

Depósito mediante ablación con láser de láminas delgadas de (Pb,La) TiO₃ y ZnO sobre (100) InP

E. VASCO, C. ZALDO, L. VÁZQUEZ, O. BÖHME Y E. ROMÁN

Instituto de Ciencia de Materiales de Madrid. Consejo Superior de Investigaciones Científicas. Cantoblanco. 28049 Madrid.

Se ha estudiado el proceso de depósito mediante ablación con láser de láminas delgadas de PbTiO₃ modificado con La (PLT) y ZnO sobre (100)InP. Para el PLT se han depositado láminas intermedias de óxidos dieléctricos (CeO₂, ZrO₂, SrO, YSZ, MgO, y SrTiO₃) necesarias para la protección de la superficie del sustrato. En cada caso se han establecido las condiciones experimentales (presión de oxígeno, temperatura del sustrato, densidad de energía del pulso láser y limpieza de la superficie del sustrato) necesarias para obtener láminas cristalinas con orientación preferente. En la heteroestructura PLT/YSZ/(100)InP se estudian los cambios de composición y morfología a lo largo del perfil de la heteroestructura, a fin de investigar los procesos involucrados en el crecimiento de estos óxidos sobre el (100)InP.

Palabras claves: Ablación con láser; heteroepitaxia de óxidos sobre InP; láminas piezoeléctricas.

Growth of (Pb,La)TiO₃ and ZnO thin films on (100)InP by Pulsed Laser deposition

The oriented growth of PbLaTiO₃ (PLT) and ZnO thin films on (100)InP has been studied, including the influence of buffer oxide layers (CeO₂, ZrO₂, SrO, YSZ, MgO, and SrTiO₃) on the final texture of PLT film obtained. In each case the oxygen pressure, substrate temperature, energy fluence and substrate surface conditions required to obtain a crystalline and preferentially oriented phase have been established. The composition and morphological changes related to the PLT/YSZ/(100)InP heterostructure profile have been studied in order to investigate the processes involved in the growth of these oxides on (100)InP.

Keywords: Pulsed laser ablation; heteroepitaxial thin films oxides on InP; piezoelectric thin films.

1. INTRODUCCIÓN.

El fosforo de indio (InP) es un semiconductor de gap directo y estructura cúbica que se revela como uno de los pocos sustratos adecuados para la implementación de circuitos optoelectrónicos monolíticos. Esta capacidad proviene de la posibilidad de integrar en un mismo sustrato componentes de las diferentes etapas que conforman las comunicaciones ópticas: diodos láseres para la emisión (1), guías de onda para el transporte (2), procesado óptico con moduladores y deflectores (3) y fototransistores para la detección (4). El InP es particularmente útil en la ventana infrarroja de 1.3-1.6 μm correspondiente a las telecomunicaciones a larga distancia. Los diferentes componentes del circuito optoelectrónico se construyen mediante crecimientos heteroepitaxiales sobre InP de láminas de In_{1-0.47x}Ga_{0.47x}As_xP_{1-x} (con x=0-1). La integración en este sustrato de láminas delgadas de óxidos piezoeléctricos como transductores, constituiría una nueva vía para incorporar la deflexión y modulación óptica a través de la interacción acusto-óptica superficial (SAW) (3).

Los óxidos ferroeléctricos con estructura pseudo-perovskita, obtenidos al modificar el PbTiO₃ por sustitución parcial del Pb y del Ti por otros metales (típicamente Zr y La) poseen buenas propiedades piezoeléctricas (5,6). En nuestro trabajo abordaremos la integración del PbTiO₃ modificado con La, Pb_{1-1.5x}La_xTiO₃ (PLT) sobre (100)InP. Las propiedades piezoeléctricas del PLT varían en función de la concentración atómica de La (x), observándose que el mayor valor del factor de acople

electromecánico aparece en la región de composiciones (x≈0.20-0.30) próxima a la frontera morfoftrópica entre la fase tetragonal piezoeléctrica y la fase cúbica (7).

Para el depósito cristalino y orientado del PbTiO₃ modificado se requieren altas temperaturas del sustrato (550-600°C) a fin de evitar la nucleación de fases pirocloro, y altas presiones de oxígeno (≈0.3 mbar) para atenuar la evaporación del plomo (8,9). Bajo estas condiciones de depósito la superficie del InP se degrada debido a la oxidación (10) y a la evaporación preferente del P (11), dificultando cualquier crecimiento posterior. En este trabajo demostramos que este problema puede ser solucionado depositando sobre el InP una lámina intermedia de un óxido dieléctrico (X_nO_m) capaz de crecer con buena calidad cristalina a bajas presiones de oxígeno y temperaturas moderadas. La lámina intermedia además de proteger la superficie del InP actúa como barrera a los procesos de interdifusión entre el sustrato y el piezoeléctrico, siendo esto último especialmente útil en el depósito de óxidos modificados de PbTiO₃ para los cuales se ha publicado la difusión del Pb en Si (12). Estas láminas deberán ayudar a relajar el gran desacople reticular existente entre el PLT (perovskita con a≈ 4 Å) y el InP (blenda de zinc con a≈ 5.87Å) por lo que se han elegido óxidos con un parámetro de red y un coeficiente térmico de dilatación intermedios entre ambos. La buena cristalinidad, orientación y planitud de la lámina intermedia ayudaría a la cristalización orientada del piezoeléctrico. Con ello mejoraría el acople acús-

tico entre PLT y InP, reduciéndose las pérdidas de energía por dispersión mecánica de las ondas acústicas superficiales. Adicionalmente si estas láminas fueran usadas en moduladores SAW sobre guías de ondas, su índice de refracción debería ser lo suficientemente bajo como para preservar las propiedades de confinamiento de la guía óptica del tipo $In_{1-0.47x}Ga_{0.47x}As_xP_{1-x}$ con índice de refracción $n(x)=3.2-3.5$ a $\lambda=1.5 \mu m$ (13).

El ZnO es un óxido transparente con un coeficiente piezoeléctrico alto, apropiado para aplicaciones SAW (6). Su índice de refracción ($n=1.75$) también es adecuado para la fabricación de guías ópticas asimétricas enterradas $ZnO/In_{1-0.47x}Ga_{0.47x}As_xP_{1-x}/InP$.

En ambos piezoeléctricos (PLT y ZnO) para la generación eficiente de las ondas acústicas superficiales, las láminas depositadas deberán tener una orientación preferente con el eje [001] perpendicular al plano del sustrato (6,14).

La técnica de ablación con láser es particularmente adecuada para el depósito de óxidos complejos multicatiónicos (15) debido a que la ablación del blanco es congruente. Adicionalmente, mediante la misma técnica pueden depositarse sucesivamente la lámina intermedia y la lámina piezoeléctrica sobre el InP, lo que simplifica el crecimiento de heteroestructuras.

2. TÉCNICAS EXPERIMENTALES.

2.1 Depósito de las láminas.

Las láminas fueron depositadas por la técnica de ablación con láser usando un láser de excímero de la firma Lambda

Physics, modelo 105i, operado con KrF, emitiendo pulsos de 16 ns de duración en $\lambda=248 \text{ nm}$. El haz incide a 45° sobre el blanco con una densidad de energía de $2-5 \text{ J/cm}^2$ y una frecuencia de 10 Hz. El depósito se hizo en una cámara de vacío que se evacuó inicialmente hasta una presión residual de 1×10^{-5} mbar, para después introducir oxígeno molecular de alta pureza (99.999%) por una válvula de fuga hasta alcanzar la presión dinámica requerida para el depósito.

Los blancos fueron hechos mediante reacción de estado sólido de los óxidos metálicos correspondientes y posteriormente prensados. Las cerámicas obtenidas fueron sinterizadas. El blanco de $Pb_{0.7}La_{0.2}TiO_3$ fue enriquecido en PbO un 10% en peso. Durante el depósito los blancos fueron mantenidos a una distancia de 60 mm del sustrato y rotados a 20 rpm.

Los sustratos fueron monocristales de (100)InP:S y (100)InP:Fe suministrados por Nippon Mining Corporation con una planitud de 1 nm. El sustrato fue fijado al portasustratos con pintura de plata para mejorar su contacto térmico, y calentado usando un horno de resistencia. La temperatura fue medida con un termopar tipo S.

Uno de los factores principales que influyen en la orientación cristalina de los materiales depositados sobre los semiconductores es la preparación de la superficie del sustrato (16). Una vez expuestas al aire, en la superficie del InP se forma una delgada lámina de óxido nativo amorfo, que es necesario eliminar antes del depósito por evaporación calentando el semiconductor en vacío hasta una determinada temperatura.

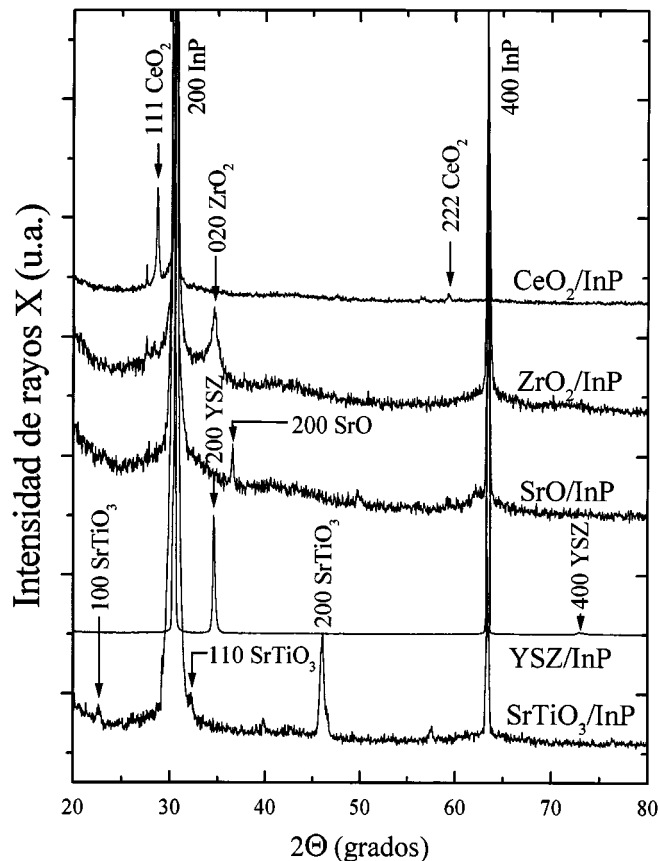


Figura 1. Difracción (θ-2θ) de rayos X de los óxidos intermedios crecidos sobre (100)InP bajo las condiciones de depósito resumidas en la tabla I.

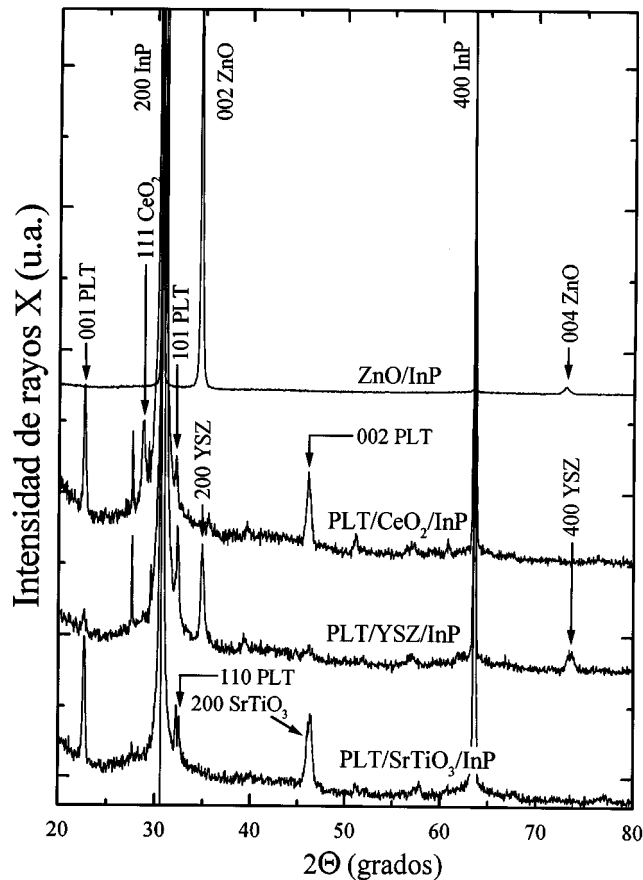


Figura 2. Difracción (θ-2θ) de rayos X de los óxidos piezoeléctricos depositados sobre el (100)InP, directamente (ZnO), o sobre óxidos intermedios formando la heteroestructura PLT/X_nO_m/(100)InP. Las condiciones de depósito están resumidas en la tabla I.

Los sustratos fueron limpiados con tricloroetileno (5 min), acetona (4 min) e isopropanol (3 min) por inmersión en un baño de ultrasónido, secados en un flujo de N_2 gaseoso de alta pureza y transferido rápidamente a la cámara de vacío. Para eliminar el óxido nativo, el sustrato fue calentado a 500-550°C durante 5 min en un vacío de 1×10^{-5} mbar. A esta temperatura la superficie del InP se degrada por la evaporación preferente del P (11) estableciéndose un compromiso entre ambos efectos. El tiempo del tratamiento térmico predeposición fue escogido como el mínimo requerido para obtener una buena orientación cristalina de las láminas depositadas.

2.2 Técnicas de caracterización física, química y morfológica.

Los espesores de las láminas depositadas fueron medidos por perfilometría usando un perfilómetro Talysurf-50 hasta 50 nm y por microscopía de fuerzas atómicas para espesores menores. Los espesores siempre fueron menores a 0.5 μm . Las velocidades de crecimiento características oscilaron entre 0.05-0.1 $\text{\AA}/\text{pulso}$. La morfología superficial de cada lámina y su rugosidad media fueron estudiadas por microscopía de fuerzas atómicas usando un microscopio Nanoscope III Digital Instruments trabajando en modo de contacto intermitente. La rugosidad se reporta normalizadas en % del espesor de la lámina.

La cristalinidad y orientación de las láminas fueron establecidas por difracción de rayos x (DRX) en barridos θ - 2θ y en difracción con incidencia rasante. Para estudiar su textura se hizo oscilar la muestra en el plano de incidencia del haz de rayos X para una difracción seleccionada (*rocking curve*). Ambos experimentos son realizados con un difractómetro Siemens D500 usando la radiación $Cu K_{\alpha}$. El grado de textura y cristalinidad se caracteriza por el ancho de los picos a media altura (FWHM para DRX, y ω -FWHM para la textura) con una resolución de 0.14° y 0.9° respectivamente, medida a partir de

la difracción 200 de los monocristales de InP y Si.

El perfil de composición fue obtenido por espectroscopía de electrones Auger usando un espectrómetro Perkin-Elmer ESCA/Auger dotado de un analizador de espejo cilíndrico de doble paso, en un sistema de ultra-alto vacío con una presión residual de 1×10^{-10} mbar. Los espectros fueron medidos en modo normal, con una energía cinética para el haz de electrones primarios de 3 keV y una corriente total en la muestra del orden de 30 nA. Para estudiar los perfiles en profundidad, la muestra fue erosionada en un área de $6 \times 10 \text{ mm}^2$ con iones Ar^+ de 3 keV de energía. La velocidad de erosión fue calibrada para nuestros materiales comparando la composición medida por espectroscopía Auger para diferentes profundidades, con los espesores obtenidos por perfilometría para cada lámina de la heteroestructura. El ritmo de erosión fue de 4 $\text{\AA}/\text{min}$ con un error de un 15%. Este error comprende un 10% debido a la incertidumbre en los espesores y un 5% por la inhomogeneidad en la planitud de la erosión, medido este último en una muestra de calibración con una intercara abrupta después de 1 μm de erosión. Los factores de sensibilidad atómica usados para cuantificar las señales Auger en % atómicos fueron los estándares publicados en la literatura (17,18).

3. RESULTADOS EXPERIMENTALES Y DISCUSIÓN

3.1 Depósito de heteroestructuras PLT/ $X_n O_m$ /(100)InP

En la tabla I se resumen las condiciones de depósito que para cada una de las heteroestructuras conducen a la mejor cristalinidad, textura, morfología superficial y orientación preferente.

Las láminas intermedias se depositaron en un vacío residual de 10^{-5} mbar salvo el $SrTiO_3$ que fue depositado a 10^{-3} mbar de $O_{2(g)}$ tras los primeros 600 pulsos en vacío residual, lo que asegura la formación de una pequeña lámina protectora sobre la

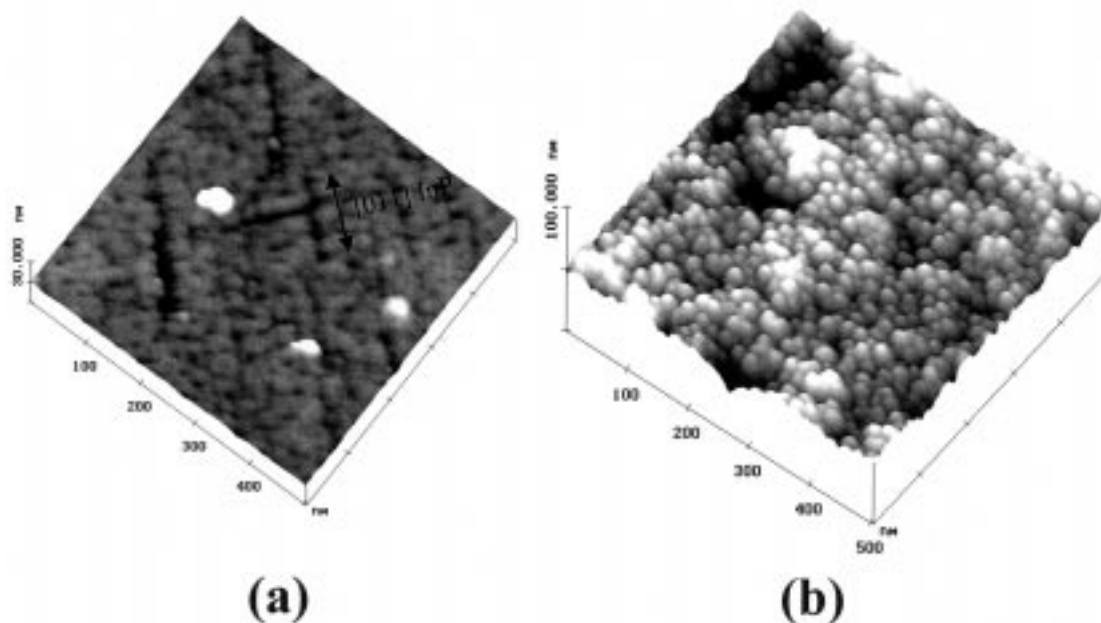


Figura 3 (a). Morfología superficial observada por microscopía de fuerzas atómicas del YSZ crecido epitaxialmente sobre (100)InP. El espesor de la lámina analizada fue de 250 nm con una rugosidad superficial de 2.4 nm. (b) [101]PLT sobre (100)YSZ/(100)InP. El espesor de la lámina de PLT analizada fue de 260 nm con una rugosidad superficial de 4 nm.

superficie del InP. Una vez depositada la lámina intermedia, se creció sobre ella la lámina piezoeléctrica de PLT a 10⁻¹ mbar de presión, y a continuación se le sometió a un tratamiento post-depósito en 100 mbar de O_{2(g)} a 630 °C durante diez minutos para estimular la incorporación de oxígeno en la lámina (19).

En la figura 1 se muestran los barridos θ-2θ de DRX de las láminas intermedias con orientaciones preferentes obtenidas sobre la superficie tratada del (100)InP. Salvo el MgO, las láminas crecen homogéneamente con una buena textura y baja rugosidad, típicamente del 1-5% del espesor de las láminas. Esto facilita el depósito ulterior del PLT orientado como se muestra en la figura 2. El PLT muestra una orientación preferente [001] sobre CeO₂ y SrTiO₃, y [101] sobre YSZ.

3.1.1 PERFIL DE COMPOSICIÓN Y MORFOLOGÍA DE LA HETEROESTRUCTURA PLT/YSZ/(100)INP

Para clarificar los procesos involucrados en la nucleación y crecimiento de las heteroestructuras PLT/X_nO_m/(100)InP, a modo de ejemplo estudiaremos como evolucionan las propiedades morfológicas, estructurales y la composición en la heteroestructura PLT/YSZ/(100)InP con su espesor.

El (ZrO₂)_{1-x}(Y₂O₃)_x con 0.07<x<0.66, conocido como YSZ, ha sido depositado sobre (100)InP bajo las condiciones de depósito resumidas en la tabla I y cuyos detalles experimentales se publican separadamente (20). Las láminas de YSZ crecieron epitaxialmente <100>{100}YSZ||<100>{100}InP formando losetas orientadas en lugar de racimos tridimensionales. No obstante, debido a su gran desacople reticular con el InP (~12%) y la diferencia entre los coeficientes térmicos de expansión

lineal (α_{YSZ}=11.4x10⁻⁶ °C⁻¹ y α_{InP}=4.75x10⁻⁶ °C⁻¹), las primeras capas de YSZ presentan muchos defectos (FWHM=0.48° y ω-FWHM=2.54° para las primeras 80 monocapas) y una alta densidad de fracturas (20% del área). Con el incremento en el espesor su cristalinidad mejora (FWHM=0.21° y ω-FWHM=1.62° para una lámina de 450 monocapas) reduciéndose la densidad de fracturas al 5% del área. El predominio del crecimiento en el plano del sustrato produce láminas de YSZ homogéneas con baja rugosidad ≈1% del espesor, equivalente a los valores típicos reportados para crecimientos epitaxiales (21). Las fracturas son alargadas y paralelas a la dirección [011] del sustrato, ver figura 3a.

El PLT crece homogéneamente sobre el YSZ formando una lámina compacta. Su superficie se muestra granular (figura 3b), con lóbulos submicrométricos de simetría radial característicos de la fase perovskita (22,23). La rugosidad superficial media del PLT es de 4 nm, lo que corresponde al 1.5% del espesor de la lámina. El tamaño de las cristalitas estimado mediante la relación de Scherrer, es de 45-50 nm. No se observaron DRX en barrido θ-2θ (figura 2) e incidencia rasante atribuibles a una segunda fase cristalina correspondiente a pirocloro o PbO segregado. Las láminas de PLT siguen reproduciendo las fracturas creadas en el YSZ.

La figura 4 muestra el perfil de composición para la heteroestructura medido por espectroscopía Auger. La superficie de la muestra fue limpiada erosionándola con iones de Ar⁺ hasta que no fue posible detectar señales de carbono.

En general la concentración de Pb obtenida en la lámina, es menor que la del blanco, aunque es difícil determinar su valor con precisión debido a que existen pérdidas preferentes de Pb en el proceso de erosión con Ar⁺ (24). La superficie limpia del

TABLA I. RESUMEN DE LAS CONDICIONES DE DEPÓSITO ÓPTIMAS (Po₂: PRESIÓN DE OXÍGENO, J: DENSIDAD DE ENERGÍA DEL PULSO LÁSER Y T_S: TEMPERATURA DEL SUBSTRATO) PARA OBTENER LA MEJOR CRISTALINIDAD, TEXTURA, RUGOSIDAD SUPERFICIAL Y ORIENTACIÓN PREFERENTE PARA CADA HETEROESTRUCTURA. EL ÍNDICE DE REFRACCIÓN REPORTADO (n) ES EL VALOR MEDIO DE CADA MATERIAL EN EL RANGO ROJO E INFRAROJO CERCANO.

Substrato: (100)InP Blenda de Zinc	Láminas intermedias de óxido (X _n O _m):	Piezoeléctrico: Pb _{1-1.5x} La _x TiO ₃ Perovskita a=3.89 Å y b=3.95 Å
Sin tratar: a=5.87 Å n=3.2 rugosidad=1.2 nm FWHM=0.14° ω-FWHM=0.85°	CeO ₂ Fluorita a=5.44 Å Orientación preferente: [111]CeO ₂ [100]InP Po ₂ =10 ⁻⁵ mbar, J=3-4 J/cm ² y T _S =500 °C FWHM=0.31° y ω-FWHM=2.9° en [111] Rugosidad=4-5%	Orientación preferente: [001]PLT [111]CeO ₂ con orientación residual: [101]PLT [111]CeO ₂ Po ₂ =2-3x10 ⁻¹ mbar, J=3-4 J/cm ² y T _S =630 °C FWHM=0.27° y ω-FWHM=9.5° en [001]PLT
Superficie tratada 5 min a 500-550 °C en 10 ⁻⁵ mbar rugosidad=0.7 nm	ZrO ₂ Monoclinico a=5.31 Å b=5.21 Å β=99.2° c=5.15 Å n=2.20 Orientación preferente: [020]ZrO ₂ [100]InP Crecimiento columnar. Po ₂ =10 ⁻⁵ mbar, J=3 J/cm ² y T _S =630-650 °C FWHM=0.81° en [020] Rugosidad=1-4%	--
	SrO* Cúbico a=5.15 Å n=1.81 Orientación preferente: [100]SrO [100]InP Po ₂ =10 ⁻⁵ mbar, J=4 J/cm ² y T _S =600-635 °C FWHM=0.25° en [200] Rugosidad=3-4%	--
	10%Y-ZrO ₂ (YSZ) Fluorita a=5.13 Å n=2.15 Epitaxia: <100>{100}YSZ <100>{100}InP Po ₂ =10 ⁻⁵ mbar, J=3-4 J/cm ² y T _S =550-600 °C FWHM=0.2° y ω-FWHM=1.62° en [200] Rugosidad=1%	Orientación preferente: [101]PLT [100]YSZ Po ₂ =2-3x10 ⁻¹ mbar, 4 J/cm ² y T _S =630 °C FWHM=0.25° en [101]PLT rugosidad=1-2%
	MgO Cúbico a=4.21 Å n=1.74 Amorfa para: Po ₂ =10 ⁻⁵ -10 mbar, J=2-5 J/cm ² y T _S =300-700 °C	--
	SrTiO ₃ Perovskita a=3.90 Å n=2.39 Orientación preferente: [100]SrTiO ₃ [100]InP Po ₂ =1-5x10 ⁻³ mbar, J=3-4 J/cm ² y T _S =630 °C FWHM=0.35° y ω-FWHM=4.98° en [200] Rugosidad=1%	Orientación preferente: [001]PLT [100]SrTiO ₃ con orientación residual: [101]PLT [100]SrTiO ₃ Po ₂ =2-3x10 ⁻¹ mbar, J=4 J/cm ² y T _S =630 °C FWHM=0.30° y ω-FWHM=9.3° en [001]PLT

$\text{Pb}_{1-1.5x}\text{La}_x\text{TiO}_3$ (PLT) aparece rica en Pb y pobre en Ti con respecto al volumen de la lámina, con una relación $[\text{Pb}]/[\text{La}] \sim 3.2$ próxima a la del blanco ($[\text{Pb}]/[\text{La}] \sim 3.5$), correspondiendo a una composición $x=0.21$, y una proporción $[\text{Pb}]/[\text{Ti}] \sim 0.8$ algo mayor que la esperada (0.685). A medida que penetramos en la lámina la participación atómica porcentual del Ti viene a ser constante coincidiendo con la del blanco, y la relación $[\text{Pb}]/[\text{La}]$ disminuye hasta 0.9 ($x=0.41$) en la intercara con el YSZ, revelando una pérdida de Pb con la profundidad de erosión. El enriquecimiento superficial de Pb ha sido observado frecuentemente en PbTiO_3 modificado depositado por diversas técnicas: sol-gel (25), ablación láser (26) pulverización catódica (27) y depósito químico en fase vapor (28). Este efecto, en nuestro caso, probablemente es producto de procesos que ocurren en el material mientras crece, como pudiera ser la difusión del Pb desde el interior de la lámina que se deposita hacia su superficie, estimulada por el calentamiento del material y por el gradiente de temperatura que se va creando con el aumento de su espesor, dado que el calor fluye desde el sustrato. La deficiencia global en Pb de las láminas depositadas con respecto al blanco también ha sido observada a presiones de oxígeno reducidas (8,9,29), atribuyéndose al bajo coeficiente de pegado o la alta presión de vapor del Pb metálico.

Los resultados de la figura 4 indican que en nuestras láminas a medida de que el PLT crece, su composición y su estructura cristalina cambian de perovskita cúbica a tetragonal (30) y por tanto sus propiedades piezoeléctricas deberían verse modificadas (7). Podemos entonces reconocer dentro de la capa de PLT, dos subláminas de propiedades diferentes: una lámina de 50 nm de espesor, próxima a la intercara con el YSZ muy deficiente en Pb ($x=0.30-0.4$), con estructura cúbica y sin piezoelectricidad; y a continuación una lámina de 200 nm ligeramente deficiente en Pb con una composición próxima a la frontera morfotrópica ($x=0.20-0.30$) y presumiblemente buenas propiedades piezoeléctricas (7).

En los espectros de DRX de la heteroestructura PLT/YSZ/(100)InP, que se muestra en la figura 2, no se obser-

va ningún desdoblamiento en la difracción 101 del PLT debido a la coexistencia de las dos fases. Esto puede ser debido a que la contribución de la sublámina estrictamente cúbica es débil con respecto a la sublámina tetragonal que crece orientadamente [101]. No obstante se advierte un pequeño desplazamiento de la difracción hacia ángulos 2θ mayores con respecto a la posición de la difracción 101 observada en PLT/ SrTiO_3 , que concordaría con la disminución del parámetro c de la celda tetragonal en la región de la frontera morfotrópica (30).

La intercara entre el PLT y el YSZ se estimó a partir del perfil del Zr, tomando como criterio el intervalo para el cual su composición varía del 10% al 90% del valor medio en la lámina de YSZ. Está intercara es abrupta (≈ 20 nm) y no puede ser determinada con exactitud por ser del mismo orden que la inhomogeneidad espacial de la erosión (5% de la profundidad). Además, se observa una región más amplia (≈ 60 nm), en la cual hay interdifusión entre el PLT y el YSZ. La composición de YSZ se mantiene constante con la profundidad aunque su relación $[\text{Y}]/[\text{Zr}] \sim 0.25$ es mayor que la del blanco ($\text{Zr}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{1.95}$ $[\text{Y}]/[\text{Zr}] \approx 0.1$). Este enriquecimiento relativo en Y de la lámina de YSZ está relacionado con la interacción entre el sustrato de InP y el Y atómico que se produce durante el proceso de ablación, y fue abordada en una anterior publicación (20). Los resultados de la espectroscopía Auger muestran que el YSZ constituye una barrera eficaz a la interdifusión entre la lámina piezoeléctrica y el InP.

3.2 Depósito de ZnO/(100)InP

El ZnO puede ser depositado directamente sobre el (100)InP a bajas temperaturas, sin eliminar de la superficie del sustrato su óxido nativo. Si el depósito se comienza en vacío residual, el Zn metálico que se produce en la ablación reduce al óxido nativo del InP en especies que recrystalizan o se volatilizan. Una vez terminado este proceso, después de aproximadamente 600 pulsos, se introduce 0.1 mbar de oxígeno en la

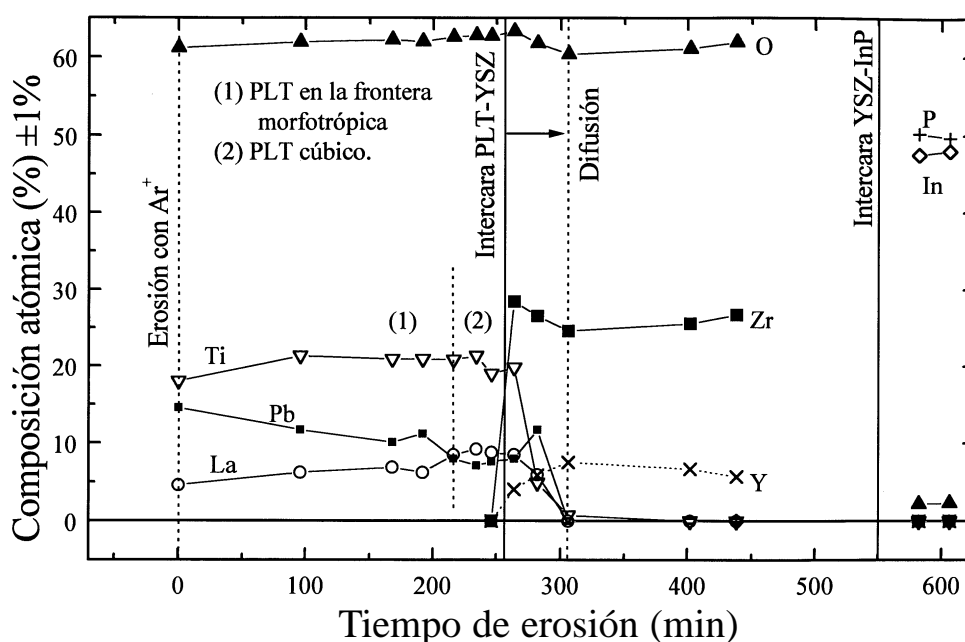


Figura 4. Perfil de composición de la heteroestructura PLT/YSZ/(100)InP estudiado por espectroscopía Auger. Los símbolos corresponden a los resultados experimentales y las líneas son sólo una ayuda visual.

cámara de vacío para evitar el depósito de Zn metálico.

La epitaxia del ZnO en la dirección [001] sobre InP es a priori poco probable, dado que el óxido tiene una estructura hexagonal y no puede establecerse una distribución atómica en su plano (001) que acople con la del plano (100) del InP. No obstante, la figura 2 muestra la formación de un ZnO orientado [001]ZnO||[100]InP obtenido cuando el sustrato se calienta a 350-400 °C en 0.1 mbar de presión de oxígeno, teniendo un hábito de crecimiento columnar sin orden aparente en el plano del sustrato. Se observa una alta calidad cristalina para la familia de planos {001} (FWHM=0.20° y ω -FWHM=2.6° para un espesor de 260 nm) comparable con la reportada para el ZnO, sobre Si (31). La rugosidad medida corresponde al 3% del espesor de la lámina depositada.

4. CONCLUSIONES

La técnica de ablación láser resulta adecuada para depositar con una buena orientación cristalina [001] láminas de óxidos PLT y ZnO sobre (100)InP. Para depositar PLT, es necesario crecer previamente una lámina intermedia de un óxido dieléctrico siendo imprescindible evaporar el óxido nativo amorfo de la superficie del InP. Los óxidos intermedios estudiados fueron: CeO₂, ZrO₂, SrO, YSZ, MgO, y SrTiO₃. Para cada una de las láminas depositadas han sido reportadas las condiciones óptimas de depósito para obtener la mejor cristalinidad, textura, morfología superficial y orientación preferente.

En la heteroestructura PLT/YSZ/(100)InP, el YSZ fue crecido epitaxialmente sobre el (100)InP sirviendo de barrera eficaz a la interdifusión con el PLT. El PLT depositado próximo a la intercara con el YSZ es cúbico y deficiente en Pb, pero con el incremento de su espesor, aumenta la concentración de Pb hasta la correspondiente a la región próxima a la frontera morfotrópica con predominio de la fase tetragonal, por lo que sus propiedades piezoeléctricas deberían mejorar.

El ZnO ha sido depositado sobre el (100)InP a bajas temperaturas (350-400 °C), sin evaporar el óxido nativo, con una buena orientación en la dirección [001].

AGRADECIMIENTOS

Este trabajo ha sido financiado por CICYT y por la Comunidad Autónoma de Madrid con de los proyectos TIC96-1039 y 07T/0032/1997 respectivamente. E. V. está subvencionado por la Agencia Española de Cooperación Internacional a través de una beca doctoral Mutis.

BIBLIOGRAFÍA

1. N. A. Paraire, N. Moresmau, S. F. Chen, P. Dansas y F. Bertrand: "Direct Measurement of Substrate Refractive-Indexes and Determination of Layer Indexes in Slab-Guiding Structures". *Appl. Opt.* **36** 2545-2553 (1997).
2. M. Sugo, H. Mori, M. Tachikawa, Y. Itoh y M. Yamamoto: "Room-temperature operation of an InGaAsP double heterostructure laser emitting at 1,55 mm on a Si substrate". *Appl. Phys. Lett.* **57** 593-595 (1990).
3. D. Pankaj: "Acusto-optic signal processing: fundamentals and applications". Artech House Inc. (USA) Capítulo 5, 171-292 (1991).
4. C. J. Keavney, S. M. Vernon, V. E. Haven, S. J. Wojtczuk y M. M. Al-Jassim: "Fabrication of n⁺/p InP solar cells on silicon substrate". *Appl. Phys. Lett.* **54** 1139-1141 (1989).
5. M. Akinaga, H. Fukuda, H. Ohkubo, T. Fukami y T. Aomine: "Surface Acoustic-Waves in High-Tc Superconducting Thin-Films on Piezoelectric

- PbTiO₃ Films". *Jpn. J. Appl. Phys.* **31** 2978-2981 (1992).
6. Y. Shimizu: "Current Status of Piezoelectric Substrate and Propagation Characteristics for Saw Devices". *Jpn. J. Appl. Phys.* **32** 2183-2187 (1993).
7. Landolt-Börnstein: "Ferroelectrics: Oxides". Ed. K-H. Hellwege, Springer-Verlag (Berlin), Vol. III/16^a, 439 (1981).
8. J. S. Horwitz, K. S. Grabowski, D. B. Chrisey y R. E. Leuchtner: "In situ Deposition of Epitaxial PbZr_xTi_(1-x)O₃ Thin-Films by Pulsed Laser Deposition". *Appl. Phys. Lett.* **59** 1565-1567 (1991).
9. M. J. Martin, C. Zaldo, y J. Mendiola: "Influence of Deposition Parameters and Substrate on the Quality of Pulsed-Laser-Deposited Pb_{1-x}Ca_xTiO₃ Ferroelectric-Films". *J. Am. Cer. Soc.* **81** 2542-2548 (1998).
10. G. Hollinger, E. Bergignat, J. Joseph y Y. Robach: "On the nature of oxides on InP surfaces". *J. Vac. Sci. Technol. A* **3** 2082-2088 (1985).
11. "InP HBTs, Growth, Processing, and Applications". Ed. B. Jalali y S. J. Pearton, Artech House Inc. (USA) Capítulo 2, 7 (1995).
12. Y. Shichi, S. Tanimoto, T. Goto, K. Kuroiwa y Y. Tarui: "Interaction of PbTiO₃ Films with Si Substrate". *Jpn. J. Appl. Phys.* **33** 5172-5177 (1994).
13. S. Adachi: "Refractive indices of III-V compounds: Key properties of InGaAsP relevant to devices design". *J. Appl. Phys.* **53** 5863-5869 (1982).
14. S. J. Chang, Y. K. Su y Y. P. Shei: "High-Quality ZnO Thin-Films on InP Substrates Prepared by Radio-Frequency Magnetron Sputtering". *J. Vac. Sci. Technol. A* **13** 381-384 (1995).
15. D. K. Fork: "Pulsed Laser Deposition of Thin Films". Ed. D. B. Chrisey y G. K. Hubler. John Wiley and Sons. (USA) Capítulo 16, 407-412 (1994).
16. E. J. Tarsa, K. L. McCormick y J. S. Speck: "Common themes in the epitaxial growth of oxides on semiconductors". *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* **341** 73-85 (1994).
17. S. Mroczkowski y D. Lichtman: "Calculated Auger yields and sensitivity factors for KLL-NOO transitions with 1-10 kV primary beams". *J. Vac. Sci. Technol. A* **3** 1860-1865 (1985).
18. "Handbook of Auger Electron Spectroscopy". Ed. L. E. Davis, N. C. MacDonald, P. W. Palmberg, G. E. Riach y R. E. Weber, Phys. Electronic Industries Inc. (USA) 13 (1976).
19. N. Chaoui, E. Millon, J. F. Muller, P. Ecker, W. Bieck y H. N. Mogeon: "On the role of ambient oxygen in the formation of lead titanate pulsed laser deposition thin films". *Appl. Surf. Sci.* **139-139** 256-260 (1999).
20. E. Vasco, L. Vazquez, M. Aguiló y C. Zaldo: "Epitaxial growth of YSZ films on (100)InP substrates by pulsed laser deposition". *J. Cryst Growth* (1999).
21. D. K. Fork, F. Armani-Lepigard y J. J. Kingston: "Application of Electroceramic Thin-Films to Optical Wave-Guide Devices". *MRS Bull.* **21** 53-58 (1996).
22. W. Zhu, Z. Q. Liu, W. Lu, M. S. Tse, H. S. Tan y X. Yao: "Systematic Study on Structural and Dielectric-Properties of Lead Zirconate Titanate/ (Pb,La)(Zr_(1-x)Ti_(x))O₃ Thin-Films Deposited by Metalloorganic Decomposition Technology". *J. Appl. Phys.* **79** 4283-4290 (1996).
23. R. Castro, F. Leccabue, B. Watts, E. Melioli, E. Vasco, M. Zapata, y A. Oliva: "Excimer laser ablated lead zirconate titanate thin films from a ceramic powder and epoxy resin target". En publicación en el *J. Mater. Sci.* (1998).
24. C. J. Lu, A. X. Kuang y G. Y. Huang: "X-ray photoelectron spectroscopy study on composition and structure of sol-gel derived PbTiO₃ films". *J. Appl. Phys.* **80** 202-206 (1996).
25. S. S. Dana, K. F. Etzold y J. Clabes: "Crystallization of Sol-Gel Derived Lead Zirconate Titanate Thin-Films". *J. Appl. Phys.* **69** 4398-4403 (1991).
26. P. Verardi, F. Craciun, L. Mirengi, M. Dinescu y V. Sandu: "An XPS and XRD study of physical and chemical homogeneity of Pb(Zr,Ti)O₃ thin films obtained by pulsed laser deposition". *Appl. Surf. Sci.* **138-139** 552-556 (1999).
27. Z. Qian, D. Xiao, J. Zhu y Z. Li: "X-ray photoelectron spectroscopy and Auger electron spectroscopy studies of ferroelectrics (Pb,La)TiO₃ thin films prepared by a multi-ion-beam reactive cosputtering technique". *J. Appl. Phys.* **74** 224-227 (1993).
28. S. G. Yoon, J. D. Park, J. H. Hoo y H. G. Kim: "Preparation, properties, and characterization of thin ferroelectrics films of lead titanate". *J. Vac. Sci. Technol. A* **9** 281-285 (1991).
29. R. E. Leuchtner, J. S. Horowitz y D. B. Chrisey: "Dynamics of Laser-Ablation and Vaporization of Lead-Zirconate-Titanate Target Effects". *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* **285** 87-92 (1993).
30. D. Hennings: "The range of existence of perovskite phases in the system PbO-TiO₂-La₂O₃". *Mat. Res. Bull.* **6** 329-340 (1971).
31. V. Craciun, S. Amirhaghi, D. Craciun, J. Elders, J. G. E. Gardeniers y I. W. Boyd: "Effects of Laser Wavelength and Fluence on the Growth of ZnO Thin-Films by Pulsed-Laser Deposition". *Appl. Surf. Sci.* **86** 99-106 (1995).