad de microtwins.

Afortunadamente, como hemos visto a partir de los resultados de AES, es posible crecer GaAs sobre Si depositando previamente únicamente 6 ml de AIs, sin que en ningún caso aparezcan núcleos 3D y evitando la aparición de la estructura de mosaico que hemos mencionado anteriormente.



Fot. n°10: azimut [110],diagrama RHEED caracteristico de una epitaxia con una alta densidad de microtwins.

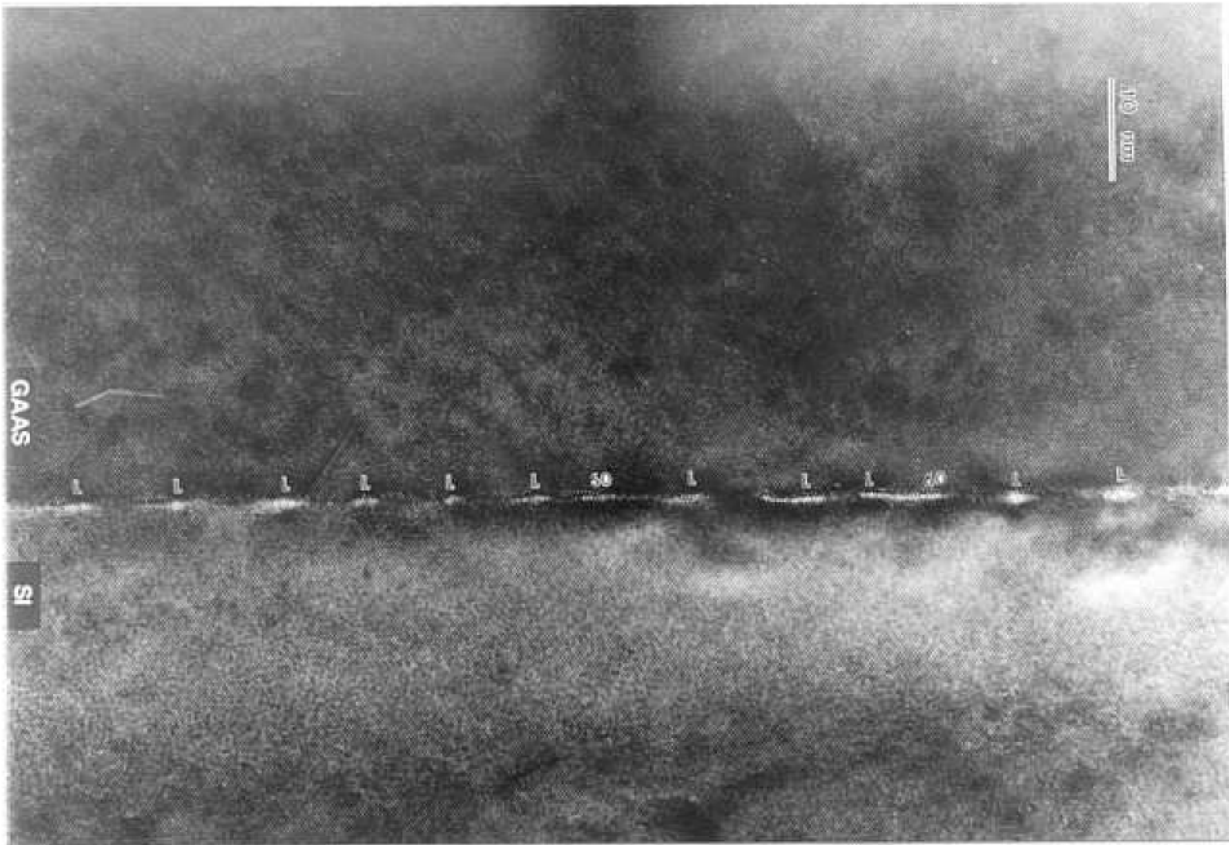
A partir de las observaciones RHEED, y teniendo en cuenta los resultados obtenidos por AES, podemos concluir que el mecanismo de nucleación cuando la capa inicial consiste en GaAs crecido por MBE ($T_s = 300^\circ\text{C}$) es claramente 3D; cuando ésta es GaAs crecida por ALMBE ($T_s = 300^\circ\text{C}$), tiene un fuerte carácter 2D y en el caso de AlAs crecido por ALMBE ($T_s=300^\circ\text{C}$), es claramente bidimensional.

4.3.-Estudio del proceso de nucleación mediante microscopía de transmisión de alta resolución (HRTEM)

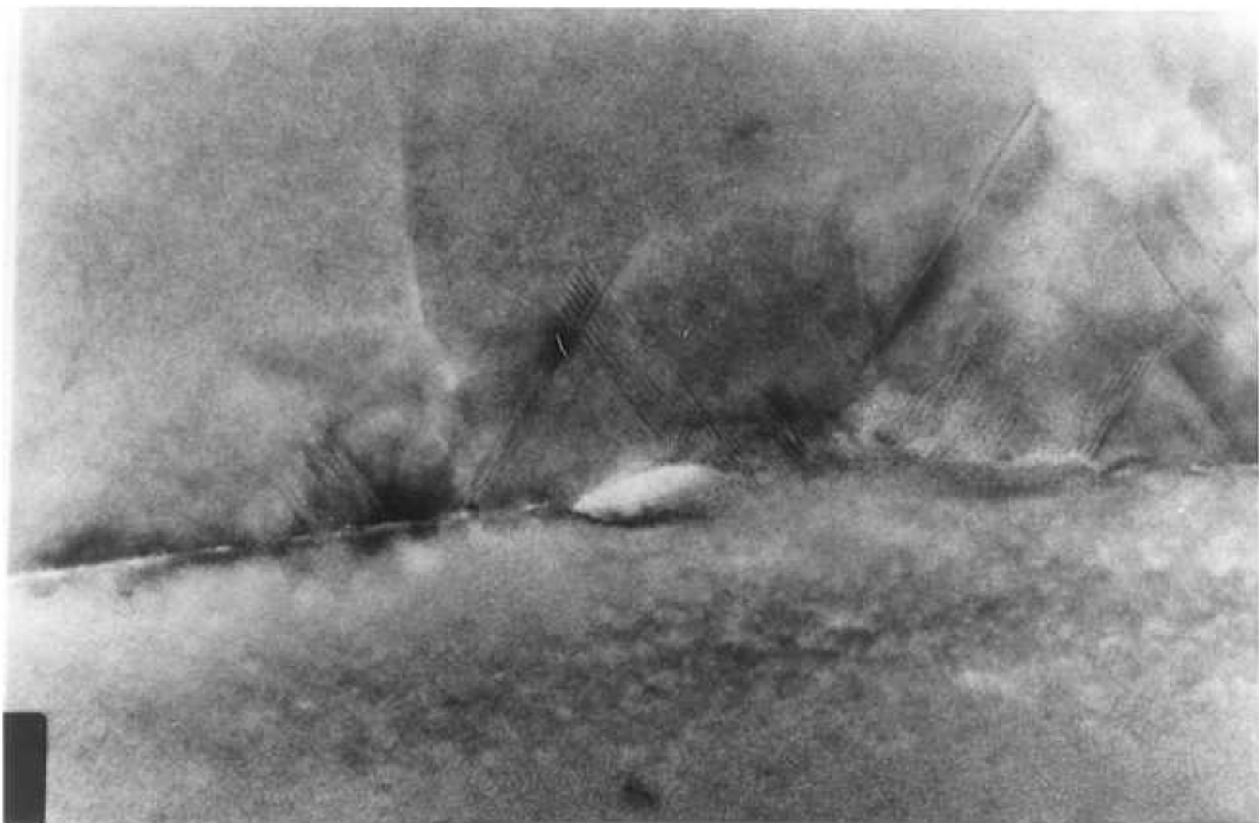
Otra forma de obtener información de cómo se produce la nucleación en el sistema GaAs/Si dependiendo de las condiciones y modos de crecimientos así como de los materiales implicados, es estudiar las diferencias que existen entre las intercaras de las muestras mediante HRTEM.

Con esta técnica se han estudiado (Albert Cornet, Departamento de Física Aplicada y Electrónica, Universidad de Barcelona) las intercaras de epitaxias de GaAs crecidas por MBE y por ALMBE sobre Si. Al igual que mostraban los resultados de RHEED, aparecen claras diferencias entre las muestras dependiendo del modo de crecimiento utilizado.

Las fotografías nº 11 y nº 12 corresponden a una intercara GaAs/Si donde el GaAs ha sido crecido por MBE. En la fotografía nº 11 se pueden ver dislocaciones de tipo I (señaladas con una L) y de tipo II (denotadas por un 60°). La distancia entre las dislocaciones depende del punto de la intercara que consideremos y además, como se aprecia claramente en la fotografía nº 12, también aparece una alta densidad de defectos de apilamiento (defectos planares). Parece por tanto que en este caso el proceso de relajación de la red no ha sido muy uniforme como correspondería a un proceso de nucleación tridimensional en el que la relajación de la red se produce independientemente en cada isla.



Fot. n°11: intercara GaAs/Si donde el GaAs ha sido crecido por MBE; donde:
 L : señala la posición de una dislocación de tipo I.
 60°:señala la posición de una dislocación de tipo II.



Fot. n°12: detalle de la intercara mostrada en la Fot.n°11 donde se aprecia la presencia de defectos planares.

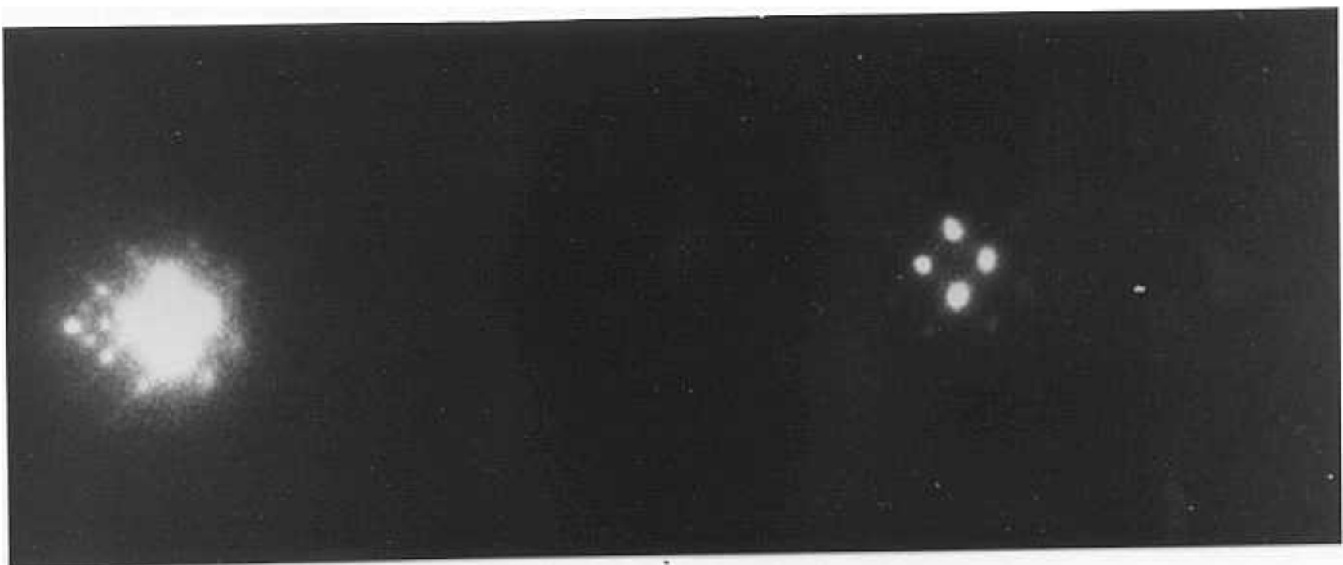
En las intercaras GaAs/Si, donde el GaAs ha sido crecido por ALMBE, la distribución de dislocaciones que aparece es mucho más uniforme como se puede apreciar en la fotografía nº 13; tal es así, que la red de dislocaciones que aparece en la intercara da lugar a la aparición de una superperiodicidad [38] en los puntos del diagrama de difracción como se puede apreciar en la fotografía nº 14. A partir de esta superperiodicidad, es posible obtener el espacio medio que existe entre las dislocaciones en la intercara. Esto significa además que las dislocaciones que aparecen durante el proceso de relajación son fundamentalmente de tipo I ya que una mezcla de ambas haría que como en el caso de MBE la distancia entre dislocaciones dependiera del punto de la intercara que estemos considerando. Esta regularidad de la red de dislocaciones, aparece independientemente de la desorientación del sustrato, ya que la superperiodicidad del diagrama de difracción se ha observado para sustratos desorientados 0°, 2° y 4° off. No se observan defectos planares, con lo que la densidad de estos estaría por debajo del límite de detección de esta técnica ($\sim 10^6 \text{ cm}^{-2}$).

Todo apunta, por tanto, a que el proceso de relajación de la red tiene lugar de forma uniforme en toda la intercara como correspondería a un mecanismo de nucleación bidimensional.

Mediante esta técnica, por tanto, se vuelve a poner de manifiesto el fuerte carácter bidimensional de la nucleación en epitaxias de GaAs crecidas sobre Si mediante ALMBE.



Fot. n°13: intercara GaAs/Si donde el GaAs ha sido crecido por ALMBE; donde:
L : señala la posición de una dislocación de tipo I.
60°:señala la posición de una dislocación de tipo II.



Fot. n°14: superperiodicidad que aparece en el diagrama de transmisión debido a la regularidad de la red de dislocaciones de tipo I mostrada en la Fot. n°13.

Conclusiones.

A partir del estudio del proceso de nucleación en epitaxias de GaAs crecidas sobre Si mediante las técnicas de caracterización AES, RHEED y HRTEM, hemos obtenido:

- GaAs sobre Si crecido por MBE:

* La nucleación es claramente 3D (AES, RHEED y TEM).

* En la intercara GaAs/Si aparecen dislocaciones tanto de tipo I como de tipo II y una alta densidad de defectos planares.

- GaAs sobre Si crecido por ALMBE:

* La nucleación tiene un fuerte carácter 2D (RHEED, HRTEM).

* En la intercara GaAs/Si aparece una red regular de dislocaciones tipo I, independientemente de la desorientación del sustrato; de existir defectos planares su densidad es lo suficientemente baja para no ser detectable por HRTEM ($< 10^6 \text{ cm}^{-2}$).

- GaAs sobre Si crecido por ALMBE depositando previamente AlAs:

* La nucleación es 2D (AES, RHEED).

* Es necesario reducir al mínimo posible el espesor de AlAs si queremos evitar la aparición de una estructura tipo mosaico en las epitaxias.

REFERENCIAS

- [1] E. Bauer, *Z. Krist* **110**, 372 (1958).
- [2] R. Bruinsma and A. Zangwill, *Europhys. Lett.* **4**, 729 (1987).
- [3] M. H. Grabow and G. H. Golmer "Layered structures and epitaxy" ed.:J.M.Gibson, G. C. Osbourn and R. M. Tromp, (MRS, Pittsburgh, PA (1986)), p. 13.
- [4] H. Kroemer, *J. Cryst. Growth* **81**,193 (1987).
- [5] M. Akiyama, Y. Kawarada nad K. Kaminishi, *J. Cryst. Growth* **68**, 21(1984).
- [6] R. S. Berg, N. Mavalvala and T. Steinberg, *J. Electr. Mat.* **19**, 1323 (1990).
- [7] M. Kawabe, T. Ueda and H. Takasugi, *Jpn. J. Appl. Phys.* **26**, L114 (1987).
- [8] P. R. Pukite and P. I. Cohen, *Appl. Phys. Lett.* **50**, 1739 (1987).
- [9] T. R. Ohno and D. Williams, *J. Vac. Sci. Technol. B* **8**, 874 (1990).
- [10] Z. T. Zhong, D. W. Wang, Y. Fan and C. F. Li, *J. Vac. Sci. Technol. B* **7**, 1084 (1989).
- [11] R. Hull and Fischer-Colbrie, *Appl. Phys. Lett.* **50**, 851(1987).
- [12] S. J. Rosner, S. M. Koch and J. S. Harris, *Appl. Phys. Lett.* **49**, 1764 (1986).
- [13] D. K. Biegelsen, F. A. Ponce, A. J. Smith and J. L. Tramontana, *J. Appl. Phys.* **61**, 1856 (1987).
- [14] S. M. Koch, S. J. Rosner, R. Hull, G.N. Yoffe and J. S. Harris, *J. Cryst. Growth* **81**, 205 (1987).
- [15] S. Luryi and E. Suhir, *Appl. Phys. Lett.* **49**, 140 (1986).

- [16] N. Jedrecy, M. Sauvage, R. Pinchaux, J. Massies, N. Greiser and V. H. Etgens, *J. Cryst. Growth* **102**, 293 (1990).
- [17] Y. H. Lo, M. C. Wu, H. Lee, S. Wang and Z. L. Weber, *Appl. Phys. Lett.* **52**, 1386 (1988).
- [18] N. Otsuka, L. Choi, Y. Nakamura, S. Nagakura, R. Fisher, C. K. Peng and H. Morkoc, *Appl. Phys. Lett.* **49**, 277 (1986).
- [19] S. J. Rosner, S. M. Koch and J. S. Harris, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* **91**, 155 (1987).
- [20] R. D. Bringans, M. A. Olmstead, F. A. Ponce, D. K. Bieltgen, B. S. Krusor and R. D. Yingling, *J. Appl. Phys.* **64**, 3472 (1988).
- [21] H. Takasugi, M. Kawabe, Y. Bando, *Jpn. J. Appl. Phys.* **26**, L584 (1987).
- [22] M. Mundschau, E. Bauer and W. Telieps, *Surf. Sci.* **223**, 413 (1989).
- [23] R. Hull, A. Fisher-Colbrie, S. J. Rosner, S. M. Koch and J. S. Harris, *Appl. Phys. Lett.* **51**, 1723 (1987).
- [24] F. Briones, D. Golmayo, L. González and A. Ruiz, *J. Cryst. Growth* **81**, 19 (1987).
- [25] Y. Horikoshi, M. Kawashima and H. Yamaguchi, *Jpn. J. Appl. Phys.* **27**, 169 (1988).
- [26] F. Briones, L. González, M. Recio and M. Vázquez, *Jpn. J. Appl. Phys.* **26**, L1125 (1987).
- [27] H. Kobayashi and M. Kawabe, *Jpn. J. Appl. Phys.* **29**, L1342 (1990).
- [28] W. Stolz, Y. Horikoshi, M. Naganuma and K. Nozawa, *J. Cryst. Growth* **95**, 87 (1989).

- [29] L. González, A. Ruiz, Y. González, A. Mazuelas and F. Briones "Heterostructures on Si: One step further with silicon", Y. I. Nilssim and E. Rosencher, eds. Kluwer Academic Publishers (1989), p. 37.
- [30] T. E. Gallon, Surf. Sci. **17**, 486 (1969).
- [31] M. Alonso Prieto "Estudio de la interacción de oxígeno con superficies de GaAs (111) y su activación por bombardeo electrónico", Tesis Doctoral, Universidad Complutense de Madrid (1986).
- [32] M. P. Seah and W. A. Dench, Surface and Interface Analysis **1**, 2 (1979).
- [33] H. Gant and W. Monch, Surf. Sci. **105**, 217 (1981).
- [34] M. L. González, M. Alonso and F. Soria, Surface and Interface analysis **14**, 347 (1989).
- [35] D. K. Bieligensen, F. A. Ponce, B. S. Krusor, J. C. Tramontana, R. D. Yingling, R. D. Bringans and D. B. Fenner, Mat. Res. Symp. Proc. **116**, 33 (1988).
- [36] B. A. Joyce, J. H. Neave, P. J. Dobson and P. K. Larsen, Phys. Rev. B **29**, 814 (1984).
- [37] M. López, T. Ikei, Y. Takano, K. Pak and H. Yanezu, Jpn. J. Appl. Phys. **29**, 551 (1990).
- [38] A. Vilà, A. Cornet, A. Herms, J. R. Morante, Y. González, L. González and F. Briones, Seventh Oxford Conf. on Microscopy of Semiconducting Materials, Oxford 25-28 March 1991.

IV-DISTRIBUCION DE TENSIONES EN EPITAXIAS DE GaAs CRECIDAS SOBRE Si.

Como se ha mencionado en la introducción de esta memoria, entre el GaAs y el Si existe una diferencia del 4% entre sus parámetros de red y del 60% entre sus coeficientes de expansión térmica. Estas diferencias van a originar la aparición de tensiones internas en las epitaxias afectando seriamente la calidad de las mismas.

Es necesario por tanto, realizar un estudio de la distribución de tensiones en el sistema GaAs/Si, para una vez conocida poder diseñar estructuras capaces de mejorar la calidad de estas epitaxias.

1-.Debidas a la diferencia de parámetros de red entre el GaAs y el Si.

A la hora de crecer GaAs sobre Si hay que tener en cuenta que entre ambos materiales existe una diferencia de parámetros de red del 4%:

$$\begin{array}{l} a_{0\text{GaAs}} = 5.6532\text{\AA} \\ a_{0\text{Si}} = 5.4307\text{\AA} \end{array} \Rightarrow f = \frac{a_{0\text{GaAs}} - a_{0\text{Si}}}{a_{0\text{GaAs}}} = 4\%$$

Las primeras monocapas de GaAs depositadas sobre Si acoplan elásticamente su parámetro de red en el plano de crecimiento (XY) al parámetro de red del substrato; de esta forma la red de GaAs sufre una compresión en el plano XY y como consecuencia una extensión en la dirección de crecimiento (z) (ver figura IV.1). Así la

epitaxia va acumulando una cierta cantidad de energía elástica que va a ser directamente proporcional al espesor depositado [1].

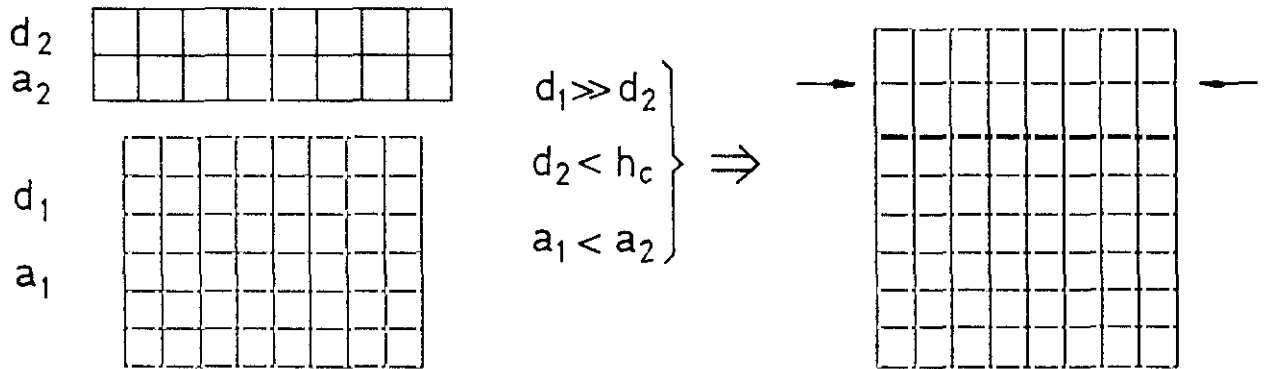


Figura IV.1: En esta figura se muestra esquemáticamente la distorsión que sufre la red de GaAs (2) al ser depositada sobre un sustrato de Si (1), por el hecho de existir un 4% de diferencia entre sus parámetros de red.

Llegado cierto espesor, (espesor crítico) es energéticamente favorable que esta tensión se relaje mediante la aparición de dislocaciones, desapareciendo así la distorsión elástica que sufría la red de GaAs. Existen varias teorías (J. H. van der Merwe [2], Matthews and Blackeslee [3] y People and Bean [1]) para estimar el valor de h_c en función de la diferencia de parámetros de red relativa, f , que exista en cada caso (ver figura IV.2). Cuando $f \simeq 4\%$ (GaAs/Si) el espesor crítico calculado es de $\sim 20 \text{ \AA}$. Sin embargo, resultados experimentales [4], demuestran que h_c depende fuertemente de las condiciones de crecimiento y por tanto debe determinarse a través del experimento.

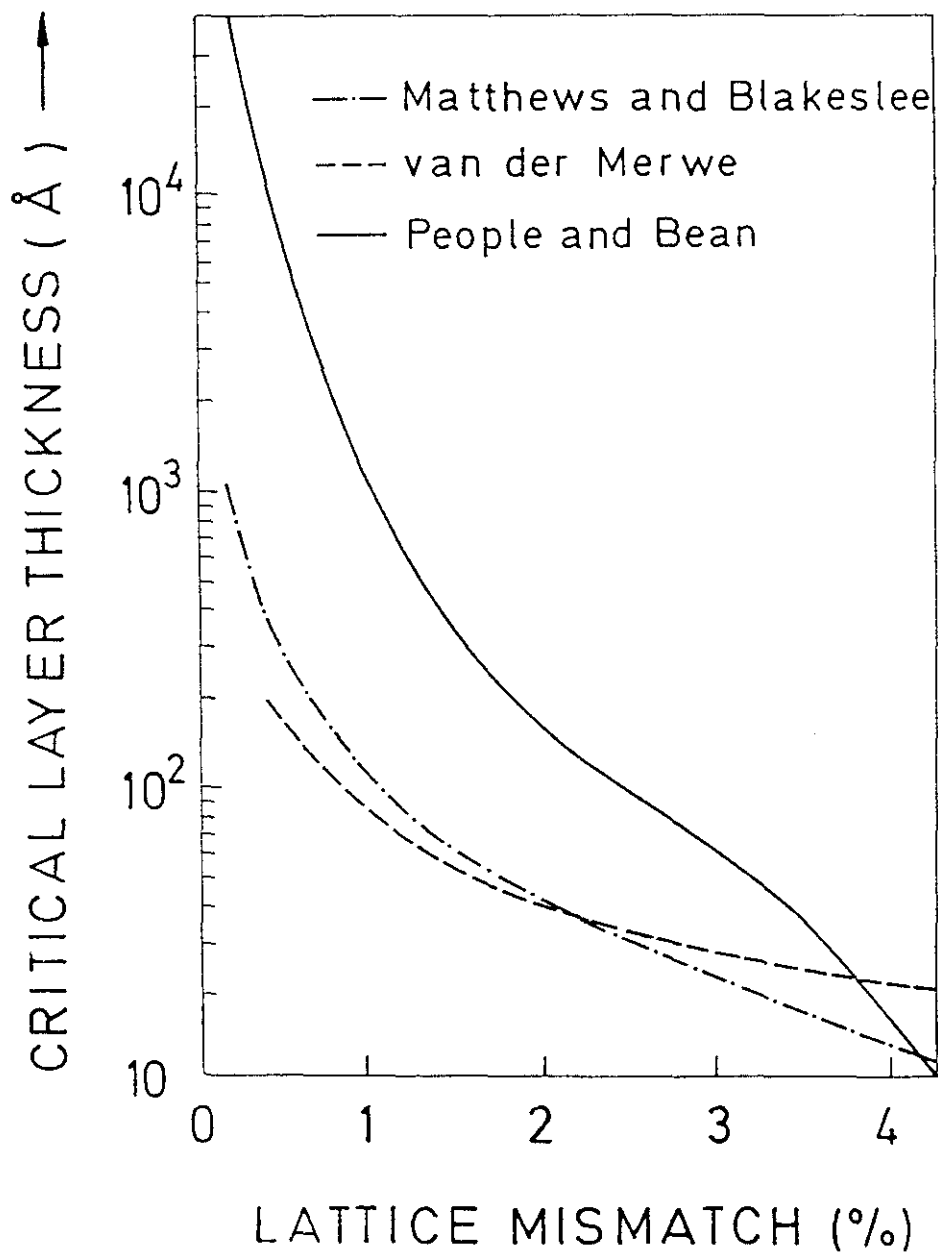


Figura IV.2: Valores de h_c , estimados a partir de las distintas teorías existentes, en función de la diferencia de parámetros de red entre sustrato y epitaxia.

Las dislocaciones mediante las que se relaja la tensión en el sistema GaAs/Si son fundamentalmente de dos tipos [5], conocidos como tipo I y tipo II.

- Dislocaciones tipo I: son dislocaciones puramente en arista, con vector de Burgers $1/2 a [110]$ ó $1/2 a [\bar{1}10]$ (a : parámetro de red del GaAs) y líneas de dislocación paralelas a las direcciones $[\bar{1}10]$ y $[110]$ respectivamente. Tanto las líneas de dislocación como los vectores de Burgers están contenidos en el plano de crecimiento, que en nuestro caso es (001). Dado que la cantidad de tensión que relaja una dislocación es directamente proporcional a la proyección de la componente en arista de su vector de Burgers sobre el plano de crecimiento (intercara), este tipo de dislocaciones van a ser efectivas en un 100%.

Concretamente para relajar la tensión debida al 4% de diferencia en parámetros de red, sería necesaria una dislocación del tipo I cada 25 planos atómicos de GaAs, que es equivalente a tener una densidad de dislocaciones de $5 \times 10^{11} \text{ cm}^{-2}$ en la intercara del cristal. Afortunadamente, la familia de planos $\{100\}$ en una estructura zinc-blenda no es de fácil deslizamiento, y este tipo de dislocaciones permanecen confinadas en la intercara. Al no propagarse por el cristal, no degradan la calidad de la epitaxia durante el crecimiento posterior a su formación.

- Dislocaciones tipo II: son dislocaciones mixtas (componente en arista y componente helicoidal) también llamadas de 60°. En este caso el vector de Burgers forma 45° con el plano de crecimiento y 60° con la línea de dislocación. Los posibles vectores de Burgers \vec{b}_i , con sus correspondientes líneas de dislocación, \vec{u}_{di} = vector en la dirección de la línea de dislocación correspondiente al vector de Burgers \vec{b}_i , son:

$$\begin{array}{ll} \vec{b}_1 = 1/2 \text{ a } [101] & \vec{u}_{d1} = [110], [1\bar{1}0] \\ \vec{b}_2 = 1/2 \text{ a } [011] & \vec{u}_{d2} = [110], [1\bar{1}0] \\ \vec{b}_3 = 1/2 \text{ a } [10\bar{1}] & \vec{u}_{d3} = [110], [1\bar{1}0] \\ \vec{b}_4 = 1/2 \text{ a } [01\bar{1}] & \vec{u}_{d4} = [110], [1\bar{1}0] \end{array}$$

La proyección de la componente en arista sobre el plano de crecimiento va a ser en este caso, justo la mitad que el caso de las dislocaciones tipo I, siendo al mismo tiempo la mitad del módulo del vector de Burgers; por tanto su efectividad para acoplar el parámetro de red es sólo del 50%. Esto significa además, que para relajar la tensión asociada al desacople de red entre el GaAs y el Si es necesaria una densidad de dislocaciones de $2 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2}$ en la intercara. Además, debido a que los vectores de Burgers de este tipo de dislocaciones pertenecen a planos de la familia $\{111\}$ que son planos de fácil deslizamiento en una estructura zinc-blenda, estas dislocaciones se propagan desde la intercara hacia la superficie del material degradando seriamente la calidad cristalina de éste.

Una vez descritos los dos tipos de dislocaciones, fácilmente se saca la conclusión de que hay que hacer todo lo posible por evitar la formación de dislocaciones de tipo II en la intercara, y en caso de que se produzcan, evitar por todos los medios su propagación hacia la superficie del material.

Antes de exponer los métodos que se utilizan para evitar la formación o evitar la propagación de las dislocaciones del tipo II, vamos a intentar mostrar gráficamente el efecto de los dos tipos de dislocaciones en una red de GaAs.

1.1.-Distorsión de la red de GaAs debido a la presencia de dislocaciones.

Para conocer este efecto hemos tenido en cuenta el efecto del campo de tensiones asociado a cada tipo de dislocación. Es conocido [6] que toda dislocación se puede descomponer en una componente en arista y otra helicoidal. Por tanto veremos primero cómo se puede considerar el efecto por separado de estos dos tipos de dislocaciones.

Antes de continuar, hay que señalar que hemos considerado a las dislocaciones en un volumen de GaAs, y no tenemos en cuenta el efecto de las tensiones de compresión que aparecen en la intercara GaAs/Si. Esta aproximación está justificada por el hecho de que nuestro objetivo es conseguir una descripción puramente cualitativa de la distorsión que las dislocaciones causan en el cristal.

Todo punto de una red cristalina queda perfectamente determinado por su vector de posición (x,y,z) . Cuando un cristal es deformado, los átomos de la red sufren desplazamientos, de forma que su nuevo vector de posición es $(x + u_x, y + u_y, z + u_z)$. Si somos capaces de obtener expresiones para u_x , u_y y u_z conoceremos el campo de deformación asociado a cada dislocación.

Dislocaciones en arista: el campo de deformación asociado a una dislocación en arista se puede simular mediante la deformación que sufre un cilindro de material elástico cuando es distorsionado como se indica en la figura IV.3. Los ejes de coordenadas se han elegido para que la disposición de la dislocación sea la misma que la de una dislocación tipo I en nuestro sistema, es decir, el vector de Burgers es paralelo al eje x y está contenido en el plano de la intercara XY ; el plano extra es paralelo a la dirección de crecimiento, z , y es por tanto perpendicular al plano de la intercara. El campo de deformación será [7]:

$$u_x = \frac{b}{4\pi(\Gamma - \nu)} \frac{xz}{(x^2 + z^2)} - \frac{b}{2\pi} \operatorname{tag}^{-1} \frac{x}{z} \quad (\text{IV.1})$$

$$u_y = 0 \quad (\text{IV.2})$$

$$u_z = \frac{(1 - 2\nu)}{8\pi(1 - \nu)} \operatorname{Ln} \left(\frac{x^2 + z^2}{b^2} \right) + \frac{b}{4\pi(1 - \nu)} \frac{z^2}{(x^2 + z^2)} \quad (\text{IV.3})$$

Donde:

b : módulo del vector de Burgers.

ν : módulo de Poisson.

Estas expresiones tienen una singularidad en $x = z = 0$, que es justamente la línea de dislocación. Esta zona, es la que se conoce como núcleo (core) de la dislocación con un radio, r_0 , estimado, $4b < r_0 < b$. En esta zona no se puede suponer un comportamiento elástico del material y por tanto no son válidas las expresiones anteriores para u_x , u_y y u_z , siendo necesario utilizar modelos atómicos no lineales; como a nosotros sólo nos interesa una descripción cualitativa de los efectos de las dislocaciones, nos vamos a limitar a no considerar esa zona del material.

Dislocación helicoidal: análogamente al caso de una dislocación en arista, el campo de deformación puede simularse mediante la deformación que sufre un cilindro de material elástico, pero ahora la distorsión es paralela al eje del cilindro como puede verse en la figura IV.4. En este caso los ejes se escogen para que sean coherentes con la disposición, que como veremos, presenta la componente helicoidal de una dislocación tipo II en el sistema GaAs/Si. Así el vector de Burgers es paralelo al eje x y está contenido en el plano de crecimiento (XY) siendo a su vez perpendicular a la dirección de crecimiento, z .

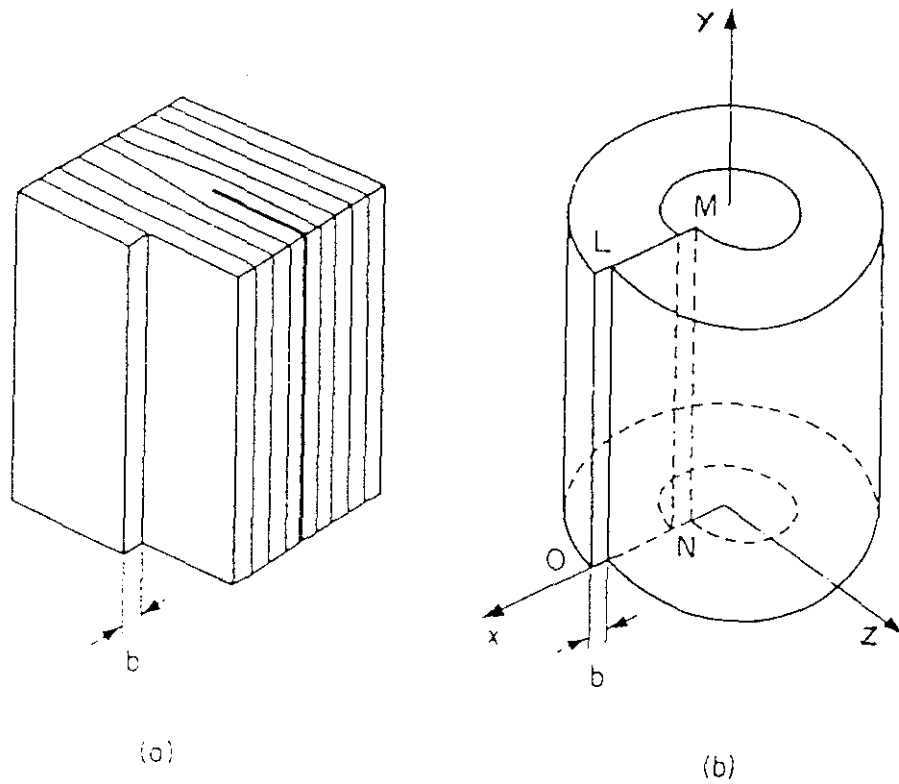


Figura IV.3: a).- Representación esquemática de una dislocación en arista en un cristal.
 b).- Simulación del efecto de una dislocación en arista mediante la deformación que sufre un cilindro de material elástico al ser distorsionado como se indica en la figura; tomado de la referencia [6].

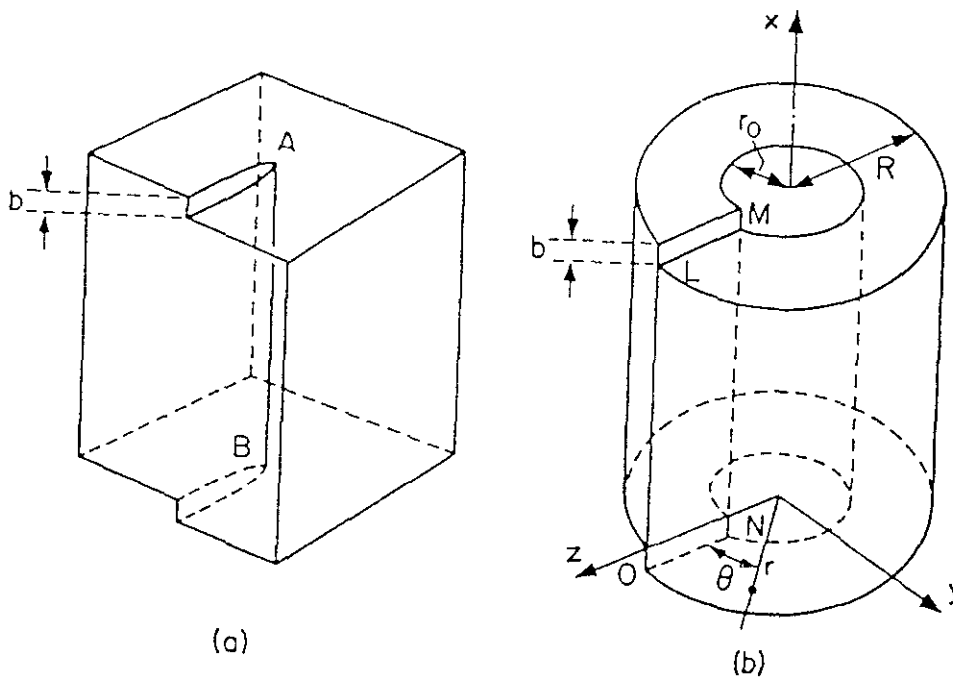


Figura IV.4: a).- Representación esquemática de una dislocación helicoidal en un cristal.
 b).- Simulación del efecto de una dislocación helicoidal mediante la deformación que sufre un cilindro de material elástico al ser distorsionado como se indica en la figura; tomado de la referencia [6].

El campo de deformación será [7]:

$$u_x = \frac{b}{2\pi} \operatorname{tag}^{-1} \frac{y}{x} \quad (\text{IV.4})$$

$$u_y = u_z = 0 \quad (\text{IV.5})$$

Como en el caso anterior, estas expresiones sólo tienen validez fuera del núcleo de la dislocación. Veamos ahora cual es el efecto de las dislocaciones características de la intercara GaAs/Si.

1.1.1.-Dislocaciones características de la intercara GaAs/Si.

Para las dislocaciones tipo I, como son puramente en arista, únicamente tendremos que aplicar a cada posición atómica de la red de GaAs, el campo de deformación mostrado en las ecuaciones (IV.1), (IV.2) y (IV.3).

En la figura IV.5b podemos ver la distorsión, creada por una dislocación tipo I con vector de Burgers $\bar{b} = 1/2 a [110]$, en el plano $(\bar{1}10)$. En la figura IV.5a se muestran el vector de Burgers y la traza del plano (110) de GaAs que va a desaparecer; la línea de dislocación pasaría por el origen del vector de Burgers y sería perpendicular al plano del papel.

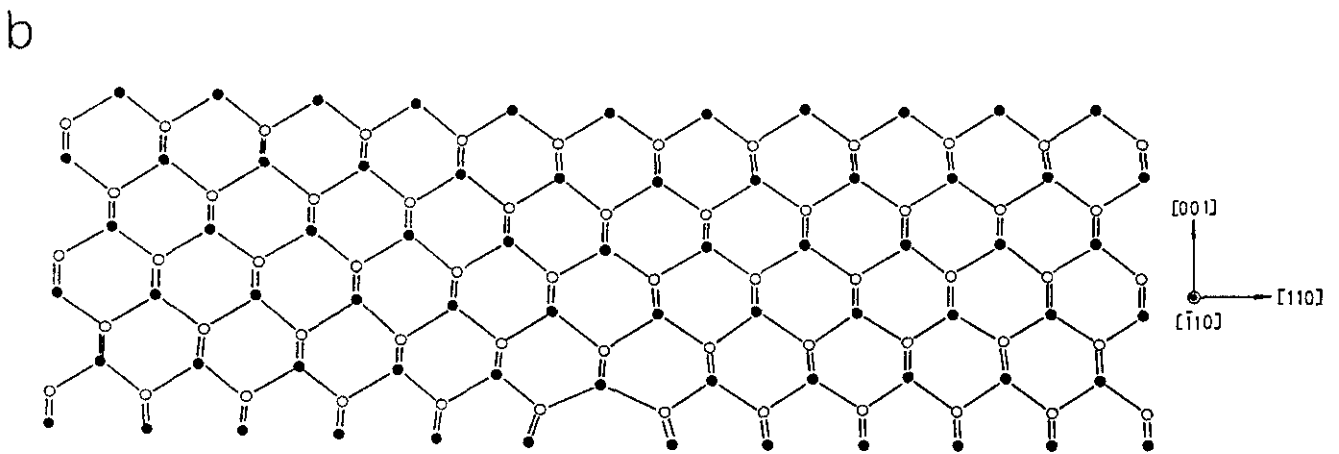
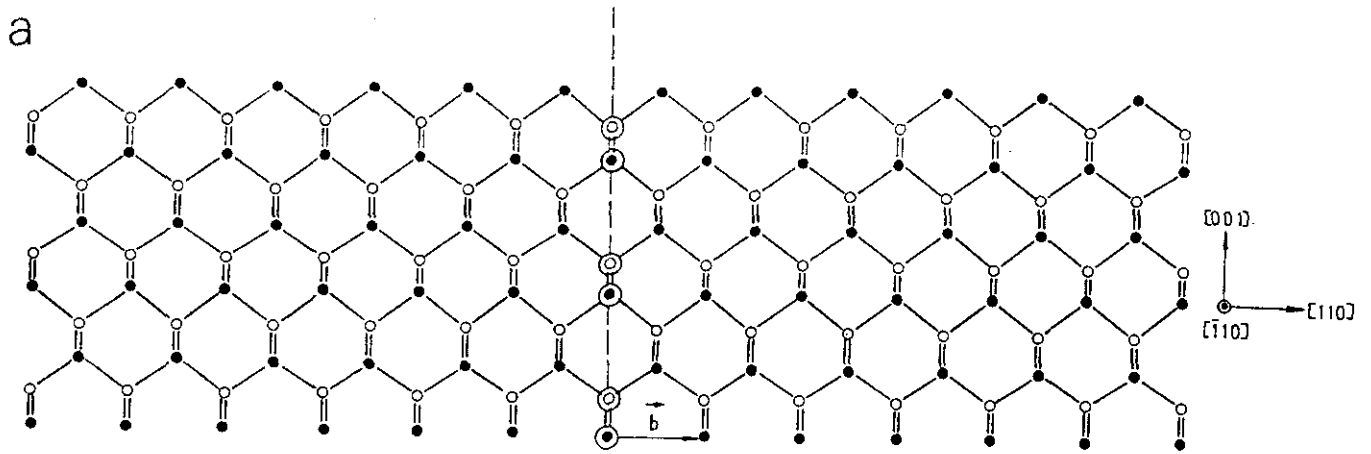


Figura IV.5: a).- Plano $(\bar{1}10)$ de GaAs en el que están representados el vector de Burgers de una dislocación tipo I, $\bar{b} = 1/2 a [110]$, y la traza del plano que va a desaparecer; la línea de dislocación sería perpendicular al plano del papel.
 b).- Distorsión causada por la dislocación mostrada en la parte a) de esta figura en el plano $(\bar{1}10)$.

En el caso de una dislocación de tipo II, el proceso es un poco más complicado. Dado que son dislocaciones con carácter mixto primero tendremos que descomponerlas en sus componentes en arista y helicoidal. Para ello hay que tener en cuenta que toda dislocación en arista tiene su vector de Burgers perpendicular a la línea de dislocación y que toda dislocación helicoidal tiene el vector de Burgers paralelo a la línea de dislocación.

Consideremos la dislocación con vector de Burgers $\frac{1}{2} a [101]$ con línea de dislocación a lo largo de la dirección $[110]$. Su componente helicoidal, \vec{b}_s , será la proyección del vector de Burgers sobre la línea de dislocación; como la suma de los dos componentes tiene que ser igual al vector de Burgers de la dislocación, es inmediato obtener la componente en arista, \vec{b}_e :

$$\vec{b} = \frac{1}{2} a [101] \quad \Rightarrow \quad \begin{aligned} \vec{b}_s &= \frac{1}{4} a [110] \\ \vec{b}_e &= \frac{1}{4} a [1\bar{1}2] \end{aligned}$$

La distorsión que causa esta dislocación va a ser la suma de las distorsiones que causen cada una de sus componentes por separado.

Las expresiones que corresponden a la deformación causada por una dislocación en arista, fueron obtenidas en relación a unos ejes de coordenadas tal que:

x: es paralelo al vector de Burgers.

y: es paralelo a la línea de dislocación.

z: es paralelo a la traza del plano que desaparece.

Si queremos utilizar las mismas expresiones en el caso de \bar{b}_e , deberemos realizar primero un cambio de base a un nuevo sistema de ejes coordenados de forma que:

x': sea paralelo a $[1\bar{1}2]$ (vector de Burgers).

y': sea paralelo a $[110]$ (línea de dislocación).

z': sea paralelo a $[\bar{1}11]$ (traza del plano que desaparece).

En la figura IV.6 se muestran en una celda unidad de GaAs, \bar{b} , \bar{b}_e y \bar{b}_s , así como los dos conjuntos de ejes de coordenadas (x, y, z) y (x', y', z') . Una vez calculada la deformación con respecto a los ejes (x', y', z') , deshacemos el cambio de base para conocer la deformación con respecto a los ejes de coordenadas (x, y, z) .

Al obtener el campo de deformación asociado a una dislocación helicoidal se escogieron los ejes coherentemente con la disposición geométrica de la componente helicoidal de una dislocación tipo II. Por tanto sólo tendremos que aplicar las expresiones (IV.4) y (IV.5) a las posiciones atómicas (x, y, z) de la red de GaAs. Ahora sólo queda sumar las deformaciones causadas por las dos componentes, para obtener el campo de deformación asociado a una dislocación tipo II.

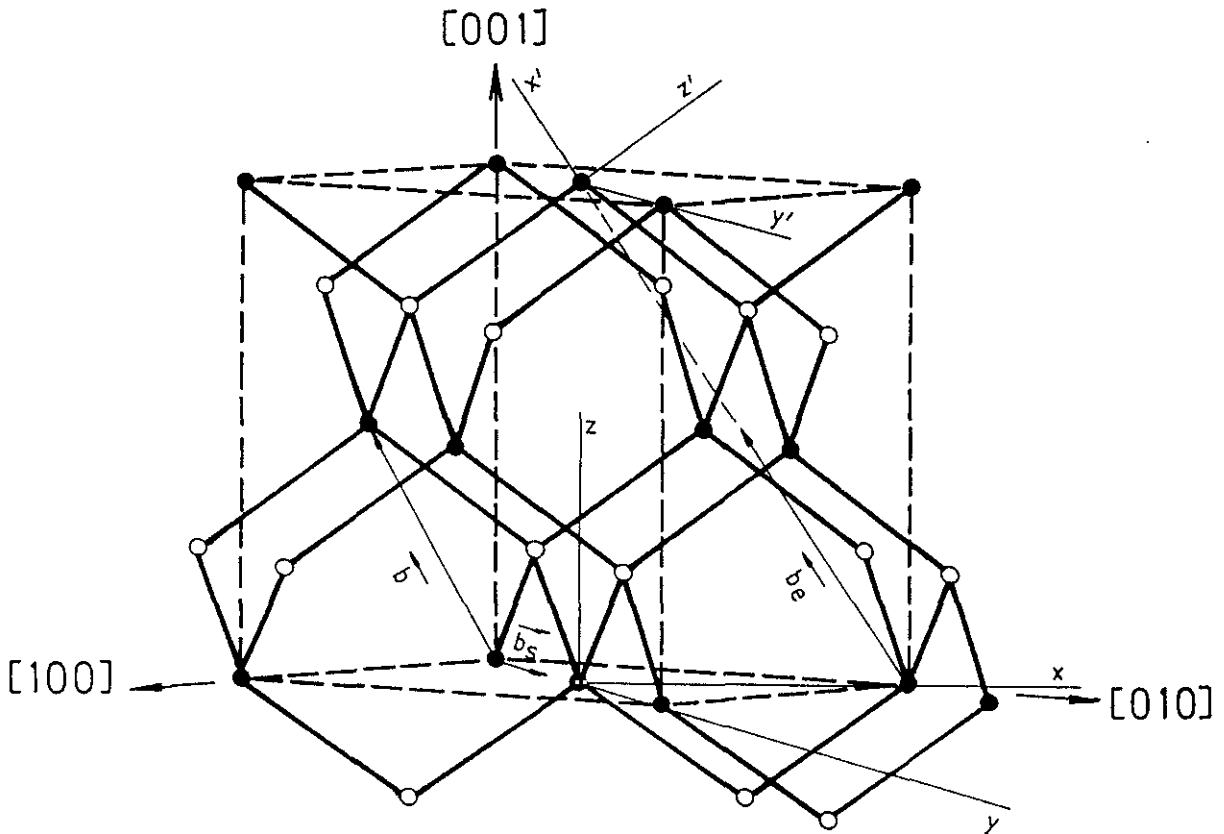


Figura IV.6: Celda unidad de una red de GaAs en la que están representadas la componente en arista (\vec{b}_e) y la componente helicoidal (\vec{b}_s) de una dislocación tipo II con vector de Burgers $\vec{b} = 1/2$ a $[101]$. También se muestran en esta figura los dos conjuntos de ejes coordenados (x, y, z) y (x', y', z') utilizados para calcular el campo de deformación asociado a esta dislocación.

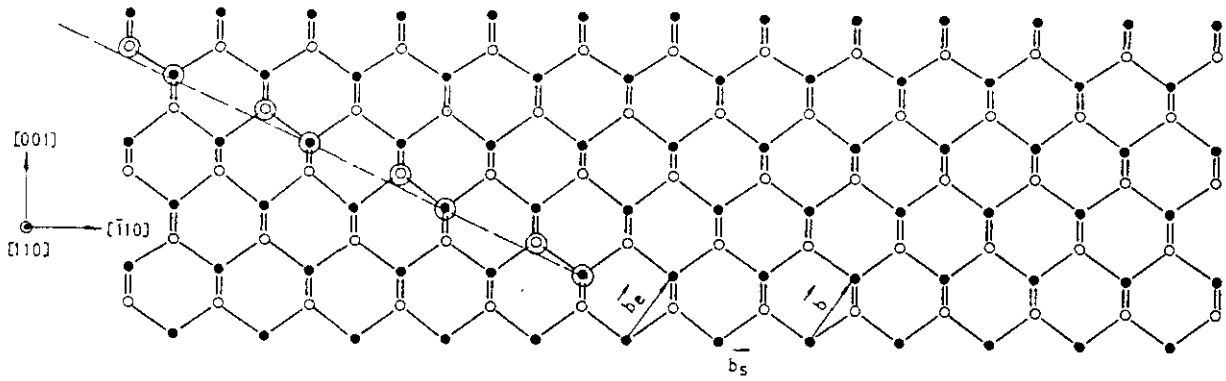
Para ver más fácilmente el efecto de cada una de las componentes, vamos a representar por separado su efecto. En la figura IV.7 se puede ver:

IV.7a :plano (110) de GaAs en el que están dibujados \vec{b} , \vec{b}_s y \vec{b}_e y la traza del plano que va a desaparecer; la línea de dislocación sería perpendicular al plano del papel.

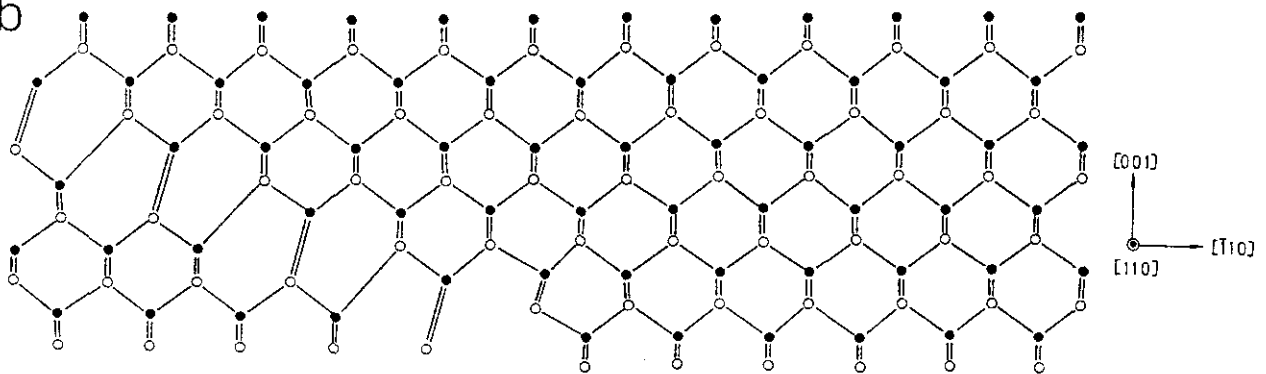
IV.7b :distorsión de la red, causada por \vec{b}_e , en el plano (110) .

IV.7c :distorsión de la red, causada por \vec{b}_s , en el plano $(\bar{1}10)$.

a



b



c

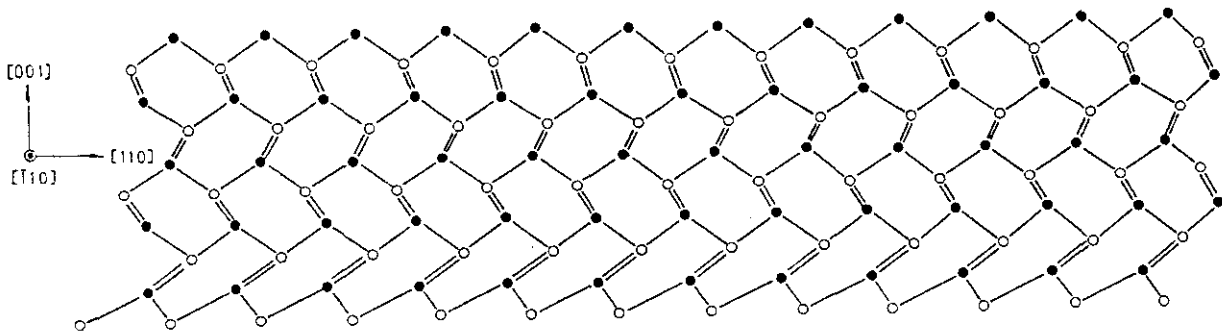


Figura IV.7: a).- Plano (110) de GaAs en el que están representados \vec{b} , \vec{b}_c y \vec{b}_s (perpendicular al plano del papel) de una dislocación tipo II, así como la traza del plano que va a desaparecer; la línea de dislocación es perpendicular al plano del papel.
 b).- Distorsión causada por la componente en arista de la dislocación tipo II mostrada en la parte a) de esta figura, en el plano (110).
 c) Distorsión causada por la componente helicoidal de la dislocación tipo II mostrada en la parte a) de esta figura, en el plano (110).

1.1.2-.Degradación de las propiedades del material debido a la presencia de dislocaciones.

El hecho de que las dislocaciones del tipo II se propaguen desde la intercara hasta la superficie del material crecido degrada seriamente sus propiedades eléctricas y ópticas. La presencia de defectos en el semiconductor da lugar a la aparición de niveles profundos en la banda prohibida que actúan como trampas y centros de dispersión de portadores. Por tanto, se reduce la densidad de portadores libres (mayoritarios y minoritarios) y el tiempo de vida media de estos [8, 9, 10, 11]. El funcionamiento de los dispositivos se ve seriamente afectado, pues, por la presencia de defectos.

En dispositivos eléctricos, por ejemplo, se observa una disminución de la movilidad de los portadores y de los potenciales de ruptura. La disminución de los potenciales de ruptura [9] podría ser debida a que los núcleos de las dislocaciones son zonas donde se generan grandes campos eléctricos internos que originan corrientes de fugas muy grandes; la presencia de defectos también puede aumentar la probabilidad de que se produzca efecto túnel a través de la zona vaciada.

La presencia de centros no radiativos junto con la disminución del tiempo de vida media de los portadores produce una disminución de la eficiencia de la luminiscencia y va a aumentar, por tanto, la corriente umbral necesaria para que funcione un láser de semiconductor [8].

El logro de epitaxias con baja densidad de dislocaciones es, pues, uno de los condicionantes para el desarrollo de la tecnología en GaAs sobre Si.

1.2-.Métodos para mejorar la calidad de las epitaxias.

Los métodos que hasta la fecha se han desarrollado para mejorar la calidad cristalina de las epitaxias son:

- Crecimiento de grandes espesores [12]: dado que las dislocaciones de 60° se propagan por planos $\{111\}$, según va creciendo el material pueden encontrarse dos de ellas y aniquilarse mutuamente, y por tanto, no seguir propagándose hacia la superficie del cristal. La probabilidad de que se encuentren dos dislocaciones es proporcional a la densidad de éstas que haya en el cristal, y por tanto, según aumenta el espesor, disminuye también la efectividad del proceso. Por otro lado este método es poco efectivo, ya que para una $1 \mu\text{m}$ de GaAs todavía permanecen en la superficie del cristal $\sim 10^8 \text{ cm}^{-2}$, y además, como veremos, la aparición de tensiones térmicas durante el proceso de enfriamiento desde la temperatura de crecimiento a temperatura ambiente limita el espesor máximo de GaAs que puede ser crecido.

- Superredes tensadas (SLS): una superred es un apilamiento de capas (de determinado espesor) alternadas de dos materiales distintos. La idea de las

SLS es que estos dos materiales tengan parámetros de red distintos, siendo al mismo tiempo el espesor de cada una de las capas lo suficientemente bajo (inferior al crítico) para que en ningún caso aparezcan dislocaciones. De esta forma los campos de tensiones que aparecen en las intercaras de la superred pueden interactuar con las líneas de dislocación, desviándolas hacia el borde del material (ver figura IV.8). Para evitar que surjan nuevas dislocaciones para relajar la tensión debida al desacople de parámetros de red, lo ideal es que el parámetro de red medio de la SLS sea igual al del GaAs; por tanto, en el caso concreto del GaAs sobre Si [13], la superred debe estar formada por un material con parámetro de red mayor y otro con parámetro de red menor que el del GaAs. Un buen candidato puede ser el sistema $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}/\text{GaAs}_{1-y}\text{P}_y$ ($y \simeq 2x$) (ver figura IV.9).

Las SLS actúan dentro de la epitaxia como un freno a la propagación de dislocaciones de tipo II hacia la superficie. Sin embargo, su efectividad no es del 100% como sería lo ideal. Es necesario que la densidad de dislocaciones que va a atravesar a la superred sea menor que la necesaria para relajar la tensión acumulada en la propia SLS [14], pues si esta tensión es completamente relajada, no queda campo de tensiones para desviar las dislocaciones. Si además la distribución de dislocaciones que llega a la primera intercara de la SLS no es uniforme, puede haber zonas en las que las dislocaciones relajen completamente la tensión en la

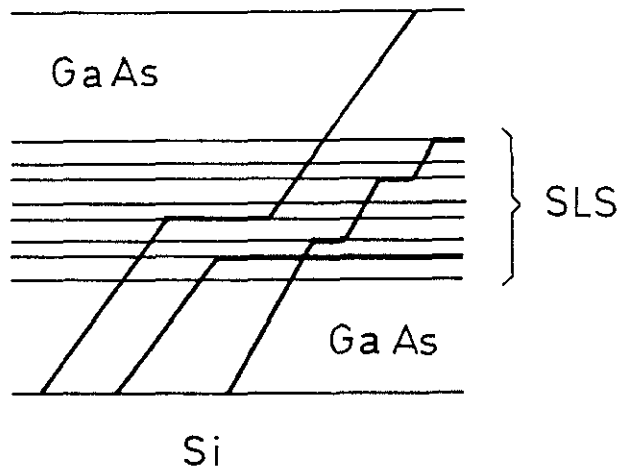


Figura IV.8: En esta figura se muestra esquemáticamente el efecto que sobre las dislocaciones produce el introducir una SLS en un material.

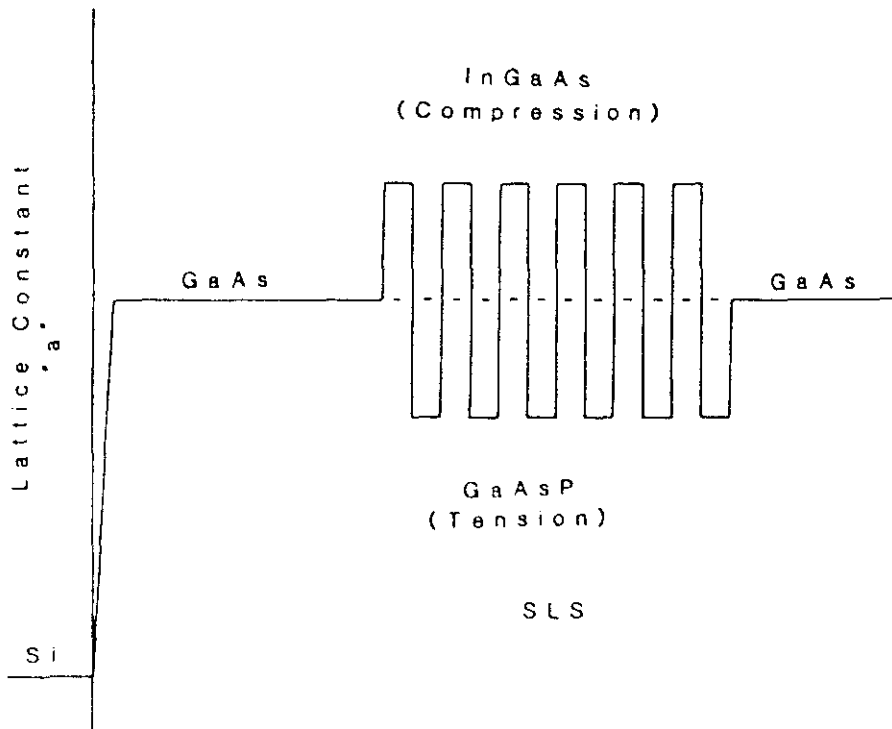


Figura IV.9: Esquema de una SLS ideal para el sistema GaAs/Si.

SLS y otras en las que no, es decir, habrá zonas en las que la SLS va a ser efectiva y otras zonas en las que no lo será; así habrá zonas del cristal en las que se propagan las dislocaciones, y en otras en las que la densidad de dislocaciones es reducida. Es muy difícil, por tanto, cuantificar la reducción de dislocaciones que se consigue en cada caso.

Además, en la práctica no es fácil conseguir un perfecto ajuste entre el parámetro de red medio de la SLS y el GaAs por lo que a veces resulta difícil controlar el espesor máximo que se puede crecer sin la aparición de dislocaciones en la propia SLS.

Otro problema, que más tarde se expondrá en detalle, es que cuando la técnica de crecimiento utilizada es MBE existen grandes dificultades para crecer compuestos ternarios que contengan As y P ($\text{GaAs}_{1-y}\text{P}_y$) al mismo tiempo.

- Superredes $\text{GaAs}/\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$: el efecto que se consigue es el mismo que en el caso de las SLS, es decir, la desviación de las dislocaciones en las intercaras de la superred. Aquí, esta desviación se cree que es debida a la mayor resistencia que ofrece el $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ a la propagación de dislocaciones en su interior [15]; también es posible que intervenga de alguna manera la interacción entre las dislocaciones y los campos eléctricos

que existen en las intercaras GaAs/Al_xGa_{1-x}As [16].

- Dopado del material:este método es utilizado también para mejorar la calidad cristalina de materiales crecidos por técnicas de volumen [17], y en sistemas homoepitaxiales [18].

Hay evidencia experimental de que la introducción de dopado en el material reduce la densidad de dislocaciones. Dependiendo del carácter del dopado (n, p ó isoelectrónico) es reducida la densidad de distinto tipo de dislocaciones [19]. El dopado más utilizado, y al mismo tiempo más estudiado es el isoelectrónico con In. No se sabe con certeza por qué actúa este método. Por un lado se cree que el mecanismo responsable es el endurecimiento (es necesaria una tensión mayor para producir el movimiento de una dislocación dentro del cristal) del material que produce la incorporación de dopado [19]; por otro lado se cree que la incorporación de In aumenta el rango de condiciones en las que el material puede crecer estequiométricamente [17], por lo tanto una menor cantidad de defectos aparecen durante el crecimiento.

En GaAs sobre Si se ha reducido la densidad de dislocaciones en un factor 7 mediante dopado con In [20] y en un factor 2.5 dopando con Si [21].

- Substratos desorientados: en este caso el objetivo pretendido es evitar la formación de dislocaciones de tipo II. Como hemos visto en el capítulo de nucleación, los escalones que presentan este tipo de substratos son sitios de nucleación preferentes de dislocaciones de tipo I [22, 23], por tanto se reduce la densidad de dislocaciones de tipo II en el proceso de relajación de la red de GaAs.

2.-Debidas a la diferencia de coeficientes de expansión térmica.

En principio es necesario saber exactamente a que nos estamos refiriendo cuando hablamos de coeficiente de expansión térmica (α):

$$\alpha = \left(\frac{\partial \epsilon}{\partial T} \right)_{\text{tensión} = \text{constante}}$$

α = variación de la deformación, ϵ con la temperatura, T, cuando el material esta sometido a una tensión constante.

El coeficiente de expansión térmica nos da, pues, una idea del cambio de tamaño relativo que sufre un material durante un proceso de calentamiento (dilatación) o enfriamiento (contracción).

Entre los coeficientes de expansión térmica del GaAs y del Si, a temperatura ambiente, existe una diferencia del 60% :

$$\begin{array}{l} \alpha_{GaAs} = 5.8 \times 10^{-6}/^{\circ}C \\ \alpha_{Si} = 2.6 \times 10^{-6}/^{\circ}C \end{array} \Rightarrow \frac{\alpha_{GaAs} - \alpha_{Si}}{\alpha_{GaAs}} = 60\%$$

A temperatura de crecimiento ($T_s=580$ °C para crecimiento MBE) el GaAs crecido sobre Si tendrá su propio parámetro de red, ya que a esta temperatura tiene lugar el proceso de relajación, mediante la formación de dislocaciones, debido al desacoplo de red existente entre el GaAs y el Si. Sin embargo, durante el proceso de enfriamiento desde la temperatura de crecimiento hasta temperatura ambiente dado que

$\alpha_{Si} < \alpha_{GaAs}$, el sustrato de Si va a limitar el proceso de contracción de la epitaxia de GaAs, de forma que el GaAs queda sometido a extensión en el plano de crecimiento (XY). Esta extensión en el plano XY origina la correspondiente compresión en la dirección de crecimiento (z), cuando finaliza el proceso de enfriamiento. Al mismo tiempo el sustrato de Si sufre una compresión en el plano XY (este proceso está esquemáticamente representado en la figura IV.10).

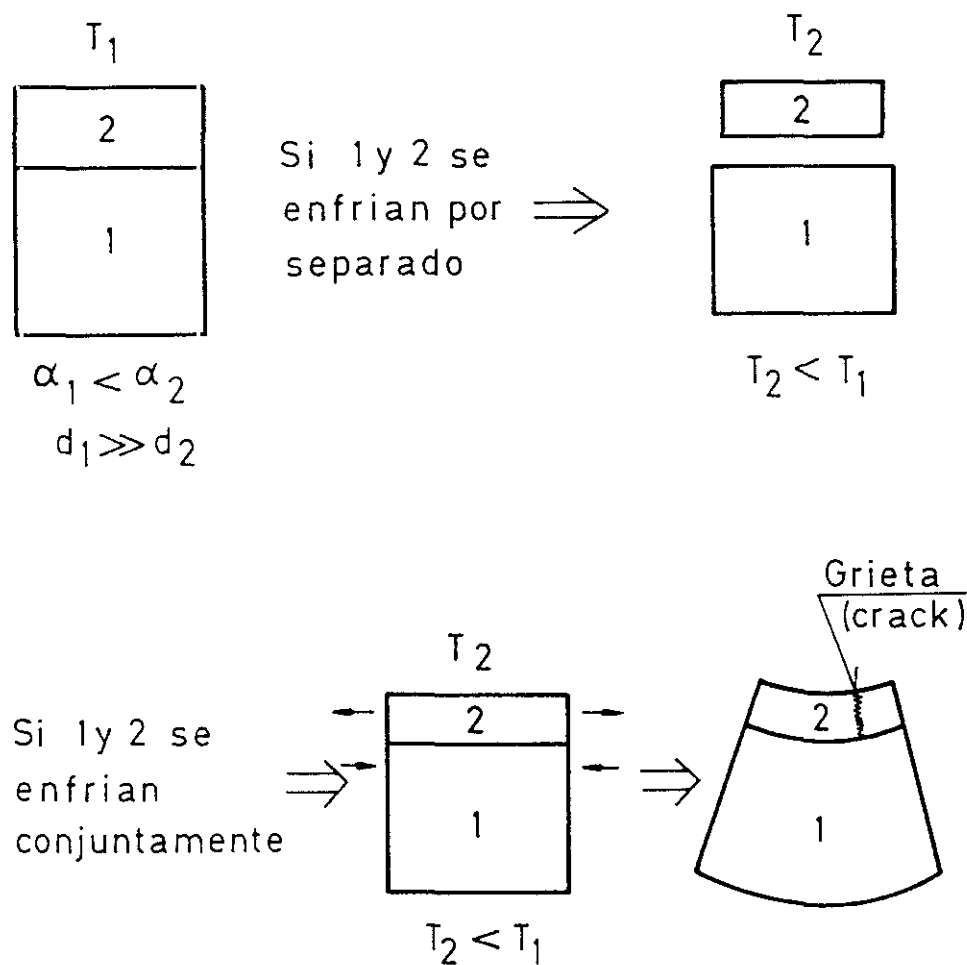


Figura IV.10: Esquema de la distorsión que aparece durante el proceso de enfriamiento del sistema GaAs/Si por el hecho de existir entre ambos materiales una diferencia del 60% entre sus coeficientes de expansión térmica.

Esta distribución de tensiones da lugar a la aparición de un radio de curvatura [24] en la muestra, que puede producir (dependiendo del tamaño del sustrato y del espesor de GaAs depositado) el resquebrajamiento de la epitaxia (cracking) lo que la inutiliza para cualquier posible aplicación tecnológica. En concreto, cuando el sustrato de Si tiene un diámetro de 2" se observa la aparición de "grietas", en la epitaxia de GaAs, a partir de 4 μm de espesor, produciéndose al mismo tiempo una seria degradación de las propiedades eléctricas de la muestra [25]. Por tanto, la posibilidad de mejorar la calidad de las epitaxias, creciendo espesores cada vez más gruesos deja de ser una solución válida para el sistema GaAs/Si.

Sin embargo, como veremos, la posibilidad de introducir tensiones en el cristal variando su temperatura tiene sus ventajas.

2.1.-Tratamientos térmicos para mejorar la calidad de las epitaxias.

Es conocido que el movimiento de las dislocaciones en una red cristalina es función de su temperatura y de la tensión a la que ésta esté sometida [26]. Un movimiento de las dislocaciones dentro del cristal aumenta la probabilidad de que éstas se encuentren e interaccionen y así se produzcan procesos de aniquilación y anclaje de dislocaciones en distintos puntos del material [27,28]. Como consecuencia, la densidad de dislocaciones en el material se reduce. Basándose en estas ideas, se han desarrollado numerosos métodos para mejorar la calidad cristalina de las epitaxias de GaAs sobre Si:

- Recocido térmico in-situ: en la misma cámara de crecimiento, una vez crecido cierto espesor, se sube la temperatura de la muestra (en algunos casos hasta 850°C) en atmósfera de As, durante un cierto tiempo (puede llegar hasta 30 min).

- Recocido térmico ex-situ: el proceso es idéntico al anterior salvo que tiene lugar una vez sacada la muestra del sistema de crecimiento, y por tanto la temperatura de partida es $\sim 20^{\circ}\text{C}$.

- Ciclos térmicos (TC): a un espesor determinado se para el proceso de crecimiento y la muestra es sometida cíclicamente a cambios de temperatura, cuyos límites inferior y superior son respectivamente menor y mayor que la T a la que se está desarrollando el crecimiento.

A partir de estos tres procesos básicos se han desarrollado otros más complejos como son las superredes de tensión térmica [29] (thermal strained superlattices), en la que los TC son aplicados durante el crecimiento.

Existen múltiples estudios comparativos de estos tres procesos en la literatura [29,30,31] y aunque no se sabe con certeza por qué, el más eficiente en mejorar de la calidad cristalina es la aplicación de TC. También hay evidencia experimental [32] de que existe un límite inferior en el espesor que tiene que tener la capa de GaAs cuando sufre el primer tratamiento térmico. Si el espesor no es

suficiente, durante el proceso de calentamiento se observa mediante RHEED la aparición de núcleos 3D.

El resultado más espectacular, es una reducción de prácticamente 2 órdenes de magnitud ($10^8 \rightarrow 2 \times 10^6 \text{ cm}^{-2}$) en la densidad de dislocaciones en epitaxias de 3-4 μm de GaAs sometidas periódicamente durante el crecimiento a TC (en total 13) que consisten en enfriar la muestra a temperatura ambiente y posterior calentamiento a 800°C durante 5 min, para después volver a la temperatura de crecimiento [31].

La combinación de tratamientos térmicos con SLS y superredes AlAs/GaAs (campos eléctricos en la intercara) consigue reducir la densidad de dislocaciones hasta $\sim 3 \times 10^5 \text{ cm}^{-2}$ [33].

Sin embargo, en la práctica, si queremos conseguir integrar sobre Si compuestos III-V, el límite de temperatura está impuesto por la tecnología de Si. Esto significa que debemos ser capaces de conseguir epitaxias de buena calidad sobre obleas de Si previamente procesadas, normalmente mediante tecnologías CMOS. Estas obleas están metalizadas y la pistas de metalización convencionales no soportan temperaturas superiores a 400°C . Es necesario por tanto seguir estudiando el efecto de las tensiones térmicas para intentar conseguir soluciones al problema.

En principio, desarrollaremos un pequeño cálculo, para conocer el orden de magnitud y los efectos de la tensión térmica en el sistema de GaAs/Si, para discutir después las posibilidades de solución que hoy tiene este problema.

2.2.-Estimación de la magnitud y efecto de las tensiones térmicas.

Suponemos que la extensión que aparece en el plano de crecimiento del GaAs durante el proceso de enfriamiento es uniaxial, es decir, es igual en la dirección x que en la dirección y. A partir de la definición de coeficiente de expansión térmica, podemos expresar la deformación que aparece en el plano de crecimiento, $\epsilon_{xx_T} = \epsilon_{yy_T}$, como [34]:

$$\epsilon_{xx_T} = - \int_{T_i}^{T_f} (\alpha_{GaAs} - \alpha_{Si}) dT \quad (IV.6)$$

Ti: Temperatura desde la que parte el proceso de enfriamiento.

Tf: Temperatura en la que termina el proceso de enfriamiento.

En la figura IV.11 [35] se muestra la expansión térmica en función de la temperatura para GaAs y Si en volumen. A partir de esta figura parece lógico suponer que $(\alpha_{GaAs} - \alpha_{Si})$ tiene un comportamiento lineal con T entre temperatura ambiente y 900 K. Concretamente se obtiene ($300 \text{ K} < T < 900 \text{ K}$):

$$(\alpha_{GaAs} - \alpha_{Si}) = 3.18 \times 10^{-6} - 2.844 \times 10^{-10} T(K) \quad (IV.7)$$

Por tanto, en este rango de temperaturas:

$$e_{xxT} = - \left[3.18 \times 10^{-6} T - 1.422 \times 10^{-10} T^2 \right] \frac{Tf}{Ti} \quad (IV.8)$$

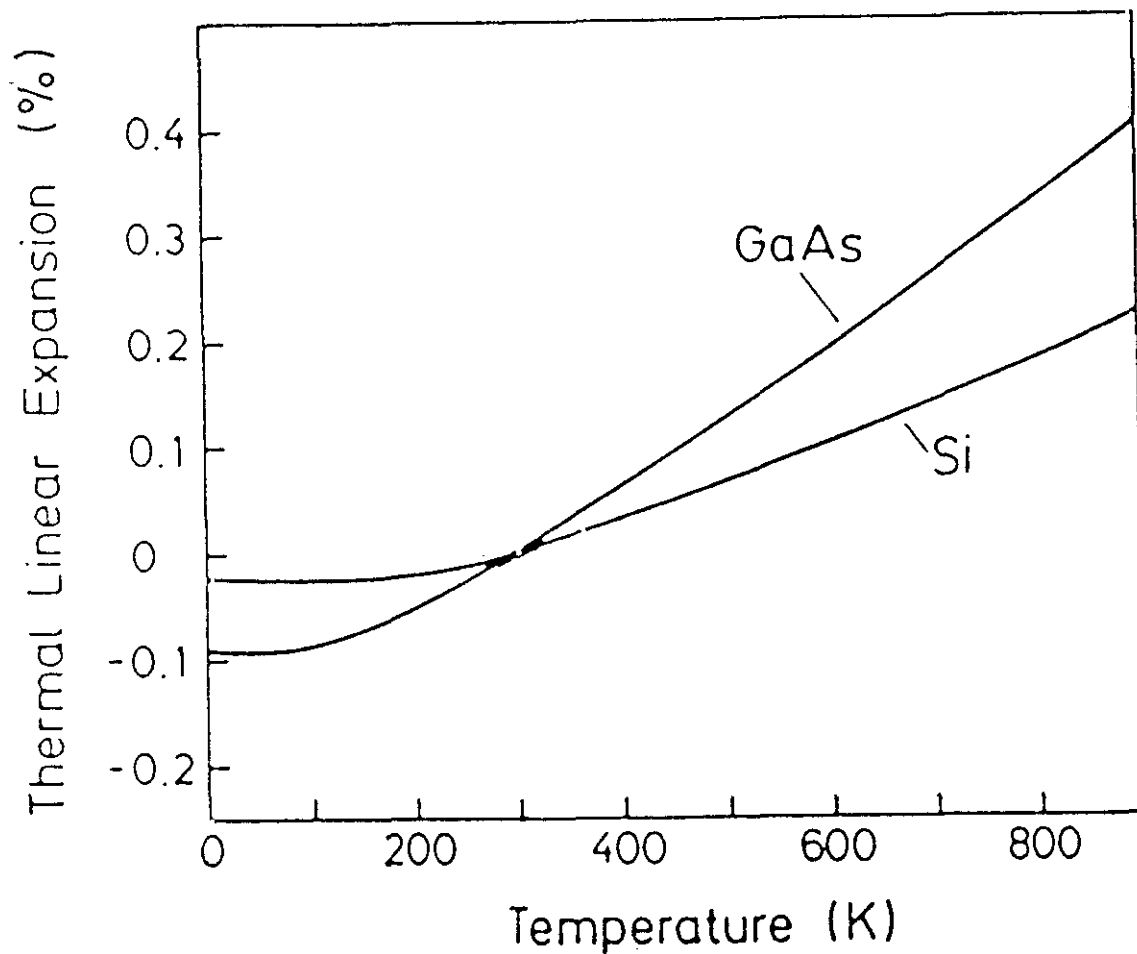


Figura IV.11: Expansión térmica que experimentan el GaAs y el Si (ambos en volumen) en función de la temperatura.

Si además suponemos que el material se comporta elásticamente durante el proceso de enfriamiento, podemos obtener utilizando relaciones elásticas:

- La deformación debido a la tensión térmica en la dirección de crecimiento,

ϵ_{zz_T} :

$$\epsilon_{zz_T} = - \epsilon_{xx_T} \frac{2C_{12}}{C_{11}} \quad (\text{IV.9})$$

Siendo C_{ij} las constantes elásticas del GaAs.

- La tensión térmica en el plano de crecimiento:

$$T_{xx_T} = T_{yy_T} = \left[C_{11} + C_{12} \left(1 - \frac{2C_{12}}{C_{11}} \right) \right] \epsilon_{xx_T} \quad (\text{IV.10})$$

- El radio de curvatura, R_T :

$$R_T = \frac{d_{Si}^2}{6T_{xx_T} d_{GaAs}} \frac{Y_{Si}}{(1 - \nu_{Si})} \quad (d_{Si} \gg d_{GaAs}) \quad (\text{IV.11})$$

d_{Si} : espesor del sustrato de Si

d_{GaAs} : espesor de la epitaxia de GaAs

Y_{Si} : módulo de Young del Si.

ν_{Si} : coeficiente de Poisson del Si.

A partir de estos cálculos se obtiene que en el rango de temperaturas interesante en un proceso de crecimiento epitaxial (MBE, ALMBE), $600^{\circ}\text{C} \leq T_s \leq 300^{\circ}\text{C}$, durante el proceso de enfriamiento a temperatura ambiente, las deformaciones que aparecen en el plano de crecimiento son del orden de 10^{-3} . A priori pueden parecer insignificantes pero, como vamos a ver, sus efectos no son despreciables en absoluto.

El efecto más destructivo de las tensiones térmicas es el resquebrajamiento de las epitaxias que se produce por aparecer en ellas un determinado radio de curvatura. Si miramos la expresión del radio de curvatura, para que éste tienda a la planitud, es decir, sea infinito, es necesario reducir el espesor de GaAs depositado o bien reducir la tensión térmica. Dado que la calidad de la epitaxia mejora con el espesor crecido, será deseable conseguir una disminución de T_{xxT} .

La única forma de reducir T_{xxT} es reducir la temperatura de crecimiento, que como sabemos es posible si crecemos mediante ALMBE. Sin embargo, como podemos ver en la figura IV.12, un aumento considerable en R_T sólo se conseguiría si existiera un método epitaxial capaz de crecer prácticamente a temperatura ambiente; desgraciadamente este método no existe. Sin embargo, cabe destacar que la capacidad del ALMBE de crecer epitaxias con excelente calidad, incluso a 350°C compatibilizaría el crecimiento de GaAs con las tecnologías de Si. Tenemos, pues, que intentar reducir el espesor de GaAs; como podemos ver en la figura IV.13, sería necesario quedarnos en espesores menores de $0.5 \mu\text{m}$, es decir, prácticamente con la

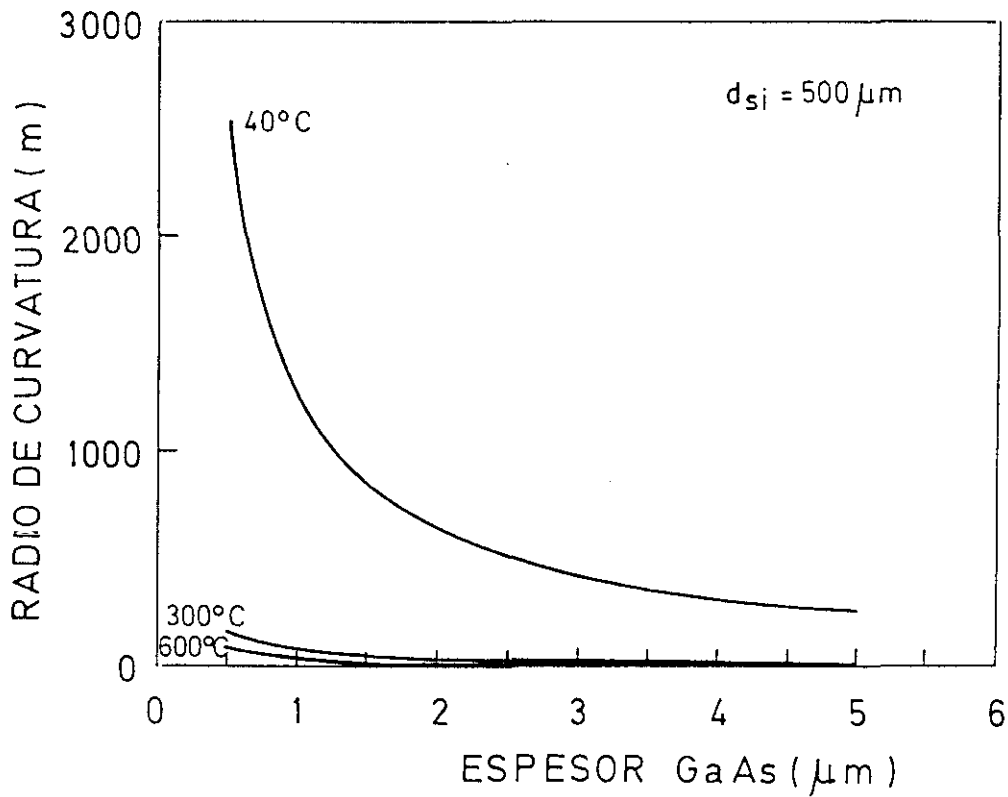


Figura IV.12: Variación del radio de curvatura en el sistema GaAs/Si en función del espesor de GaAs depositado para varias temperaturas de crecimiento.

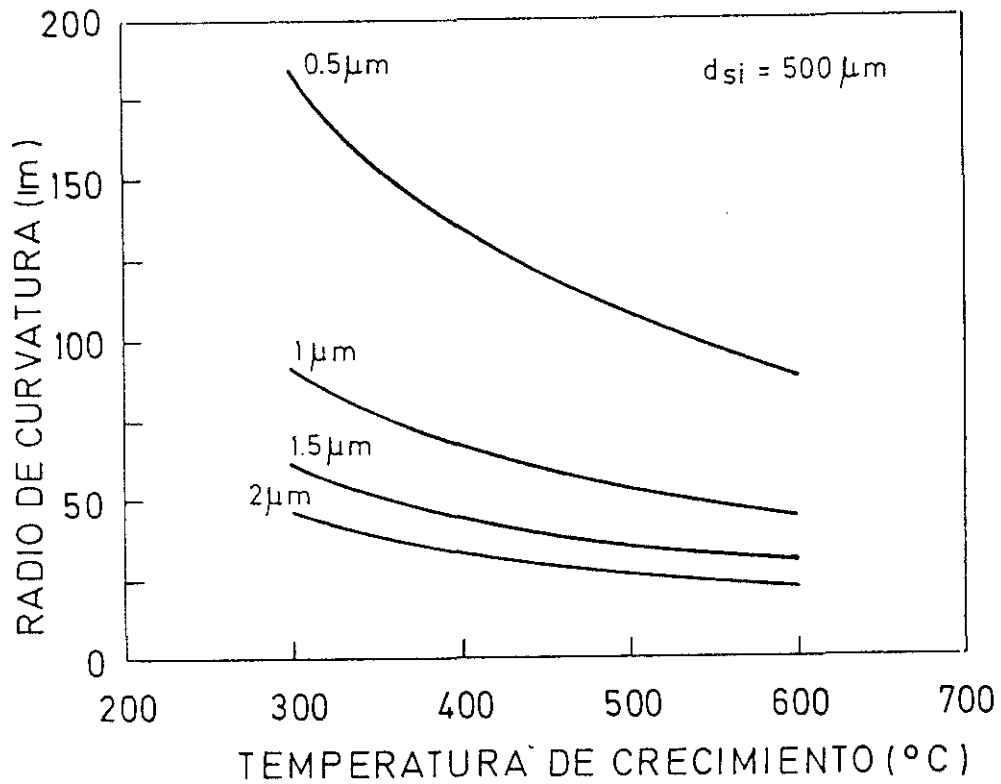


Figura IV.13: Variación del radio de curvatura en el sistema GaAs/Si en función de la temperatura de crecimiento, para varios espesores de GaAs.

zona del material donde tiene lugar el proceso de relajación y por tanto altamente defectuosa.

Dado que el resquebrajamiento de las epitaxias se produce debido al desplazamiento, t , que con respecto a la planitud (ver figura IV.14) sufre la epitaxia, y como este efecto es mayor cuanto mayor es el tamaño de la muestra, otra solución sería reducir el tamaño de los substratos. Si una de las aspiraciones del GaAs/Si es poder procesar dispositivos III-V sobre substratos de hasta 8" (asequibles en Si), el reducir el tamaño del substrato obviamente no es una solución. Otra forma de disminuir el tamaño de la epitaxia de GaAs es crecer sobre substratos de Si con máscaras (SiO_2 , SiN_3 , ...) con ventanas de reducidas dimensiones que sería donde en realidad se produciría el crecimiento epitaxial. Por desgracia, en la actualidad, este crecimiento sobre substratos grabados no está optimizado y por sí sólo presenta grandes problemas.

La magnitud del efecto del tamaño del substrato se ilustra gráficamente en la figura IV.15. No es raro que se rompa la epitaxia de GaAs si se producen desplazamientos, t , de hasta $\sim 200 \mu\text{m}$ en el borde de una oblea de 5" cuando el espesor de la epitaxia es de sólo $5 \mu\text{m}$.

Es necesario por tanto el diseño de capas que de alguna manera compensen el efecto de las tensiones térmicas. A priori, parecería lógico hacer un diseño sobre el papel de las posibles estructuras capaces de compensar el efecto de estas tensiones térmicas. Sin embargo, en la práctica se sabe que el comportamiento bajo tensión de láminas delgadas

presenta serias desviaciones [36,37] de la elasticidad, sobre todo en regiones cercanas a la intercara.

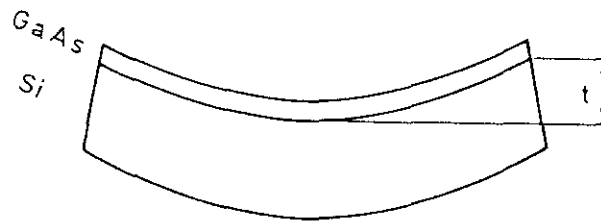


Figura IV.14: Representación esquemática de la desviación de la planitud, t , que experimenta un sistema heteroepitaxial por el hecho de aparecer en él un determinado radio de curvatura.

Si además tenemos en cuenta que el estado de tensiones de una epitaxia de GaAs sobre Si, es un balance, entre las posibles tensiones residuales (no relajadas mediante dislocaciones) de compresión debidas a la diferencia del 4% que existe entre los parámetros de red y las tensiones de extensión de origen térmico que aparecen durante el proceso de enfriamiento a temperatura ambiente, es claro que previamente a cualquier diseño, es necesario el estudio experimental de la distribución de tensiones en estas epitaxias. Este estudio será el objeto del apartado 3 de este capítulo.

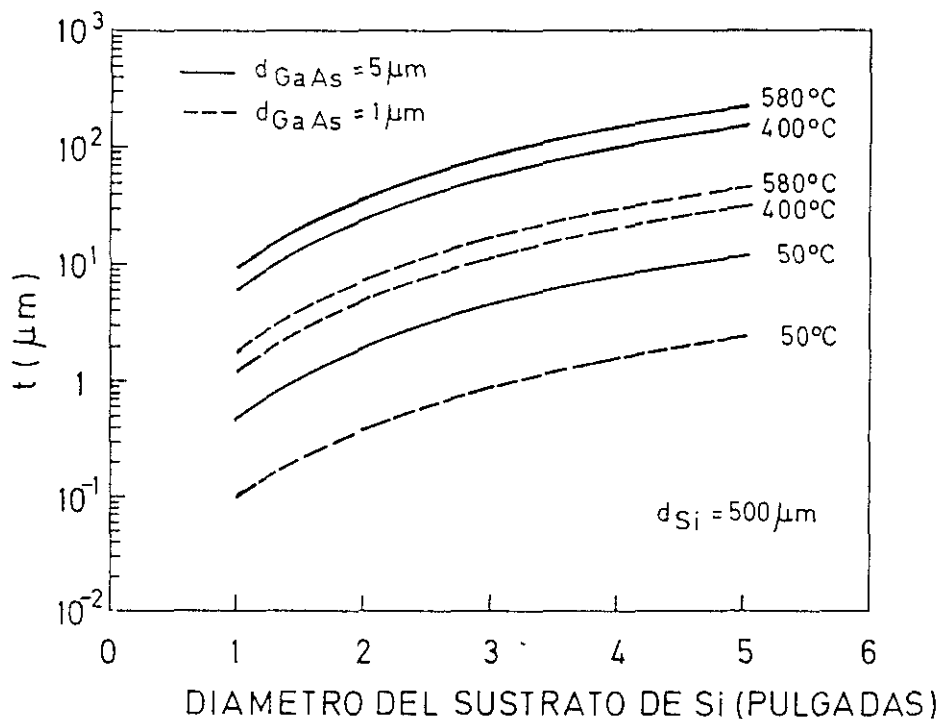


Figura IV.15: Variación del parámetro t en el sistema GaAs/Si en función del diámetro de la oblea del sustrato de Si, para varias temperaturas de crecimiento y para varios espesores de GaAs.

3.- Estudio de la distribución de tensiones en profundidad en GaAs sobre Si crecido por MBE.

El objetivo de este estudio, es conocer la distribución real de tensiones que existe en una epitaxia de GaAs sobre Si crecida por MBE [38]. Para ello se han utilizado como técnicas de caracterización, difracción de RX de doble cristal (DCXRD) y fotoluminiscencia (PL).

3.1.- Estructura de las epitaxias estudiadas.

Las muestras estudiadas consisten en 1.2 μm de GaAs crecido sobre substratos de Si (001) desorientados 2° hacia la dirección [110]. El GaAs fue crecido por MBE por el método de "las dos etapas" previamente descrito en el capítulo de nucleación. La etapa inicial del crecimiento a baja temperatura consiste bien en 250Å de GaAs crecidos a $T_s = 250^\circ\text{C}$ por MBE con una velocidad de crecimiento, $r_g=0.3\text{ml/s}$ o bien en 2000 Å de GaAs crecidos por ALMBE a $T_s=300^\circ\text{C}$ y $r_g=0.8\text{ml/s}$. En ambos casos se sube la temperatura del substrato a 580°C y se continua el crecimiento por MBE convencional hasta llegar a un espesor de 1.2 μm .

Una vez las muestras fuera del sistema de crecimiento, éstas son troceadas, y sometidas a ataque químico de distinta duración. Así en cada trozo conseguimos decapar espesores distintos y podremos conocer el estado de deformación a distintas distancias de la intercara GaAs/Si. El ataque químico utilizado consiste en sumergir las

muestras en una solución de $\text{HCl}:\text{CH}_3\text{-COOH}:(1\text{N-K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7)$ (1:1:1) durante varios segundos. Este proceso es un ataque de pulido de forma que no degrada la planitud de la superficie ni revela los defectos que pueda tener el material [39]. Posteriormente al ataque químico el espesor de las capas de GaAs es determinado mediante microscopía electrónica de barrido (SEM) y se procede a su caracterización.

3.2.- Resultados experimentales.

3.2.1.- Caracterización mediante RX.

Con esta técnica de caracterización se pueden determinar con mucha precisión tanto el parámetro de red en el plano de crecimiento (a_{\parallel}) y el parámetro de red en la dirección de crecimiento (a_{\perp}). A partir de las desviaciones de a_{\parallel} y a_{\perp} de su valor en GaAs sin deformar podremos conocer el estado de deformación de la muestra sometida a caracterización. Hay que notar, sin embargo, que los rayos x penetran a través de toda la epitaxia y, por tanto, la información que se obtiene es un promedio del estado de deformación de la capa que se está caracterizando.

En la figura IV.16, podemos ver los valores experimentales de a_{\perp} y a_{\parallel} en función de la distancia a la intercara. a_{\perp} y a_{\parallel} se determinan a partir de la reflexión de Bragg (004) y (115) respectivamente. Los valores experimentales obtenidos señalan claramente como a_{\perp} permanece prácticamente constante a través de toda la epitaxia. Ahora bien, si el material se comportara elásticamente obtendríamos el valor de a_{\parallel}

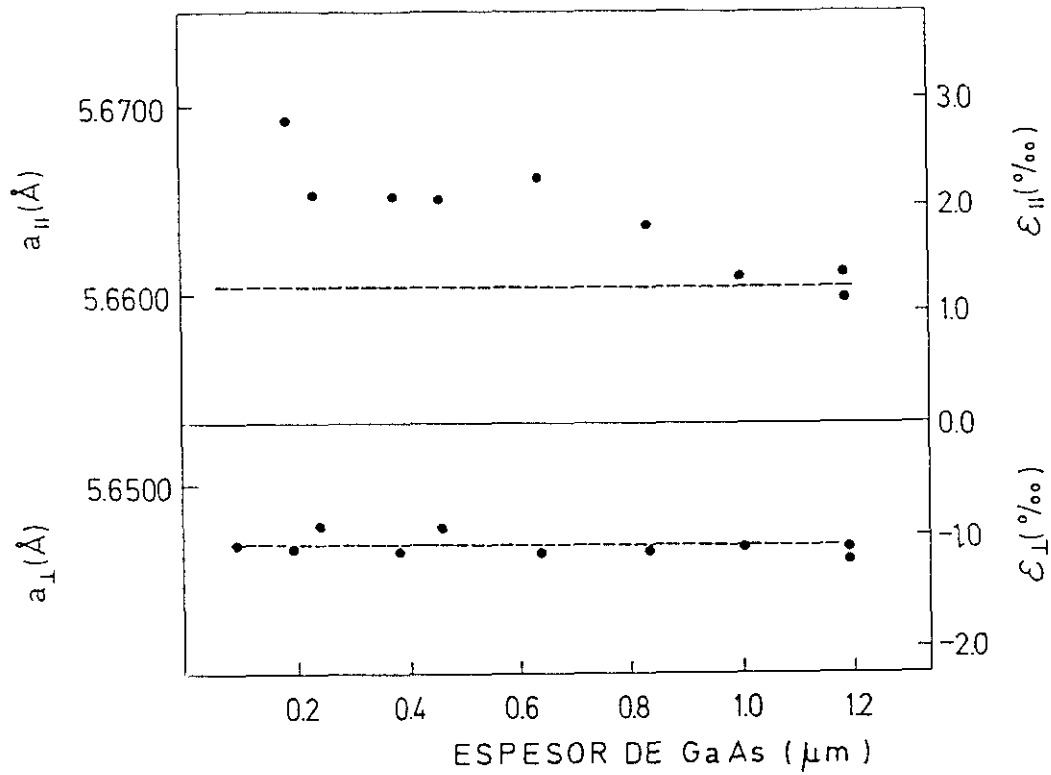


Figura IV.16: Valores de a_{\parallel} y a_{\perp} y las correspondientes ϵ_{\parallel} y ϵ_{\perp} en función del espesor de GaAs de la capa caracterizada, obtenidos por DCXRD a partir de las reflexiones de Bragg (115) y (004) respectivamente. La línea discontinua en la parte de a_{\parallel} corresponde al comportamiento obtenido para este parámetro, a partir de los valores de a_{\perp} obtenidos experimentalmente, utilizando la teoría elástica.

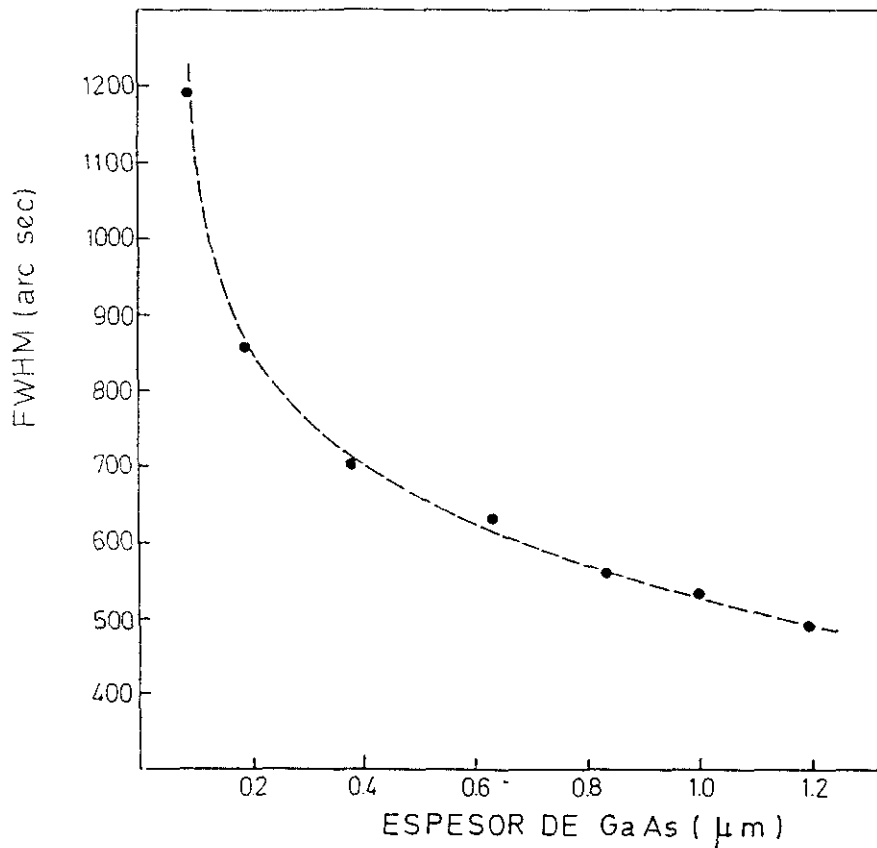


Figura IV.17: Variación que experimenta la FWHM de la reflexión de Bragg (004) con el espesor de GaAs de la capa que está siendo caracterizada.

simplemente aplicando la expresión:

$$a_{\parallel} = a_o \left(1 + \frac{C_{11}}{2C_{12}} \right) - \left(\frac{C_{11}}{2C_{12}} \right) a_{\perp} \quad (\text{IV.12})$$

El valor de a_{\parallel} obtenido mediante esta expresión está representado en la figura IV.16 (en la zona de a_{\parallel}), mediante una línea discontinua. Sorprendentemente, el valor de a_{\parallel} se desvía del comportamiento elástico, y esta desviación es mayor cuanto menor es la distancia a la intercara. Además el valor de a_{\parallel} aumenta cuando la distancia a la intercara disminuye, es decir parece que el GaAs está sometido a una extensión biaxial. De existir tensiones residuales de compresión (no relajadas mediante dislocaciones) ésta sería la zona en la que más se pondrían de manifiesto, y el comportamiento de a_{\parallel} sería justamente el contrario. Por tanto, la tensión a la que está sometido el GaAs es de carácter térmico, por lo menos hasta los espesores mínimos ($\sim 1000 \text{ \AA}$) que se han caracterizado.

También se ha medido la anchura de pico de RX a mitad de altura (FWHM) en la reflexión de Bragg (004), para distintas distancias a la intercara (ver figura IV.17). Esta magnitud nos da una cota superior de la densidad de dislocaciones que tiene el material [40] mediante la expresión:

$$D = \frac{FWHM^2}{9b^2} \quad (IV.13)$$

Donde:

D:densidad de dislocaciones.

b:módulo del vector de Burgers correspondiente.

Se ve claramente cómo para distancias a la intercara menores de 4000 Å, este parámetro sufre un drástico aumento, lo que está en completo acuerdo con las observaciones TEM, en las que se ve como una gran densidad de dislocaciones se concentra cerca de la intercara GaAs/Si. Tanto en los datos expuestos en la figura IV.16 como en la figura IV.17, hemos de tener en cuenta el carácter promediado de la información, y por tanto las evoluciones reales de $a_{||}$ y FWHM frente a la distancia a la intercara serán más abruptas.

Estos resultados de RX muestran claramente la existencia de dos regiones diferentes, una cercana a la intercara donde el material no se comporta elásticamente (región altamente defectuosa), y otra cercana a la superficie donde si se comporta elásticamente el GaAs.

3.2.2.- Caracterización por fotoluminiscencia.

Cuando un material con estructura zinc-blenda es sometido a una tensión

biaxial, su estructura de bandas se modifica sustancialmente. Se produce un desplazamiento de la banda de valencia con respecto a la banda de conducción y al mismo tiempo la primera se desdobra en banda de hueco pesado (HH) y banda de hueco ligero (LH). La magnitud y el signo tanto del desplazamiento como del desdoblamiento depende del tipo de tensión a la que el material esté sometido. Cuando la tensión es de compresión, el ancho de banda prohibido del semiconductor (E_o) aumenta, y la banda HH está por encima de la banda LH. Si la tensión es de extensión ocurre justamente el efecto contrario. Así, a baja temperatura, los espectros de PL de estas muestras de GaAs sobre Si, muestran dos picos que se pueden asociar a transiciones desde niveles asociados a la banda de conducción hasta la banda HH y LH [41].

Si queremos evaluar el estado de deformación en el plano de crecimiento (ϵ_{\parallel}) a partir de los espectros de PL, tendremos que utilizar las siguientes expresiones [42] que relacionan ϵ_{\parallel} con la energía a la que aparecen las transiciones desde la banda de conducción hasta las bandas HH (E_{HH}) y LH (E_{LH}):

$$E_{HH} = E_o + \left[2a \frac{C_{11} - C_{12}}{C_{11}} - b \frac{C_{11} + 2C_{12}}{C_{11}} \right] \epsilon_{\parallel} \quad (\text{IV.14})$$

$$E_{LH} = E_o + \left[2a \frac{C_{11} - C_{12}}{-C_{11}} + b \frac{C_{11} + 2C_{12}}{C_{11}} \right] \epsilon_{\parallel} \quad (\text{IV.15})$$

donde a y b son potenciales de deformación del GaAs y hemos supuesto $\epsilon_{xx} = \epsilon_{yy} = \epsilon_{\parallel}$.

En la figura IV.18, se pueden ver los espectros de PL obtenidos a 4.2 K, para distintas distancias a la intercara GaAs/Si. Concretamente las distancias estudiadas varían entre 1.2 μm (superficie) y 0.6 μm ya que en capas con menor espesor, la intensidad de los espectros de PL no era suficiente para obtener resultados fiables. El pico A corresponde a E_{LH} y el pico B a E_{HH} . Todos los picos están desplazados a energías más bajas que la correspondiente a E_0 del GaAs libre de tensiones (señalada en la figura con una flecha). Es decir, el material está sometido en todo momento a una extensión biaxial en el plano de crecimiento. ϵ_{\parallel} se puede estimar directamente a partir de la distancia en energía que hay entre E_{HH} y E_{LH} , ya que:

$$(E_{HH} - E_{LH}) \propto b \epsilon_{\parallel} \quad (\text{IV.16})$$

En la figura IV.19 podemos ver cómo varía ϵ_{\parallel} con la distancia a la intercara. Igualmente a los resultados de RX, obtenemos que el material está sometido a una tensión de tipo extensión en el plano de crecimiento, y que ésta es más acusada cuanto más cerca estamos de la intercara.

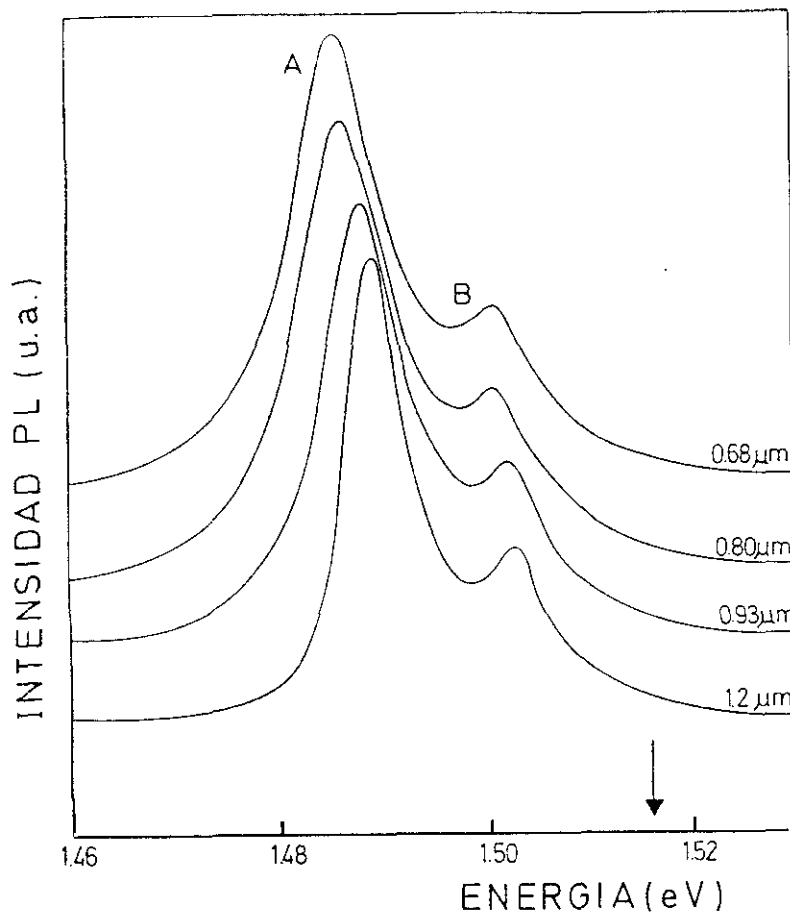


Figura IV.18: Espectros de PL obtenidos a 4.2 K para capas de GaAs con distintos espesores. El pico denotado por A corresponde a la transición E_{LH} y el denotado por B a E_{HH} . La posición en energía que le correspondería a la transición E_0 en un GaAs libre de tensiones está marcado con una flecha en la figura.

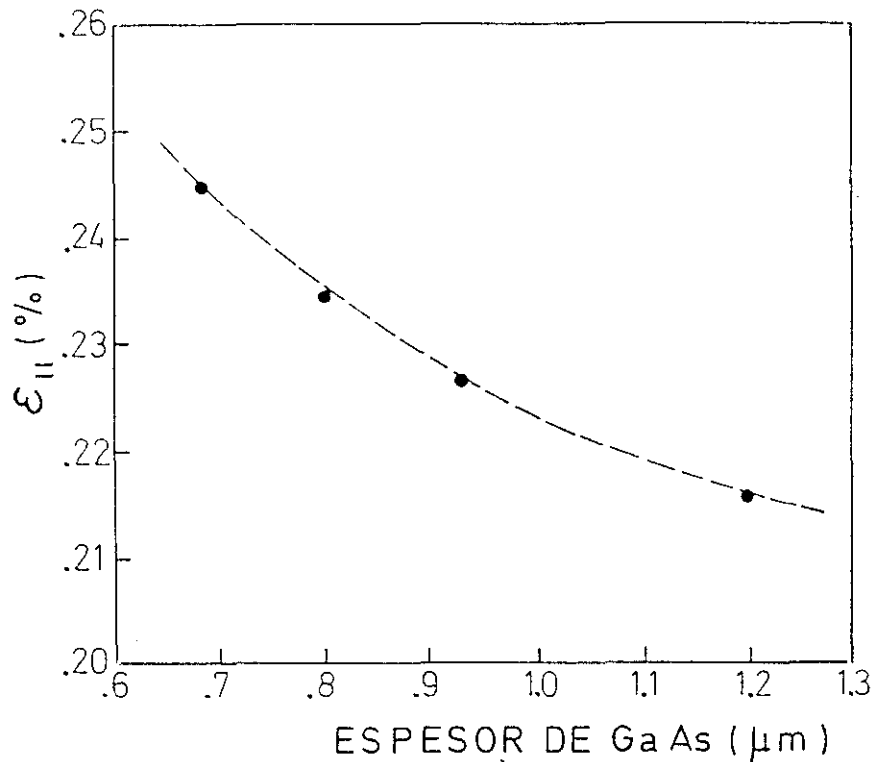


Figura IV.19: Estimación de $\epsilon_{||}$ en función del espesor de las capas de GaAs caracterizadas obtenida a partir de los espectros de PL mostrados en la figura IV.18.

3.3.- Discusión de los resultados.

A partir de los resultados (DCXRD, PL) expuestos en el apartado anterior surgen dos problemas a resolver:

- Los valores de a_{\parallel} son más grandes en la región de GaAs cercana a la intercara (región I) que en la región en la que el material presenta una mejor calidad cristalina (región II: desde 4000 Å hasta la superficie).
- El material no se comporta elásticamente en la región más cercana a la intercara (región I: altamente defectuosa).

En primer lugar, intentaremos explicar el comportamiento de a_{\parallel} .

Los valores de a_{\parallel} medidos en la región II, al ser mayores que el que le correspondería a una red de GaAs sin deformar ($a_{\parallel} = a_{\perp} = 5.6532 \text{ Å}$) nos dicen que el GaAs está sometido a una extensión biaxial en el plano, lo cual es lógico por la presencia de tensiones térmicas en la epitaxia.

Si mediante el cálculo expuesto en el apartado 2.2 de este capítulo, estimamos la deformación que corresponde al proceso de enfriamiento que han sufrido las muestras estudiadas, es decir, de 580°C a temperatura ambiente, obtenemos un valor para la deformación en el plano: $\epsilon_{xx_T} = 0.17 \%$. Sin embargo, el valor obtenido experimentalmente, ($\epsilon_{xx} = 0.13 \%$, ver figura IV.16) corresponde a un proceso de

enfriamiento desde 450°C hasta temperatura ambiente. Una posibilidad es que la deformación restante hasta 0.17%, es decir, el 0.04% que corresponde al intervalo de temperaturas 580°C - 450°C, se relaje mediante la aparición de dislocaciones en el cristal. La cantidad de dislocaciones necesarias para relajar una deformación del 0.04 % es de $\sim 5 \times 10^7 \text{ cm}^{-2}$, lo cual también explicaría por qué en GaAs crecido sobre Si sólo se consigue bajar la densidad de dislocaciones más de $\sim 10^7 \text{ cm}^{-2}$ cuando las epitaxias son sometidas a procesos muy específicos (gran número de TC, SLS, AlAs/GaAs SL, ...).

En la región altamente defectuosa, región I, los valores de a_{\parallel} aumentan según nos vamos acercando a la intercara GaAs/Si. Creemos que en esta región del material, la alta densidad de dislocaciones existente puede inhibir este proceso de relajación mediante formación de aún más dislocaciones, y por tanto, toda la tensión térmica, 0.17% es acoplada deformando el material.

Otro punto a explicar, es el comportamiento no elástico que presentan las epitaxias de GaAs sobre Si en la región cercana a la intercara. Dado que esta región contiene una alta densidad de dislocaciones, veamos en qué sentido afectaría el campo de tensiones asociado a las dislocaciones al comportamiento del material.

Para ello, vamos a utilizar los campos de tensiones correspondientes a las dislocaciones características del sistema GaAs/Si. Estos campos de tensiones han sido explicados previamente en el apartado 1.1 de este capítulo.

Consideremos una región del material con una densidad de dislocaciones de 10^{10} cm^{-2} ; si éstas están distribuidas formando una red cuadrada regular en el plano, significa que tendremos una dislocación cada 1000 \AA en dos direcciones mutuamente perpendiculares. Veamos en un volumen de 1000 \AA^3 , que es atravesado en su base por una dislocación (bien de tipo I, bien de tipo II) cuál sería el efecto del campo de tensión asociado a las dislocaciones. Despreciando la interacción entre dislocaciones, e integrando en todo el volumen el efecto del campo de deformación asociado a una dislocación, obtenemos:

$$\epsilon_{zz} (\text{tipo I}) \approx \epsilon_{zz} (\text{tipo II}) \approx 0.2 \%$$

$$\epsilon_{xx} (\text{tipo I}) \approx \epsilon_{xx} (\text{tipo II}) \approx 0.01 \%$$

$$\epsilon_{yy} (\text{tipo I}) \approx \epsilon_{yy} (\text{tipo II}) \approx 0.01 \%$$

El efecto del campo de deformación asociado a las dislocaciones es prácticamente despreciable en el plano, sin embargo produce una extensión del 0.2% en la dirección de crecimiento (z).

Además la compresión que aparece durante el proceso de enfriamiento ($580^\circ\text{C} - 20^\circ\text{C}$) en esta dirección es: $\epsilon_{zz_T} \simeq 0.15 \%$. Es decir, la deformación térmica

(compresión) podría ser compensada por la deformación causada por las dislocaciones (extensión) en la dirección de crecimiento (z) ya que ésta es del mismo orden de magnitud y de carácter opuesto a la primera.

3.4.- Diseño de estructuras para compensar el efecto de las tensiones térmicas.

Nuestro objetivo era conocer la distribución de tensiones en la epitaxia GaAs/Si para posteriormente diseñar estructuras capaces de compensar el efecto de la tensión térmica.

En primer lugar, hemos visto cómo la región más cercana a la intercara acopla toda la tensión deformándose. Pero en la región con mejor calidad cristalina (desde 4000 Å hasta la superficie) sólo un 0.13% de extensión en el plano de crecimiento permanece y además el material se comporta elásticamente.

Estos resultados nos indican:

* Una vez completado el proceso de relajación de la red, es necesario mantener la temperatura de la muestra por debajo de 450°C, si no queremos inducir la formación de más dislocaciones.

* Si queremos evitar la aparición de un radio de curvatura durante el proceso de enfriamiento entre 450°C y temperatura ambiente, será necesario introducir en las epitaxias una pequeña tensión de compresión en el plano que

compense exactamente la tensión térmica de extensión que aparece durante este proceso.

3.4.1.- Estructuras con superredes $(\text{GaP})_n(\text{GaAs})_m$.

Para conseguir esta tensión de compresión durante el crecimiento, una posibilidad es introducir capas con un parámetro de red ligeramente inferior al del GaAs. Un buen candidato por tanto va a ser el $\text{GaAs}_{1-x}\text{P}_x$ con bajo contenido en fósforo ($a_{\text{GaAs}} - a_{\text{GaP}} \simeq 4\%$).

El crecimiento por MBE de materiales que contienen P y As presenta grandes problemas. La mayor probabilidad de incorporación del As frente al P durante crecimiento MBE sobre GaAs (001) [43], hace que sea prácticamente imposible el control de la composición de manera reproducible en este tipo de compuestos. Una solución sería crecer superredes de período corto $(\text{GaAs})_n(\text{GaP})_m$ cuya composición media en P fuera la deseada. Sin embargo, las grandes presiones residuales ($\sim 10^{-6}$ Torr) de As_4 en los sistemas de MBE, cuando las células de evaporación son del tipo convencional, hacen que la incorporación de P siga siendo un problema incluso cuando la célula de As está cerrada.

En nuestro laboratorio se han conseguido este tipo de superredes [44] de manera reproducible mediante ALMBE, utilizando las células de evaporación para los elementos del grupo V especialmente diseñadas para conseguir una relación

$\phi_{\text{VON}}/\phi_{\text{VOFF}} \simeq 150$ (recordemos que en células convencionales esta relación es ~ 20).

En una primera aproximación a resolver el problema de las tensiones térmicas, se han introducido en las epitaxias de GaAs sobre Si superredes de período corto $(\text{GaAs})_m(\text{GaP})_n$, a distinta distancia de la intercara GaAs/Si. Un esquema de la estructura de las muestras se puede ver en la figura IV.20.

Concretamente, las superredes utilizadas fueron:

- $(\text{GaAs})_6(\text{GaP})_3$

- $(\text{GaAs})_6(\text{GaP})_4$

Veamos qué diferencia, f , existe entre el parámetro de red medio de estas superredes y el parámetro de red de GaAs, así como el espesor crítico, h_c , que corresponde a esta diferencia. h_c ha sido estimado a partir de la teoría de Matthwes y Blakeslee [3]:

- $(\text{GaAs})_6(\text{GaP})_3$: $f = -1.2\%$ $h_c \approx 100 \text{ \AA}$

- $(\text{GaAs})_6(\text{GaP})_4$: $f = -1.4\%$ $h_c \approx 70 \text{ \AA}$

En todas las muestras el espesor de la superred es de 300 \AA ; el número de veces que se introducen las superredes es distinto en cada muestra.

Hay que hacer dos observaciones antes de exponer los resultados:

- El espesor de la superred siempre es mayor que su h_c .
- f , en módulo siempre es mayor que la deformación térmica que queremos compensar (0.17 %).

Ambas quedan justificadas si tenemos en cuenta que para f relativamente pequeños ($< 4\%$) [45] y para espesores mayores que h_c , el material se relaja sólo parcialmente; es decir, parte de la tensión se relaja mediante dislocaciones y parte de la tensión es acomodada elásticamente.

Dado que las superredes crecidas se van a relajar parcialmente y por tanto van a introducir nuevas dislocaciones, sólo deberemos notar su efecto en cuanto a disminución de la tensión térmica; la disminución de la tensión térmica dependerá en cada caso de la cantidad de tensión que haya sido relajada por dislocaciones en la superred, que es lo que determina cuánto más pequeño que el parámetro de red de GaAs es su parámetro de red, y por tanto la magnitud de la tensión de compresión que hemos introducido.

En todas las muestras, los 2000 Å primeros de GaAs fueron crecidos por ALMBE a $T_s = 300^\circ\text{C}$; también por ALMBE, pero a $T_s = 400^\circ\text{C}$ se crecieron las superredes $(\text{GaAs})_n (\text{GaP})_m$. El resto de las capas de GaAs fueron crecidas por MBE a

580°C. En todas las muestras el espesor total crecido es 1.2 μm .

El estado de tensiones de estas muestras se ha determinado mediante caracterización de DCXRD. Del valor de a_{\perp} obtenido a partir de la reflexión de Bragg (004) del GaAs se puede obtener a_{\parallel} aplicando la relación elástica (IV.12) ya que hemos visto que para estos espesores el material se comporta elásticamente. A partir de a_{\parallel} calculamos ϵ_{\parallel} , ya que:

$$\epsilon_{\parallel} = \frac{a_{\parallel} - a_o}{a_o} \quad (\text{IV.17})$$

Los resultados obtenidos se muestran esquemáticamente en la tabla I. Claramente se observa que ϵ_{\parallel} es menor cuanto mayor es la tensión de compresión introducida, o lo que es lo mismo cuanto más P contienen las estructuras. La cantidad de P se cambia, bien por aumentar el contenido de este elemento en la superred, bien por aumentar el número de capas de superred en la epitaxia. Además, la tensión de compresión introducida en GaAs ha sido lo suficientemente grande como para que no se relaje completamente en la etapa de crecimiento en la que $T_s > 450^{\circ}\text{C}$, es decir, durante el crecimiento de GaAs por MBE ($T_s = 580^{\circ}\text{C}$).

Por tanto, introduciendo tensiones de compresión durante el crecimiento de GaAs conseguimos reducir la tensión térmica en la muestra.

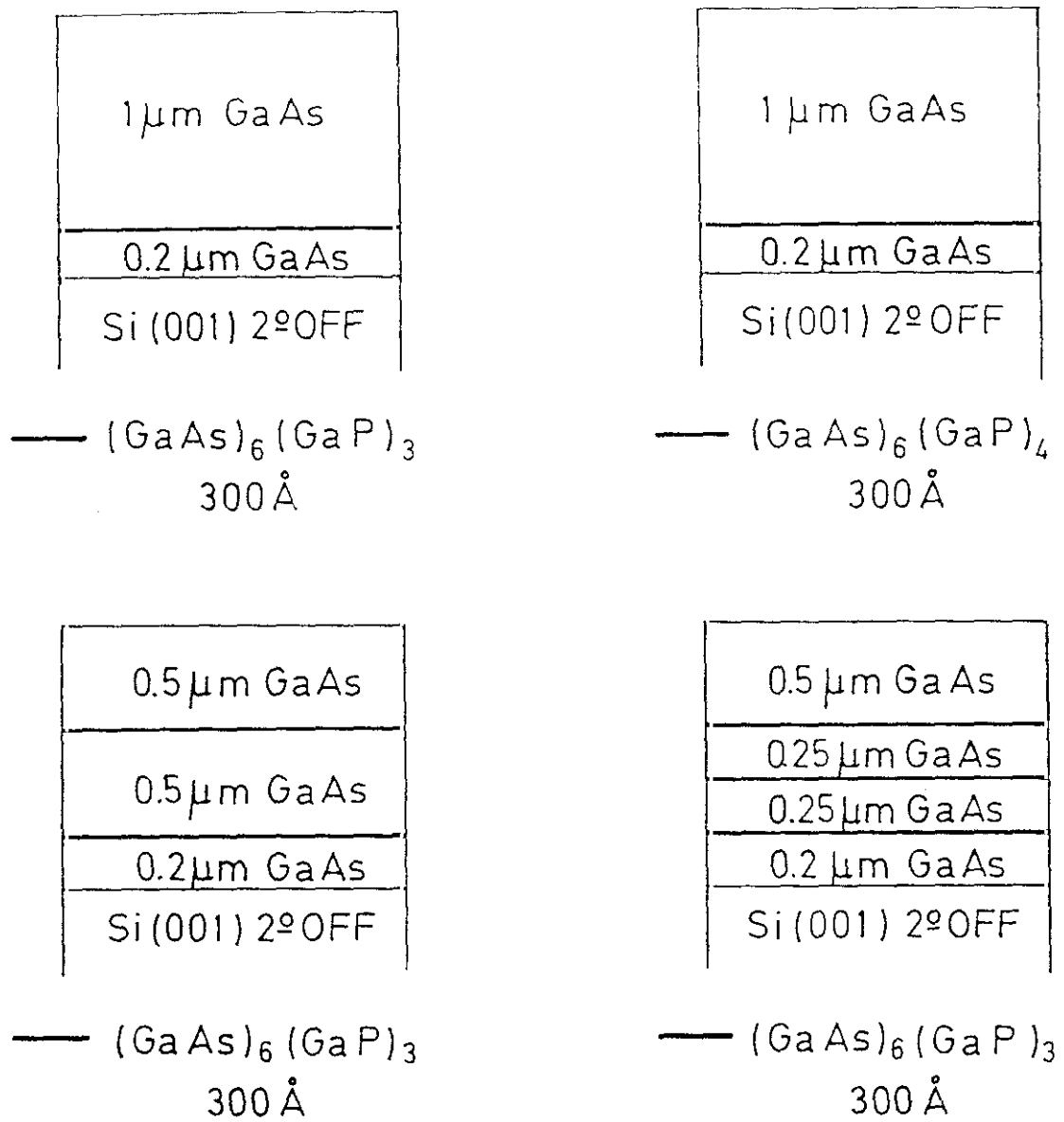


Figura IV.20: Estructura de las diferentes muestras crecidas conteniendo superredes $(\text{GaAs})_m(\text{GaP})_n$.

- TABLA I -

Muestra	Tipo de SLS	Número de SLS (300 Å)	Distancia a la intercara GaAs-Si	ϵ_{\parallel}
S82-2	$(\text{GaAs})_6(\text{GaP})_3$	1	0.2 μm	1.2×10^{-3}
S82-3	$(\text{GaAs})_6(\text{GaP})_4$	1	0.2 μm	9×10^{-4}
S82-4	$(\text{GaAs})_6(\text{GaP})_3$	2	0.2-0.7 μm	6.6×10^{-4}
S84-1	$(\text{GaAs})_6(\text{GaP})_3$	3	0.2-0.45-0.7 μm	3.3×10^{-4}

Introducir la tensión de compresión deseada mediante este tipo de superredes supone, por una parte, la aparición de dislocaciones necesaria para que su parámetro de red promedio sea ligeramente inferior al del GaAs; por otro lado, no es posible un diseño preciso de la estructura, ya que no controlamos el proceso de relajación en este tipo de capas.

Lo ideal sería poder introducir directamente sobre el Si una primera capa de $\text{GaAs}_{1-x}\text{P}_x$, crecida a baja temperatura, en la que tuviera lugar el proceso de relajación debido a la diferencia de parámetros de red entre el $\text{GaAs}_{1-x}\text{P}_x$ y el Si. Para completar el proceso de relajación es necesario, como hemos visto en el capítulo de nucleación, subir la temperatura de la muestra (en nuestro caso las epitaxias son mantenidas durante 10 minutos a 580°C). Una vez completado el proceso de relajación se proseguiría el crecimiento a baja temperatura. Dado que la capa de $\text{GaAs}_{1-x}\text{P}_x$ ha de estar altamente dislocada, acoplaría la tensión térmica durante este primer proceso de enfriamiento deformándose. Teniendo en cuenta esta deformación, la composición de P tiene que ser la necesaria para que el parámetro de red en el plano del $\text{GaAs}_{1-x}\text{P}_x$ sea ligeramente menor que el del GaAs que vamos a depositar encima, y así conseguir compensar el efecto de la tensión térmica; este proceso está representado esquemáticamente en la figura IV.21.

Hay por tanto que resolver el problema de crecimiento del $\text{GaAs}_{1-x}\text{P}_x$.

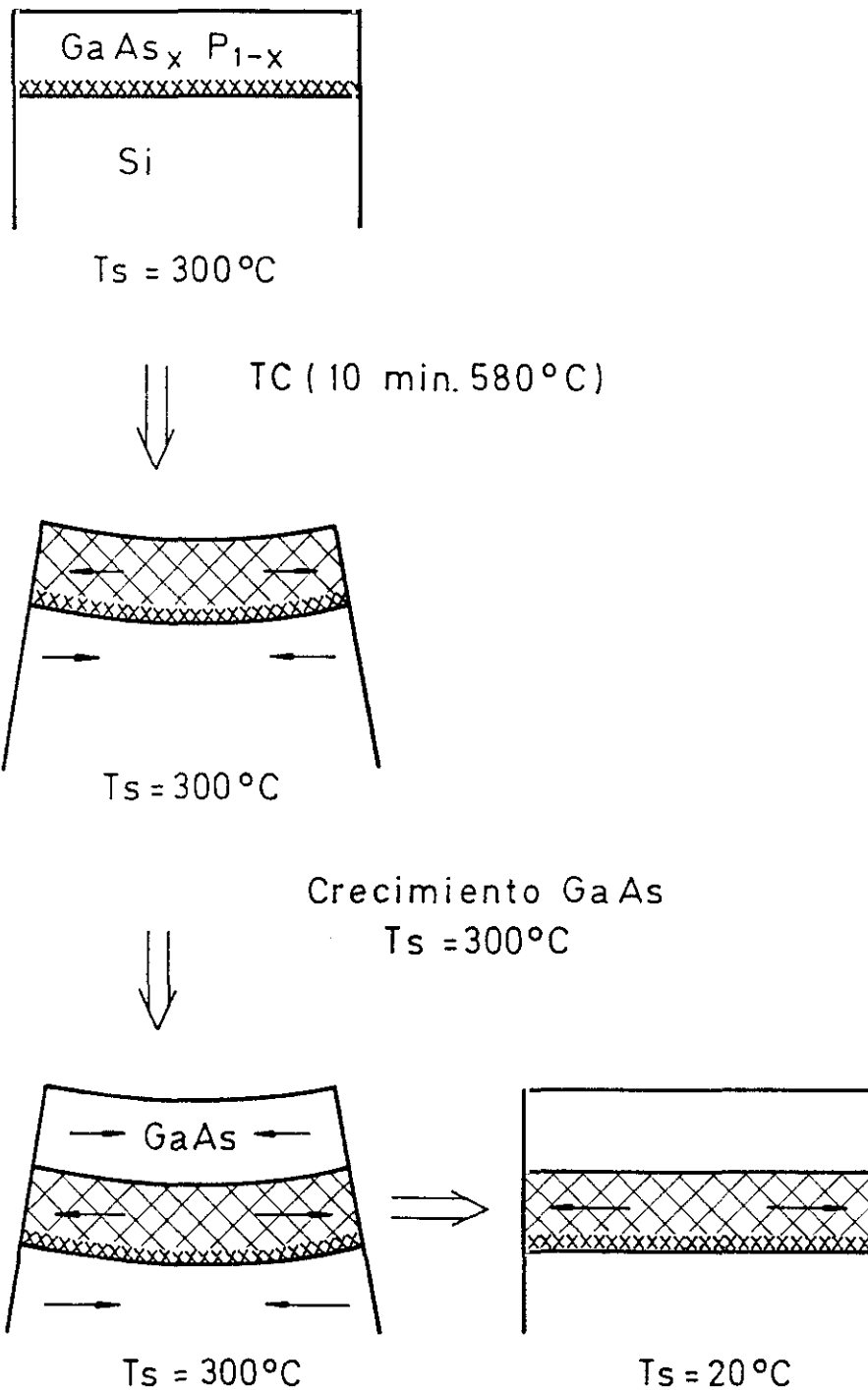


Figura IV.21: Representación esquemática del diseño de estructuras conteniendo capas de GaAs_xP_{1-x} capaces de compensar el efecto de las tensiones térmicas.

3.4.2.-Crecimiento del $\text{GaAs}_{1-x}\text{P}_x$.

A partir de estudios realizados en la superficie de GaAs (001), variando la estequiometría superficial y la temperatura del sustrato, mediante RHEED y RDS [46] se ha deducido que cuando sobre una superficie de GaAs (001) estabilizada en As a temperaturas menores que la de desorción de este elemento, se empieza a depositar Ga, las primeras 0.25 ml de Ga que llegan a la superficie reaccionan con el exceso de As que hay en ella para formar GaAs y que a partir de este recubrimiento de Ga, éste se incorpora a la superficie formando dímeros de este mismo elemento.

Además hemos visto, cómo por ALMBE crecemos capa a capa cambiando en cada ciclo la estequiometría de la superficie, pulsando únicamente el elemento del grupo V. Una posibilidad de crecer $\text{GaAs}_{1-x}\text{P}_x$ sería mantener durante todo el crecimiento de GaAs por ALMBE la célula de P_4 abierta, de forma que, una vez cerrada la célula de As_4 y depositadas 0.25 ml de Ga, el Ga que posteriormente se incorpora a la superficie lo haga reaccionando con el P que también está llegando a ella. Dado que existe dentro de la cámara de crecimiento un manómetro de ionización que nos permite medir los flujos de los distintos elementos, y que las constantes de ionización de éstos son conocidas, podemos estimar el flujo necesario de P para conseguir en cada caso la composición deseada. Sin embargo, a priori, existe la posibilidad de que una vez el que P ha reaccionado con el Ga y se abre de nuevo la célula de As_4 , el As_4 que incide nuevamente sobre la superficie desplace al P ya incorporado. Si esto sucediera o bien el material crecido no contendría P o bien la composición obtenida no sería la deseada.

Para comprobar la posibilidad de crecer $\text{GaAs}_{1-x}\text{P}_x$ controlando la composición con este método de crecimiento, se estimó el flujo de P_2 necesario para obtener una composición del 2% cuando se crece a 0.8 ml/s mediante ALMBE y se llevó a cabo el crecimiento de $0.5 \mu\text{m}$ de $\text{GaAs}_{1-x}\text{P}_x$ sobre un sustrato de GaAs (001).

Concretamente las condiciones de crecimiento fueron:

$$T_s = 300^\circ\text{C}$$

$$r_g = 0.8 \text{ ml/s}$$

$$\text{BEP}(\text{As}_4) = 3.5 \times 10^{-6} \text{ Torr}$$

$$t_{\text{As}_4\text{-ON}} = 0.5 \text{ s}$$

$$\text{BEP}(\text{P}_2) = 5.5 \times 10^{-8} \text{ Torr}$$

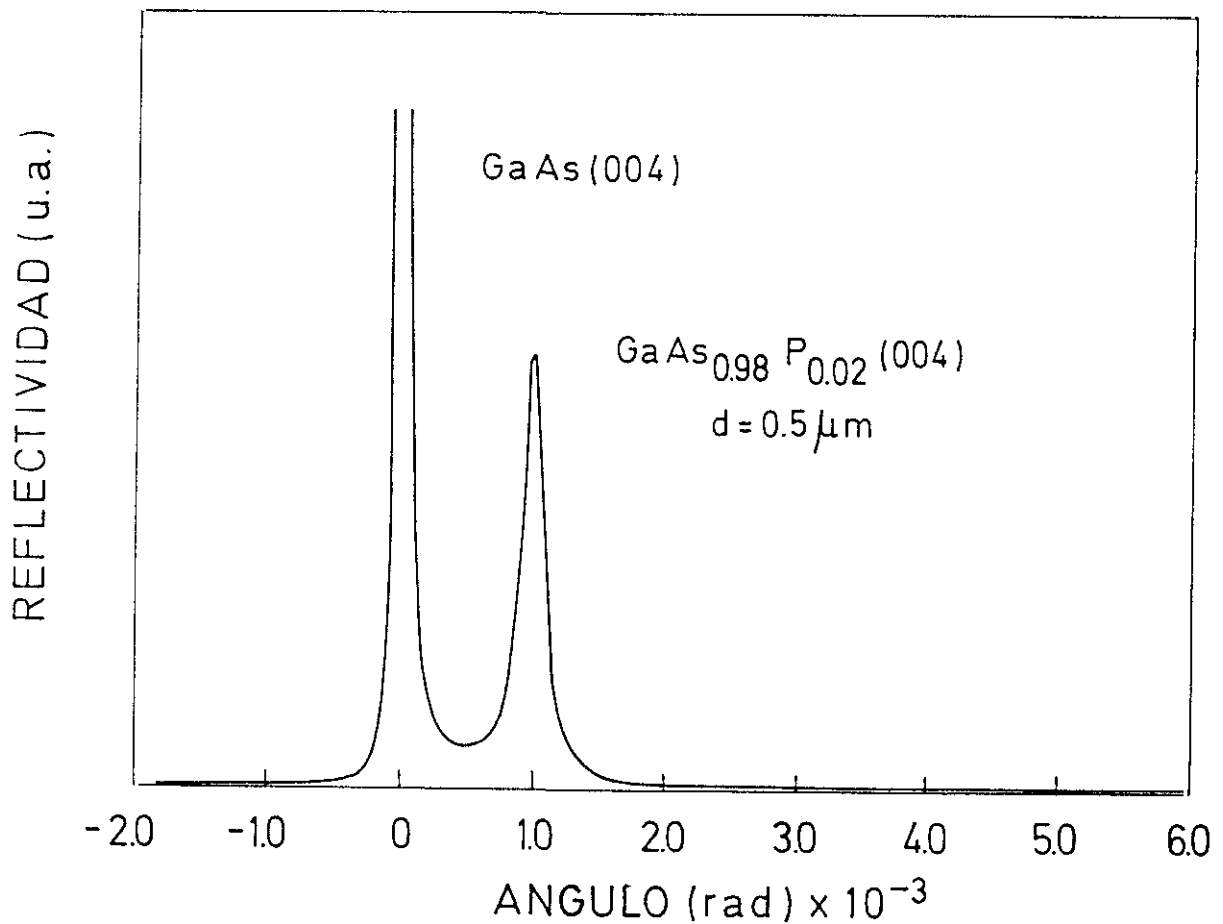


Figura IV.22: Difractograma obtenido por DCXRD en una capa de $0.5 \mu\text{m}$ $\text{GaAs}_{0.98}\text{P}_{0.02}$ crecida por ALMBE sobre un sustrato de GaAs (001).

Los resultados obtenidos son sorprendentes. En la figura IV.22 se muestra el difractograma de DCXRD obtenido. Existen dos picos bien diferenciados que corresponden a la reflexión de Bragg (004) del GaAs y del GaAs_{1-x}P_x. Claramente se ha incorporado el P₂ en la estructura, y además comparando las anchuras de los dos picos se ve que el GaAs_{1-x}P_x crece coherentemente, es decir, no se ha relajado mediante dislocaciones.

A partir de la distancia angular entre los dos picos podemos obtener a_{\perp} del GaAs_{1-x}P_x mediante la ley de Bragg:

$$n\lambda = 2d \operatorname{sen} \theta \quad (\text{IV.18})$$

n : es el orden de difracción

λ : longitud de onda del haz de RX incidente

d : distancia entre planos atómicos, a los que corresponde esta reflexión de Bragg.

θ : posición angular del pico de difracción.

El valor de a_{\parallel} , puesto que el crecimiento es coherente, es igual al parámetro de red del GaAs, y el de a_{\perp} que se ha obtenido experimentalmente son:

$$a_{||} = 5.6532\text{\AA}$$

$$a_{\perp} = 5.6447\text{\AA}$$

Si la distorsión de la red es elástica, podemos utilizar la expresión (IV.12) para obtener el contenido de fósforo de la epitaxia.

En este caso C_{ij} son las constantes elásticas del $\text{GaAs}_{1-x}\text{P}_x$, que pueden calcularse mediante una interpolación lineal de los valores de los materiales volúmicos GaAs y GaP:

$$C_{ij}(\text{GaAs}_{1-x}\text{P}_x) = (1-x) C_{ij}(\text{GaAs}) + x C_{ij}(\text{GaP}) \quad (\text{IV.18})$$

El valor de la composición obtenida es $x=2\%$; por tanto tenemos un 2% de P en la epitaxia; es decir el P_2 se ha incorporado al 100% y es posible un control de la composición en el material ternario.

3.4.3.-Estructuras con capas de $\text{GaAs}_{1-x}\text{P}_x$.

Una vez que sabemos crecer $\text{GaAs}_{1-x}\text{P}_x$ vamos a calcular la composición de P necesaria para compensar la tensión térmica en un GaAs crecido por ALMBE a 300°C ya que de este tipo van a ser las capas epitaxiales que nos interesan.

Recordemos algunos hechos experimentales que serán de utilidad a la hora de diseñar estructuras tensadas:

- Para completar la relajación de la red (diferencia de parámetros de red entre GaAs y Si) es necesario elevar la temperatura del sustrato ($T_s \simeq 580^\circ$).

- Durante el proceso de enfriamiento desde $T_s = 580^\circ\text{C}$ hasta $T_s = 20^\circ\text{C}$, aparecen tensiones de compresión debidas a las diferencias en coeficientes de dilatación térmica de ambos materiales.

Recordemos brevemente también nuestras valoraciones de los resultados obtenidos sobre la distribución de tensiones en la epitaxia de GaAs sobre Si (3.3). Habíamos concluido que la tensión térmica (de compresión) afecta de forma distinta a distintas zonas de la epitaxia dependiendo de su distancia, d , a la intercara con el sustrato.

- $d > 4000 \text{ \AA}$: la tensión térmica producida en el intervalo $450^\circ\text{C} < T_s < 580^\circ\text{C}$ se relaja mediante formación de dislocaciones. En el rango $20^\circ < T_s < 450^\circ\text{C}$ la tensión produce deformación en esta zona de la epitaxia.

2.- $d < 4000 \text{ \AA}$: la tensión térmica produce deformación del cristal durante el enfriamiento en todo el rango de temperaturas $20^\circ\text{C} < T_s < 580^\circ\text{C}$.

El contenido en fósforo de las capas tensadas ha sido diseñado con la idea de conocer el grado de validez de las conclusiones ambas expuestas. Para ello hemos considerado tres posibilidades:

1).- La tensión térmica (de compresión) aparece durante el ciclo térmico realizado para completar la relajación de la red ($300^{\circ}\text{C} < T_s < 580^{\circ}\text{C}$) y no produce deformación en la región más cercana a la intercara.

2).- La tensión de compresión introducida mediante capas de GaAsP no se relaja a $T > 450^{\circ}\text{C}$, sin embargo la tensión que aparece durante el ciclo térmico necesario para completar el proceso de relajación de la red se acopla mediante deformación en la región más cercana a la intercara (en contra de lo supuesto en el apartado anterior).

3).- Consideramos que en la región más cercana a la intercara, la tensión que aparece durante el ciclo térmico necesario para completar la relajación de la red se acopla mediante deformación, mientras que la tensión de compresión introducida mediante capas de GaAsP se relaja si en algún momento posterior al crecimiento la T_s supera 450°C .

En todo lo que sigue, hemos considerado que los coeficientes de expansión térmica del GaAs y del $\text{GaAs}_{1-x}\text{P}_x$ son idénticos, dado que los contenidos en P van a ser pequeños.

Analizaremos primero el apartado 1: en el caso de que la tensión térmica durante el proceso de calentamiento para relajar completamente el material, y posterior enfriamiento no sea acoplada por deformación, el parámetro de red del $\text{GaAs}_{1-x}\text{P}_x$ a 300°C antes de crecer el GaAs tiene que ser un 0.09 % ($\epsilon_{\text{XXT}}(300^\circ\text{C} \rightarrow 20^\circ\text{C}) = 0.09\%$) más pequeño que el parámetro de red del GaAs a 300°C .

A partir de la figura IV.11 se obtiene que la expansión que experimenta el GaAs (y por tanto el $\text{GaAs}_{1-x}\text{P}_x$) al pasar de temperatura ambiente a 300°C es del 0.17%. Por tanto:

$$\frac{a_{\text{GaAs}}(300^\circ\text{C}) - a_{\text{GaAs}}(20^\circ\text{C})}{a_{\text{GaAs}}(20^\circ\text{C})} = 0.17\%$$

$$a_{\text{GaAs}}(20^\circ\text{C}) = 5.6532\text{\AA}$$

$$a_{\text{GaAs}}(300^\circ\text{C}) = 5.6628\text{\AA}$$

Del cálculo, previamente expuesto, para estimar tensiones térmicas, se obtiene que:

$$\frac{a_{\text{GaAs}}(300^\circ\text{C}) - a_{\text{GaAs}_{1-x}\text{P}_x}(300^\circ\text{C})}{a_{\text{GaAs}}(300^\circ\text{C})} = 0.09\%$$

$$a_{\text{GaAs}_{1-x}\text{P}_x}(300^\circ\text{C}) = 5.6577\text{\AA}$$

que a temperatura ambiente:

$$\frac{a_{\text{GaAs}_{1-x}\text{P}_x} (300^\circ \text{C}) - a_{\text{GaAs}_{1-x}\text{P}_x} (20^\circ \text{C})}{a_{\text{GaAs}_{1-x}\text{P}_x} (20^\circ \text{C})} = 0.17\%$$

$$a_{\text{GaAs}_{1-x}\text{P}_x} (20^\circ \text{C}) = 5.6481 \text{ \AA}$$

Suponiendo de nuevo que el parámetro de red de $\text{GaAs}_{1-x}\text{P}_x$ puede obtenerse mediante una interpolación lineal de los parámetros volúmicos de ambos materiales:

$$a_{\text{GaAs}_{1-x}\text{P}_x} = (1-x) a_{\text{GaAs}} + x a_{\text{GaP}} \quad (\text{IV.19})$$

Obtenemos que la concentración de P necesaria en este caso es:

$$x = 2.5 \% \Rightarrow \text{GaAs}_{0.975}\text{P}_{0.025}$$

Los apartados 2 y 3, se pueden analizar conjuntamente: después de acoplar la tensión térmica debida al proceso de relajación de la red elásticamente el parámetro de red del $\text{GaAs}_{1-x}\text{P}_x$ debe de ser tal que:

- Apartado 2: compense la tensión térmica que aparece desde la temperatura máxima a la que va a estar la muestra durante el proceso de crecimiento, en nuestro caso $T_s = 580^\circ \text{C}$, hasta temperatura ambiente:

$$\epsilon_{xx_T} (580^\circ \text{C} \rightarrow 20^\circ \text{C}) = 0.17 \%$$

El parámetro de red del $\text{GaAs}_{1-x}\text{P}_x$ a 300°C tiene que ser un 0.17% más pequeño que el del GaAs a esta misma temperatura:

$$\frac{a_{\text{GaAs}}(300^\circ\text{C}) - a_{\text{GaAs}_{1-x}\text{P}_x}(300^\circ\text{C})}{a_{\text{GaAs}}(300^\circ\text{C})} = 0.17\%$$

$$a_{\text{GaAs}_{1-x}\text{P}_x}(300^\circ\text{C}) = 5.6532 \text{ \AA}$$

- Apartado 3: sólo habrá que compensar la tensión térmica correspondiente al intervalo de temperaturas $300^\circ\text{C} \rightarrow 20^\circ\text{C}$, que es $\epsilon_{\text{xx}_T} = 0.09\%$. Por tanto:

$$\frac{a_{\text{GaAs}}(300^\circ\text{C}) - a_{\text{GaAs}_{1-x}\text{P}_x}(300^\circ\text{C})}{a_{\text{GaAs}}(300^\circ\text{C})} = 0.09\%$$

$$a_{\text{GaAs}_{1-x}\text{P}_x}(300^\circ\text{C}) = 5.6577 \text{ \AA}$$

Como hemos supuesto que la tensión térmica asociada al proceso de relajación de la red se ha acoplado elásticamente, y la deformación que le corresponde es $\epsilon_{\text{xx}_T} = 0.08\%$, tendremos que el parámetro de red del $\text{GaAs}_{1-x}\text{P}_x$ antes de sufrir esta deformación, a_0 , para cada apartado será:

$$\text{apartado 2: } \frac{a_{\text{GaAs}_{1-x}\text{P}_x}(300^\circ\text{C}) - a_o(300^\circ\text{C})}{a_o(300^\circ\text{C})} = 0.08\%$$

$$a_o(300^\circ\text{C}) = 5.6486 \text{ \AA}$$

$$\text{apartado 3: } \frac{a_{\text{GaAs}_{1-x}\text{P}_x}(300^\circ\text{C}) - a_o(300^\circ\text{C})}{a_o(300^\circ\text{C})} = 0.08\%$$

$$a_o(300^\circ\text{C}) = 5.6532 \text{ \AA}$$

El parámetro de red y la composición de P que les corresponde a temperatura ambiente serán:

$$\text{apartado 2: } \frac{a_o(300^\circ\text{C}) - a_o(20^\circ\text{C})}{a_o(20^\circ\text{C})} = 0.17\%$$

$$a_o(20^\circ\text{C}) = 5.6390 \text{ \AA}$$

$$x = 7\% \rightarrow \text{GaAs}_{0.93}\text{P}_{0.07}$$

$$\text{apartado 3: } \frac{a_o(300^\circ\text{C}) - a_o(20^\circ\text{C})}{a_o(20^\circ\text{C})} = 0.17\%$$

$$a_o(20^\circ\text{C}) = 5.6436 \text{ \AA}$$

$$x = 4.7\% \rightarrow \text{GaAs}_{0.953}\text{P}_{0.047}$$

Una vez conocidas las composiciones de fósforo necesarias, se procedió al crecimiento de distinto tipo de muestras, sobre substratos de Si (001) desorientados 2° hacia la dirección [110], de 3 pulgadas.

En primer lugar, se crecieron estructuras (ver figura IV.23) que contienen una primera capa de 0.5 μm de $\text{GaAs}_{0.98}\text{P}_{0.02}$ que es sometida a un ciclo térmico (TC) (10min a 580°C) para completar el proceso de relajación debido a diferencias de parámetro de red. Posteriormente se crecen 0.5 μm GaAs y una estructura de pozos cuánticos múltiples (MQW) que consiste en 10 períodos de (150 Å GaAs/60 Å $\text{Al}_{0.3}\text{Ga}_{0.7}\text{As}$). Toda la estructura es crecida por ALMBE a $T_s = 300^\circ\text{C}$. Algunas de estas estructuras son sometidas de nuevo a un TC antes de crecer el MQW.

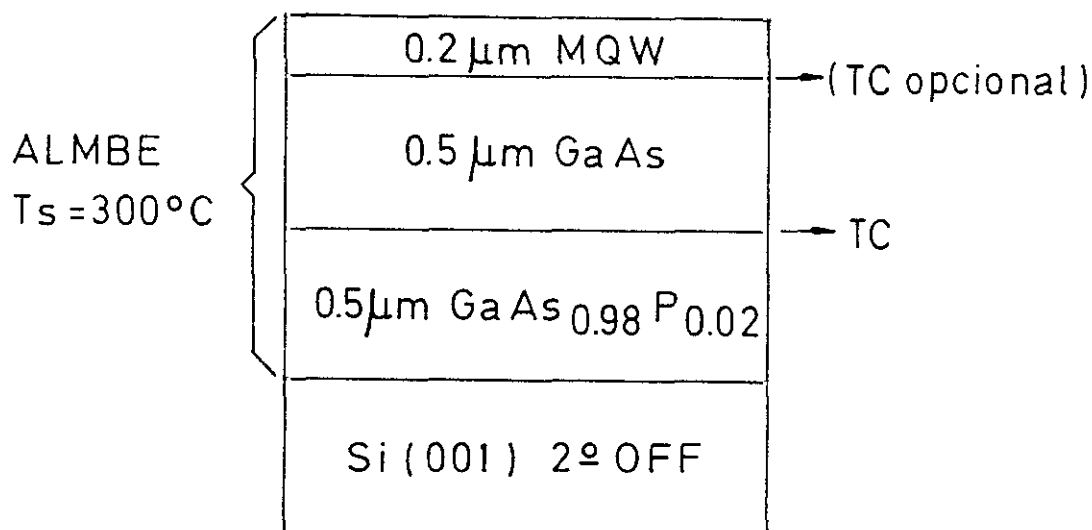


Figura IV.23: Estructura de las muestras crecidas conteniendo capas de $\text{GaAs}_{0.98}\text{P}_{0.02}$.

Los resultados obtenidos son los siguientes:

- Muestras con un sólo TC: se consigue reducir la tensión térmica un factor ~ 2 , es decir, se mantiene un 5×10^{-4} de deformación en el plano de crecimiento (recordemos que $\epsilon_{xx_T} (300^\circ\text{C} \rightarrow 20^\circ\text{C}) = 0.09\% = 9 \times 10^{-4}$).
- Muestras con dos TC: la tensión térmica no es compensada en absoluto, pues $\epsilon_{\parallel} = 1 \times 10^{-3}$.

A partir de estos resultados podemos deducir:

- Que la tensión de compresión introducida se relaja a temperaturas superiores a 450°C , ya que no observamos ningún efecto en las estructuras que han sufrido dos TC.
- Que la cantidad de P necesaria para contrarrestar totalmente el efecto de las tensiones térmicas es superior a la utilizada. Parece, pues, que hay que tener en cuenta la deformación que sufre la primera capa de $\text{GaAs}_x\text{P}_{1-x}$ durante el primer TC.

Las muestras con un único TC, han sido caracterizadas también ópticamente. En la figura IV.24a y IV.24b se pueden ver los espectros de fotorreflectancia (PR) y de PL respectivamente.

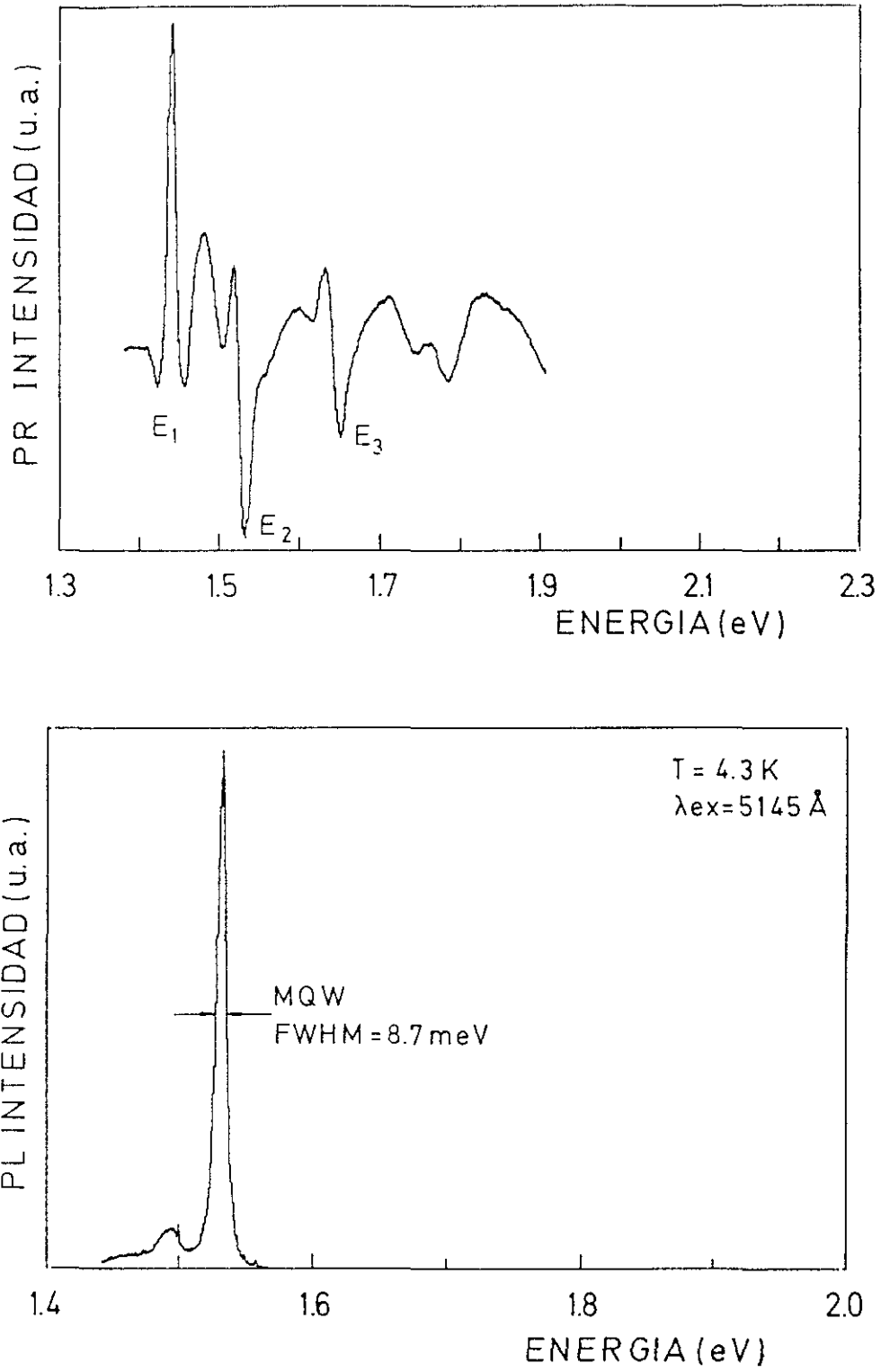


Figura IV.24: a).- Espectro de PR y b).- espectro de PL correspondiente a una estructura como la mostrada en la figura 4.23 que sólo ha sido sometida a un TC, en la que se ha reducido un factor ~ 2 la tensión térmica.

En el espectro de PL se ve el pico asociado a la transición del primer nivel de la estructura de pozos del MQW. La anchura a mitad de altura, FWHM, que nos da una idea de la planitud de las intercaras, es de 8.7 meV, valor que es comparable a los obtenidos en estructuras similares crecidas sobre substratos de GaAs.

En el espectro de PR se distinguen tres transiciones muy abruptas, E_1 , E_2 y E_3 que corresponden al primer, segundo y tercer nivel de la estructura de pozos del MQW. Este comportamiento frente a la luz hace que este tipo de capas epitaxiales crecidas a baja temperatura mediante ALMBE sean muy interesantes para el crecimiento de dispositivos tipo modulador sobre substratos de Si.

Estas muestras han sido examinadas por TEM (Rafael García Rojas Universidad de Cádiz), y como se puede ver en la fotografía n°1, en la intercara GaAs/GaAs_{1-x}P_x las dislocaciones son desviadas desde su trayectoria inicial hacia el borde de la muestra. Estas estructuras, por tanto, van a actuar también como SLS.

Teniendo en cuenta estos resultados, se modificó la estructura de las epitaxias en el sentido de aumentar la composición de P a un 5%, que como vimos es la cantidad de P necesaria para compensar las tensiones térmicas, si tenemos en cuenta la deformación que sufre el GaAs_{1-x}P_x durante el primer TC.



Fot. n°1: imagen de TEM de la intercara $\text{GaAs}/\text{GaAs}_{0.98}\text{P}_{0.02}$.

Por otro lado vamos a introducir superredes GaAs_{1-x}P_x/GaAs cuya composición media de P sea de un 5%, para tener un mayor número de intercaras capaces de desviar dislocaciones. Concretamente la estructura consiste en (ver figura IV.25):

- 0.5 μm GaAs_{0.95}P_{0.05}: con un posterior TC (10 min. a 580°C).
- SLS: 3 x (1000 Å GaAs_{0.9}P_{0.1} / 1000 Å GaAs).
- 0.5 μm GaAs
- MQW: idéntico a los descritos anteriormente.

Todo el crecimiento tiene lugar a T_s = 300°C por ALMBE.

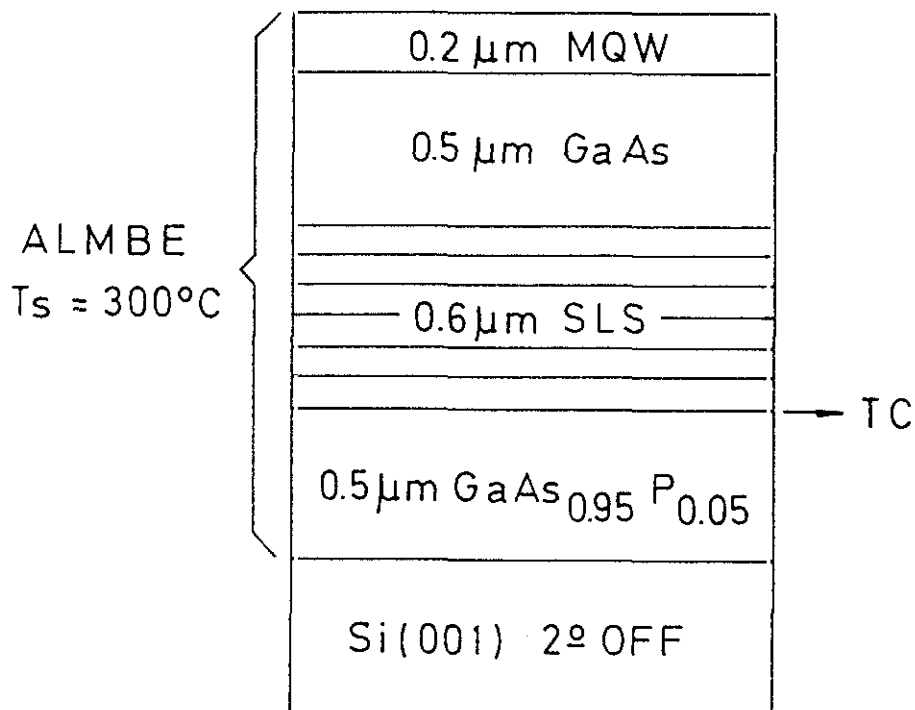


Figura IV.25: Estructura de la muestra en la que se ha conseguido compensar por completo las tensiones térmicas.

El resultado en este caso es el esperado. La tensión térmica es relajada completamente y el parámetro de red del GaAs sobre Si es igual al de un GaAs libre de tensiones, es decir, 5.6532 Å. Parece, pues, que todas las conclusiones obtenidas en el estudio de tensiones en epitaxias de GaAs sobre Si son acertadas.

Conclusiones.

A partir del estudio de la distribución de tensiones en epitaxia de GaAs sobre Si crecidas por MBE se ha obtenido:

- Toda la tensión a la que están sometidas las epitaxias es de carácter térmico.

- La distribución de tensiones térmicas no es uniforme, pudiéndose distinguir claramente dos zonas en estas heteroepitaxias:

* Región I: comprende aproximadamente los 4000 Å de GaAs más cercanos a la intercara.

- Está altamente dislocada.
- Acopla mediante deformación toda la tensión térmica.
- Su comportamiento no elástico se puede explicar cualitativamente si tenemos en cuenta el campo de deformación asociado a las dislocaciones.

* Región II: comprende, aproximadamente, desde una distancia a la intercara de 4000 Å hasta la superficie de la epitaxia.

- Presenta mejor calidad cristalina que la región I.
- Se comporta elásticamente.
- La tensión térmica es relajada mediante la aparición de dislocaciones en el intervalo de temperaturas 580°C-450°C, y deforma elásticamente la red en el intervalo 450°-20°C.

- Se ha conseguido crecer $\text{GaAs}_{1-x}\text{P}_x$ con buen control de la composición mediante ALMBE a $T_s = 300^\circ\text{C}$.

- Se han diseñado y crecido estructuras por ALMBE a $T_s = 300^\circ\text{C}$, que compensan completamente el efecto de las tensiones térmicas, presentando al mismo tiempo excelentes propiedades ópticas.

REFERENCIAS:

- [1] R. People and J. C. Bean, *Appl. Phys. Lett.* **47**, 322 (1985).
- [2] J. H. van der Merwe, *J. Appl. Phys.* **34**, 123 (1963).
- [3] J. W. Matthews and A. E. Blakeslee, *J. Cryst. Growth* **27**, 118 (1974).
- [4] B. Elman, E. S. Koteles, P. Melman and M. Rothman, *SPIE Aachen Oct.-Nov.* 1990.
- [5] Y. H. Lo, M. C. Wu, H. Lee and S. Wang, *Appl. Phys. Lett.* **52**, 1386 (1988).
- [6] D. Hull and D. J. Bacon, "Introduction to dislocations", Edt. Pergamon Press, International Series on Materials Science and Technology, **37**, 3^a edición.
- [7] F. R. N. Nabarro, "The theory of crystal dislocations", edt. Oxford University Press (1967).
- [8] R. K. Al-Jassim, D. J. Dunlavy, K. M. Jones, S. M. Vernon, S. P. Tobin and V. E. Haven, *Appl. Phys. Lett.* **53**, 222(1988).
- [9] N. Chand, R. Fisher, A. M. Sergent, D. V. Lang, S. J. Pearton and A. Y. Cho, *Appl. Phys. Lett.* **51**, 1013 (1987).
- [10] T. Wosinski, *J. Appl. Phys.* **65**, 1566 (1989).
- [11] T. Y. Liu, P. M. Petroff and H. Kroemer, *J. Appl. Phys.* **64**, 6810 (1988).
- [12] H. Kroemer, T. Y. Liu and P. M. Petroff, *J. Cryst. Growth* **95**, 96 (1989).
- [13] N A. El-Mosry, J. C. L. Tarn, T. P. Humphrys, N. Hamaguchi, N. H. Karam and S. M. Bedair, *Appl. Phys. Lett.* **51**, 1608 (1987).
- [14] N. A. El-Masry, J. C. Tarn and S. M. Bedair, *Appl. Phys. Lett.* **55**, 1442 (1989).

- [15] N. Hayafuji, S. Ochi, M. Miyashita, M. Tsugami, T. Murotani and A. Kawagishi, *J. Cryst. Growth* **93**, 494 (1988).
- [16] M. Shinohara, *Appl. Phys. Lett.* **52**, 543 (1988).
- [17] G. M. Blom, *J. Electr. Mat.* **17**, 391 (1988).
- [18] A. Uddim and T. G. Andersson, *J. Appl. Phys.* **65**, 3101 (1989).
- [19] I. Yanenaga and K. Sumino, *J. Appl. Phys.* **65**, 85 (1989).
- [20] I. Ohbu, M. Ishi
- [21] K. Nozawa and Y. Horikoshi, *Jpn. J. Appl. Phys.* **28**, L1877 (1989).
- [22] Y. H. Lo, M.C. Wu, H. Lee, S. Wang and Z. L. Weber, *Appl. Phys. Lett.* **52**, 1386 (1988).
- [23] N. Otsuka, C. Choi, Y. Nakamura, S. Nagakura, R. Fisher, C. K. Peng and H. Morkoç, *Appl. Phys. Lett.* **49**, 277 (1986).
- [24] R. P. Feynman, R. B. Leighton and M. Sands "Lectures on Physics" Edt. Addison-Wesley Published Company, Vol. 2, Cap. 38.
- [25] D. A. Wolf, D. I. Westood and R. H. Williams, *J. Cryst. Growth* **100**, 635 (1990).
- [26] I. Yonenaga and K. Sumino, *J. Appl. Phys.* **62** 1212 (1987).
- [27] M. Yamaguchi, A. Yamamoto, M. Tachikawa, Y. Itoh and M. Sugo, *Appl. Phys. Lett.* **53**, 2293 (1988).
- [28] H. L. Tsai and J. W. Lee, *Appl. Phys. Lett.* **51**, 130 (1987).
- [29] Y. C. Kao, H. Y. Liu, H. L. Tsai, W. M. Duncan, T. S. Kim and H. Shichijo, *J. Vac. Sci. Technol. B* **8**, 250 (1990).

- [30] T. Nishioka, Y. Itoh, M. Sugo, A. Yamamoto and M. Yamaguchi, *Jpn. J. Appl. Phys.* **27**, L2271 (1988).
- [31] Y. Itoh, T. Nishioka, A. Yamamoto and M. Yamaguchi, *Appl. Phys. Lett.* **52**, 1617 (1988).
- [32] W. Stolz, G. E. crook, L. Tapfer and K. Ploog, 1st. Int. Conf. on Epitaxial Crystal Growth (Budapest 1990).
- [33] T. Soga, T. Jimbo and M. Umeno, *Appl. Phys. Lett.* **56**, 1433 (1990).
- [34] S. K. Ghandhi and J. E. Ayers, *Appl. Phys. Lett.* **53**, 1204 (1988).
- [35] W. Stolz, F. E. G. Guimaraes and K. Ploog, *J. Appl. Phys.*, **63**, 492 (1988).
- [36] I. K. Schuller, A. Fartash and M. Grimsditch, *MRS Bulletin*, October (1990), p.33.
- [37] S. R. Phillpot, D. Wolf and S. Yip, *MRS Bulletin*, October (1990), p. 38.
- [38] Y. González, A. Mazuelas, M. Recio, L. González, G. Armelles and F. Briones, aceptado para su publicación en *Appl. Phys. A*.
- [39] S. Adachi and X. Oe, *J. Electrochem. Soc* **131**, 126 (1984).
- [40] L. Tapfer, J. R. Martínez and K. Ploog, *Semicond. Sci. Technol.* **4**, 617 (1989).
- [41] A. Freundlich, H. Kamada, G. Neu and B. Gil, *Phys. Rev. B* **40**, 1652 (1989).
- [42] H. Asai and K. Oe, *J. Appl. Phys.* **54**, 2052 (1983).
- [43] C. T. Foxon, B. A. Joyce and M. T. Norris, *J. Cryst. Growth* **49**, (1980).
- [44] A. Ruiz "Epitaxia por haces moleculares (MBE) de heteroestructuras semiconductoras III-V con fuerte desajuste de parámetros de red". Tesis Doctoral, Universidad Complutense de Madrid (1989).

- [45] T. Namura, Y. Maeda, M. Miyao, M. Hagino and K. Ishikawa, Jpn. J. Appl. Phys. **26**, 908 (1987).
- [46] F. Briones and Y. Horikoshi, Jpn. J. Appl. Phys. **29**, (1990).

V.- DOMINIOS DE ANTIFASE EN GaAs CRECIDO SOBRE Si POR MBE

La aparición de dominios de antifase (APDs), en las epitaxias de GaAs crecidas sobre Si (001) es una consecuencia directa de crecer un material polar (GaAs) sobre un material no polar (Si) [1].

Para entender bien qué son y por qué aparecen los APDs es necesario primero conocer la superficie de Si (001) así como las diferencias que existen entre la red de GaAs y la red de Si.

1.- Estructura de las redes cristalinas de Si y de GaAs

1.1.- Red del Si

El Si cristaliza en una estructura tipo diamante. Esta estructura está formada por dos redes cúbicas centradas en las caras interpenetradas y desplazada una con respecto a la otra ($1/4, 1/4, 1/4$) (ver figura V.1a). En este caso las dos redes que llamaremos a partir de ahora A y B, están ocupadas por átomos de Si.

En una superficie de Si (001) no reconstruida, cada átomo de Si tiene dos enlaces libres, y dependiendo de si el plano atómico superficial pertenece a la red A o a la red B, estos enlaces libres estarán contenidos en un plano (110) o en un plano $(\bar{1}10)$ respectivamente (ver figura V.1b). Por tanto ambas superficies son idénticas pero una está girada con respecto a la otra 90° .

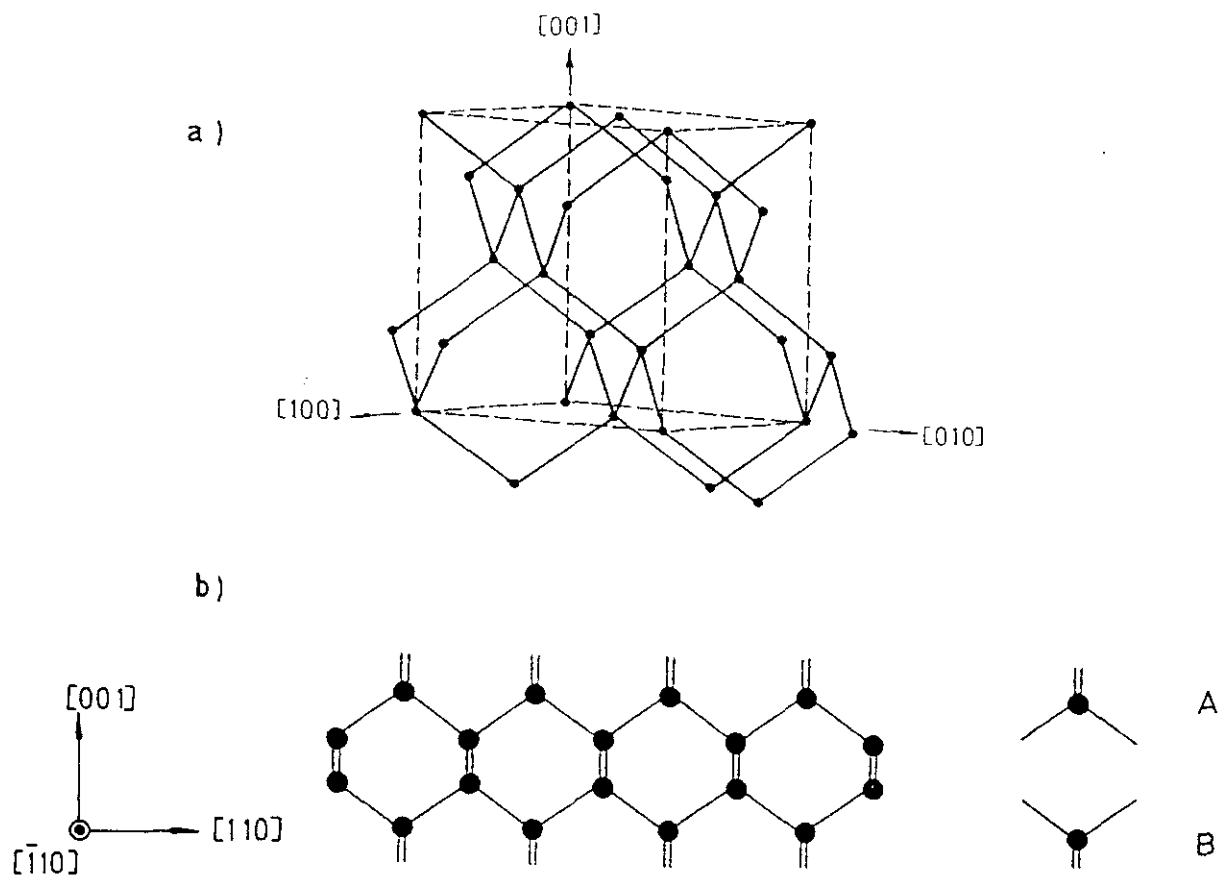


Figura V.1: a).- Celda unidad de una red cristalina de Si.
 b).- Esquema de la distinta orientación de los enlaces en las dos subredes (A y B).

1.2.- Red de GaAs.

El GaAs cristaliza en una estructura zinc-blenda, que es idéntica a una estructura tipo diamante, salvo que en ésta las dos redes A y B están ocupadas por elementos distintos. En el caso del GaAs la red A está ocupada por átomos de As y la red B por átomos de Ga (ver figura V.2a). Dependiendo de si la superficie de GaAs (001) que consideremos está terminada en As o en Ga tendrá los enlaces libres contenidos en un plano (110) o en un plano $(\bar{1}10)$ respectivamente (ver figura V.2b).

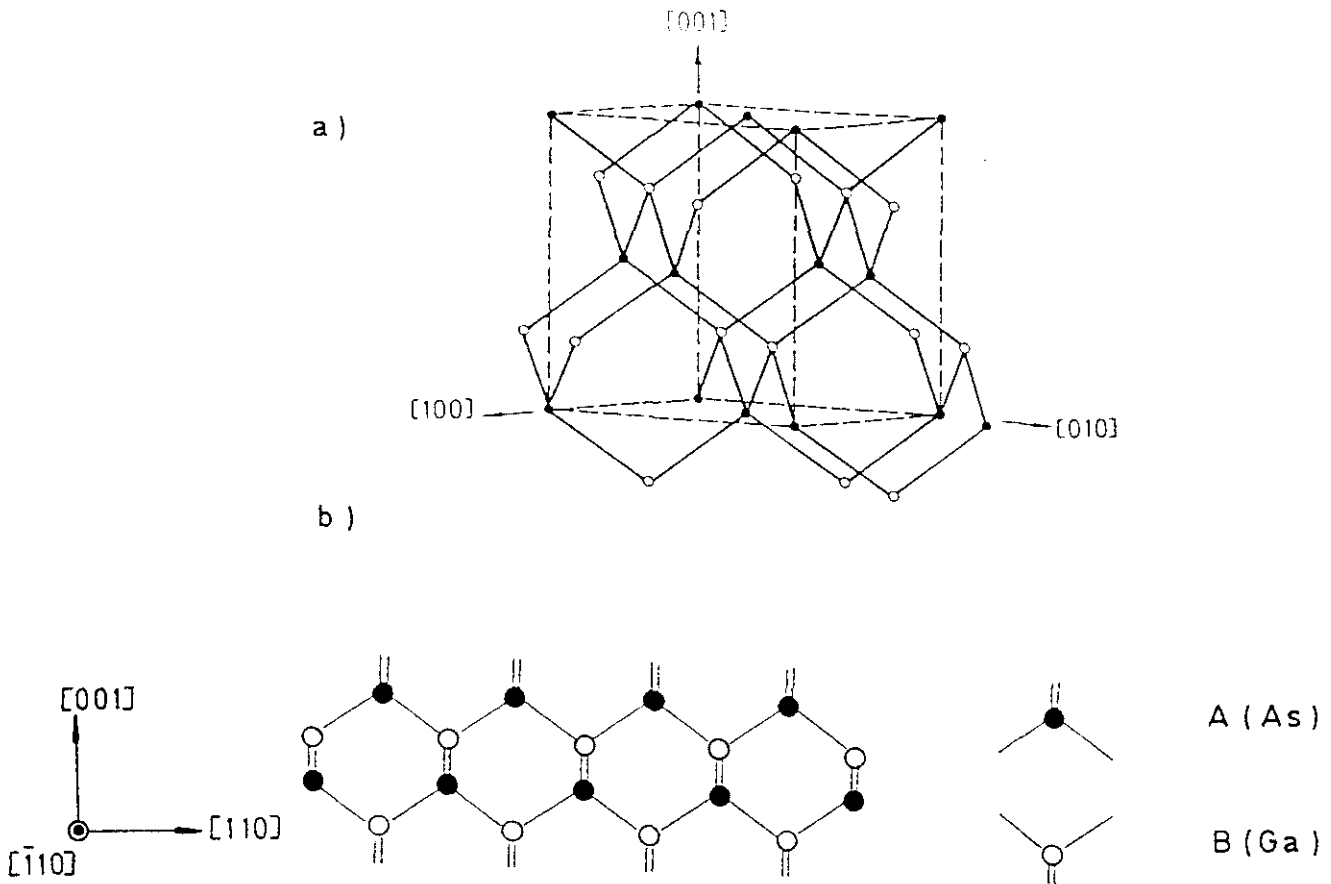


Figura V.2: a).- Celda unidad de una red cristalina de GaAs.
 b).- Esquema de la distinta orientación de los enlaces en las dos subredes (A y B).

2.- Superficie de Si

Toda superficie real de un semiconductor presenta escalones a escala atómica. En una superficie de Si (001) la presencia de escalones de una altura atómica ($a/4$) separa terrazas cuyo plano superficial pertenece a distintas redes, es decir, a un lado del escalón la superficie pertenece a la red A, terraza A, y al otro lado pertenece a la red B, terraza B.

La superficie de Si (001) presenta una reconstrucción (2x1). El modelo más aceptado [2] asume que en la superficie existen filas de dímeros de Si y que la dirección de dimerización en la terraza A es perpendicular a dirección de dimerización

en la terraza B. Existen dos posibles configuraciones atómicas estables para los escalones monoatómicos en una superficie de Si (001); los bordes de escalón están a lo largo bien de la dirección [110] o bien de la $[\bar{1}10]$.

Llamaremos escalón tipo A, E_A , a aquel que pasa de una terraza A (terrace superior) a una terraza B (terrace inferior) y escalón tipo B, E_B , a aquel que pasa de una terraza B a una terraza A. Estos dos tipos de escalones están esquemáticamente representadas en la figura V.3. En E_A , los dímeros de Si son paralelos al borde del escalón y en E_B estos son perpendiculares.

De entre estas dos configuraciones la más estable (reduce más la energía superficial) es la que presenta E_B [3] por eso este tipo de escalón es el más comúnmente encontrado en la superficie de Si (001). Sin embargo, en superficies desorientadas (que como veremos van a jugar un papel fundamental para evitar la presencia de APDs) es necesaria la presencia tanto de E_A como de E_B alternadamente para mantener el ángulo de desorientación, γ (ver figura V.3). Observaciones de este tipo de superficies mediante microscopía de efecto túnel (STM) [4], han revelado que mientras el borde de E_B es prácticamente recto, el borde de E_A presenta muchas irregularidades. Estas irregularidades son debidas a que E_A va a estar formado parcialmente por tramos de escalones E_B y así el coste energético de formación de los escalones E_A se reduce (ver figura V.4).

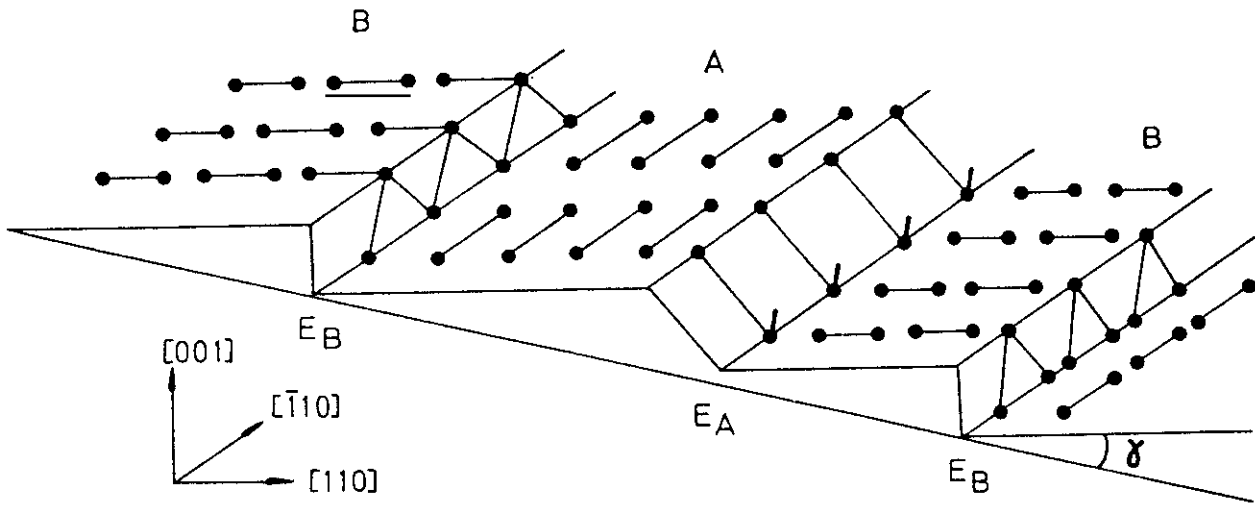


Figura V.3: Esquema de los dos tipos de escalones que aparecen en una superficie de Si (001) desorientada γ° hacia la direcci3n [110].

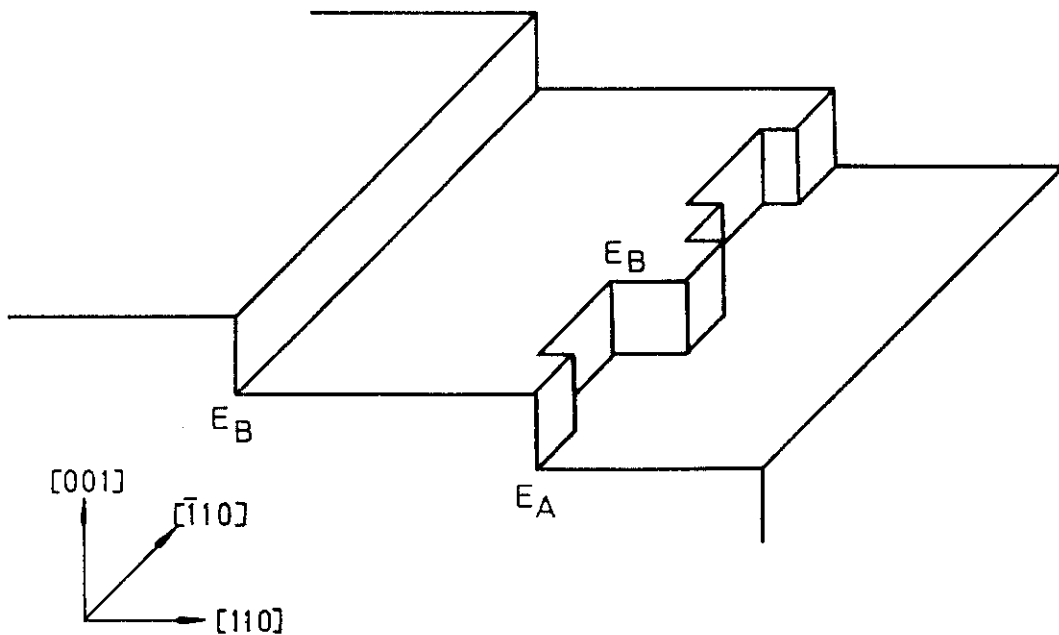


Figura V.4: En esta figura se ilustran esquemáticamente el borde de los dos tipos de escalones, E_A y E_B , propios de una superficie de Si (001).

La existencia de dos tipos de terrazas en la superficie de Si (001) se puede detectar mediante RHEED. El diagrama de difracción superficial va a ser la superposición del correspondiente a una reconstrucción 2×1 y 1×2 . Así, tanto en el azimut $[110]$ como en el $[\bar{1}10]$ observaremos una periodicidad $2x$.

Existe evidencia experimental [5,6] de que después de sufrir un tratamiento térmico, las superficies de Si (001) desorientadas presentan un único tipo de terraza. Esto es posible si los escalones necesarios para mantener la desorientación tuvieran doble altura atómica (biatómicos $h = a/2$). Cálculos de energía [3] ponen de manifiesto que la presencia de escalones biatómicos con el borde del escalón paralelo a los dímeros de Si reduciría la energía superficial.

Como veremos en la próxima sección la existencia de escalones de altura $a/2$ va a jugar un papel fundamental para evitar la presencia de APDs en la epitaxia de GaAs.

3.- Formación de APDs en GaAs sobre Si

Si sobre un substrato de Si (001) con escalones nmonoatómicos depositamos una secuencia ordenada de planos de As y Ga, justo encima del borde del escalón se va a producir un desfase de una capa atómica entre las redes de GaAs situadas a ambos lados del escalón (ver figura V.5a). El hecho de que en el GaAs las dos redes A y B estén ocupadas por dos átomos distintos, As y Ga respectivamente, da lugar a que este desfase de una altura atómica provoque la aparición de enlaces

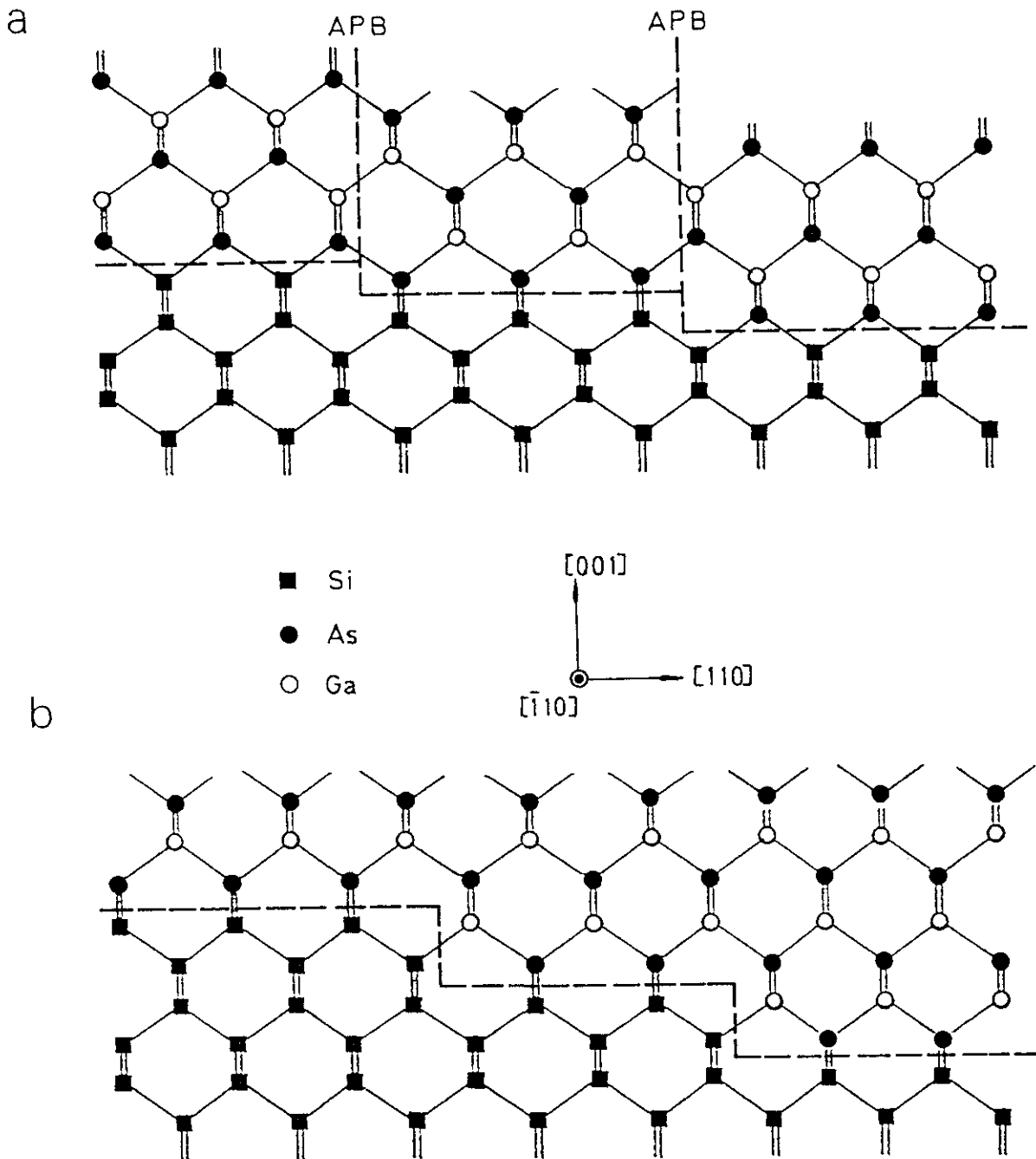


Figura V.5: a).- Esquema de la formación de APDs en una red de GaAs crecida sobre una superficie de Si (001) que contiene escalones monoatómicos.
b).- Desaparición de los APDs por el hecho de crecer sobre una superficie de Si (001) que sólo contiene escalones biatómicos y en la que se ha formado una capa de As establemente ligada.

As-As y Ga-Ga en zonas(encima del borde del escalón monoatómico de Si) que separan dos redes de GaAs idénticas pero giradas 90° una con respecto a la otra. Las zonas de enlaces As-As y Ga-Ga se conocen con el nombre de fronteras de antifase (APBs) y las redes de GaAs idénticas pero giradas unas con respecto a las otras 90° reciben el nombre de dominios de antifase.

Supongamos que somos capaces de obtener una superficie de Si que sólo tenga escalones biatómicos. Si el apilamiento de planos As y Ga fuera ordenado no aparecerían APDs en las epitaxias de GaAs sobre Si (ver figura V.5b). Sin embargo, en la práctica se ha demostrado que salvo en el caso en el que intencionadamente se forme una capa de As establemente ligada a la superficie de Si, en la interfase GaAs/Si existen enlaces Si-As y Si-Ga [7]; se produce por tanto un desfase de una altura atómico en la secuencia de apilamiento As y Ga entre distintas zonas del material, es decir, de nuevo aparecen APDs en las capas de GaAs crecidas sobre Si.

La presencia de enlaces As-As y Ga-Ga en el GaAs da lugar a la presencia de altos campos eléctricos internos [1]. Estas zonas son caminos preferentes para las corrientes de fugas, por lo que los potenciales de ruptura en dispositivos eléctricos se ven reducidos considerablemente. Hay que tener en cuenta además que los enlaces As-As actúan como centros donores y los enlaces Ga-Ga como centros aceptores. La presencia en igual número de estos dos tipos de enlaces en una epitaxia hace que esta esté fuertemente compensada y por tanto el funcionamiento de los dispositivos se va a degradar considerablemente. Es pues necesario o bien evitar la

presencia de APDs en las epitaxias de GaAs sobre Si, o bien confinar a una región, lo más estrecha posible, cercana a la intercara GaAs/Si la presencia de éstos.

4.- Métodos para eliminar los APDs

4.1.- Escalones biatómicos más precapa de As

Una posible solución al problema sería la utilización de substratos de Si (001) que sólo contengan escalones biatómicos en los que se forma intencionadamente una capa de As establemente ligada antes de comenzar el crecimiento de GaAs [8]. Sin embargo ambos procesos presentan problemas.

- Escalones biatómicos: El conseguir una superficie de Si (001) que sólo presente escalones biatómicos requiere emplear substratos de Si (001) desorientados y además, éstos substratos han de ser sometidos a fuertes tratamientos térmicos, a temperaturas superiores a los 1000°C durante tiempos superiores a 15 min. Este proceso es absolutamente incompatible con las tecnologías de Si existentes y por tanto no viable si queremos conseguir combinar las ventajas del GaAs y del Si en un mismo circuito integrado.

- Precapa de As: como hemos visto en el capítulo III sobre nucleación, la existencia de este tipo de capas potencia la nucleación tridimensional al principio del crecimiento, lo cual puede degradar seriamente la planitud del frente de crecimiento.

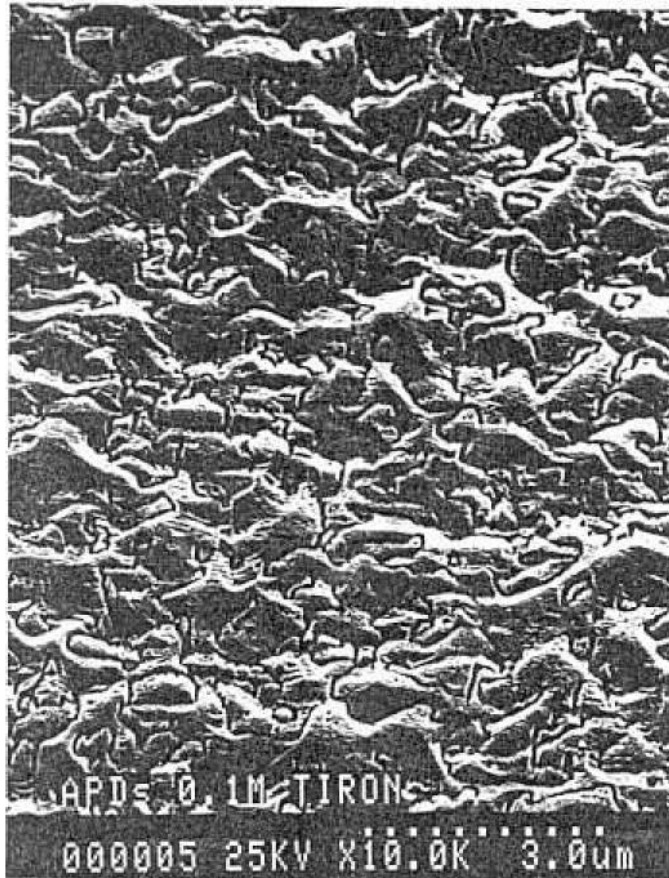
4.2.- Substratos de Si (001) desorientados.

La utilización de substratos de Si (001) desorientados hacia la dirección [110] permite obtener al cabo de cierto espesor epitaxias de GaAs libres de APDs, incluso cuando la superficie de partida del substrato de Si presenta los dos tipos de terrazas [9]. Hasta la fecha no es conocido el mecanismo por el cual se produce este proceso de aniquilación de APDs, fundamentalmente debido a la falta de técnicas experimentales que nos permitan seguir paso a paso la evolución de los APDs durante el crecimiento. Como veremos la utilización in-situ, durante el crecimiento de la técnica RDS, acoplada a nuestro sistema de MBE, nos ha permitido por primera vez realizar un seguimiento de este proceso en tiempo real.

5.- Métodos de detección de la presencia de APDs.

5.1.- Ataque químico.

La presencia de APDs en el material puede revelarse una vez crecida la epitaxia, si es atacada químicamente [10]. Dado que las APBs son zonas defectuosas del material, pues están formadas por enlaces As-As y Ga-Ga, van a ser sitios de ataque preferente. En la fotografía n°1 se puede ver el aspecto que presenta una superficie de GaAs (001) con APDs después de sufrir uno de estos procesos de revelado.



Fot.n°1: superficie de GaAs (001) con APDs después de sufrir un proceso de revelado químico.

Esta es pues una técnica de detección a posteriori, y no nos permite llevar a cabo un seguimiento del proceso de aniquilación de dominios.

5.2.- RHEED.

Antes de empezar a contar como se detecta la existencia de APDs en GaAs mediante RHEED vamos a intentar aclarar las direcciones que vamos a utilizar.

Los azimuts siempre van a referirse a las direcciones del sustrato de Si.

Salvo indicación contraria los substratos que hemos utilizado son obleas de Si (001) desorientadas 2° hacia la dirección [110] (ver figura V.3). Esto significa que van a presentar una distribución de escalones cuyos bordes estarán a lo largo de la dirección $[\bar{1}10]$. Por tanto, cuando nos refiramos al azimut [110] significa que la dirección de incidencia del haz de electrones es paralela a la dirección [110] del substrato de Si, y por tanto perpendicular a la dirección de los escalones de desorientación. Cuando hablemos del azimut $[\bar{1}10]$ la dirección del haz de electrones incidente será paralela a la dirección $[\bar{1}10]$ del substrato y por tanto paralela al borde de los escalones.

Recordemos que la reconstrucción de una superficie de GaAs estabilizada en As tiene una reconstrucción 2×4 . Una superficie de GaAs con bidominios tendrán terrazas con reconstrucciones 2×4 pero giradas 90° unas con respecto a otras. Esto quiere decir que tanto en el azimut [110] como en el $[\bar{1}10]$ vamos a ver la superposición de una periodicidad $2 \times$ y $4 \times$. Como una periodicidad es múltiplo de la otra en ambos azimuts detectaremos una periodicidad $4 \times$. Dado que en un GaAs sin APDs la periodicidad $2 \times$ se observa en un azimut [110], una forma de detectar APDs podría ser detectar una periodicidad $4 \times$ en este azimut. Sin embargo, la orientación de la red de GaAs una vez eliminados los APDs depende críticamente de como se haya iniciado el crecimiento.

El dominio que al final prevalece es aquel que crece encima de las terrazas tipo A de Si, es decir, los que tienen los dímeros de Si paralelos al borde de los escalones de desorientación. La red de GaAs resultante en este caso tiene los

dímeros de As también paralelos a estos bordes de escalón y por tanto la periodicidad $2x$ corresponde al azimut $[110]$. Si previamente al crecimiento de GaAs se forma una capa de As establemente ligada a la superficie de Si, esta reconstruye también en dímeros de As, que en todo punto de la superficie son perpendiculares a los dímeros que presentaba la superficie de Si. Como el dominio que prevalece al final es el mismo que en el caso anterior, ahora la periodicidad $2x$ corresponderá al azimut $[\bar{1}10]$. Cuando esto sucede se dice que ha girado el azimut en el GaAs. Nosotros sólo detectamos un giro de azimut cuando las superficies de Si son expuestas a un flujo de As_4 a temperaturas $\geq 650^\circ C$.

En la fotografía n°2 se puede ver el aspecto que presenta el diagrama RHEED correspondiente al azimut $[110]$ en una epitaxia de GaAs sobre Si que contiene APDs y en la que el dominio que prevalece al final del crecimiento no presenta giro de azimut. La periodicidad $4x$ en este caso evidencia claramente la presencia de dos tipos de terrazas en la superficie de la muestra.

Sin embargo, el hecho de que la primera etapa del crecimiento en GaAs sobre Si se realice a baja temperatura, hace que los diagramas RHEED sean débiles en intensidad; si además un dominio es mucho mayor que el otro en un momento dado, la intensidad que corresponde al dominio más pequeño es prácticamente no detectable en el diagrama RHEED. Así, hay que esperar a subir la temperatura del substrato alrededor de $600^\circ C$ para saber con seguridad si la superficie de GaAs es *monodominio* o *bidominio*.



Fot.n°2: diagrama RHEED en el azimut $[110]$ de una superficie de GaAs sobre Si que contiene bidominios.

Tampoco el RHEED nos permite, por tanto, hacer un seguimiento del proceso de aniquilación de dominio desde las primeras etapas del crecimiento.

5.3.- Reflectancia Diferencial (RD)

Como ya vimos en el capítulo correspondiente a técnicas experimentales, la señal RD ($R_{[110]} - R_{[\bar{1}10]}$) es sensible a la anisotropía superficial (en reflectividad) inducida por la presencia de dímeros de Ga en la superficie de GaAs (001) [11,12].

En el caso de una superficie de GaAs (001) con un solo dominio, los dímeros de Ga se forman a lo largo de la dirección [110] y por tanto su presencia en la superficie origina cambios en $R_{[110]}$. Los dímeros de As se forman a lo largo de la dirección $[\bar{1}10]$ y no inducen ningún cambio en la reflectividad superficial a la longitud de onda λ utilizada. Por tanto la señal RD va a ser en este caso proporcional a la concentración superficial de dímeros de Ga.

Cuando la superficie de GaAs tiene dos tipos de dominios, la dirección [110] de los dímeros de Ga en la terraza A es perpendicular a la dirección $[\bar{1}10]$ de los dímeros de Ga en la terraza B (seguimos teniendo como referencia para las direcciones al substrato de Si).

En este caso se producirán cambios tanto en $R_{[110]}$ como en $R_{[\bar{1}10]}$ y dado que la cantidad de dímeros de Ga que caben en cada terraza es proporcional al tamaño de ésta, el cambio que experimenta $R_{[110]}$ ($R_{[\bar{1}10]}$) será proporcional al tamaño de la terraza en la que los dímeros de Ga están en la dirección [110] ($[\bar{1}10]$). Si llamamos A al tamaño de la terraza A y B al tamaño de la terraza B:

$$\Delta R = R_{[110]} - R_{[\bar{1}10]} = \frac{A - B}{A + B} (R_{[110]} - R_{[\bar{1}10]}) \quad (V.1)$$

Es decir, la señal RD va a ser proporcional a la diferencia relativa entre las áreas de superficie ocupadas por terrazas de tipo A y de tipo B. Si normalizamos esta señal RD a su valor correspondiente a una superficie de GaAs monodominio,

sabremos detectar a qué espesor ha concluido el proceso de aniquilación de APDs.

Como hemos visto anteriormente, cuando crecemos por ALMBE, en cada monocapa la superficie cambia su estequiometría: de estar enriquecida en Ga a estar enriquecida en As. Por tanto si crecemos GaAs sobre Si por ALMBE, seremos capaces de seguir in-situ, durante el crecimiento la evolución de los APDs capa a capa. Esta es la primera vez [13] que una técnica experimental es capaz de dar información cuantitativa sobre el proceso de aniquilación de APDs en GaAs sobre Si.

6.- Estudio del proceso de aniquilación de los APDs en epitaxias de GaAs sobre Si mediante RD.

Todos los experimentos salvo indicación contraria se han realizado en epitaxias de GaAs crecidas sobre substratos de Si (001) desorientadas 2° hacia la dirección [110]. Previamente al crecimiento estos substratos son tratados químicamente para conseguir una delgada capa de óxido libre de carburos de Si, por el método explicado en el capítulo II de esta memoria. Una vez en atmósfera de UHV los substratos de Si son sometidos a un tratamiento térmico, que consiste en estar 20 min. a 800°C, con objeto de desorber esta capa de óxido. Invariablemente todas las superficies así tratadas presentan un diagrama RHEED mezcla de reconstrucciones 2x1 y 1x2; es decir, la superficie de Si tiene dos tipos de terrazas.

Previamente al crecimiento de GaAs sobre Si se realiza el calibrado del flujo de Ga a través de oscilaciones RHEED en homoepitaxias de GaAs; también se

determinan así las condiciones de ALMBE, es decir, la frecuencia de pulsado del haz de As_4 ; es necesario introducir un pulso de As_4 por cada 1.0 Ns dosis de Ga don de $Ns = 6.25 \times 10^{14}$ átomos/cm² que es la cantidad necesaria de átomos de Ga para recubrir una superficie ideal de GaAs (001) con una monocapa de este elemento.

Las condiciones de crecimiento en las capas de GaAs crecidas por ALMBE en las que se va a realizar este estudio son:

- $rg = 0.8$ ml/s

- $BEP(As_4) = 4 \times 10^{-6}$ Torr

- $T_s = 300^\circ C$

- t_{v-ON} : va a variar de unas muestras a otras, ya que queremos estudiar la evolución de los APDs en función de las condiciones de crecimiento.

En la figura V.6 se puede ver un registro típico de la evolución de la señal de RD desde el principio del crecimiento por ALMBE de una epitaxia de GaAs crecida sobre Si. La parte superior de las oscilaciones, donde se observa una saturación de la señal, corresponde a una superficie totalmente recubierta de As. Desde aquí en cada monocapa, una vez cortado el flujo de As_4 , la señal baja hasta un nivel que depende para cada conjunto de condiciones de crecimiento escogido, de la distribución relativa de APDs que contenga la superficie de GaAs que se está caracterizando.

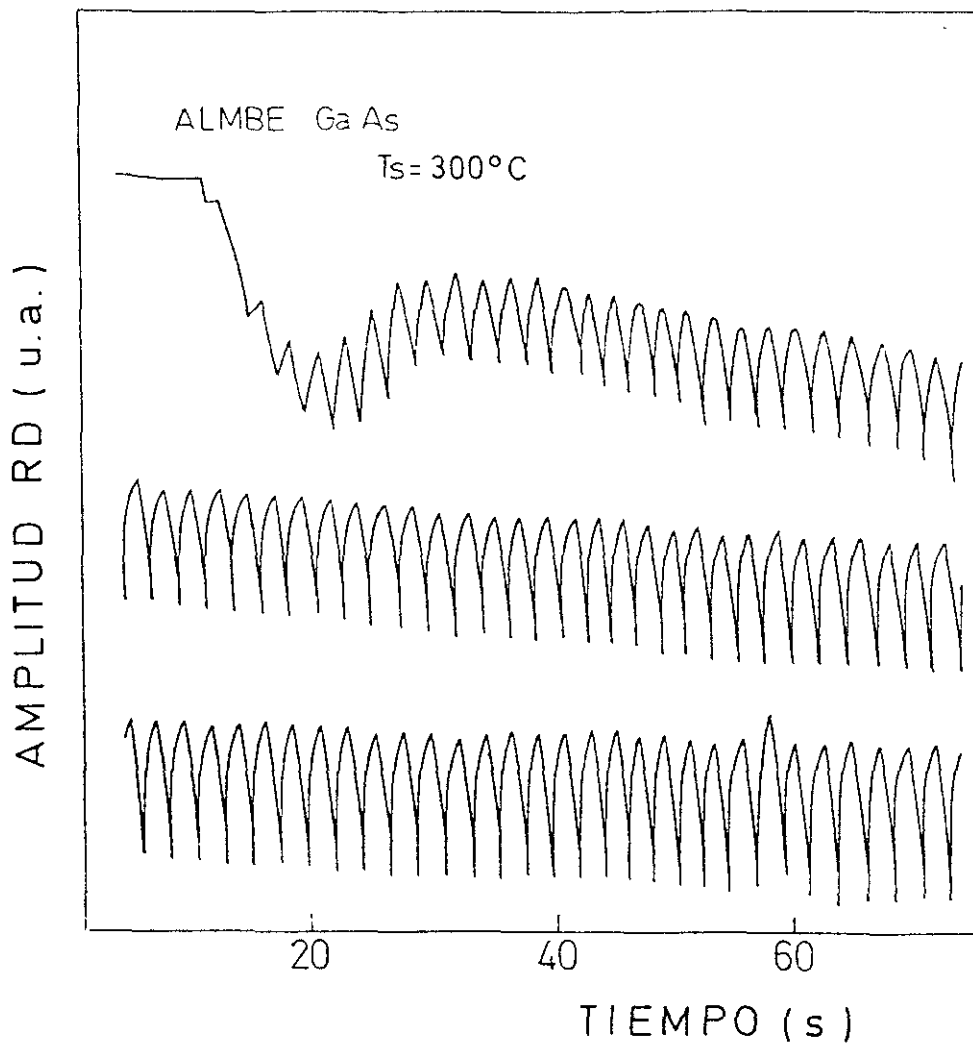


Figura V.6: Típico registro de la señal RD durante el crecimiento por ALMBE de GaAs sobre Si (001) desorientado 2° hacia la dirección [110] que presenta dos tipos de terrazas.

El brusco descenso inicial que experimenta la señal, no se ha interpretado hasta la fecha; lo que sí sabemos es que se observa durante la formación de la interfase entre materiales que tienen grandes diferencias de parámetro de red tales

como InAs/GaAs (7%) o InP/GaAs (3.8%), aunque no parezcan APDs. Por eso es posible que esté relacionado con el proceso de relajación de la red.

En esta figura (V.6) se observa claramente como la amplitud RD va aumentando progresivamente desde el principio del crecimiento hasta alcanzar un valor máximo a partir del cual permanece constante; este valor va a coincidir con el correspondiente a una homoepitaxia de GaAs y por tanto nos indica que un frente de crecimiento con un único dominio ha sido alcanzado.

Para evitar posibles errores en la determinación de la amplitud RD, debido a pequeñas fluctuaciones de la presión de As_4 o de la temperatura del sustrato, que producirían cambios en la amplitud de la señal relacionados con la estequiometría de la superficie y no con la evolución del proceso de aniquilación de los APDs, hemos introducido cada 100 Å de GaAs, lo que denominaremos ciclo-marca.

Un ciclo-marca consiste en interrumpir el flujo de As_4 el tiempo necesario para que la superficie llegue a estar completamente recubierta de Ga. Así la señal RD pasa de ser 0 (superficie recubierta de As, que se comporta isotrópicamente) a saturarse cuando hay depositada más de una capa atómica de Ga. Así podemos detectar la amplitud RD sin posibles fluctuaciones debidas a las condiciones de crecimiento.

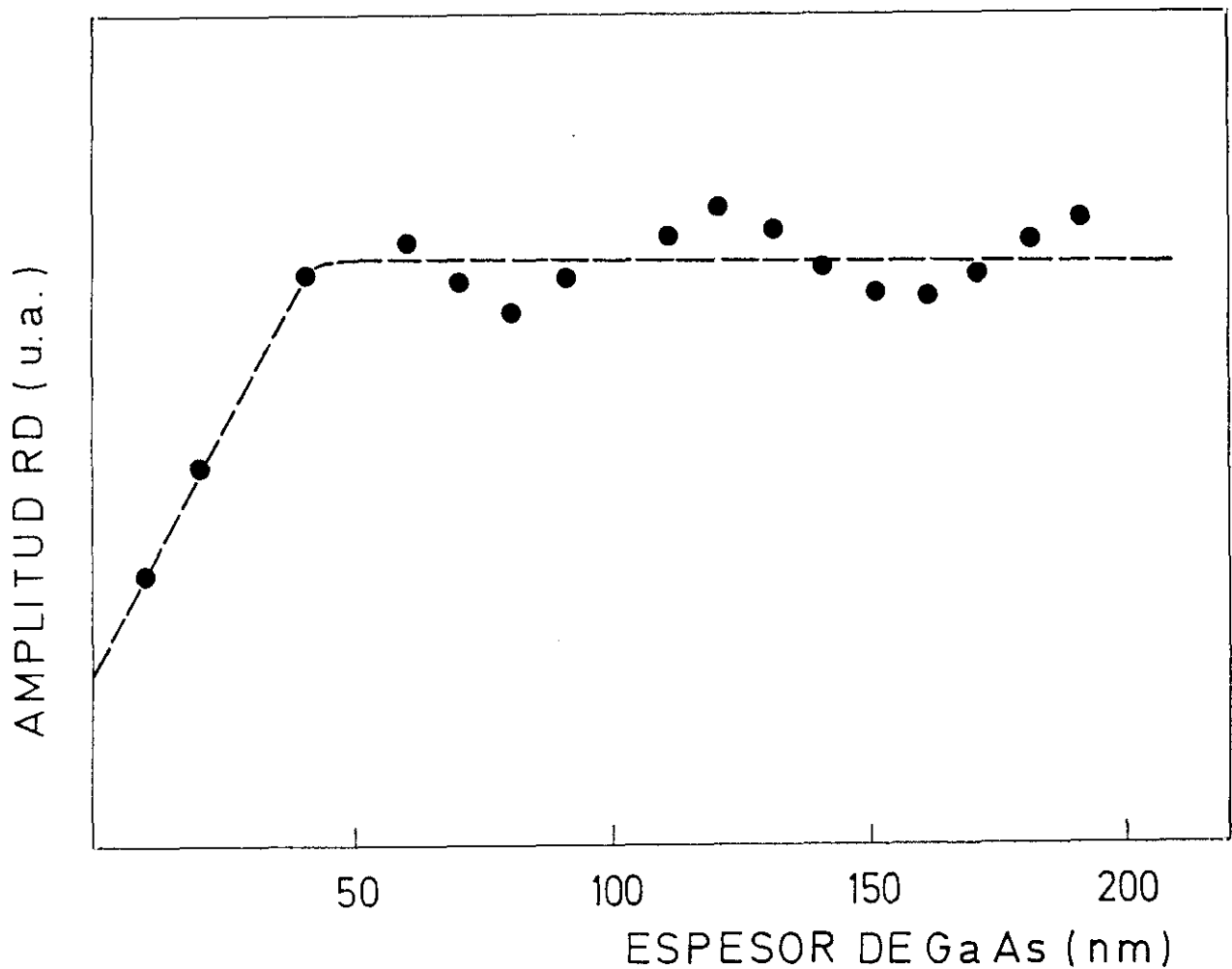


Figura V.7: Evolución de la amplitud de la señal RD (ciclos-marca) en función del espesor de GaAs depositado.

Si representamos la evolución de la amplitud RD de estos ciclos-marcas en función del espesor de GaAs depositado, obtenemos gráficas del tipo de lo que se muestra en la figura V.7. Aquí vemos claramente como la señal sufre un rápido aumento en los primeros 50 nm hasta alcanzar un valor medio máximo y constante que corresponde al término del proceso de aniquilación de los APDs. Las oscilaciones de la amplitud RD son debidas a fenómenos de interferencia entre la luz reflejada en la intercara GaAs/Si con la luz reflejada en la superficie de GaAs; de ahí su comportamiento periódico y su amortiguación con el espesor de GaAs depositado.

Mediante extrapolación de la pendiente inicial de la señal RD, podemos obtener la amplitud RD que correspondería a la superficie de Si (si los dímeros de Si produjeran cambios en la reflectividad) y así obtener la distribución relativa de terrazas A y B en la superficie de partida del substrato de Si.

Para intentar conocer cuál es el mecanismo responsable del proceso de aniquilación de APDs, se ha seguido con RD el crecimiento de epitaxias de GaAs tanto por MBE como por ALMBE variando las condiciones de crecimiento en un amplio rango [14]. En el caso de crecer por MBE, los ciclos-marcas consisten en interrumpir cada 100 Å el flujo de As_4 hasta observar que se satura la señal RD, es decir, hasta que la superficie esta recubierta de Ga.

6.1.- Evolución de APDs y condiciones experimentales.

6.1.1.- Condiciones de crecimiento en muestras crecidas por ALMBE.

Recordemos que $T_s = 300^\circ C$, $rg = 0.8 ml/s$ y $BEP(As_4) = 4 \times 10^{-6}$ Torr. El cambio de condiciones de crecimiento cuando estamos creciendo por ALMBE consiste en cambiar el tiempo de los pulsos de As_4 . De esta forma variamos el recubrimiento de Ga que tiene la superficie en el momento en el que el As_4 incide de nuevo sobre ella. El crecimiento puede tener lugar o bien manteniendo la estequiometría de la superficie, siempre relativamente cerca de una condición de saturación en As ($t_{v-ON} = 0.5s$), en cuyo caso diremos que estamos creciendo en condiciones "ricas en As" o bien permitiendo en cada ciclo que la estequiometría de la superficie alcance prácticamente

un nivel de saturación de Ga, ($t_{v-ON} = 0.35$ s) en cuyo caso diremos que las condiciones son "ricas en Ga".

En la figura V.8 se pueden ver los registros de señal RD correspondientes a condiciones "ricas en As" (V.8a) y "ricas en Ga" (V.8b). Estos registros incluyen un ciclo-marca para ver en cada caso lo alejada de la saturación de Ga que se encuentra la estequiometría de la superficie en cada monocapa. También se puede ver insertado en estas figuras como es la secuencia de tiempos utilizada para pulsar el haz de As_4 en cada caso.

6.1.2.- Condiciones de crecimiento en muestras crecidas por MBE.

En este caso vamos a tener dos grupos de muestras. El primer grupo consiste en capas de GaAs crecidas por MBE a $T_s = 300^\circ C$, $rg = 0.2$ ml/s y $BEP(As_4) = 4 \times 10^{-6}$ Torr.

El segundo grupo de muestras consiste en una primera capa de nucleación de 100 \AA crecida por ALMBE en condiciones "ricas en As" para después proseguir el crecimiento por MBE a temperaturas entre $500^\circ C$ y $580^\circ C$ con $rg = 0.8$ ml/s y $BEP(As_4) = 4 \times 10^{-6}$ Torr. El objeto de la capa de 100 \AA crecida por ALMBE es evitar la aparición de grandes núcleos tridimensionales al principio del crecimiento. El objeto de variar T_s es necesario explicarlo detenidamente.

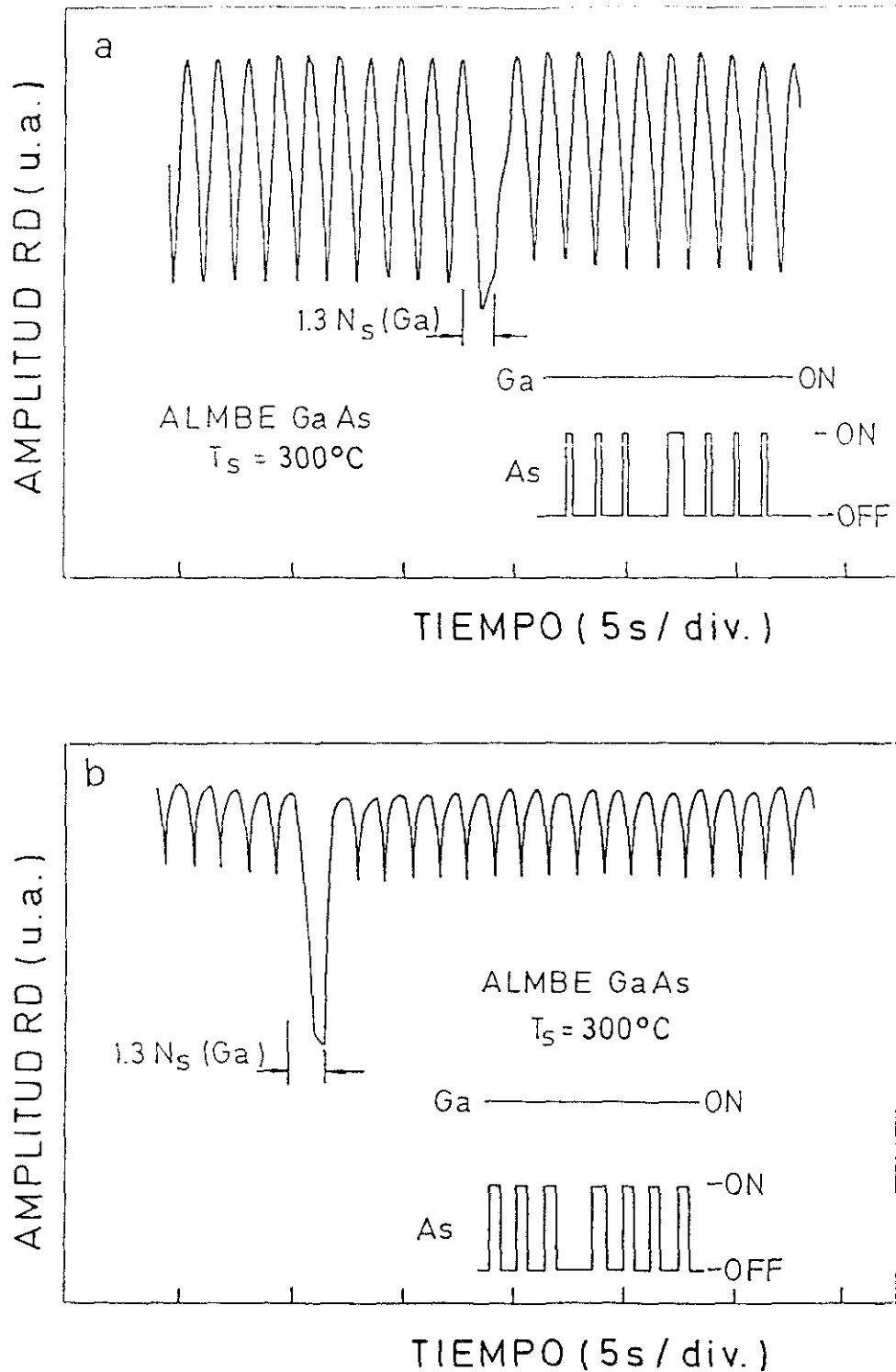


Figura V.8: Evolución de la señal RD durante el crecimiento de GaAs sobre Si (001) 2° OFF hacia la dirección [110], por ALMBE con distinta duración del pulso de As_4 .
a).- $t_{VON} = 0.35$ s: condiciones "ricas en Ga".
b).- $t_{VON} = 0.5$ s: condiciones "ricas en As".
 En ambos casos se incluye la señal correspondiente a una ciclo-marca, con objeto de comparar las diferencias en la evolución de la estequiometría superficial entre condiciones "ricas en As" y "ricas en Ga".

A partir del estudio del comportamiento de I_{00} en superficies de GaAs (001) desorientadas, se ha determinado la temperatura de transición por debajo de la cual el mecanismo de crecimiento por MBE pasa de ser por propagación de escalones a ser por formación de núcleos bidimensionales en las terrazas [15]. Esta temperatura de transición depende de la dirección hacia la que la superficie de GaAs (001) esté desorientada y es más alta en substratos desorientados hacia la dirección [110] que en los desorientados hacia la dirección $[\bar{1}10]$.

En el caso de superficies desorientadas hacia la dirección [110] los escalones de desorientación se encuentran a lo largo de direcciones $[\bar{1}10]$ (escalones $[\bar{1}10]$); si la desorientación es hacia la dirección $[\bar{1}10]$, los escalones se alinean en la dirección [110], escalones [110]. En una superficie de GaAs la configuración atómica de estos dos tipos de escalones es distinta (ver figura V.9).

Los escalones $[\bar{1}10]$ son escalones terminados en átomos de Ga, mientras que los [110] están terminados en átomos de As; estos últimos son sitios de nucleación preferente para los átomos de Ga frente a los primeros. Así el crecimiento por propagación de escalones se mantiene hasta temperaturas más bajas en caso de superficies que presentan escalones terminados en As.

En una superficie de GaAs desorientada que presenta dominios de antifase, los escalones de desorientación, aunque paralelos, pertenecen a redes de GaAs giradas unas con respecto a otras 90° ; estos escalones serán alternativamente

terminados en As o terminados en Ga. Si crecemos a una temperatura tal que sea superior a la temperatura de transición para la propagación de escalones terminados en As pero inferior a la temperatura de transición para la propagación de los escalones terminados en Ga estaremos favoreciendo el crecimiento de un tipo de terraza frente al de la otra, en una superficie de GaAs con bidominios.

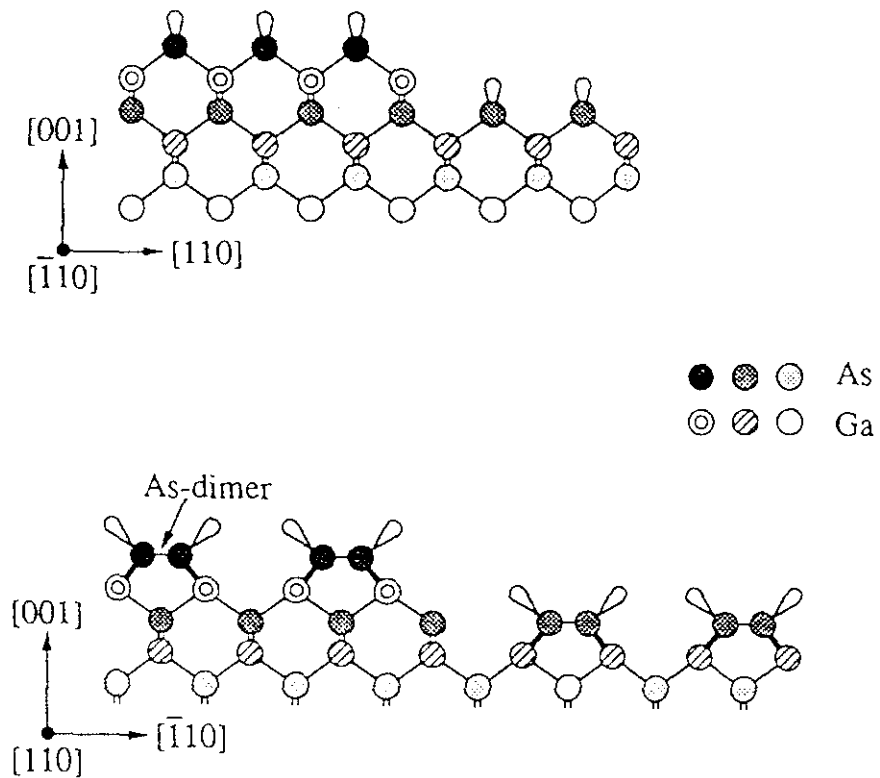


Figura V.9: Representación esquemática de los dos tipos de escalones que pueden aparecer en una superficie de GaAs (001).

6.2.- Resultados experimentales.

En todos los registros obtenidos se observa invariablemente que la amplitud de la señal de RD aumenta rápidamente en los primeros 50 nm de GaAs depositados sobre la superficie de Si. El comportamiento de la señal a partir de este

espesor presenta el siguiente comportamiento:

- Si un frente de crecimiento con un sólo dominio es alcanzado a un espesor de GaAs menor o igual a 50 nm el valor medio de la señal permanece constante desde el momento en el que el mecanismo de aniquilación de los APDs ha concluido.
- Si por el contrario este proceso de aniquilación no ha terminado cuando se han depositado 50 nm de GaAs, el valor medio de la señal RD sigue aumentando lentamente hasta alcanzar un valor máximo y constante en el momento en el que un frente de crecimiento de GaAs con un sólo dominio es alcanzado.

Vamos a centrarnos en el estudio de la evolución de la señal RD en la primera etapa del proceso de aniquilación de los APDs, es decir, en los primeros 50 nm de GaAs crecidos, que es donde la cinética del mecanismo de aniquilación de los APDs es más rápida.

En las figuras V.10, V.11 y V.12 se muestra la evolución de la señal RD en los primeros 500 Å de GaAs crecidos por:

Figura V.10: muestras crecidas por ALMBE en condiciones "ricas en As".

Figura V.11: muestras crecidas por ALMBE en condiciones "ricas en Ga".

Figura V.12: muestras crecidas por MBE a distintas temperaturas.

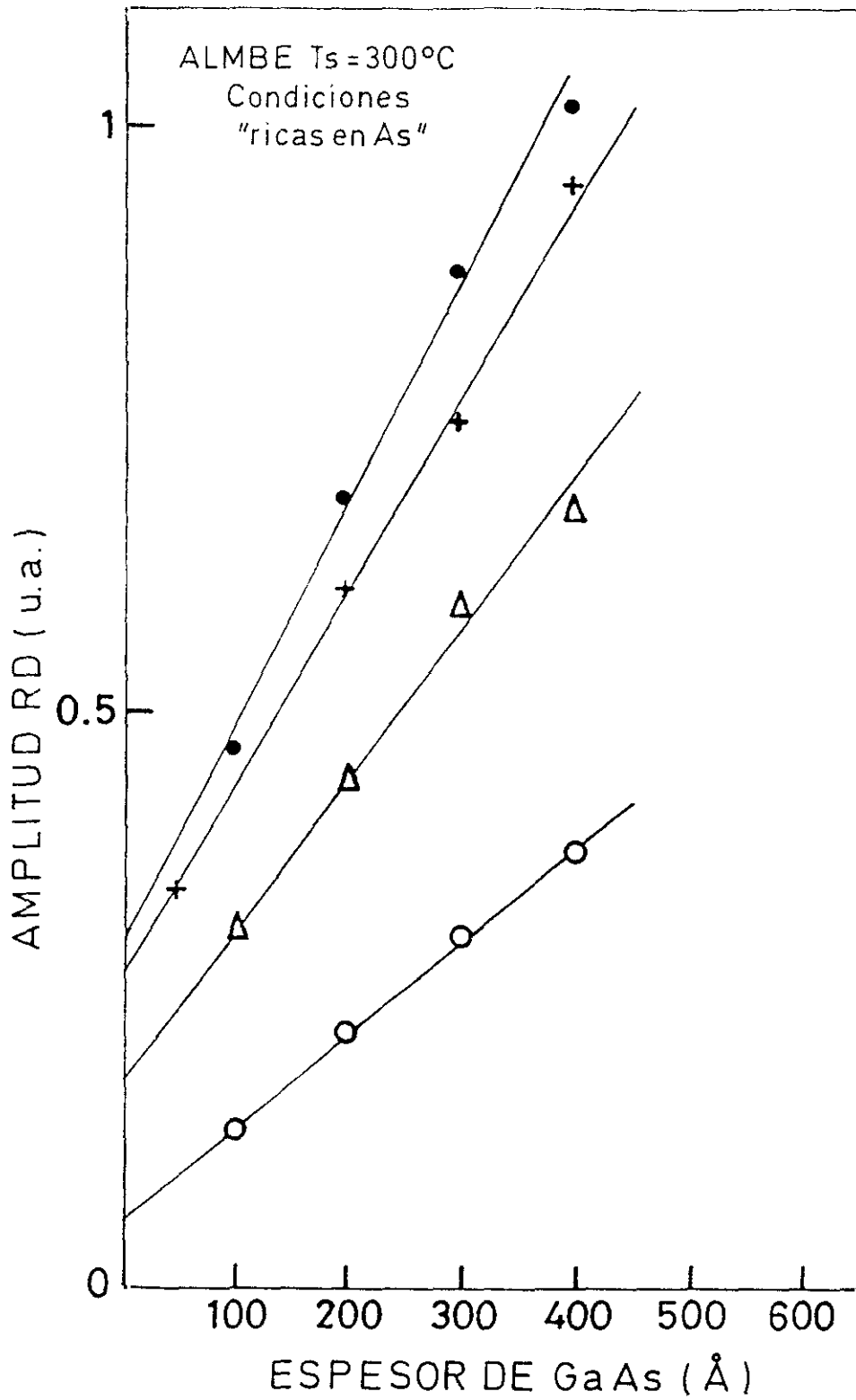


Figura V.10: Evolución de la amplitud RD, normalizada a su valor en una superficie de GaAs monodominio, en función del espesor de GaAs depositado, en diferentes muestras crecidas todas ellas por ALMBE en condiciones "ricas en As"; cada símbolo corresponde a una muestra.

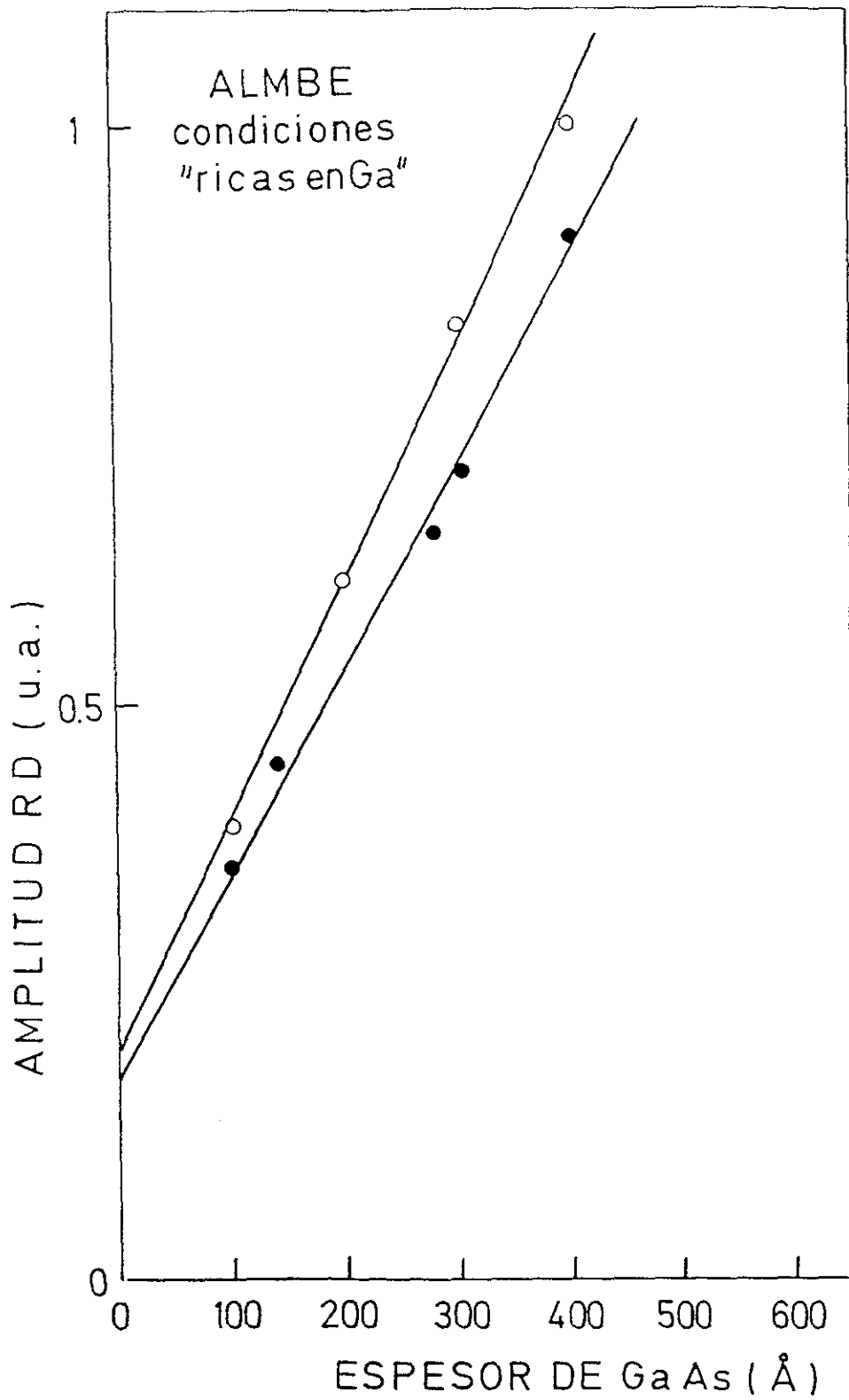


Figura V.11: Evolución de la amplitud RD, normalizada a su valor en una superficie de GaAs monodominio, en función del espesor de GaAs depositado, en diferentes muestras crecidas todas ellas por ALMBE en condiciones "ricas en Ga"; cada símbolo corresponde a una muestra.

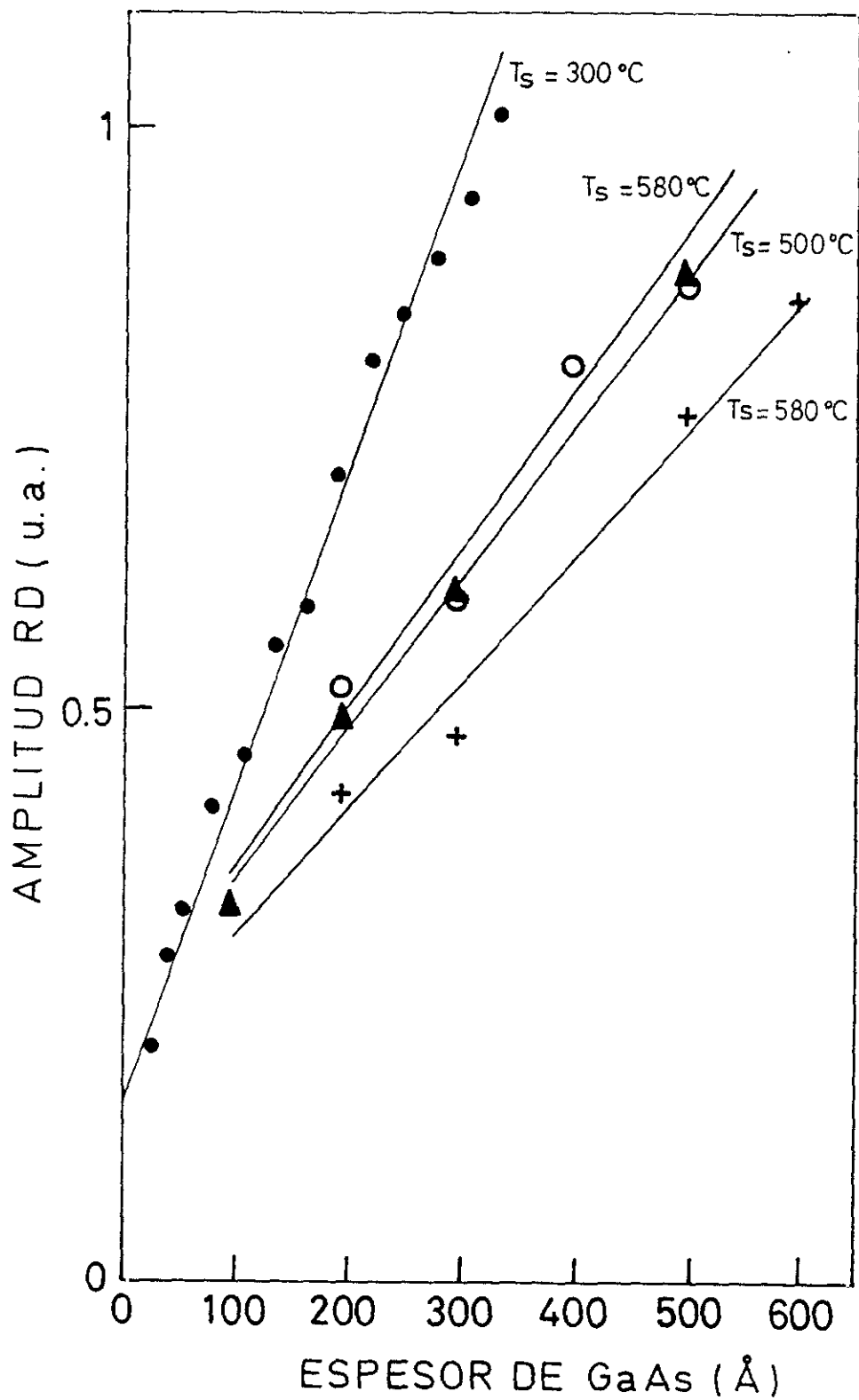


Figura V.12: Evolución de la amplitud RD, normalizada a su valor en una superficie de GaAs monodominio, en función del espesor depositado, en muestras de GaAs crecidas por MBE a distintas temperaturas; cada símbolo corresponde a una muestra.

Antes de hacer ningún comentario sobre los resultados hay que señalar que en todas ellas se representa la amplitud de la señal RD normalizada al valor de esta señal en una superficie de GaAs monodominio. Por tanto cuando la amplitud RD es igual a 1 significa que el proceso de aniquilación de dominios ha terminado.

El punto de corte de cada una de las rectas con el eje vertical (amplitud RD) como vimos se puede relacionar con la distribución relativa de terrazas que presenta la superficie de partida del substrato de Si. Concretamente:

- Amplitud RD = 0: 50% terraza A y 50% terraza B.
- Amplitud RD = 0.5: 75% terraza A y 25% terraza B.
- Amplitud RD = 1: 100% terraza A y 0% terraza B.

Para entender la figura V.12 hay que recordar que excepto en la muestra en la que $T_s = 300^\circ\text{C}$, los 100 Å primeros de GaAs han sido crecidos por ALMBE. Como lo que nos interesa es ver como evoluciona el proceso de aniquilación por GaAs crecido por MBE a distintas temperaturas, solo representamos como se comporta la señal RD a partir de estos 100 Å. Además si queremos relacionar el proceso de evolución con la distribución relativa de dominios en la superficie de partida, en este caso deberemos referirnos a la superficie de GaAs antes de iniciar el crecimiento por MBE, es decir, a la superficie de GaAs a los 100 Å de espesor.

En las tres figuras se ve claramente cómo para unas mismas condiciones de crecimiento, la pendiente del proceso de evolución de los APDs es mayor cuanto

mayor es la desigualdad ente el área ocupada por uno y otro tipo de terrazas en la superficie de partida, o lo que es lo mismo, cuanto mayor sea el área ocupada por la terraza que hemos llamado A. Como ya señalamos anteriormente, el dominio de GaAs que crece sobre la terraza tipo A es el que prevalece una vez terminado el proceso de aniquilación.

Para conocer la dependencia con la distribución inicial de terrazas en la superficie de partida, hemos representado en la figura V.13 el tamaño inicial en % del dominio A frente a la pendiente del proceso de evolución de los APDs. Claramente, para cada grupo de muestras, este comportamiento es lineal, es decir, el cambio de pendiente es proporcional al cambio del tamaño inicial del dominio que al final va prevalecer. Lo que no indica este comportamiento, es que la cinética del proceso es idéntica dentro de cada grupo de muestras: dependiendo del tamaño inicial del dominio que desaparece, la epitaxia de GaAs "consigue" o no "consigue" alcanzar un frente de crecimiento con un solo dominio a los 50 nm de espesor.

A partir del comportamiento lineal que presentan en la figura V.13 las muestras crecidas por MBE a distintas temperaturas, también obtenemos que el favorecer el crecimiento de un tipo de terraza no modifica en absoluto la cinética del proceso de aniquilación de los APDs. La posibilidad de que el mecanismo responsable del proceso de aniquilación d los APDs fuera el crecimiento preferente en un tipo de terraza en la superficie de GaAs bidominio ha sido apuntado por algunos autores [16]; sin embargo, nuestros resultados experimentales no van en esta dirección.

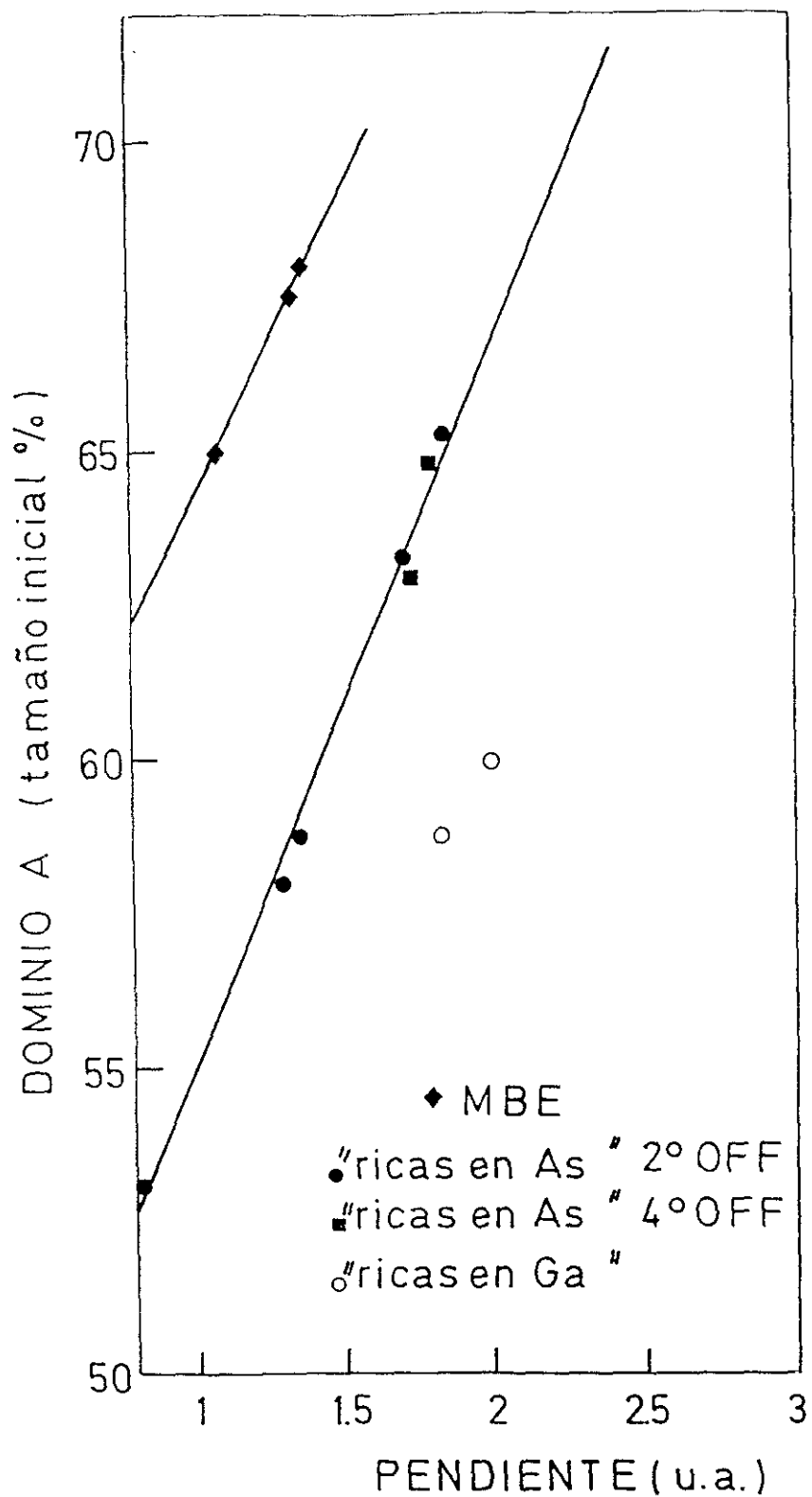


Figura V.13: En esta gráfica se representa el valor de la pendiente de la evolución de la señal RD, en los primeros 50 nm de GaAs, en función del tamaño inicial del dominio A en cada muestra.

Para ver la influencia de las condiciones de crecimiento en la cinética del proceso, deberemos comparar la evolución de éste en muestras cuya superficie de partida tenga la misma distribución inicial de terrazas. En la figura V.14 se puede ver la evolución del proceso de aniquilación de los APDs en tres muestras crecidas sobre superficies de Si con la misma distribución inicial de terrazas pero con distintas condiciones de crecimiento.

Estos resultados señalan que la cinética del proceso es más rápida en la muestra crecida por MBE, que en muestras crecidas por ALMBE; dentro de estas últimas, la cinética del proceso es más rápida en muestras crecidas en condiciones "ricas en Ga" que en aquellas crecidas en condiciones "ricas en As".

El hecho de que la cinética sea mas rápida en muestras crecidas en condiciones "ricas en Ga" podría significar que las APDs estuvieran constituidos por enlaces Ga-Ga ya que la probabilidad de formación de éstos sería mayor en estas muestras que en las crecidas en condiciones "ricas en As". Existen modelos [17] que proponen que el mecanismo responsable del proceso de aniquilación es que las APBs están constituidas por enlaces o bien Ga-Ga o bien As-As. En ambos casos estas APBs están en planos de la familia $\{111\}$ y pueden encontrarse y aniquilarse mutuamente. Dependiendo de si las fronteras son tipo Ga-Ga o As-As se gira o no se gira el azimut respectivamente. Sin embargo, nosotros en ningún caso hemos observado un giro del azimut en el GaAs por el hecho de cambiar las condiciones de crecimiento, si previamente no hemos incorporado intencionadamente una capa de As establemente

ligada a la superficie de Si.

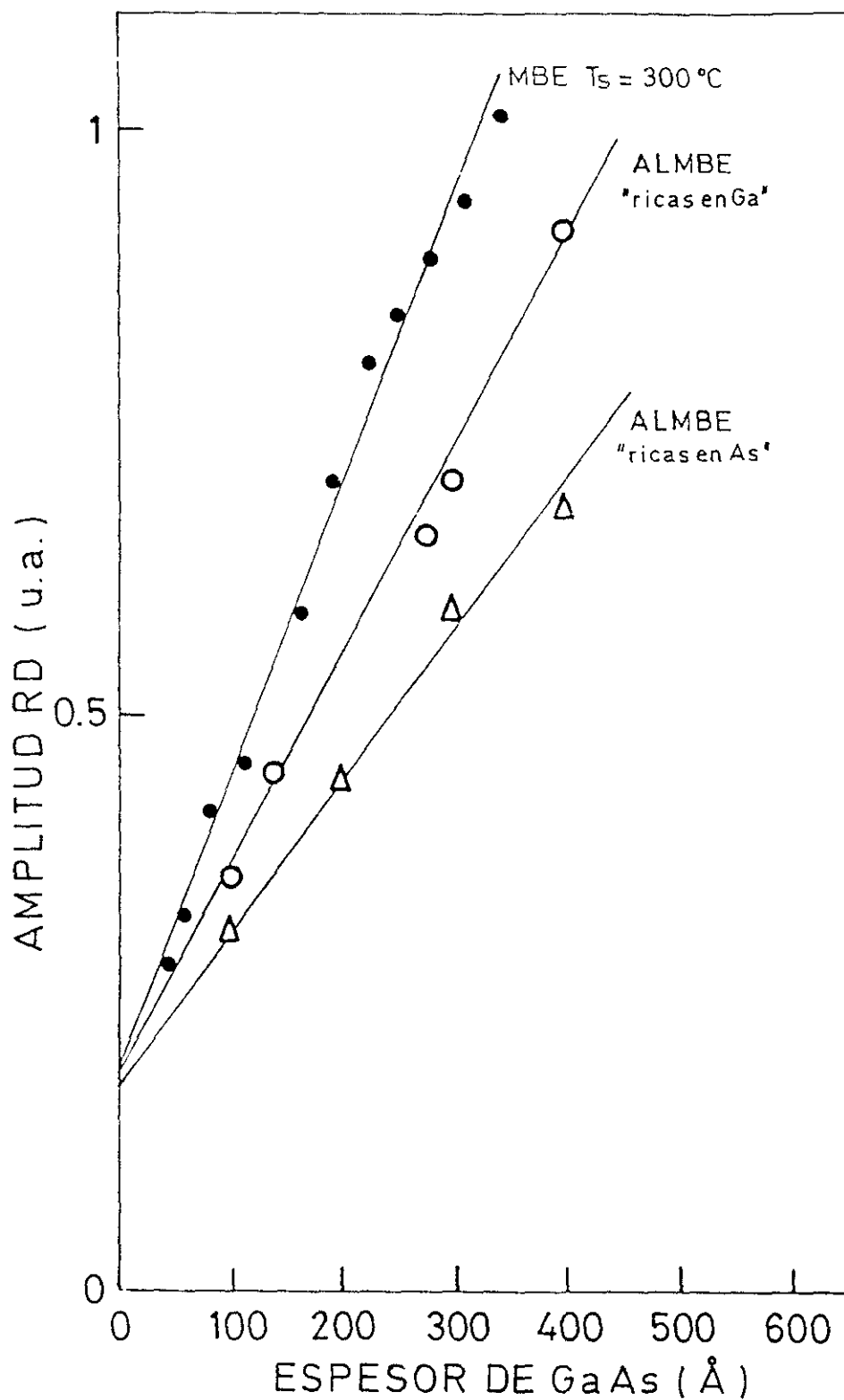


Figura V.14: Evolución de la señal RD, normalizada a su valor en una superficie de GaAs monodominio, para muestras crecidas en diferentes condiciones de crecimiento sobre substratos de Si (001) 2° OFF cuya distribución relativa inicial de terrazas es similar.

Por otro lado, en las muestras de MBE crecidas a $T_s = 300^\circ\text{C}$, la presión de As_4 es idéntica a la utilizada en las muestras crecidas por ALMBE, con la diferencia de que en el caso de crecimiento por MBE la célula permanece ininterrumpidamente abierta durante todo el crecimiento; es decir, las condiciones de crecimiento son mucho más "ricas en As" que en cualquier muestra crecida por ALMBE. Por tanto en este tipo de muestras (MBE, $T_s = 300^\circ\text{C}$) se favorecería la formación de enlaces As-As frente a las enlace Ga-Ga y si estas últimas fueran las responsables del proceso de aniquilación de las APDs, la cinética del proceso en el caso de MBE debería de ser la más lenta. Como se puede comprobar en la figura V.14 experimentalmente ocurre justo lo contrario: la cinética del proceso es más rápida en el caso de crecimiento por MBE a $T_s = 300^\circ\text{C}$.

A la vista de estos resultados podemos decir que la cinética del proceso de aniquilación de los APDs depende ligeramente de la condiciones de crecimiento y que un frente de crecimiento con un solo dominio se consigue antes cuanto menor sea el tamaño de la terraza B en la superficie de partida del substrato de Si.

Una forma, por tanto, de disminuir el espesor de GaAs al cual se consigue que desaparezcan los APDs sería reducir el tamaño de la terraza B en la superficie de partida del substrato de Si, aumentando su desorientación.

Hasta ahora los resultados expuestos corresponden a epitaxias sobre substratos de Si desorientados 2° hacia la dirección [110]. Si crecemos ahora GaAs

sobre sustratos de Si (001) desorientados 4° hacia la dirección [110], el tamaño inicial de las terrazas será aproximadamente la mitad que en el caso anterior y por tanto deberíamos obtener un frente de crecimiento con un único dominio aproximadamente con la mitad de espesor de GaAs depositado.

Sobre este tipo de sustratos desorientados 4°, hemos crecido epitaxias de GaAs por ALMBE en condiciones "ricas en As". Increíblemente el comportamiento del proceso de aniquilación de los APDs es idéntico al obtenido para epitaxias de GaAs crecidas en las mismas condiciones sobre sustratos de Si desorientados 2°. El comportamiento de estas muestras (4° off) está representado en la figura V.13. Los puntos correspondientes se ajustan perfectamente al comportamiento lineal que tienen las epitaxias de GaAs crecidas sobre sustratos de Si desorientados 2°.

6.3.- Discusión de los resultados

Antes de discutir nuestros resultados experimentales, haremos un breve resumen de los mismos:

- La cinética del proceso de aniquilación no cambia modificando la probabilidad de formación de enlaces As-As y Ga-Ga, ya que en ningún caso se observa que la epitaxia de GaAs monodominio resultante presente un giro de azimut.

- La cinética del proceso de aniquilación no cambia favoreciendo el crecimiento de una de la dos terrazas que presenta una superficie de GaAs bidominio.
- La presencia de escalones en la superficie de Si de partida en una dirección preferente es necesaria para conseguir una epitaxia de GaAs monodominio sobre un substrato de Si con dos tipos de terrazas.
- La cinética del proceso de aniquilación no depende de la densidad de escalones de desorientación que presente la superficie de partida del substrato de Si, es decir, no depende de la desorientación de éste.
- La cinética del proceso de aniquilación depende del modo de crecimiento utilizado para crecer la epitaxia de GaAs.

Como vimos en el capítulo III sobre nucleación de GaAs sobre Si, existe una fuerte relación entre el modo de crecimiento de las primeras capas de GaAs y el proceso de relajación de la red. Por otro lado, hemos demostrado que la cinética de la evolución de los APDs depende del modo de crecimiento utilizado. Todo ello, junto con el resto de los resultados experimentales, nos inducen a pensar que el proceso de aniquilación de dominios pudiera depender, a través del modo de crecimiento, del proceso de relajación de la red.

Podríamos así entender por qué se observa idéntica evolución de los dominios de antifase en superficies de Si con distinta densidad de escalones .

Como expusimos en el capítulo III, la presencia de una distribución periódica de escalones en la superficie de Si interviene en el proceso de relajación de la red, ya que éstos son sitios de nucleación preferente para las dislocaciones de tipo I y por tanto es menor el número de dislocaciones de tipo II que se forman en la intercara GaAs/Si. Así, cambiando la desorientación del sustrato, aún modificando el tamaño de las terrazas en su superficie, no modificamos la distribución de dislocaciones necesarias para relajar la tensión que aparece en la intercara debido al 4% de diferencia entre el parámetro de red del GaAs y del Si (una dislocación de tipo I cada 25 planos atómicos de GaAs). Si en el proceso de aniquilación de alguna manera interviniera la interacción dislocación-escalón el número de sitios donde esta interacción se produce no se va a modificar por aumentar al doble la desorientación.

Parece claro por tanto que todo aquello que modifica de alguna forma el proceso de aniquilación de los APDs se puede relacionar con el modo en que se lleva a cabo el proceso de relajación de la red de GaAs.

Para verificar este hecho sería necesario estudiar el mecanismo de evolución de los APDs, por ejemplo en:

- Sistemas que presentando APDs estuvieron formados por materiales con idénticos parámetros de red, de forma que no fuera necesario un

proceso de relajación en la intercara. Posibles candidatos sería: GaAs/Ge ó GaP/Si.

- Cambiar la densidad de dislocaciones en la intercara del material, es decir, crecer sobre Si compuestos con mayor o menor parámetro de red que el GaAs. Posibles candidatos serían: $\text{GaAs}_{1-x}\text{P}_x$ y $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ variando la composición, x, en ambos.

- Utilizar substratos desorientados con longitudes de terrazas completamente distintas, y que no fueran múltiplo de la distancia necesaria entre dislocaciones como en el caso del sistema GaAs/Si. Es decir, utilizar substratos con desorientación menor de 2°.

7.- Heteroestructuras GaAs/AlAs crecidas por ALMBE sobre GaAs/Si donde el GaAs es monodominio.

La posibilidad que nos ofrece la técnica RDS de conocer in-situ en que momento del crecimiento la red de GaAs crecida sobre Si presenta un único dominio, nos permite, como veremos, obtener epitaxias de gran calidad óptica.

Sobre una capa de GaAs de sólo 750 Å crecida por ALMBE en condiciones "ricas en As" a $T_s = 300^\circ\text{C}$, en la que el proceso de aniquilación de los APDs ha concluido a los 500 Å y que ha sido sometida a un TC (10 min. 580°C) para completar el proceso de relajación de la red, crecemos también por ALMBE a

$T_s = 300^\circ\text{C}$ una estructura que consiste en un pozo cuántico de 50 \AA confinado por dos superredes de período corto $(\text{GaAs})_7/(\text{AlAs})_3$ de $0.1 \mu\text{m}$ de espesor. Los espectros de PL y PR correspondiente a esta estructura pueden verse en la figura V.15.

Es increíble que con una capa tan delgada de GaAs separando la estructura del substrato de Si, se obtenga intensidad de luminiscencia en el pozo cuántico y transiciones bien definidas para todos los componentes de la epitaxia en el espectro de PR.

Si aumentamos el espesor de la capa de GaAs a $1.2 \mu\text{m}$ la mejora del comportamiento óptico es muy notable. Ahora la capa de GaAs previa al crecimiento de la heteroestructura consiste en 2000 \AA de GaAs crecidas por ALMBE a $T_s = 300^\circ\text{C}$ y $1 \mu\text{m}$ GaAs crecido por MBE a 580°C . La estructura es idéntica al caso anterior salvo que las superredes de período corto en estas muestras consisten en $(\text{GaAs})_7/(\text{AlAs})_5$.

En la figura V.16 se pueden ver los espectros de PL y PR de esta muestra. La anchura a mitad de altura del pico de PL asociado al pozo cuántico es de 7.5 meV y es comparable a los obtenidos en este mismo tipo de estructuras crecidas sobre substratos de GaAs [18].

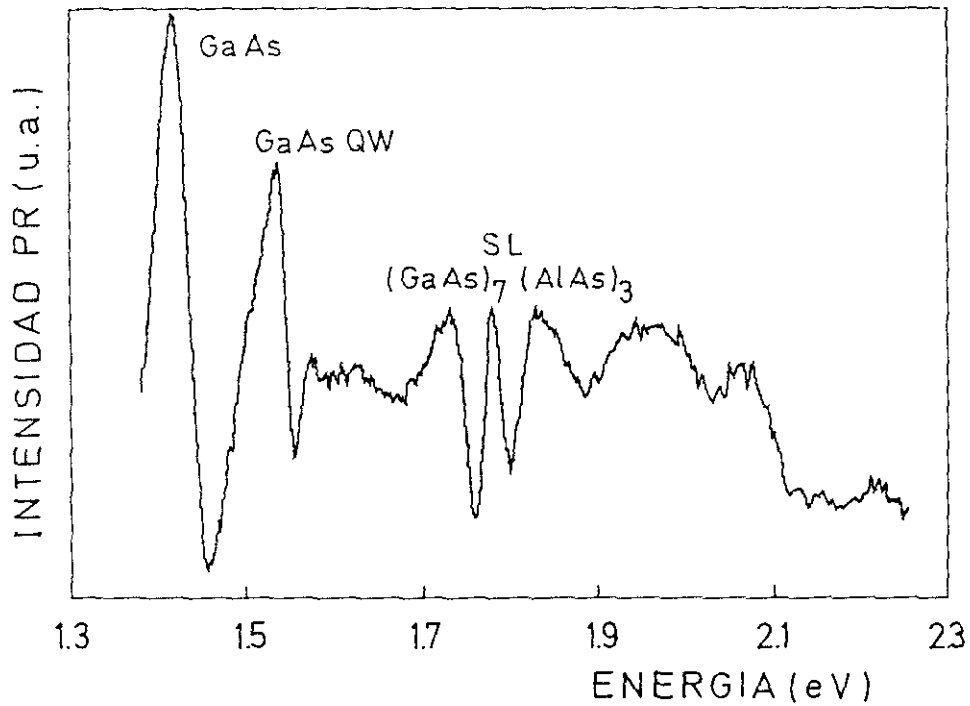
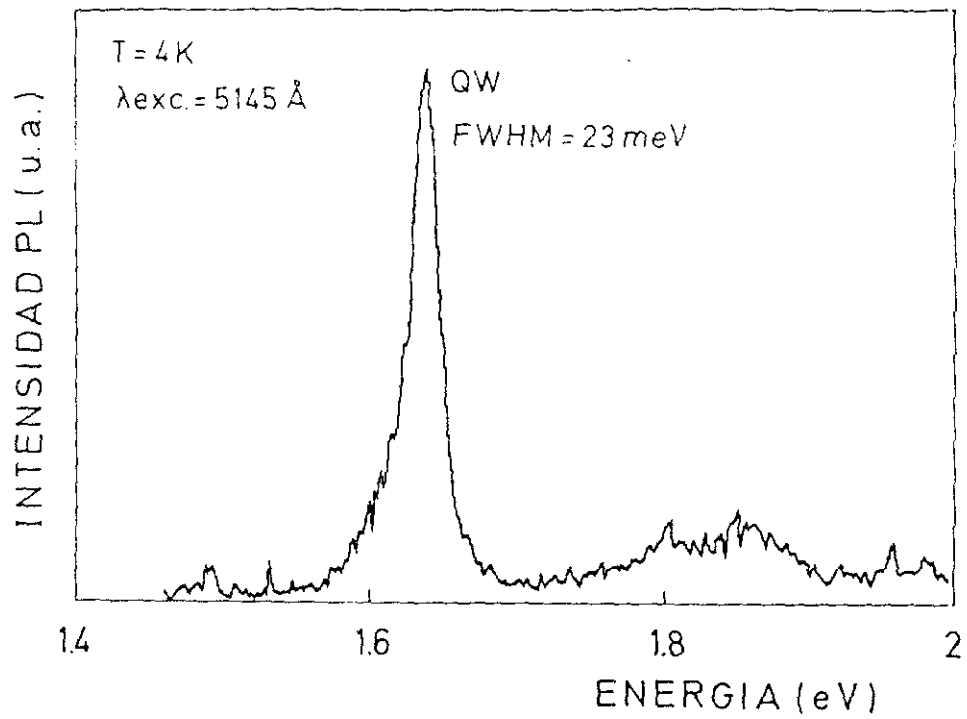


Figura V.15: Espectros de PL y PR correspondientes a una estructura QW de 50 Å de GaAs confinado por superredes AlAs/GaAs de período corto; dicha estructura ha sido crecida sobre una capa de GaAs de sólo 75 nm de espesor en la que el proceso de aniquilación de los APDs finalizó a los 50 nm.

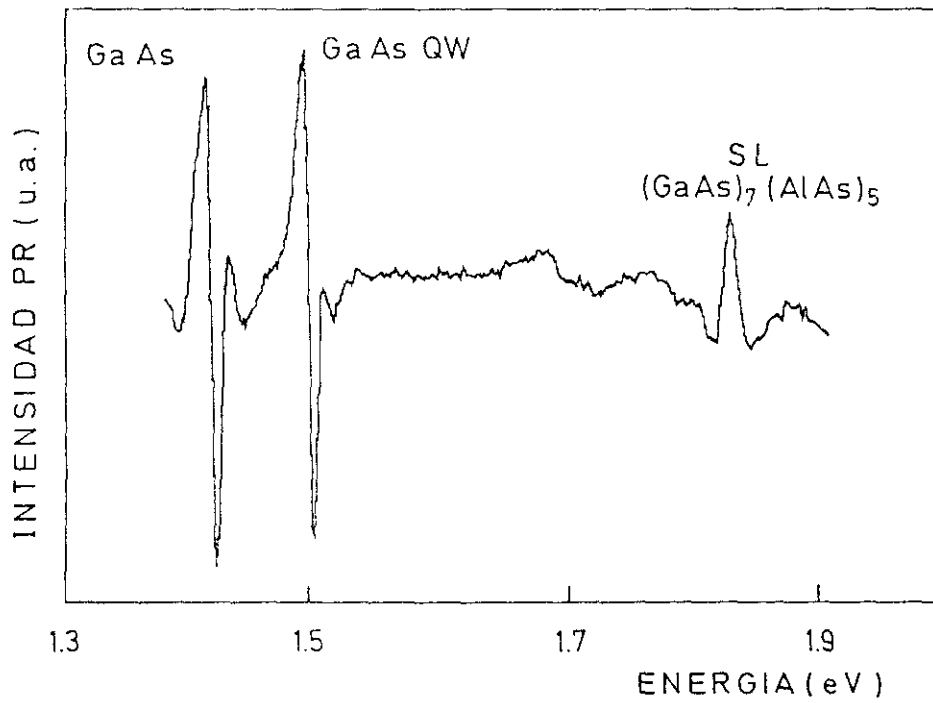
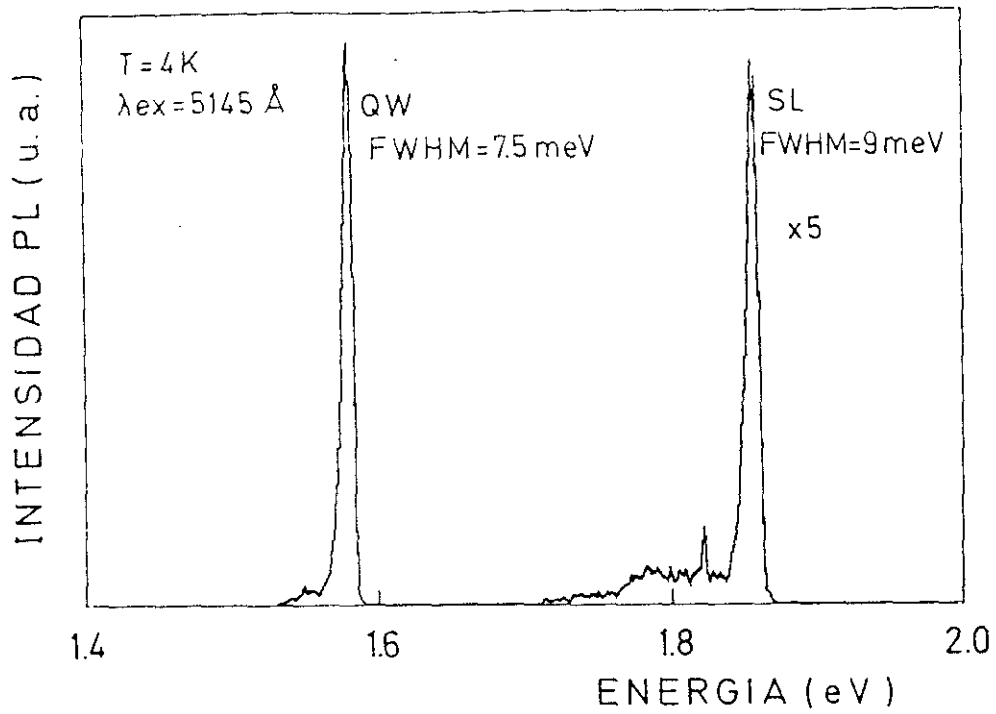


Figura V.16: Espectros de PL y PR correspondientes a una estructura similar a la descrita en la figura V.15 sólo que ahora la capa de GaAs es de $1.2 \mu m$.

Conclusiones.

A partir del estudio del proceso de aniquilación de los APDs en GaAs crecido sobre substratos de Si (001), que presentan dos tipos de terrazas en su superficie, mediante el seguimiento de la señal RD hemos obtenido:

- El proceso de aniquilación de los APDs es operativo desde el principio del crecimiento.
- Es posible obtener un frente de crecimiento monodominio para un espesor de GaAs de 50 nm mediante ALMBE.
- Todos los resultados experimentales parecen poner de manifiesto que el mecanismo de aniquilación de los APDs está directamente relacionado con el proceso de relajación de la red de GaAs, pero para demostrarlo sería necesario más trabajo experimental.
- Se han obtenido estructuras GaAs/AlAs crecidas por ALMBE con excelentes propiedades ópticas, sobre capas de GaAs monodominio, de tan sólo 1.2 μm de espesor, crecidas sobre substratos de Si.

REFERENCIAS:

- [1] H. Kroemer, *J. Vac. Sci. Technol. B* **5**, 1150 (1987).
- [2] D. J. Chadi, *Phys. Rev. Lett.* **43**, 43 (1979).
- [3] D. J. Chadi, *Phys. Rev. Lett.* **59**, 1691 (1987).
- [4] K. Miki, H. Tokumoto, T. Sakamoto and K. Kajimura, *Jpn. J. Appl. Phys.* **28**, L1483 (1989).
- [5] D. E. Aspnes and J. Ihm, *Phys. Rev. Lett.* **57**, 3054 (1986).
- [6] H. Kroemer, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* **67**, 3 (1986).
- [7] R. D. Bringans, M. A. Olmstead, R. I. G. Uhrberg and R. Z. Bachrach, *Phys. Rev. B* **36**, 9569 (1987).
- [8] R. Fisher, H. Morkoç, D. A. Neumann, H. Zehel, C. Choi, N. Otsuka, M. Longerbone and L. P. Erickson, *J. Appl. Phys.* **60**, 1640 (1986).
- [9] H. Kawamani, A. Hatoyoma, K. Nagai and Y. Hagashi, *Jpn. J. Appl. Phys.* **26**, L173 (1987).
- [10] H. Noge, H. Jano, T. Kato, M. Hashimoto and I. Igarashi, *J. Cryst. Growth* **83**, 431 (1987).
- [11] D. E. Aspnes, J. P. Harbison, A. A. Studna and L. T. Florez, *Phys. Rev. Lett.* **59**, 1687 (1987).
- [12] F. Briones and Y. Horikoshi, *Jpn. J. Appl. Phys.* **29**, 1014 (1990).
- [13] Y. González, L. González and F. Briones, *Jpn. J. Appl. Phys.* **30**, L235 (1991).
- [14] Y. González, L. González and F. Briones, aceptado para su publicación en *J. Cryst. Growth* (1991).

- [15] T. Shitara, J. Zhang, J. H. Neave and B. A. Joyce, Proc. 1st EPI, April 1-7, 1990, Budapest, Hungary.
- [16] P. R. Pukite and P. I. Cohen, Appl. Phys. Lett. **50**, 1739 (1987).
- [17] J. Varrio, H. Asonen, J. Lammasniemi, K. Rokennus and M. Pessa, Appl. Phys. Lett. **55**, 1987 (1989).
- [18] F. Briones, L. González, M. Recio and M. Vázquez, Jpn. J. Appl. Phys. **26**, L1125 (1987).

VI.- CRECIMIENTO DE GaAs SOBRE SUBSTRATOS DE Si TRATADOS A BAJA TEMPERATURA.

1.- Introducción

El objeto tecnológico último de nuestro estudio es conseguir crecer epitaxias GaAs con calidad suficiente para poder integrar dispositivos de semiconductores compuestos III-V sobre sustratos de Si. Para evitar la contaminación con materiales III-V de las líneas de procesamiento de Si, los dispositivos III-V han de ser crecidos sobre sustratos previamente procesados mediante tecnologías de Si (CMOS,...). El funcionamiento de los circuitos de Si después de la integración de dispositivos III-V impone que todo proceso relacionado con éstos no supere los 400°C.

Hasta este momento hemos estudiado y ofrecido alternativas a los distintos problemas intrínsecos que presenta el sistema GaAs/Si, con objeto de mejorar la calidad de las epitaxias, utilizando en la mayoría de los casos crecimiento por ALMBE a $T_s = 300^\circ\text{C}$, temperatura que está por debajo del límite previamente citado.

Sin embargo, la preparación convencional de los sustratos de Si para el crecimiento epitaxial (ver capítulo II) incluye una etapa a alta temperatura (800-900°C durante decenas de minutos) lo cual no es compatible con la tecnología de circuitos integrados de Si. Por lo tanto, para que el proceso completo, desde la preparación del sustrato hasta el crecimiento epitaxial, sea compatible con los actuales procesos tecnológicos de Si, es absolutamente necesario desarrollar un proceso alternativo de preparación de sustratos que no incluya ningún paso a alta temperatura.

Recientemente han aparecido en la literatura métodos para conseguir superficies de Si limpias a nivel atómico en las que no interviene ningún proceso a alta temperatura. La combinación de estos nuevos métodos de preparación del sustrato con el posterior crecimiento de estructuras III-V por ALMBE, supondría un gran avance hacia un real desarrollo de la tecnología de GaAs sobre Si.

2.-Métodos de preparación de sustratos de Si a baja temperatura.

2.1.- Limpieza de sustratos de Si mediante plasma de H₂.

El uso de plasma de H₂ ha demostrado ser efectivo para la limpieza a baja temperatura (200-400°C) de superficies semiconductoras. Dos modos distintos de producir átomos y moléculas de hidrógeno excitadas se han publicado recientemente en la literatura [1,2]. En un caso [1] el plasma, producido por una descarga de microondas (2.45 GHz) a presiones de H₂ entre 5×10^{-5} y 7×10^{-4} Torr, es confinado mediante resonancia ciclotrón (ECR). La temperatura del sustrato se mantiene a 400°C. Otros autores [2] producen el plasma mediante radiofrecuencia en una cámara alejada de la muestra. Las presiones de H₂ utilizadas son de 3-50 mTorr a temperaturas del sustrato de 250-300°C.

En ambos casos antes de su introducción en el reactor de H₂, las obleas son sometidas a los procesos convencionales de ataque húmedo, descritos en el capítulo II de esta memoria.

Se ha demostrado que el ataque del óxido de Si por reacción química con átomos de hidrógeno es muy efectivo, produciendo superficies de Si limpias y planas, preparadas para el crecimiento epitaxial. Sin embargo, debido a las altas presiones de hidrógeno utilizadas, se necesitan tiempos largos para bombear el H₂ una vez acabado el proceso de limpieza, haciéndolo inviable en sistemas de UHV. En particular, después de quitar el óxido, la superficie de Si es extremadamente sensible a la contaminación por hidrocarburos (bomba turbo-molecular) y al oxígeno residual en el sistema.

2.2.- Preparación de substratos de Si mediante formación de una capa pasivante de hidrógeno.

Resultados experimentales recientes han demostrado que la superficie de Si queda terminada en una capa de hidrógeno cuando se sumerge en soluciones líquidas que contienen HF: como HF y agua, HF y etanol [3] o exponiendo la oblea a vapores de HF [4].

Esta capa de hidrógeno reduce en varios órdenes de magnitud la incorporación de impurezas [3-5] sobre la superficie de Si (001) con respecto a la superficie Si (001) no pasivada. La pasivación de la superficie de silicio se pierde por la desorción de hidrógeno a temperaturas del substrato entre 400 y 550°C.

El ataque del óxido de Si mediante tratamientos con HF es un proceso bien conocido de antiguo. Queda sin embargo por demostrar que la pasivación de la

superficie producida por la capa de H adsorbida es suficientemente estable como para evitar totalmente la incorporación de impurezas durante las etapas previas al crecimiento epitaxial.

3.- Resultados experimentales.

3.1.- Ataque de óxido de Si con plasma de H₂.

Nosotros hemos hecho varios experimentos en este sentido, produciendo el plasma de H₂ en la esclusa del sistema MBE, que está dotado de un sistema de pulverización catódica. El proceso de pulverización se ha realizado sin polarizar negativamente los substratos, de forma que los iones H⁺ no son intencionadamente acelerados sobre ellos, tratando de disminuir en lo posible el dañado que acompaña a este tipo de ataque.

Resultados preliminares demuestran que el plasma de hidrógeno así producido es efectivo en el ataque del óxido de silicio. Sin embargo, con las altas presiones de hidrógeno ($\sim 10^{-3}$ mbar) necesarias para mantener el plasma en nuestro sistema experimental los substratos de silicio son dañados mostrando facetas.

Teniendo en cuenta además los problemas relacionados con el bombeo del hidrógeno, hemos preferido estudiar los procedimientos de preparación de superficies de Si pasivadas con hidrógeno a los que nos referimos en el apartado 3.2 de este capítulo.

3.2.- Preparación de Si mediante formación de una capa pasivante de H.

Diversos experimentos han sido realizados con soluciones conteniendo HF. En primer lugar, las muestras son sometidas a un proceso de limpieza convencional, como el descrito en el capítulo II. Una vez crecida sobre las obleas una fina capa de óxido pasivante, se introducen en una cámara de guantes con flujo de N₂ seco directamente conectado con la esclusa del sistema de crecimiento; es decir, el ataque del óxido de Si con FH se realiza en un ambiente de N₂ seco.

Hemos probado dos métodos de ataque:

- Exposición de la muestra de Si a vapores de FH (25 %) durante 5 min. [4]. La oblea se coloca en un recipiente de teflón del tamaño exacto de la oblea de forma que toda su superficie esté expuesta a los vapores de FH. Después de pasado este tiempo, la oblea es introducida en la línea de vacío.
- Ataque con 5-6 gotas (1 ml) de una solución FH:H₂O:alcohol (1:1:98), siendo la mezcla de alcoholes etílico:metílico:isopropílico (90:5:5), con el substrato girando a 3000 rpm en un spinner [3]. Previamente al ataque con esta solución se echan unas gotitas de la mezcla de alcoholes.

Las ventajas de este segundo método con respecto al que utiliza vapores de FH son varias:

- Menor duración (unos segundos frente a 5 minutos).
- *Mejor uniformidad: el alcohol moja muy efectivamente la superficie de Si, mientras que con el método de vapores de HF pueden formarse burbujas de hidrógeno en la superficie de la oblea impidiendo el ataque del óxido.*
- Es más fácil de manejar, puesto que el contenido en HF es mucho menor.

Independientemente del método de preparación seguido, el proceso posterior al ataque en la cámara de guantes es idéntico: los substratos de Si son inmediatamente introducidos en la esclusa, calentados a 100°C durante 1 hora y pasados directamente a la precámara en UHV, y después a la cámara de crecimiento. La estructura de la superficie de Si (001) pasivada con H corresponde a la del volumen, (1x1). Cuando la temperatura del substrato alcanza 400°C, el diagrama de difracción RHEED corresponde a una débil reconstrucción superficial 2x1, la observada en la superficie (001) Si limpia, que se hace mucho más patente cuando la $T_s \simeq 500-550^\circ\text{C}$; esta fase corresponde a la completa desorción de hidrógeno de la superficie; así pues la superficie de Si es plana y aparentemente estaría preparada para el crecimiento epitaxial.

Este resultado es corroborado con los espectros Auger, como se ve en la figura VI.1, donde no aparecen trazas de C y O, y el pico del Si es característico de una superficie atómicamente limpia.

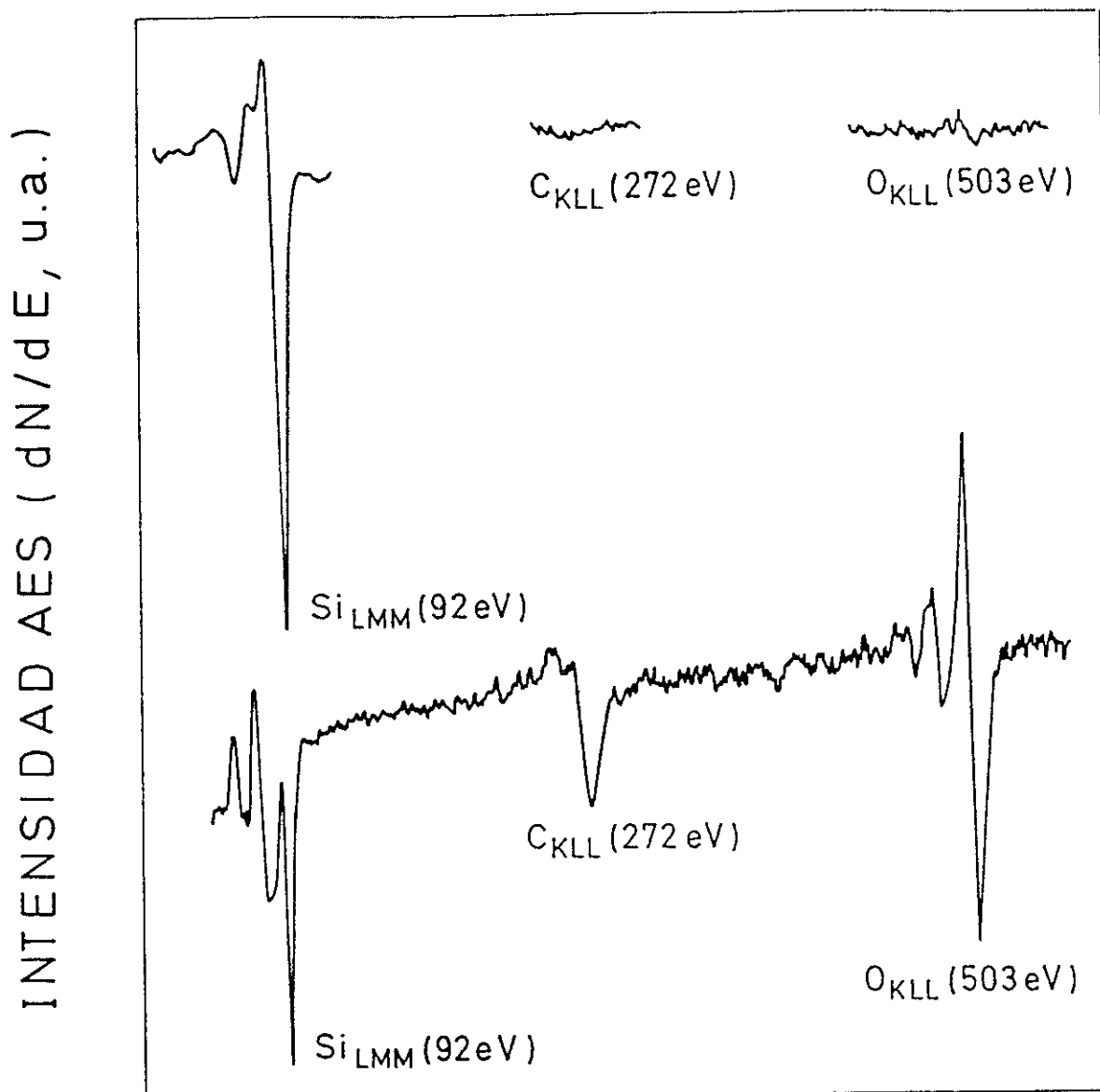


Fig. VI.1: espectros Auger correspondientes a:
Parte superior:superficie de Si tratada a baja temperatura (HF).
Parte inferior:superficie de Si tratada convencionalmente.

Los experimentos de nucleación de GaAs por ALMBE a $T_s = 300^\circ\text{C}$ sobre las superficies de Si así preparadas demuestran que la nucleación es fundamentalmente bidimensional como corresponde a una superficie limpia.

Queda pues demostrado, por primera vez para el crecimiento epitaxial de GaAs sobre Si [6], la posibilidad de preparar los substratos de Si a baja temperatura.

4.- Crecimiento sobre substratos de Si tratados a baja temperatura.

Como se ha citado previamente, sobre esta superficie de Si (001) se ha conseguido reproducir el proceso de nucleación obtenido en superficies sometidas a tratamientos térmicos.

También hemos estudiado el proceso de aniquilación de dominios en GaAs crecido por ALMBE sobre este tipo de substratos. Debido a que éstos no han sufrido ningún tratamiento térmico, se observa que la distribución inicial de terrazas A y B en la superficie de Si va es del 50%; es decir, el tamaño de las terrazas es idéntico. Recordando los resultados obtenidos en el capítulo V de esta memoria, podemos preveer que en este caso va a ser necesario un espesor mayor de GaAs para conseguir un frente de crecimiento monodominio.

En la figura VI.2 están representados los procesos de evolución de los APDs en GaAs crecido sobre un substrato preparado convencionalmente, y sobre un

substrato tratado a baja temperatura. La única diferencia es que, mientras en el primer caso (Si: alta temperatura) son necesarios 50 nm de GaAs para completar el proceso de aniquilación de los APDs, en el segundo (Si: baja temperatura), son necesarios alrededor de 1000 Å. Es posible, por tanto, conseguir un frente de crecimiento monodominio para reducidos espesores de GaAs en este tipo de substratos.

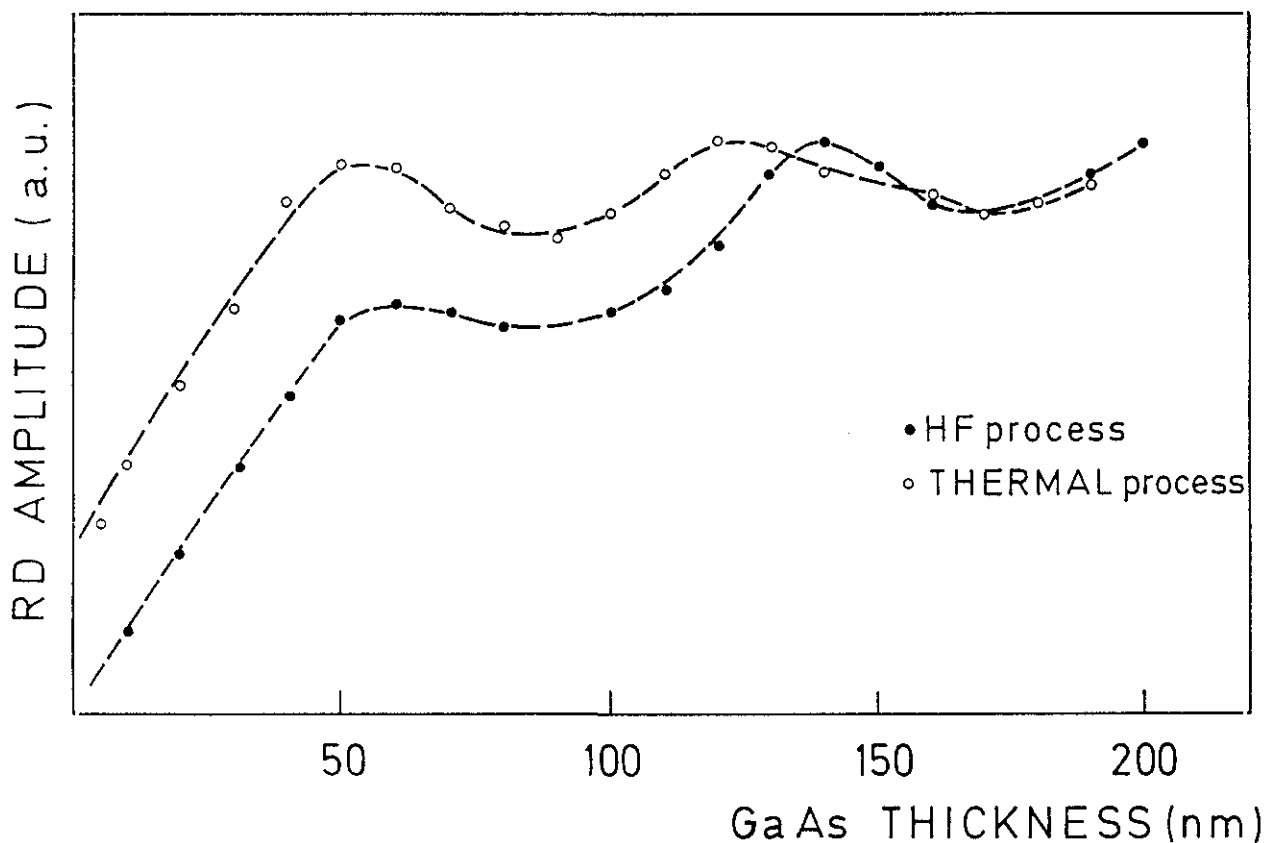


Fig. VI.2: evolución de la señal RD en función del espesor de GaAs depositado sobre Si cuando éste es tratado convencionalmente (puntos blancos) y a baja temperatura (puntos negros).

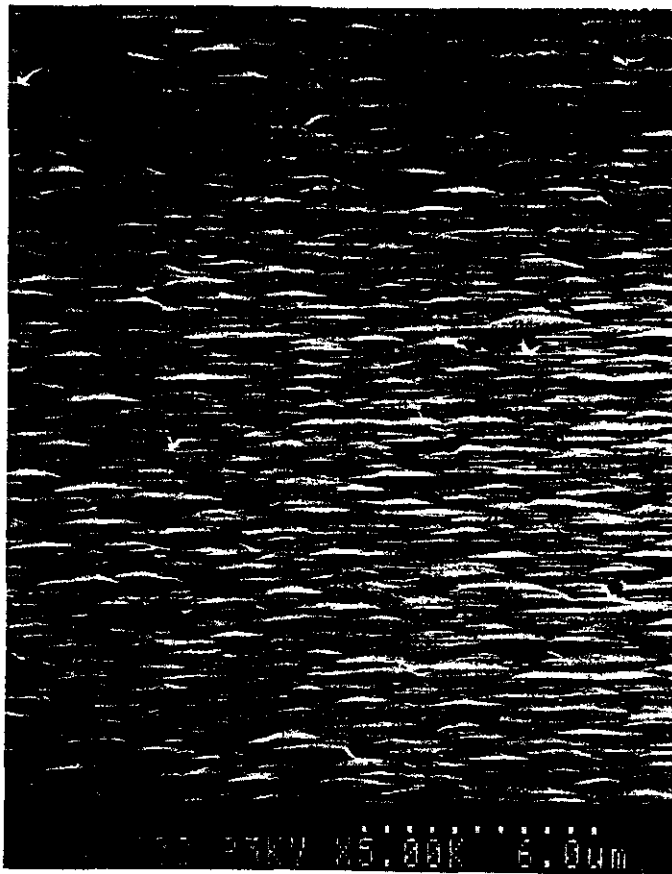
Estos métodos de preparación a baja temperatura también ofrecen la ventaja de que el substrato de Si no presenta, previamente al crecimiento, ni los planos de deslizamiento ni el radio de curvatura, que aparecen debido a los gradientes de temperatura a través de la oblea de 3" durante el proceso de desorción del óxido en substratos tratados convencionalmente.

Además la morfología de la superficie de estructuras III-V crecidas a baja temperatura sobre estos sustratos tratados también a baja temperatura es excelente. No es posible detectar rugosidad en la superficie mediante interferometría Nomarsky. Por ello hemos tenido que acudir a utilizar microscopía electrónica de barrido (SEM).

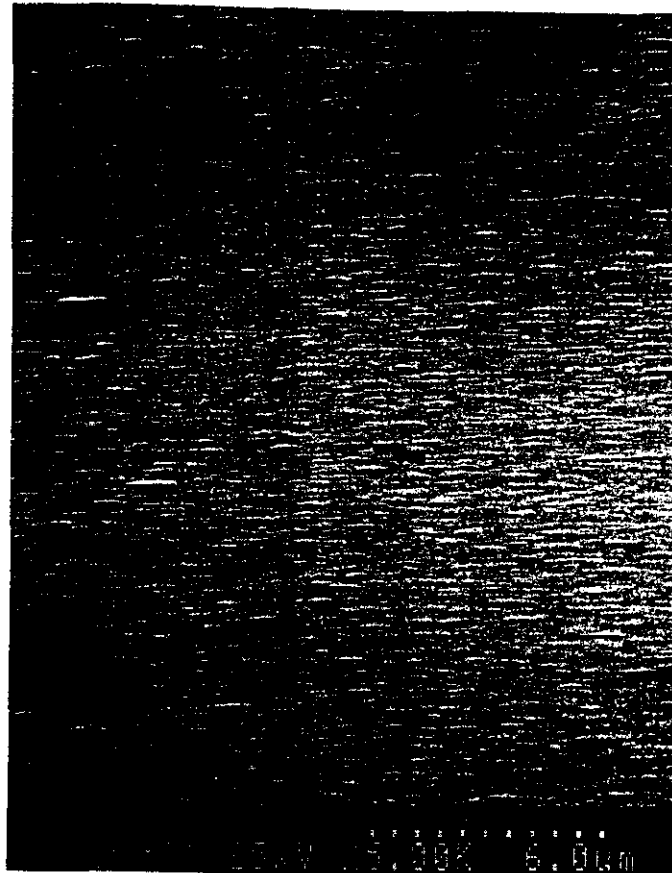
En la fotografía n°1 puede verse la superficie de una muestra crecida sobre un sustrato de Si preparado de forma convencional que consiste en 1 μm de GaAs crecido por MBE ($T_s = 580^\circ\text{C}$) por el método "de las dos etapas"; en la fotografía n°2 la superficie corresponde a una muestra crecida sobre un sustrato de Si tratado a baja temperatura y consiste en 1 μm de GaAs crecido por ALMBE ($T_s = 300^\circ\text{C}$). La rugosidad en este último caso es obviamente mucho menos relevante.

La excelente morfología de la superficie hace que este tipo de epitaxias sea muy interesante para dispositivos optoelectrónicos, tales como los moduladores, en los que los requisitos fundamentales son, además de un buen comportamiento en absorción de luz (transiciones abruptas en fotorreflectancia), una gran reflectividad de las intercaras (planitud de la superficie durante el crecimiento).

Nosotros hemos demostrado la posibilidad de crecer epitaxias de GaAs sobre sustratos de Si preparados a baja temperatura. También hemos demostrado (figura IV.24) la calidad óptica de las estructuras MQW y superredes sobre Si crecidas a baja temperatura.



Fot. n°1: aspecto de la superficie de una epitaxia de $1\mu\text{m}$ de GaAs crecida por MBE sobre un substrato substrato de Si tratado convencionalmente.



Fot. n°2: aspecto de la superficie de una epitaxia de $1\mu\text{m}$ de GaAs crecida por ALMBE sobre un substrato de Si tratado a baja temperatura.

Estamos, pues, en condiciones de abordar el crecimiento de dispositivos tipo modulador monolíticamente integrados con Si. En esta línea hemos realizado el crecimiento de un modulador de reflexión tipo Fabry-Perot asimétrico [7] mediante crecimiento por ALMBE a $T_s = 300^\circ\text{C}$ sobre sustratos de Si tratados a baja temperatura. Su estructura [8] puede verse detallada en la figura VI.3; esta estructura ha sido diseñada para que la longitud de onda de trabajo del modulador sea $\lambda = 862 \text{ nm}$. Previamente a la estructura se crecieron 2000 \AA de GaAs también por ALMBE a $T_s = 300^\circ\text{C}$.

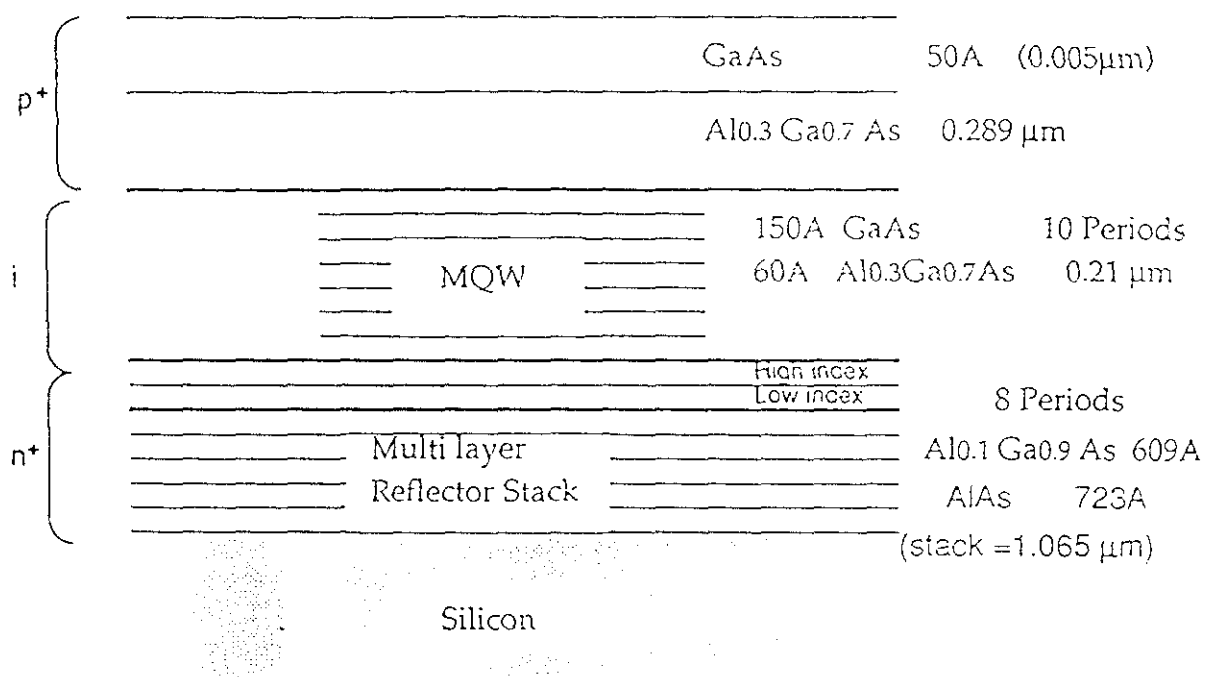


Fig. VI.3: estructura detallada del modulador de reflexión tipo Fabry-Perot asimétrico crecida sobre un por ALMBE sobre un sustrato de Si tratado a baja temperatura.

Básicamente un modulador es un dispositivo que nos permite transformar señales eléctricas en ópticas. Para ello el reflector es diseñado para tener un máximo de reflectividad a la longitud de onda a la que va a trabajar el modulador. El borde de absorción del MQW se desplaza a longitudes de ondas mayores (efecto Stark) cuando éste es sometido a un campo eléctrico [8]. Si este borde de absorción en ausencia de polarización corresponde a la longitud de onda de trabajo del modulador, la reflectividad sufrirá un cambio apreciable cuando el campo eléctrico es aplicado, ya que parte de la luz va a ser absorbida en el MQW.

Para obtener unas buenas características del dispositivos, es necesario que las intercaras sean lo más planas posibles, y así conseguir una máxima reflectividad, en ausencia de campo, máxima. Por otro lado tiene que haber un control preciso en la composición, para que coincidan el máximo de reflectividad de la estructura con el borde de absorción del MQW en ausencia de campo.

Los resultados preliminares obtenidos en esta estructura son muy prometedores. En la figura VI.4 puede verse el espectro de reflectividad y de PR que presenta esta estructura modulador. La reflectividad máxima supera el 80% en torno a $\lambda = 862$ nm que coincide con el borde de absorción de la estructura MQW, como puede verse en el espectro de PR.

En la actualidad estamos trabajando en el proceso tecnológico necesario aún para conocer la respuesta de la reflectividad cuando el MQW está sometido a polarización.

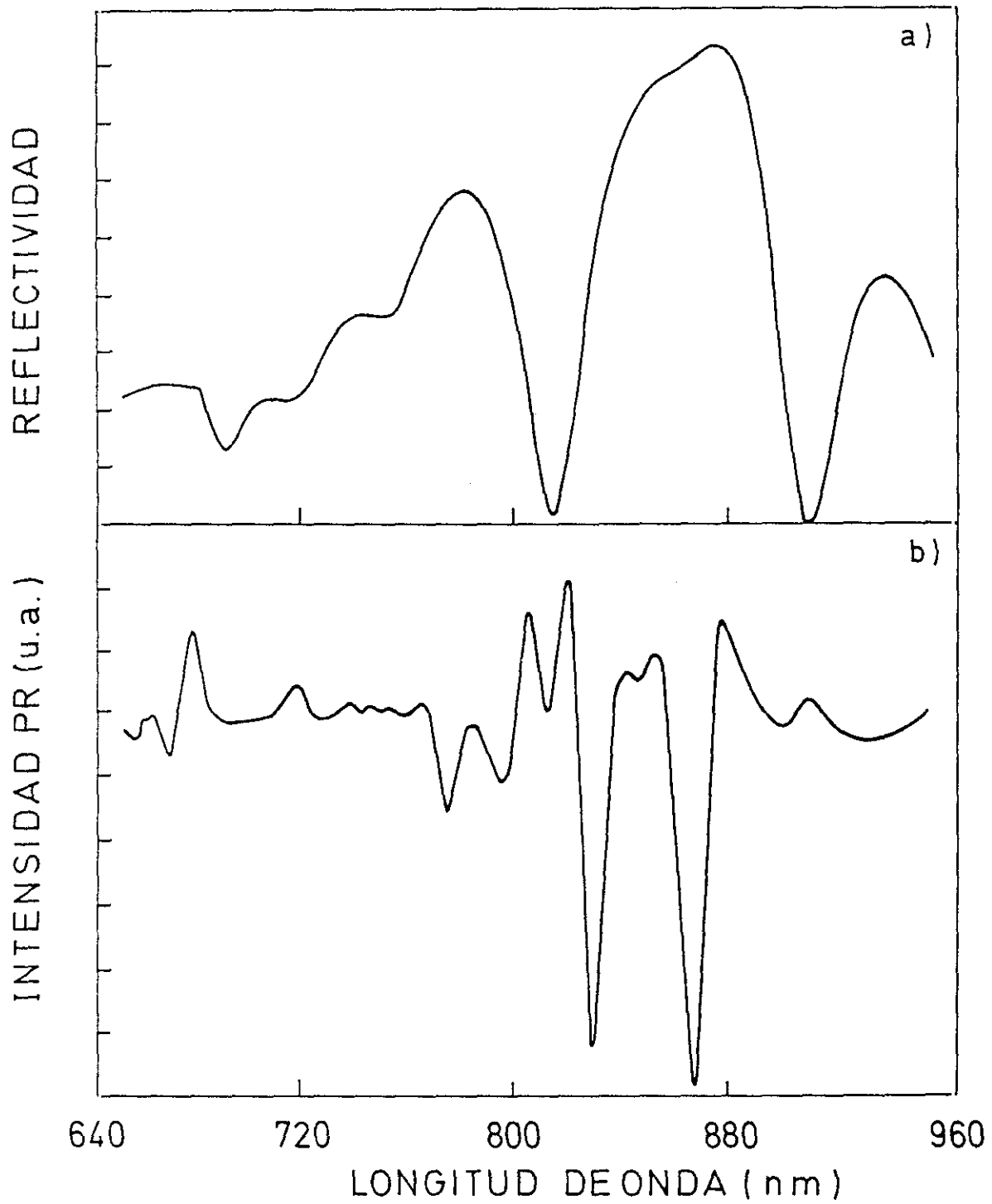


Fig. VI.4: espectros de reflectividad y PR obtenidos en la estructura modulador mostrada en la Fig. VI.3.

Conclusiones:

Se ha conseguido por vez primera el crecimiento de heteroestructuras III-V por ALMBE ($T_s = 300^\circ$) sobre substratos de Si tratados a baja temperatura, demostrando que:

- Es posible una nucleación quasi-bidimensional sobre este tipo de substratos.
- Es posible obtener un frente de crecimiento con un sólo dominio con espesores de GaAs aproximadamente de 1000 Å.
- La morfología superficial obtenida es mucho mejor que la que presentan epitaxias de GaAs crecidas por MBE sobre substratos de Si tratados convencionalmente.
- Se ha crecido una estructura de modulador de reflexión Fabry-Perot asimétrica, cuya caracterización preliminar es muy prometedora, con vista a una posible integración de dispositivos III-V sobre substratos de Si.

Referencias:

- [1] I. Suemune, Y. Kunitsugu, Y. Kan and M. Yamanishi, *Appl. Phys. Lett.* **55**, 760 (1989).
- [2] B. An Thony, L. Breaux, T. Hsu, S. Banarjere and A. Tosch, *J. Vac. Sci. Technol. B* **7**, 621 (1989).
- [3] D. B. Frenner, D. K. Bregelsen and R. D. Bringans, *J. Appl. Phys.* **66**, 418 (1989).
- [4] S. S. Iyer, M. Arienzo and E. de Fresart, *Appl. Phys. Lett.* **57**, 893 (1990).
- [5] B. S. Meyerson, F. J. Himpsel and K. L. Uram, *Appl. Phys. Lett.* **57**, 1034 (1990).
- [6] Y. González, L. González and F. Briones, VI European MBE Workshop, Tampere (Finland), marzo 1991.
- [7] M. Whitehead and G. Parry, *Elect. Lett.* **25**, 566 (1989).
- [8] Diseño del modulador: G. Parry and C. Carey. University College London.

VII.- CONCLUSIONES GENERALES

A lo largo de esta memoria se han estudiado y aportado soluciones a los problemas intrínsecamente ligados al sistema epitaxial GaAs/Si. A modo de resumen, expondremos los resultados más relevantes que hemos obtenido referentes a la nucleación, distribución de tensiones, proceso de aniquilación de dominios de antifase y procesos a baja temperatura en este sistema.

A partir del estudio del proceso de nucleación en epitaxias de GaAs crecidas sobre Si mediante las técnicas de caracterización AES, RHEED y HRTEM, hemos obtenido:

- GaAs sobre Si crecido por MBE:

- * La nucleación es claramente 3D (AES, RHEED y TEM).
- * En la intercara GaAs/Si aparecen dislocaciones tanto de tipo I como de tipo II y una alta densidad de defectos planares.

- GaAs sobre Si crecido por ALMBE:

- * La nucleación tiene un fuerte carácter 2D (RHEED, HRTEM).
- * En la intercara GaAs/Si aparece una red regular de dislocaciones tipo I, independientemente de la desorientación del sustrato; de existir defectos planares su densidad es lo suficientemente baja para no ser detectable por HRTEM ($< 10^6 \text{ cm}^{-2}$).

- GaAs sobre Si crecido por ALMBE depositando previamente AlAs:
 - * La nucleación es 2D (AES, RHEED).
 - * Es necesario reducir al mínimo posible el espesor de AlAs si queremos evitar la aparición de una estructura tipo mosaico en las epitaxias.

A partir del estudio de la distribución de tensiones en epitaxia de GaAs sobre Si crecidas por MBE se ha obtenido:

- Toda la tensión a la que están sometidas las epitaxias es de carácter térmico.
- La distribución de tensiones térmicas no es uniforme, pudiéndose distinguir claramente dos zonas en estas heteroepitaxias:
 - * Región I: comprende aproximadamente los 4000 Å de GaAs más cercanos a la intercara.
 - Está altamente dislocada.
 - Acopla mediante deformación toda la tensión térmica.
 - Su comportamiento no elástico se puede explicar cualitativamente si tenemos en cuenta el campo de deformación asociado a las dislocaciones.
 - * Región II: comprende, aproximadamente, desde una distancia a la intercara de 4000 Å hasta la superficie de la epitaxia.
 - Presenta mejor calidad cristalina que la región I.

- Se comporta elásticamente.
- La tensión térmica es relajada mediante la aparición de dislocaciones en el intervalo de temperaturas 580°C-450°C, y deforma elásticamente la red en el intervalo 450°-20°C.
- Se ha conseguido crecer GaAs_{1-x}P_x con buen control de la composición mediante ALMBE a Ts = 300°C.
- Se han diseñado y crecido estructuras por ALMBE a Ts = 300°C, que compensan completamente el efecto de las tensiones térmicas, presentando al mismo tiempo excelentes propiedades ópticas.

A partir del estudio del proceso de aniquilación de los APDs en GaAs crecido sobre substratos de Si (001), que presentan dos tipos de terrazas en su superficie, mediante el seguimiento de la señal RD hemos obtenido:

- El proceso de aniquilación de los APDs es operativo desde el principio del crecimiento.
- Es posible obtener un frente de crecimiento monodominio para un espesor de GaAs de 50 nm mediante ALMBE.
- Todos los resultados experimentales parecen poner de manifiesto que el mecanismo de aniquilación de los APDs está directamente relacionado con el proceso de relajación de la red de GaAs, pero para demostrarlo sería necesario más trabajo experimental.

- Se han obtenido estructuras GaAs/AlAs crecidas por ALMBE con excelentes propiedades ópticas, sobre capas de GaAs monodominio, de tan sólo $1.2 \mu\text{m}$ de espesor, crecidas sobre sustratos de Si.

Se ha conseguido por vez primera el crecimiento de heteroestructuras III-V por ALMBE ($T_s = 300^\circ$) sobre sustratos de Si tratados a baja temperatura, demostrando que:

- Es posible una nucleación quasi-bidimensional sobre este tipo de sustratos.
- Es posible obtener un frente de crecimiento con un sólo dominio con espesores de GaAs aproximadamente de 1000 \AA .
- La morfología superficial obtenida es mucho mejor que la que presentan epitaxias de GaAs crecidas por MBE sobre sustratos de Si tratados convencionalmente.
- Se ha crecido una estructura de modulador de reflexión Fabry-Perot asimétrica, cuya caracterización preliminar es muy prometedora, con vista a una posible integración de dispositivos III-V sobre sustratos de Si.