

**UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID  
FACULTAD DE CIENCIAS FÍSICAS**

**Departamento de Física de Materiales**



**CARACTERIZACIÓN POR DIFRACCIÓN DE RAYOS X DE  
HETEROESTRUCTURAS DE SEMICONDUCTORES III-V :  
APLICACIÓN AL DISEÑO DE SUPERREDES TENSADAS  
PARA EPITAXIAS DE Ga As – Si**

**MEMORIA PARA OPTAR AL GRADO DE DOCTOR  
PRESENTADA POR**

**Ángel Mazuelas Esteban**

Bajo la dirección de la doctora

Luisa González Sotos

**Madrid, 2002**

ISBN: 978-84-669-0436-0

©Ángel Mazuelas Esteban, 1992

71 1770-73

**UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID**  
**FACULTAD DE CIENCIAS FISICAS**  
**DEPARTAMENTO DE FISICA DE MATERIALES**



UNIVERSIDAD COMPLUTENSE

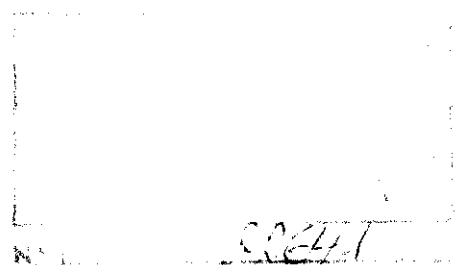


5314280212

**CARACTERIZACION POR DIFRACCION DE RAYOS X DE  
HETEROESTRUCTURAS DE SEMICONDUCTORES III-V.  
APLICACION AL DISEÑO DE SUPERREDES TENSADAS  
PARA EPITAXIAS DE GaAs/Si**

**TESIS**

para optar al grado de



**DOCTOR EN CIENCIAS FISICAS**

presentada por

**ANGEL MAZUELAS ESTEBAN**

y dirigida por la Dra. Luisa González Sotos

**CENTRO NACIONAL DE MICROELECTRONICA, CSIC**  
**MADRID, 1992**

*A mis padres*

# INDICE

## **CAPITULO 1. TECNICAS EXPERIMENTALES**

- 1.1. Epitaxia por haces moleculares (MBE)
- 1.2. Difracción de electrones reflejados de alta energía (RHEED)
- 1.3. Difracción de rayos X
- 1.4. Referencias del capítulo 1

## **CAPITULO 2. DIFRACCION DE RAYOS X**

- 2.1. Aproximación geométrica
- 2.2. Teoría cinemática
- 2.3. Teoría dinámica
- 2.4. Técnica de las interferencias
- 2.5. Caracterización de estructuras láser de AlGaAs/GaAs
- 2.4. Referencias del capítulo 2

## **CAPITULO 3. DETERMINACION EXPERIMENTAL DE ESPESORES**

### **CRITICOS**

- 3.1. Teorías de espesores críticos
- 3.2. Determinación experimental del espesor crítico de InAs en GaAs
- 3.3. Determinación experimental del espesor crítico de InP en GaAs
- 3.4. Determinación experimental del espesor crítico de GaP en GaAs
- 3.5. Referencias del capítulo 3

## **CAPITULO 4. CARACTERIZACION ESTRUCTURAL DE SUPERREDES TENSADAS**

- 4.1. Caracterización estructural de superredes GaP/GaAs
- 4.2. Caracterización estructural de superredes GaP/InP
- 4.3. Caracterización estructural de superredes GaAs/GaP/GaAs/InP
- 4.4. Caracterización estructural de superredes GaAs/InAs. Caracterización de láseres tensados
- 4.5. Referencias del capítulo 4

## **CAPITULO 5. DISEÑO DE SUPERREDES TENSADAS PARA EPITAXIAS GaAs/Si.**

- 5.1. Introducción
- 5.2. Criterios y parámetros de la superred filtrante
- 5.3. Estimación del espesor de las capas de la superred
- 5.4. Determinación de las relaciones de espesores y de deformaciones
- 5.5. Determinación por difracción de rayos x de los campos de tensiones y dislocaciones en epitaxias GaAs sobre Si
- 5.6. Propuesta de superred filtrante
- 5.7. Referencias del capítulo 5

# **CAPITULO 1. TECNICAS EXPERIMENTALES**

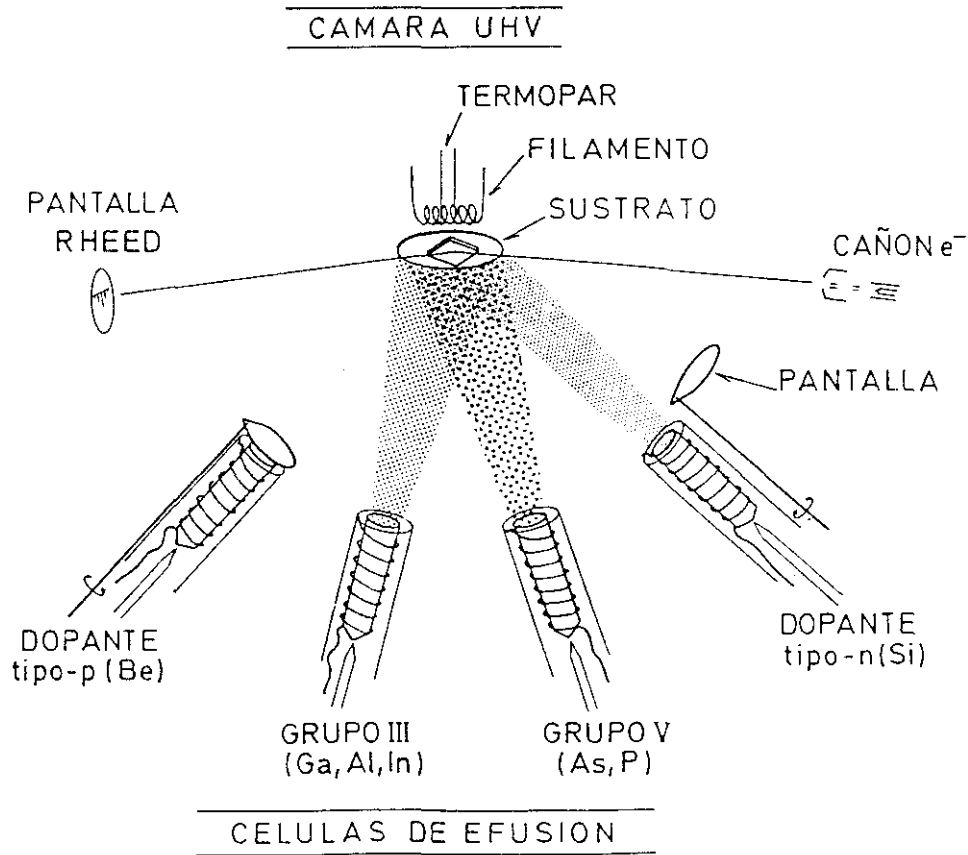
## **1.1. EPITAXIA POR HACES MOLECULARES (MBE)**

La epitaxia por haces moleculares (Molecular Beam Epitaxy, MBE) consiste en el crecimiento de capas epitaxiales mediante la reacción de uno o más haces moleculares térmicos con un sustrato cristalino en condiciones de ultra alto vacío [1.1].

Esta técnica de crecimiento epitaxial ha producido un gran avance en la realización de estructuras artificiales complejas de semiconductores, puesto que permite un control a escala atómica de espesores, composición y dopado de las láminas obtenidas. La epitaxia por haces moleculares es la técnica empleada para el crecimiento de las muestras cuyo estudio estructural es objeto de esta memoria.

Se ha utilizado ampliamente en la fabricación de estructuras para circuitos integrados y dispositivos como moduladores, láseres, etc. [1.2, 1.3, 1.4], si bien el mayor número de equipos se encuentra en laboratorios de investigación y desarrollo. Los fundamentos básicos de la técnica MBE provienen del "método de tres temperaturas" desarrollado por Günter [1.5] en 1958 para la deposición de láminas estequiométricas de semiconductores compuestos de elementos de los grupos III y V. Sin embargo hasta la aparición de sistemas comerciales de ultra alto vacío no se pudo conseguir láminas monocristalinas de pureza aceptable de una manera habitual.

En la figura 1.1 se muestra en esquema el proceso de evaporación que da lugar al crecimiento epitaxial del compuesto sobre un sustrato monocristalino. El proceso tiene lugar en una cámara de ultra alto vacío con entrada para varias células de efusión, un sistema de sujeción y caldeo del sustrato, y varios paneles por los que



*Figura 1.1 Esquema del proceso de Epitaxia por Haces Moleculares (MBE) para crecimiento de semiconductores III-V*

circula nitrógeno líquido para mantener la presión residual suficientemente baja y evitar la incorporación de impurezas no deseadas durante el proceso de crecimiento.

Los sistemas de MBE también constan de precámaras de introducción y/o análisis, y un sistema de transferencia de muestras que permite intercambiar la muestra sin romper el vacío en la cámara de crecimiento.

Las características más destacables de la epitaxia por haces moleculares frente a otras técnicas de crecimiento epitaxial de semiconductores pueden resumirse en:

- posibilidad de interrumpir el flujo de cualquiera de los componentes o dopantes rápidamente, mediante pantallas independientes en cada célula, proporcionando intercaras abruptas a escala atómica,
- velocidad de crecimiento relativamente baja (0.2-1.5  $\mu\text{m}/\text{hora}$ ) que permite un control preciso sobre los espesores de manera reproducible,
- temperatura de crecimiento moderada, alrededor de 600°C para MBE convencional, que evita problemas de interdifusión en intercaras, tanto de elementos como de dopantes,
- análisis "in-situ" durante el crecimiento con técnicas de superficie como difracción de electrones reflejados de alta energía (RHEED), espectroscopía Auger o de masas, espectroscopía de reflectancia diferencial (RDS), etc,
- mejora progresiva de la planitud de la superficie, debido al mecanismo de crecimiento predominante en condiciones óptimas.

Todas estas ventajas hacen del MBE una técnica idónea para crecer estructuras semiconductoras de alta calidad con posibilidad de realizarse de acuerdo con diseños muy precisos.

Las características particulares del equipo MBE dependen fuertemente de los objetivos que se persiguen. Así, frente a la versatilidad que se requiere en los sistemas instalados en laboratorios de investigación, aquellos dedicados únicamente a producción plantean otras exigencias respecto a uniformidad, reproducibilidad o "eficiencia" [1.6] a expensas, por ejemplo de restricciones en el rango de materiales o estructuras que se pueden obtener.

La utilización de la técnica MBE en laboratorios de investigación no se limita a la obtención de estructuras semiconductoras complejas para el estudio de sus



propiedades. El proceso de crecimiento en sí ha sido objeto de innumerables estudios y ha provocado la aparición de gran cantidad de modificaciones de la técnica, ya sean del equipo experimental o del proceso de crecimiento.

Así, por ejemplo, la sustitución de los elementos sólidos de partida por compuestos metalorgánicos gaseosos (metalorganic MBE, MOMBE [1.7]) mejora enormemente la uniformidad de las estructuras, aunque el mecanismo de crecimiento, o la reacción química que da lugar al mismo, es mucho más complejo.

Otra modificación de la idea básica, en la que nos extenderemos con más detalle por ser la que se ha utilizado para el crecimiento de las muestras que se describen en esta memoria, se denomina epitaxia por haces moleculares por capas atómicas (Atomic Layer Molecular Beam Epitaxy, ALMBE).

Ha sido desarrollada en el Centro Nacional de Microelectrónica de Madrid por Fernando Briones y colaboradores [1.8, 1.9, 1.10] y se basa en la modulación de los haces moleculares de forma periódica y síncrona con el crecimiento capa por capa del semiconductor. La consecuencia más notable de este modo de operación es una alteración de la estequiometría superficial del sustrato, que pasa de ser estabilizada en el elemento del grupo V a estar enriquecida en el elemento del grupo III en cada ciclo de formación de una monocapa del compuesto.

A diferencia del proceso de crecimiento por MBE convencional, en el que las condiciones de crecimiento (presión, temperatura,...) y/o de los materiales implicados (rugosidad del sustrato, diferencias de parámetros de red,...) determinan el mecanismo de crecimiento dominante, la técnica de ALMBE impone nuevas exigencias para conseguir un crecimiento bidimensional (capa a capa), puesto que la reactividad superficial se realiza de forma artificial y periódica en cada monocapa.

A las ventajas ya mencionadas del MBE convencional el ALMBE añade la posibilidad de ampliar considerablemente el margen de condiciones de crecimiento en que se obtienen muestras de buena calidad.

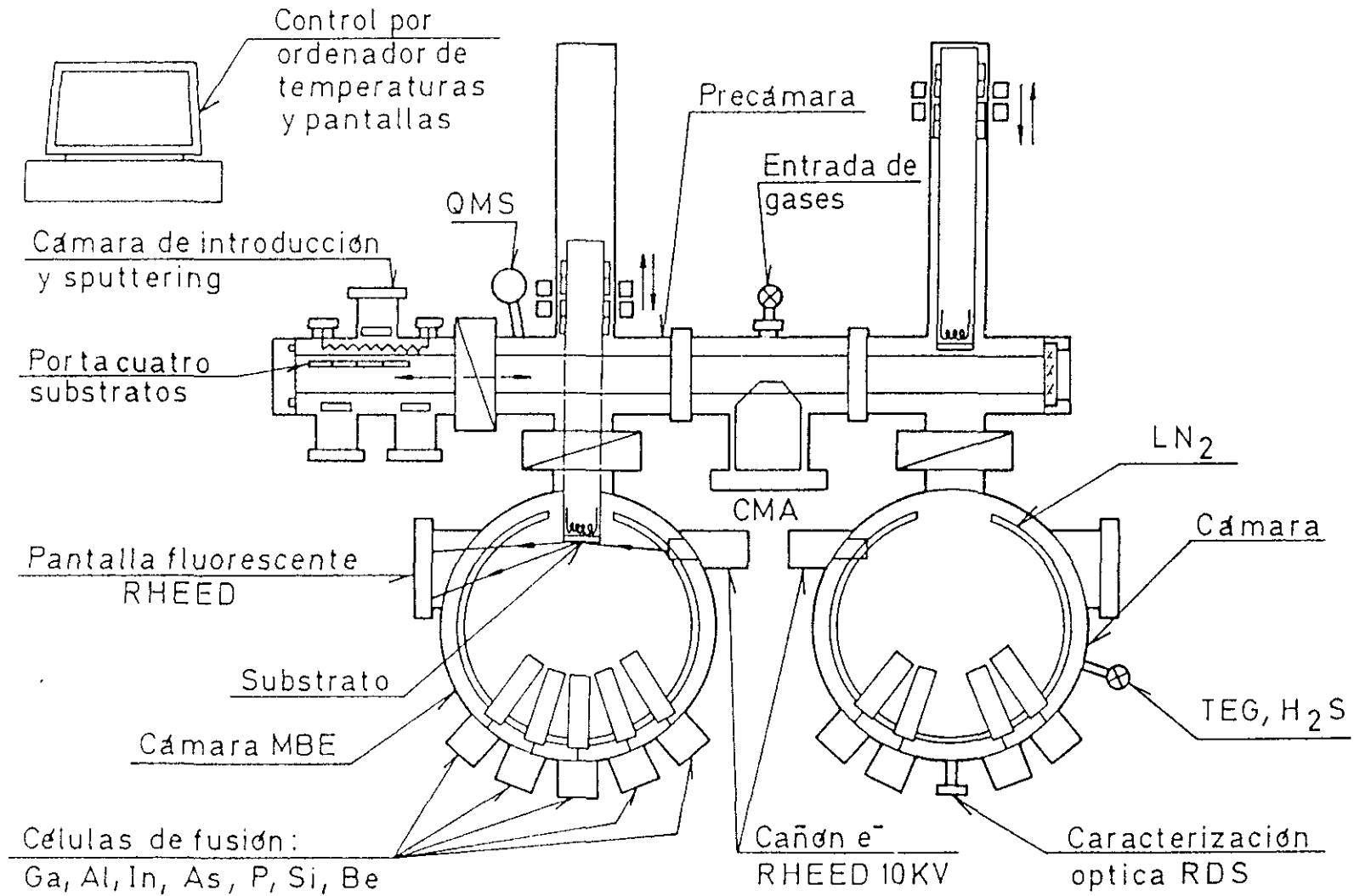
En particular:

- se abre la posibilidad de crecer a baja temperatura, típicamente desde 250°C a 400 °C. En el caso concreto de epitaxias de GaAs sobre Si el crecimiento de GaAs a baja temperatura es de una importancia fundamental ya que permite el crecimiento de estructuras de semiconductores III-V sobre obleas de circuitos integrados CMOS ya procesados. Esto permite integrar monolíticamente dispositivos optoelectrónicos complejos basados en el GaAs con la microelectrónica del Si [1.11].

Esto supone una enorme ventaja en la fabricación de heteroestructuras que alternan materiales cuyas condiciones de crecimiento óptimas por MBE convencional son marcadamente distintas, como es el caso de superredes AlAs/InAs o GaAs/InAs (temperatura de crecimiento de AlAs  $T_s \sim 700^\circ\text{C}$ , y de InAs  $T_s \approx 450^\circ\text{C}$ ).

- permite sustituir aleaciones ternarias o cuaternarias por combinaciones de materiales binarios en forma de superred ("aleaciones digitales"), lo que permite obtener la composición media deseada con una gran precisión,
- en particular permite obtener aleaciones constituidas por varios elementos del grupo V, por ejemplo As y P, en forma de compuestos de capas de composición alternada, cuyo rango de crecimiento por MBE es muy problemático [1.12],

El equipo MBE en que se han crecido las muestras que se estudian en este trabajo se esquematiza en la figura 1.2. Consta de dos cámaras de crecimiento con portamuestras para obleas de tres pulgadas y cuatro cámaras auxiliares: cámara de introducción y "sputtering", cámara de análisis de superficies y dos precámaras correspondientes a cada una de las cámaras de crecimiento, y los respectivos sistemas de transferencia de muestras.



*Figura 1.2 Esquema del equipo de epitaxia por haces moleculares (MBE) utilizado en este trabajo.*

También tiene instaladas diversas técnicas de caracterización: espectroscopía de masas, difracción de electrones rasantes de alta energía (RHEED), espectroscopía de reflectancia diferencial (RDS) y espectroscopía Auger.

Las células de efusión se incorporan al sistema de crecimiento mediante bridas de ultra alto vacío en la parte posterior del sistema y están rodeadas por serpentines de refrigeración por agua.

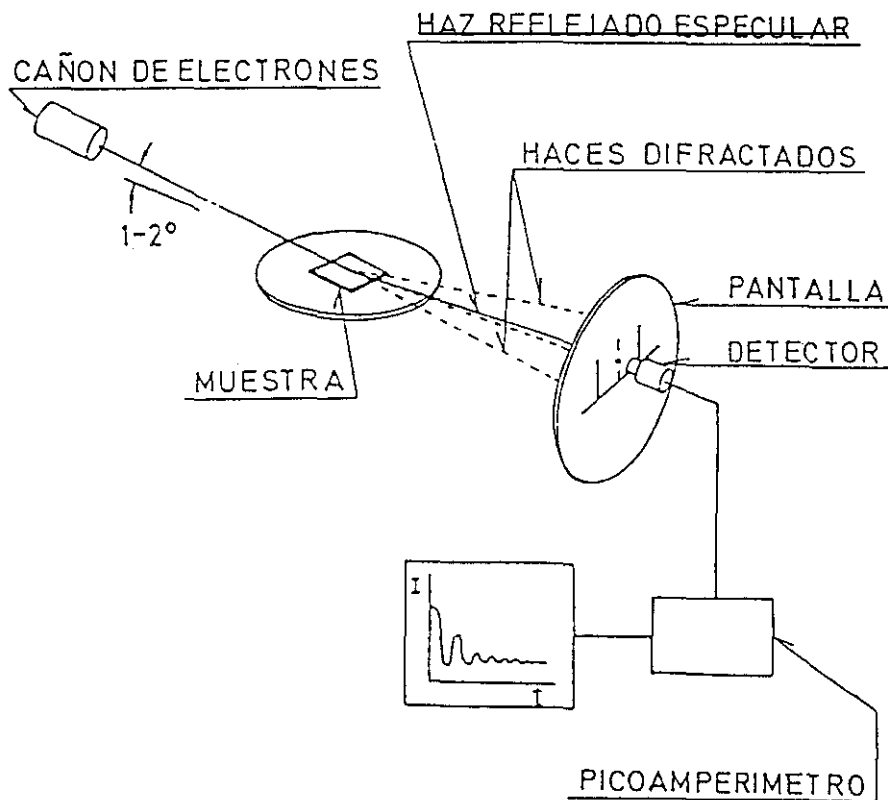
Las pantallas de las células son accionadas por pistones de aire comprimido y electroválvulas y están controladas por ordenador.

Las células de los elementos del grupo III (Al, Ga, In) y las de dopante (dopado n con Si, dopado p con Be) llevan un crisol de nitruro de boro pirolítico con resistencias de caldeo de tántalo corrugado y varias camisas antirradiación de chapa de tántalo. Están provistas de un termopar cuya referencia está en los serpentines de refrigeración.

Las células de los elementos del grupo V (P y As) han sido especialmente desarrolladas y diseñadas en nuestro laboratorio [1.12] para conseguir una relación de flujos abierto/cerrado de 200, (frente a relaciones abierto/cerrado del orden de 20 en células convencionales).

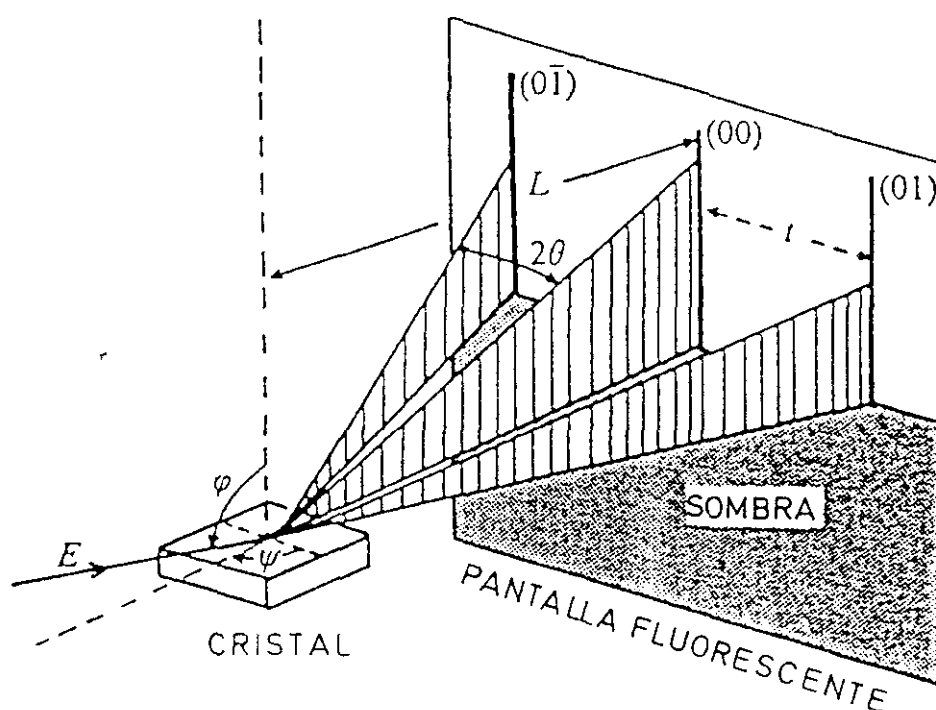
## 1.2. DIFRACCION DE ELECTRONES REFLEJADOS DE ALTA ENERGIA

La difracción de electrones reflejados de alta energía (RHEED) es una técnica muy utilizada para realizar una caracterización "in situ", durante el proceso de crecimiento, de muestras crecidas por MBE. El diagrama de difracción RHEED da una información muy valiosa sobre el estado de la superficie antes del crecimiento o durante el mismo (estudio dinámico de la superficie). La geometría del montaje RHEED (figura 1.3) hace que sea totalmente compatible con el crecimiento. Nuestro sistema consta de un cañón de electrones para haces con energía hasta 10 keV. El ángulo de incidencia del haz de electrones con la muestra es de  $1-2^\circ$ . Enfrentada al cañón, se encuentra una pantalla fluorescente recubierta internamente de una película de aluminio en la que se recoge el diagrama de difracción de la muestra.



*Figura 1.3 Esquema del equipo experimental de RHEED utilizado.*

La imagen de difracción sobre la pantalla fluorescente es grabada mediante una cámara CCD de alta sensibilidad y un equipo de video convencional. Posteriormente al crecimiento es posible un análisis de las imágenes de video con un fotodiodo enfrenteado a la pantalla de televisión o mediante programas adecuados de tratamiento de imágenes. De esta forma la evolución del diagrama de difracción durante el crecimiento puede ser estudiado a posteriori con más detalle.



*Figura 1.4 Esquema de la geometría usual en experimentos de RHEED.*

Conviene recalcar que la información que proporciona el diagrama de difracción de RHEED proviene de unas pocas capas atómicas próximas a la superficie.

La red recíproca de una estructura bidimensional perfecta es una distribución periódica de líneas en la dirección normal al plano que la contiene (figura 1.4). La intersección de la esfera de Ewald con los segmentos de la red recíproca será, por tanto, una serie

de puntos dispuestos a lo largo de arcos concéntricos. Como en condiciones reales de difracción ni la superficie del cristal ni la resolución instrumental son perfectas, se produce un ensanchamiento de los máximos de difracción. En la geometría de incidencia rasante que se utiliza en medidas RHEED, el desorden superficial afecta casi exclusivamente al ensanchamiento de los máximos en la dirección perpendicular a la superficie [1.13] de tal forma que se obtiene un diagrama de difracción de barras perpendiculares al borde de la sombra. Por tanto, las barras de difracción experimentales son la proyección de la red recíproca de la superficie de la muestra sobre un plano perpendicular al haz incidente. El diagrama RHEED de la superficie {001} del GaAs crecido en condiciones óptimas es muy parecido al diagrama de una superficie perfecta descrito anteriormente.

En el caso de que la superficie sea rugosa o presente núcleos tridimensionales el diagrama de difracción se produce por transmisión a través de los mismos. En este caso existe una gran dependencia del diagrama de difracción de la forma y distribución de los centros dispersores. La intensidad, generalmente, disminuye apreciablemente por efectos de sombra o atenuación en la transmisión.

A continuación, comentaremos algunas de las posibilidades que ofrece esta técnica de caracterización estructural de superficies.

La técnica RHEED proporciona información sobre la estequiometría de la superficie, que en los compuestos III-V puede variar dentro de un amplio rango cambiando en estructura superficial. Las distintas estructuras superficiales observadas responden a reorganizaciones de los átomos (reconstrucciones) que minimizan la energía libre de la superficie por un proceso de hibridación de orbitales. Esta nueva disposición, que es por tanto distinta a la que tienen los átomos en ese mismo plano una vez que está "enterrada" en el volumen, mantiene una simetría translacional cuya celda unidad es mayor que la correspondiente a un plano atómico del material en volumen.

Por otro lado, la distancia entre barras de difracción es una medida del parámetro de la red recíproca de la superficie. Su evolución temporal durante el crecimiento de

capas epitaxiales con parámetro de red diferente al del sustrato proporciona información sobre el espesor crítico a partir del cual el material crece con su propio parámetro de red. Este parámetro, como se discutirá mas adelante, es fundamental para el diseño de capas tensadas en las cuales el material sufre deformación elástica sin que se generen dislocaciones para relajar la tensión acumulada.

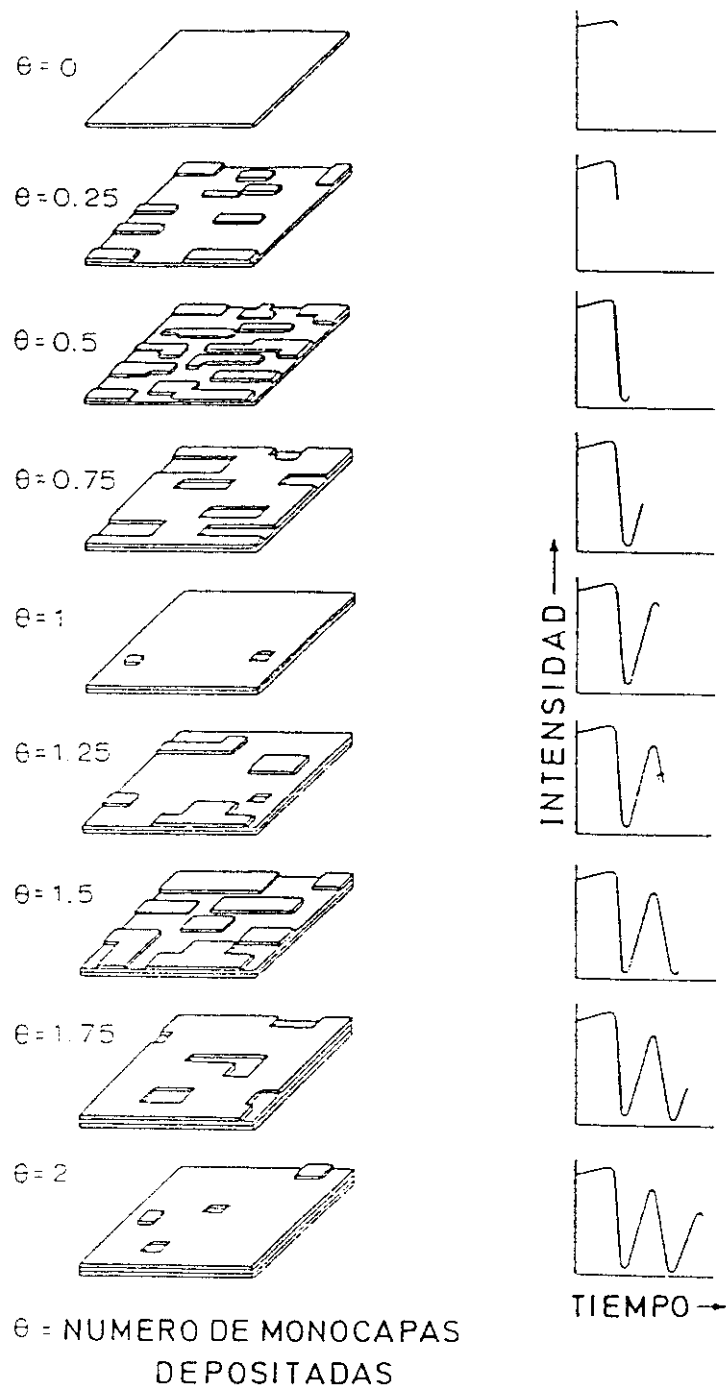
La intensidad de las distintas reflexiones del diagrama de difracción RHEED oscila durante el crecimiento. Esta oscilación es más pronunciada para el haz (00), haz especular, y su período corresponde al tiempo en el que se forma una monocapa. La medida del período de las oscilaciones RHEED proporciona por tanto una medida absoluta y muy precisa de la velocidad de crecimiento del material. Este comportamiento oscilatorio es consecuencia del mecanismo de crecimiento por MBE. En efecto, a partir de una aproximación cinemática de la difracción Neave y colaboradores [1.14] propusieron el mecanismo de crecimiento que se esquematiza en la figura 1.5. En este modelo el grado de completitud de la capa superficial dicta la intensidad del haz difractado. Así, capas a medio llenar producirían mínimos en la intensidad difractada y capas completas máximos en la intensidad.

Estudios más detallados [1.14, 1.15, 1.16] han permitido establecer diferentes modelos de crecimiento por MBE: bidimensional (o Frank-Van der Merwe), Stranski-Krastanov (formación de una monocapa y posterior crecimiento de núcleos tridimensionales) y tridimensional así como su relación con la evolución del diagrama RHEED correspondiente.

### Crecimiento bidimensional o capa a capa.

Es el modo de crecimiento óptimo. Se produce en ciertas condiciones de relación de flujos incidentes y temperatura del sustrato, siempre y cuando éste esté plano, libre de contaminación y sea de buena calidad. Cuando se consiguen estas condiciones de temperatura de sustrato y relación de flujos incidentes, el crecimiento sobre un





*Figura 1.5 Modelo idealizado del proceso de crecimiento sobre una superficie inicialmente plana. A la derecha se ha representado la intensidad del haz especular reflejado esperada en este proceso [1.14].*

substrato idealmente plano es como sigue: al alcanzar el substrato, los átomos del grupo III (Al, Ga o In) tienen energía suficiente para migrar por la superficie hasta alcanzar otro átomo del grupo III y formar un dímero. Estos dímeros actúan como centros de nucleación preferentes para los átomos del grupo V que alcanzan el substrato, de forma que las islas bidimensionales formadas aumentan de tamaño hasta completar la monocapa y reproducir la situación inicial. La reflectividad RHEED de este tipo de superficie se corresponde con el esquema propuesto por Neave y colaboradores [1.14]: es un diagrama de barras y la intensidad de los máximos de difracción (especialmente el correspondiente al haz especular) oscila claramente.

### Propagación de escalones

Manteniendo condiciones de crecimiento óptimas (que darían lugar a un crecimiento bidimensional si la superficie inicial del substrato fuera perfectamente plana) y teniendo un substrato con una distribución regular de escalones, los bordes de los mismos actúan como centros de nucleación preferentes de forma que el crecimiento se realiza por el desplazamiento progresivo de dichos bordes.

La intensidad RHEED en este caso permanece constante (independiente del tiempo) y el haz especular no presenta oscilaciones de intensidad.

### Crecimiento tridimensional

Cuando las condiciones de crecimiento no son adecuadas (baja temperatura del substrato si se crece por MBE convencional y/o relación  $As_4/Ga$  no optimizada), la reducción de la movilidad de los átomos del grupo III da lugar a un crecimiento tridimensional de los núcleos inicialmente formados, incluso sobre substratos planos.

El diagrama RHEED en este caso evoluciona rápidamente hacia un diagrama de puntos difusos (en lugar de barras) cuya intensidad disminuye rápidamente.

### 1.3. DIFRACCION DE RAYOS X

La difracción de rayos X (DRX) es una de las técnicas de caracterización más potentes y más comúnmente utilizadas para el análisis estructural de cristales. Sus características principales son consecuencia de ser una "sonda" electromagnética de la materia con una longitud de onda ( $\lambda \sim 1.5 \text{ \AA}$ ) de magnitud muy parecida al espaciado interplanar de los sólidos (típicamente del orden de unos pocos  $\text{\AA}$ ). Por ser los fotones partículas de masa en reposo nula y libres de carga, interactúan con la materia de una forma "suave", lo que produce que la DRX sea una técnica de caracterización no destructiva. Otra ventaja importante es que no requiere ningún proceso específico de preparación de muestras para ser analizadas.

Los experimentos presentados en esta memoria han sido realizados con un difractómetro de polvo (Siemens D-500) y con un difractómetro de doble cristal diseñado originalmente en el Instituto Max Planck de Stuttgart y desarrollado en el Centro Nacional de Microelectrónica de Madrid.

#### 1.3.1. Difractómetro de polvo

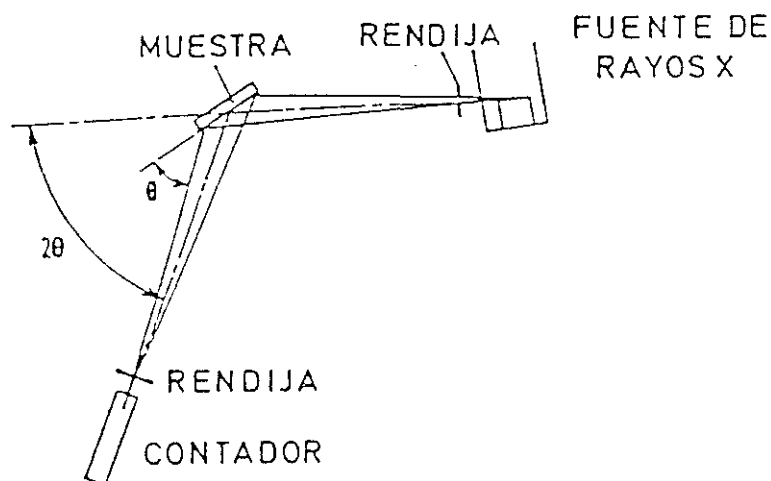
En este tipo de difractómetros los rayos X provienen de un tubo sellado convencional con anticátodo de cobre. El haz es colimado por un juego de rendijas antes y después de incidir en la muestra. El juego

de rendijas usado generalmente fue el  $0.1 \times 0.1 \times 0.1 \times 0.15$  (grados).

El barrido se realiza sincronizadamente  $\Theta$ - $2\Theta$  (es decir que mientras la muestra avanza un ángulo  $\Theta$  el detector avanza un ángulo  $2\Theta$ ). De esta forma en todo momento se mantiene la geometría  $\Theta$ - $2\Theta$  y el haz difractado es recogido por el detector cuando se alcanza la condición de Bragg.

En la figura 1.6 se observa la configuración típica de un difractómetro de polvo. El haz diverge desde el tubo de rayos X y es difractado en la muestra formando un haz

convergente que es interceptado por el detector. El sistema está automatizado y el resultado de la medida es archivado en un fichero intensidad (cuentas por segundos) en función del ángulo  $2\theta$  (grados).



*Figura 1.6 Esquema de un difractómetro de polvo.*

La principal ventaja de un difractómetro de polvo frente al de doble cristal es su mayor intensidad. El tubo del difractómetro Siemens D-500 puede ser operado hasta 1800 W por lo que el haz de rayos X es muy intenso.

En las condiciones habituales de medida se consiguen intensidades difractadas de varias decenas de miles de cuentas ( $\sim 5 \times 10^4$  cuentas/s).

La principal limitación de este tipo de difractómetros es su baja resolución. Por usar radiación no monocromática la resolución disminuye. Las líneas de radiación X del tubo son la  $\text{CuK}\alpha_1$  y la  $\text{CuK}\alpha_2$ . Sus longitudes de onda son  $\lambda\text{-CuK}\alpha_1 = 0.154056$  nm y  $\lambda\text{-CuK}\alpha_2 = 0.154439$  nm. También existe una tercera longitud de onda de intensidad mucho menor. Es la línea  $\text{Cu-K}\beta$  de longitud de onda  $\lambda\text{-CuK}\beta = 0.13922$  nm. Esta tercera longitud de onda produce en los difractogramas de polvo un máximo de difracción correspondiente a la reflexión  $(00l)$  del substrato. Este pico se ha marcado en los difractogramas experimentales mostrados en esta memoria con el

símbolo  $\beta$ . En realidad quiere decir "reflexión (00 $l$ ) del substrato correspondiente a la longitud de onda  $\text{CuK}\beta$ ". Otro inconveniente que poseen es que son poco sensibles al ensanchamiento de los picos que se produce cuando una estructura se relaja mediante la formación de dislocaciones. La anchura de los picos es a veces "engañosamente" pequeña.

Como se describirá mas adelante en esta memoria, este difractómetro se ha utilizado fundamentalmente para la determinación del período en superredes para lo que es preciso realizar barridos largos (de unos  $20^\circ$ ) alrededor de las reflexiones (002) y (004) del substrato.

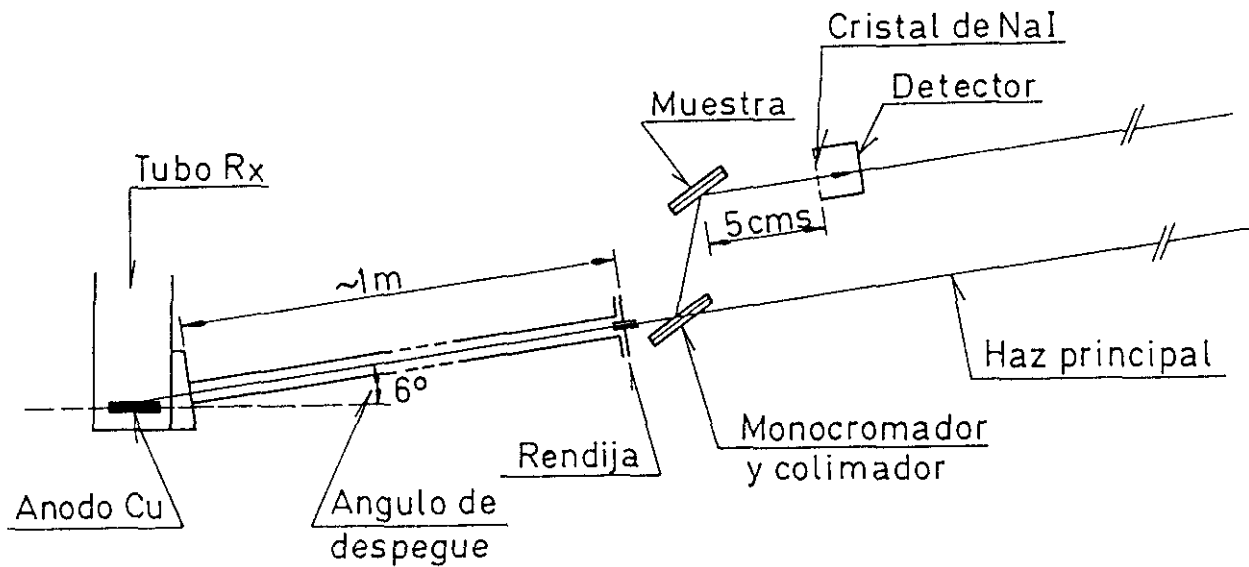
### 1.3.2. Difractómetro de doble cristal.

Los difractómetros de doble cristal están basados en una filosofía diferente a los descritos anteriormente. Para conseguir un haz colimado y monocromático el haz de rayos X incide en un cristal (denominado monocromador) situado en el ángulo de Bragg de una reflexión intensa. El haz incidente consta de dos longitudes de onda ligeramente diferentes. Al difractarse en el cristal monocromador estas dos líneas forman un ángulo diferente. Una rendija situada entre el monocromador y la muestra intercepta el haz menos intenso (correspondiente a la longitud de onda  $\text{CuK}\alpha_2$ ) y deja pasar el haz más intenso que es, de esta forma, monocromático.

El difractómetro de doble cristal de alta resolución usado en este trabajo permite medir difractogramas de monocristales con capas epitaxiales y topogramas de reflexión (topografía de rayos X).

El sistema tiene las siguientes características:

1. El ajuste de posiciones (del monocromador y de la muestra) se puede realizar manualmente o desde un ordenador. No tener que hacer ajustes a mano es especialmente beneficioso en el caso de fuentes intensas de rayos X. (Por ejemplo tubos con ánodo giratorio) ó de longitud de onda corta (rayos X duros). Por otra parte, se consigue mayor precisión con el ajuste a través de ordenador que hecho manualmente.



*Figura 1.7 Esquema de un difractómetro de doble cristal.*

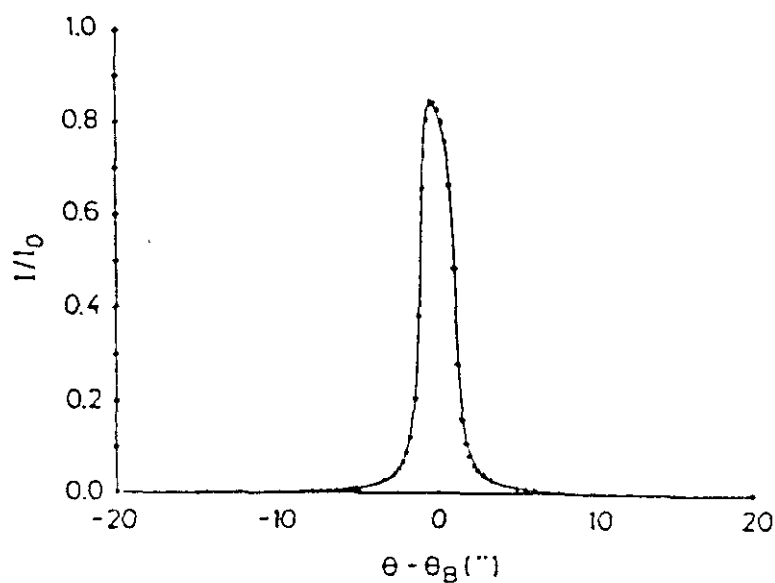
2. La medida también es controlada por el ordenador. Esto permite medidas largas sin supervisión del operario.
3. La alta precisión y fiabilidad en la medida de los ángulos está potenciada al ser medida la posición real de los ángulos en cada paso con un medidor por inducción, en lugar de considerar el valor nominal del motor paso a paso.
4. Programas de medida "interactivos" permiten variar la velocidad de barrido en función de la intensidad medida. De esta forma se puede medir con menor paso angular en las zonas de gran señal (picos) y mayor paso en las zonas de pequeña señal (fondo).
5. Programas de evaluación permiten analizar las medidas y determinar intensidades, posiciones, anchuras de pico... de los máximos de difracción.

Como dijimos anteriormente, un difractómetro de doble cristal consiste principalmente en dos cristales, (ver figura 1.7), el primero (colimador y monocromador) produce un haz de rayos X colimado y monocromático y el segundo (la muestra) gira alrededor de un eje perpendicular al plano en el que está contenido el haz.

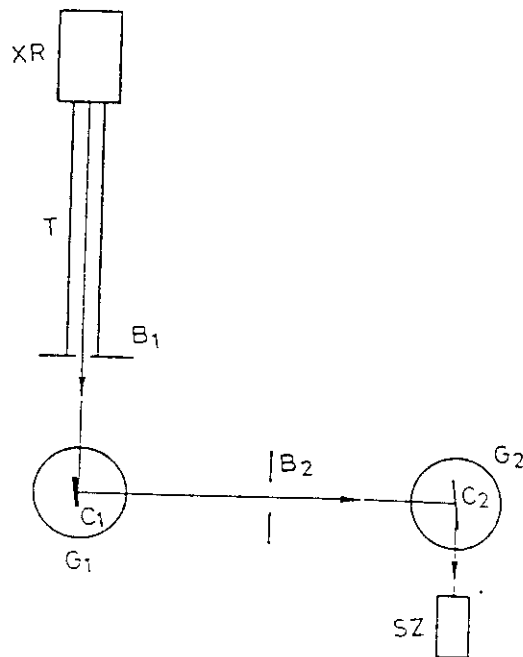
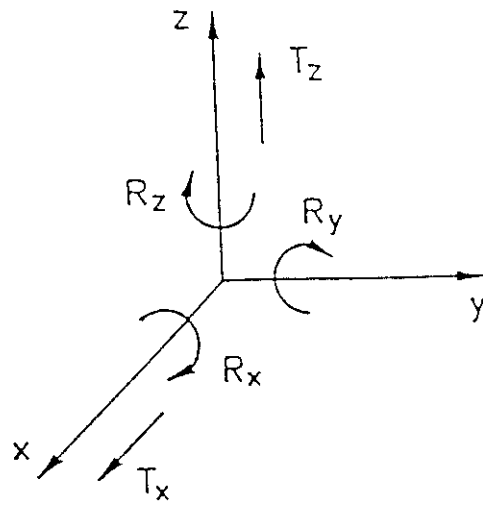
El hecho de necesitar un cristal para obtener radiación monocromática implica que los perfiles de difracción obtenidos son una convolución de la difracción de los dos cristales, monocromador y muestra. Este efecto puede ser minimizado tomando las siguientes precauciones:

- elección de una reflexión de factor de asimetría adecuado,
- elección del monocromador adecuado (debe ser un cristal lo más perfecto posible).

Con las precauciones anteriores es posible medir difractogramas de monocristales perfectos que son muy próximos al perfil intrínseco, como el que se representa en la figura 1.8 correspondiente al perfil de difracción de la reflexión (333) de un monocristal de Si (111) obtenido con radiación  $\text{CuK}\alpha_1$  (figura 1.8 [1.17])



*Figura 1.8 Perfil de difracción experimental (puntos) y simulado (línea continua) de la reflexión (333) de un monocristal de Si (111) obtenido con radiación  $\text{CuK}\alpha_1$  [1.17].*



**Figura 1.9** Esquema de las traslaciones ( $T_x$ ,  $T_y$ ,  $T_z$ ) y rotaciones ( $R_x$ ,  $R_y$ ,  $R_z$ ) de los goniómetros  $G_1$  y  $G_2$  que proporcionan el movimiento del cristal monocromador y de la muestra respectivamente.



Las posibles traslaciones ( $T_x$ ,  $T_y$ ,  $T_z$ ) y rotaciones ( $R_x$ ,  $R_y$ ,  $R_z$ ) de los goniómetros G1 y G2 que proporcionan el movimiento del cristal monocromador y de la muestra respectivamente) se han representado en la figura 1.9. Después de salir del tubo de rayos X, (XR), el haz está contenido en un tubo (T), e incide en el monocristal de germanio ( $C_1$ ). El haz correspondiente a la reflexión (004) del monocromador de Ge con longitud de onda Cu- $K\alpha_2$  es interceptado en la rendija (B2). El haz correspondiente al Cu- $K\alpha_1$  incide en la muestra situada en el centro del goniómetro G2. El difractograma se graba según gira la muestra ( $C_2$ ) en el ángulo de Bragg. La intensidad del haz difractada ( $I$ ) en función del ángulo  $\Theta$  se mide usando un contador de centelleo de NaI (SZ).

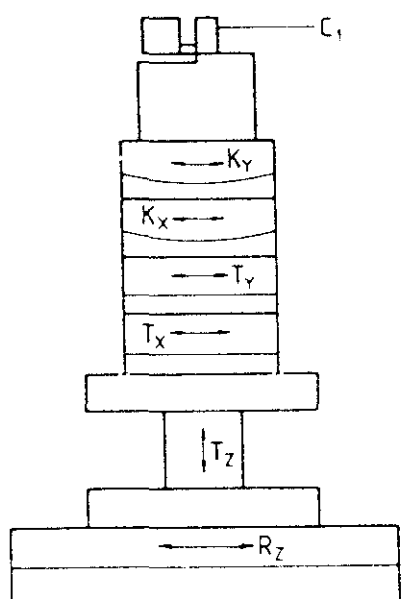
Como ya se ha comentado, el monocromador y la muestra pueden ser ajustados con ayuda de dos goniómetros cuyo esquema se muestra en la figura 1.10.

El monocromador puede ser ajustado en las direcciones X e Y y tiene además los ajustes de basculamiento y desplazamiento. Todo ello está montado en un goniómetro (G1) en el plano horizontal con una resolución de  $23.9 \mu\text{rad}$  (ó 7.2 segundos de arco) y un recorrido total de  $2\pi$  rad.

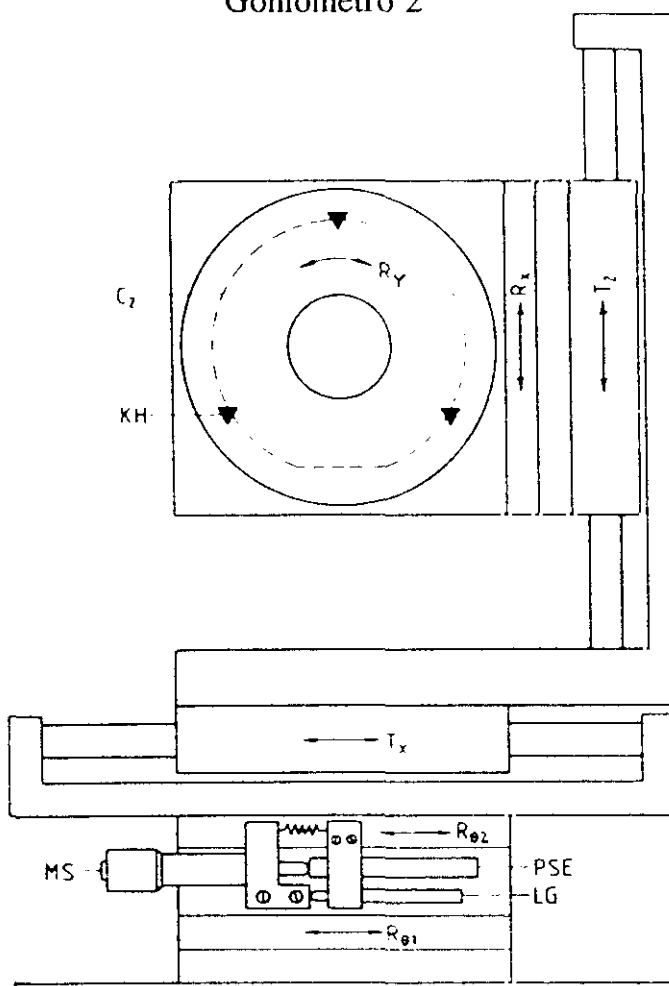
La unidad de ajuste de posición del cristal a analizar, goniómetro G2, es el núcleo del sistema experimental por su alta precisión.

Dos motores,  $R_{\theta_1}$  y  $R_{\theta_2}$  (también llamados SMC3 y SMC4), con diferente resolución y diferente rango de operación permiten colocar a la muestra en la posición de reflexión y girar alrededor del ángulo de Bragg  $\Theta_B$ .  $R_{\theta_1}$  es controlado por un motor paso a paso con una resolución de  $34.9 \mu\text{rad}$  y un rango de 4.7 rad.  $R_{\theta_1}$  suele usarse para barridos largos.

Goniómetro 1



Goniómetro 2



Rz	rotación	$R_{\theta 1}$ , Rx, Ry	rotaciones
Tx, Ty, Tz	traslaciones	$R_{\theta 2}$ ,	rotación con transductor
Kx, Ky	basculamiento	PSE	piezoeléctrico
$C_1$	monocromador	MS	transductor piezoeléctrico
		LG	tornillo micrométrico
		Tx, Tz	sensor de posición
		KH	traslaciones
		$C_2$	portamuestras
			muestra

Figura 1.10 Esquema de los goniómetros G1 y G2 que proporcionan el movimiento del cristal monocromador y de la muestra respectivamente.

$R_{\theta 2}$  se usa para rangos menores: 0.1 rad usando un motor paso a paso con tornillo micrométrico (motor  $R_{\theta 2}$ ) y 1.6 mrad usando un transductor piezoeléctrico. La resolución del motor SMC4 es de 12  $\mu\text{rad}$  y la del piezoeléctrico 0.05  $\mu\text{rad}$ . La extensión del piezoeléctrico (70  $\mu\text{m}$  por 100 V) provoca una rotación en el ángulo de Bragg. La extensión del piezoeléctrico o la rotación del motor paso a paso SMC4 se mide por un sensor de posición, LG.  $R_x$  y  $R_y$  son motores ajustadores de posición de  $R_{\theta 1}$  y se usan para colocar en el ángulo exacto a la muestra.  $T_x$  y  $T_y$  son motores de traslación con rango de operación (0-100) mm que permiten situar el punto de la muestra que se quiere medir donde incide el haz de rayos X.

### **Control por ordenador de la rotación.**

Como ya ha sido mencionado se usa un motor piezoeléctrico para las medidas de alta resolución con un giro alrededor del eje vertical, z. Debido a la respuesta no lineal del piezoeléctrico se necesita una medida independiente del desplazamiento producido por un cierto voltaje aplicado. Este se realiza con el sensor de posición, LG.

Para realizar el control de los procesos de aplicación del voltaje al piezoeléctrico, medida de la elongación producida, medida de la intensidad difractada... se requiere el uso de un ordenador capaz de manejar gran cantidad de datos en poco tiempo. La figura 1.11 muestra el diagrama de todo el sistema de control, registro de la medida, etc.

El transductor piezoeléctrico se controla por una fuente de alta tensión estabilizada cuyo voltaje de salida puede ser ajustado manualmente con un potenciómetro. Permite ajustar al máximo de difracción antes de la medida, o a través del ordenador durante la medida.

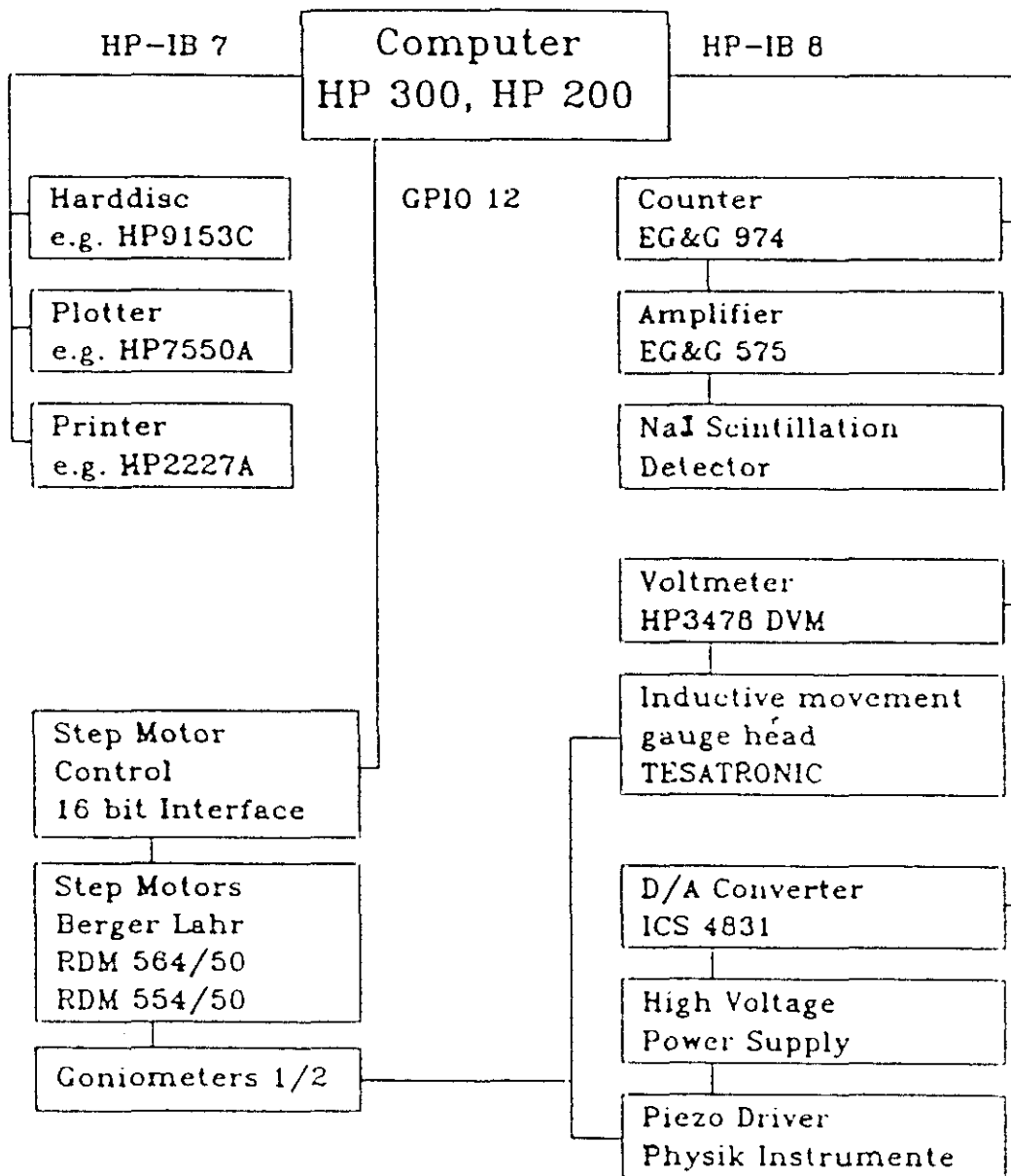


Figura 1.11 Esquema del sistema de control del difractómetro de doble cristal.

#### 1.4. REFERENCIAS CAPITULO 1

- 1.1. A.Y.Cho and J.R.Arthur Jr. Progr. Solid State Chem. **10**, p. 157 (1975)
- 1.2. S. Sakai, T. Soga, M. Takeyasu, M Umeno, Appl. Phys. Lett **48**, p. 413 (1986)
- 1.3. A. Hahimoto, Y. Kawarada, T. Kamijoh, M. Akiyama, N. Watanabe, M. Sakuta, Poc. IEDM, p. 658 (1985)
- 1.4. Una buena revisión se encuentra en: J.Appl.Phys. **68**, p. 31 (1990).
- 1.5. K.G.Günter. Z.Naturforschg. **13 A**, p. 1081 (1958)
- 1.6. K.Ploog and A.Fischer, Appl.Phys.Lett **48**, p. 1392 (1986)
- 1.7. E. Veuhoff, W. Pletschen, P. Balk, and H. Lüth, J. Cryst. Growth **55**, p. 30 (1981).
- 1.8. L.Gonzalez, A.Ruiz, Y.González, A.Mazuelas and F.Briones:  
NATO ASI SERIES. Series E: Applied Sciences, Vol. 160, p.37-44. Edited by Yves I. Nissim and Emmanuel Rosencher (eds). Kluwer Academic Publishers, Boston, (1989).
- 1.9. F. Briones, L. González and A. Ruiz, Appl.Phys.A **49**, p. 729 (1989).
- 1.10. F.Briones, and A.Ruiz, J. Crys.Growth **111**, p. 194 (1991)
- 1.11. Y. González, L. González and F. Briones, Jpn. J. Appl. Phys. **31**, p. (1992)
- 1.12. 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).
- 1.13. J.M. van Hove and P.I. Cohen. J.Vac.Sci. and Technol. **20**, p. 726 (1982)
- 1.14. J. H. Neave, B. A. Joyce, P. J. Dobson and N. Norton. Appl. Phys. **A 31**, p.1 (1983)
- 1.15. J. M. Van Hove, C. S. Lent, P. R. Pukite and P. F. Cohen. J. Vac. Sci and Technol. **B 1**, p. 741 (1983)
- 1.16. J. M. Van Hove, P. R. Pukite and P. I. Cohen. J. Vac. Sci. and Technol. **B3**, 563 (1985)
- 1.17. L.Tapfer, "*Röntgendiffraktometrische Untersuchungen zur Gitterverzerrung in Silizium*". Tesis doctoral, Universidad de Stuttgart, 1984.

## CAPITULO 2. DIFRACCION DE RAYOS X

La difracción de rayos X es una de las herramientas más utilizadas para el estudio de la estructura atómica de la materia. También son muy usadas la difracción de electrones y de neutrones. La teoría de la difracción, es decir, la relación entre el diagrama de difracción y la distribución espacial de los átomos, es la misma para los tres tipos de radiación.

Si un haz de rayos X pasa a través de un conjunto de átomos, las cortezas electrónicas de los átomos interactúan con la onda incidente dispersándola mediante procesos elásticos e inelásticos. La mayor parte de la radiación es dispersada elásticamente formando el diagrama de difracción, cuyo estudio permite conocer la distribución de los átomos dispersores.

En general, el tipo de diagrama de difracción depende del tipo de estructura del compuesto (monoclínico, ortorrómbico,...). Las posiciones de los máximos de difracción dependen de las distancias interplanares, es decir, de la posición de los átomos en la celda unidad y las intensidades de los máximos de difracción dependen de la naturaleza química de los átomos (o número de electrones en la corteza).

Como es bien conocido, la difracción por cristales puede ser estudiada a diferentes niveles o aproximaciones:

- aproximación geométrica: estudia la posición de los máximos de difracción y su relación con parámetros estructurales del cristal analizado como son: parámetro de red en el plano ( $a_{\parallel}$ ) y perpendicular ( $a_{\perp}$ ), deformaciones ( $\epsilon_{\parallel}$ ,  $\epsilon_{\perp}$ ), composición química de aleaciones, período de superredes, etc.

- teoría cinemática: estudia la relación entre la posición e intensidad de los máximos de difracción y en general de la forma o perfil del difractograma con la estructura a nivel atómico. El cálculo de la intensidad se realiza sumando las contribuciones sucesivas de la dispersión de la radiación incidente de rayos X por los electrones de los átomos (dispersión por un electrón), por los átomos dentro de la celda unidad (factor atómico de dispersión), y por la celda unidad dentro del cristal (factor de estructura)
- teoría dinámica: también estudia la relación entre los parámetros estructurales y las intensidades difractadas, pero a partir de un enfoque diferente. En lugar de considerar el fenómeno de la difracción como un fenómeno cooperativo de centros dispersores a distintos niveles (electrones, átomos, celda unidad, como hace la teoría cinemática), considera el problema general de la propagación de una onda electromagnética a través de un medio (el cristal) con un índice de refracción periódico (con la periodicidad del cristal) en las tres direcciones del espacio. Es el problema de las ecuaciones de Maxwell del campo electromagnético con condiciones de contorno particulares.

En los apartados siguientes veremos diferentes aplicaciones de la caracterización de estructuras semiconductoras por difracción de rayos X en los que se han empleado estas distintas aproximaciones al fenómeno de la difracción, según la necesidad de cada caso.

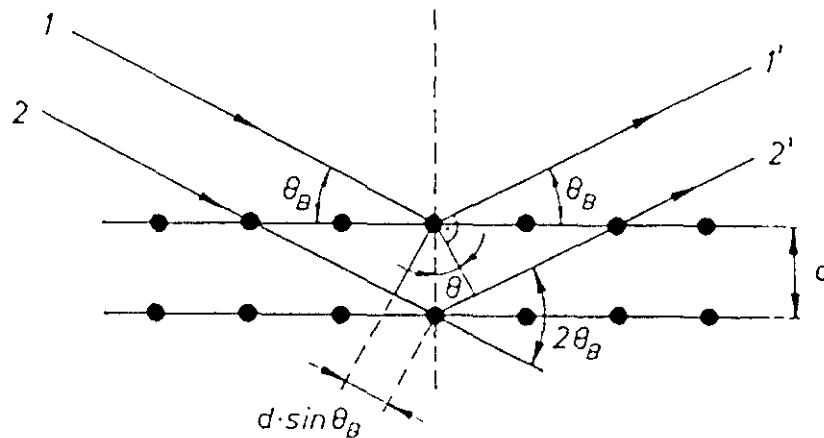
## **2.1. APROXIMACION GEOMETRICA**

La difracción por cristales puede ser interpretada como la "reflexión" de rayos X por los planos de la red cristalina [2.1,2.2]. Esta "reflexión" tiene lugar únicamente cuando las ondas dispersadas por planos paralelos están en fase, es decir, cuando la diferencia de camino óptico de las ondas dispersadas por dos planos contiguos es igual

a un número entero  $n$  de longitudes de onda  $\lambda$ , como expresa la conocida ley de Bragg,

$$2d_{hkl} \sin\theta = n\lambda$$

La ley de Bragg relaciona las direcciones de propagación de los haces dispersados (ángulos  $\theta$ ) con el espaciado interplanar  $d_{hkl}$ . Si esta condición no se cumple, la suma de ondas desfasadas da una intensidad difractada nula (figura 2.1).



*Figura 2.1. Esquema de la deducción de la ley de Bragg. Las ondas interfieren constructivamente cuando la diferencia de caminos ópticos difieren un múltiplo de la longitud de onda.*

La formulación de Laue [2.3] de la difracción por un cristal en función de la relación del vector difracción y la red recíproca es equivalente.

El modelo geométrico de la difracción es de gran utilidad en la caracterización estructural de distintos sistemas materiales. Por ejemplo, puede aplicarse para determinar la composición y la tensión de aleaciones crecidas epitaxialmente sobre sustratos con distinto parámetro de red, así como el periodo y el espesor de cada uno de los materiales componentes de la superred, aunque dichos materiales no tengan el



mismo parámetro de red, o su parámetro de red difiera del sustrato sobre el que se crecen epitaxialmente.

A continuación ilustraremos con nuestros propios resultados experimentales algunos ejemplos de sistemas materiales cuya caracterización estructural puede hacerse valorando los resultados de difracción de rayos X mediante el modelo geométrico.

### 2.1.1. Caracterización de aleaciones acopladas. Medida del parámetro de red en la dirección de crecimiento.

Comenzaremos tratando la determinación de la composición química de aleaciones que presentan el mismo parámetro de red en el plano que el sustrato (aleaciones acopladas) [2.4]. Usaremos como ejemplo el caso más sencillo entre los semiconductores III-V: las aleaciones de AlGaAs sobre GaAs. Las capas epitaxiales de AlGaAs crecen con el mismo parámetro de red en el plano que el sustrato. Esto es debido a la pequeña diferencia de parámetro de red entre el AlAs y el GaAs, y de este modo la energía necesaria para formar dislocaciones que relajen la epitaxia a su parámetro de red natural es mayor que la energía elástica acumulada en la deformación.

El parámetro de red del AlAs tiene un valor de 0.56605 nm y el del GaAs es de 0.565325 nm, el desacople de parámetro de red  $(a_{\text{AlAs}} - a_{\text{GaAs}}) / a_{\text{GaAs}} = 1.282 \times 10^{-3}$ . Por crecer con el parámetro de red del sustrato la capa epitaxial sufre una deformación tetragonal ó elongación de Poisson:

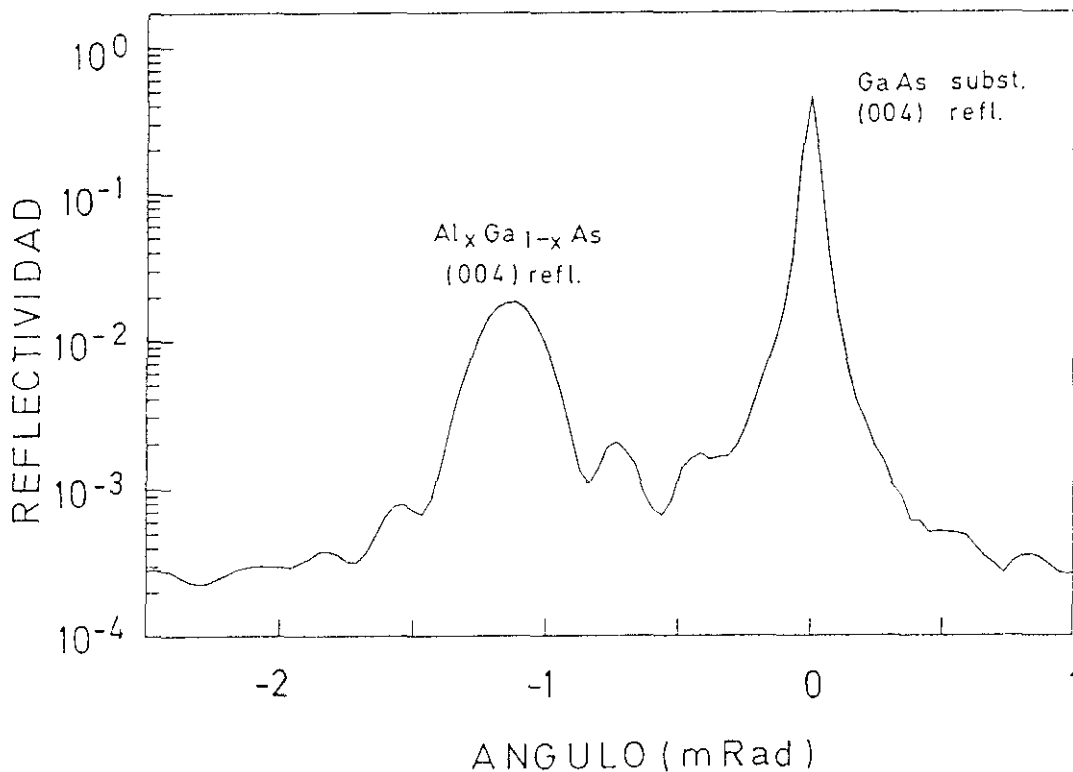
$$\epsilon_{\perp} = -(2 C_{12} / C_{11})\epsilon_{\parallel} \text{ donde } \epsilon_{\perp, \parallel} = (a_{\perp, \parallel} - a) / a$$

$$\text{ó } a_{\perp} = a_0(1 + 2 C_{12} / C_{11}) - (2 C_{12} / C_{11}) a_{\parallel}$$

donde  $a_{\parallel} = a_0(\text{GaAs})$  y  $C_{ij}$  son las constantes elásticas de la epitaxia.

Siempre que el espesor de la epitaxia sea suficientemente grande, mayor de 100 nm por ejemplo, la determinación de la  $x$  de la aleación  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$  se puede hacer utilizando la aproximación geométrica (para espesores menores es más correcto utilizar la teoría dinámica, como se explicará en el apartado 2.3).

El diagrama de difracción de una aleación acoplada al substrato es del tipo que se muestra en la figura 2.2. para una epitaxia  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ , crecida sobre un substrato de GaAs (001).



**Figura 2.2.** Diagrama de difracción de una aleación acoplada al substrato. La composición de la aleación se obtiene a partir del ángulo de difracción de la epitaxia. Los picos interferenciales de Pendellösung se han marcado con  $\Delta\omega$ .

La composición de la aleación ( $x$ ) se obtiene a partir del ángulo de difracción de la capa epitaxial, interpolando entre los valores correspondientes al GaAs y al AlAs, o puede hacerse una vez se ha obtenido la distancia interplanar media de la aleación. Exponemos los dos métodos:

- por interpolación de la distancia interplanar:

$$d_e = d_{\perp} = \lambda / (2 \sin \theta_e) \quad \text{ó} \quad d_{\perp} = d_s \sin \theta_s / \sin \theta_e$$

$$a_{\perp} = 2 d_{\perp}$$

donde  $d_e$  = distancia interplanar de la epitaxia  
 $\theta_e$  = ángulo en el que difracta la epitaxia  
 $d_s$  = distancia interplanar del sustrato y  
 $\theta_s$  = ángulo de difracción del sustrato

$$x = (d_e - d_1) / (d_2 - d_1)$$

donde  $d_1, d_2$  son las distancias interplanares de los dos binarios.

En el caso de AlGaAs sobre GaAs :

$$d_1 = a_0/2 = 0.565325/2 = 0.282662 \text{ nm} ; d_2 = 0.566776/2 = 0.283388 \text{ nm} \neq a_0/2$$

$d_2$  no es igual a  $a_0/2$  porque ha sufrido la elongación tetragonal de Poisson.

- por interpolación en el ángulo:

La composición (x) de la aleación [2.5] también puede obtenerse de:

$$x = \Delta\theta / (\theta_{\text{AlAs}} - \theta_{\text{GaAs}}) = \Delta\theta / 1.818 \text{ (Mrad)}$$

cuando se mide alrededor de la reflexión (004) del GaAs.

Los métodos expuestos para obtener la composición de una aleación de materiales diferentes son válidos siempre que ésta crezca coherente al sustrato (este sería, por ejemplo, el caso de aleaciones  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Sb}$  sobre GaSb).

Por último señalaremos (aunque será tratado con más profundidad en el apartado 2.3.1.) que el simple análisis de la posición de los picos de difracción también permite conocer el espesor total de la epitaxia,  $E_t$  :

$$E_t = \lambda / (2\Delta\omega \cos\theta)$$

donde  $\Delta\omega$  es el período de las oscilaciones interferenciales conocidas como Pendellösung que aparecen en epitaxias de gran calidad cristalina (figura 2.2).

### 2.1.2. Caracterización de aleaciones no acopladas. Medida del parámetro de red en el plano.

Si la aleación no está acoplada al sustrato, es decir si presenta un parámetro de red diferente al del sustrato, la caracterización es algo más complicada. Es necesario medir tanto el parámetro de red en el plano de crecimiento  $a_{\parallel}$  como en la dirección de crecimiento  $a_{\perp}$  para conocer la composición de la aleación [2.6].

- Para medir el parámetro de red en el plano,  $a_{\parallel}$ , se requiere la medida de al menos dos reflexiones asimétricas. De la medida de sólo dos reflexiones asimétricas es posible obtener tanto  $a_{\parallel}$  como  $a_{\perp}$ . Sin embargo es más preciso el método que se describe a continuación que requiere la medida de cuatro reflexiones.

Se mide la reflexión (004) del sustrato (en general podría medirse cualquier reflexión simétrica pero la (004) es más intensa) en dos azimuts opuestos que denominaremos  $\omega = 0^\circ$  y  $\omega = 180^\circ$ . Llamaremos  $\Delta\theta_1$  y  $\Delta\theta_2$  a las distancias angulares entre los picos de difracción del sustrato y de la epitaxia para dichos azimuts.

Si los planos de la epitaxia y del sustrato no son perfectamente paralelos, es decir, si existe cierto ángulo de "basculamiento",  $\Delta\theta_1$  y  $\Delta\theta_2$  toman los valores:

$$\begin{aligned} \Delta\theta_1 &= \theta_s - \theta_e + \beta & \text{para } \omega = 0^\circ \\ \Delta\theta_2 &= \theta_s - \theta_e - \beta & \text{para } \omega = 180^\circ \end{aligned}$$

donde:  $\theta_s$  y  $\theta_e$  son los ángulos de Bragg del sustrato y de la epitaxia respectivamente y  $\beta$  es el ángulo de basculamiento (figura 2.3). Sumando y restando las ecuaciones anteriores se obtiene:

$$\Delta\theta = \theta_s - \theta_e = 0.5 (\Delta\theta_1 + \Delta\theta_2)$$

$$\beta = 0.5 (\Delta\theta_1 - \Delta\theta_2)$$

$$a_{\perp} = 2 d_{\perp} = 2 d_s \sin \theta_s / \sin (\theta_s + \Delta\theta)$$

La medida de las reflexiones asimétricas (generalmente las (224) ó (115)) se realiza en lo que se denomina configuración  $(\theta + \phi)$  y  $(\theta - \phi)$ .  $\theta$  es el ángulo de Bragg de la reflexión asimétrica y  $\phi$  es el ángulo que forman los planos de la reflexión asimétrica y la superficie de la muestra. Esta denominación es equivalente a decir que medimos las reflexiones (115) y  $(\overline{1}\overline{1}5)$  [o en las (224) y  $(\overline{2}\overline{2}4)$ ].

Para estas reflexiones la separación angular entre los máximos de difracción del sustrato ( $\theta_s$ ) y de la epitaxia ( $\theta_e$ ) tienen dos contribuciones. Una es la diferencia de ángulos de Bragg,  $\Delta\theta$ , y la otra es la diferencia angular entre los planos (115) ó (224) del sustrato y de la epitaxia,  $\Delta\psi$ .

Debido a que existe la deformación tetragonal los planos de la epitaxia y del sustrato no son paralelos (figura 2.3).

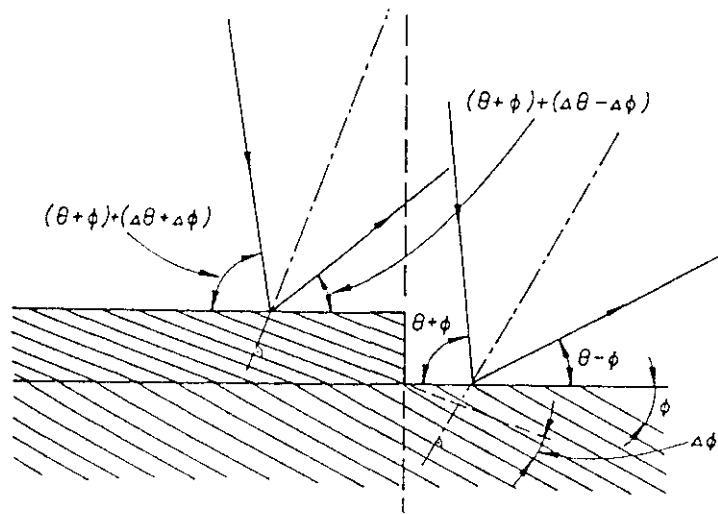
Después de restar la contribución del basculamiento (conocida por la medida de las reflexiones (004) la separación experimental entre los máximos de difracción es:

$$\Delta\theta_1 = \Delta\theta - \Delta\psi \quad \text{para la reflexión (115) o configuración } (\theta + \phi)$$

$$\Delta\theta_2 = \Delta\theta + \Delta\psi \quad \text{para la reflexión } (\overline{1}\overline{1}5) \text{ o configuración } (\theta - \phi)$$

Luego  $\Delta\theta = 0.5 (\Delta\theta_1 + \Delta\theta_2)$

$$\Delta\psi = 0.5 (\Delta\theta_2 - \Delta\theta_1)$$



*Figura 2.3. Medida del parámetro de red en el plano  $a_1$ . La configuración  $\Theta + \phi$  es la representada en la figura, la configuración  $\Theta - \phi$  se obtiene intercambiando el haz incidente y el difractado. La medida en una u otra configuración produce distancias angulares diferentes entre el pico de la epitaxia y del sustrato (ver texto).*

Los parámetros de red perpendicular y paralelos se obtienen mediante las expresiones:

$$(\Delta a/a)_{\perp} = (a_{\perp} - a_s)/a_s = [\text{sen } \Theta_s / \text{sen}(\Theta_s + \Delta\Theta)] [\cos\psi_s / \cos(\psi_s + \Delta\psi)] - 1$$

$$(\Delta a/a)_{\parallel} = (a_{\parallel} - a_s)/a_s = [\text{sen}\Theta_s / \text{sen}(\Theta_s + \Delta\Theta)] [\text{sen}\psi_s / \text{sen}(\psi_s + \Delta\psi)] - 1$$

Veamos ahora como se obtiene la composición de la aleación a partir del conocimiento del  $a_{\parallel}$ .

Supongamos la aleación  $A_{1-x}B_x$  formada a partir de los materiales A y B. Si la aleación está totalmente tensada su parámetro de red es igual al del substrato:  $a_{\parallel} = a_{\text{subs}}$ .

Si la aleación está totalmente relajada, su parámetro de red es el que corresponde a su composición,

$$a_0(x) = a^A + x (a^B - a^A)$$

donde  $a^A$  y  $a^B$  son los parámetros de red de los materiales A y B, respectivamente y  $x$  es la fracción molar del material B en el compuesto.

Si la aleación está parcialmente tensada presenta un parámetro de red ( $a_{\parallel} \neq a_0$ ) que depende de la densidad de dislocaciones u otros defectos que relajen la tensión.

Expresando la relación entre  $a_{\perp}$  y  $a_{\parallel}$  cuando existe distorsión tetragonal en función de la concentración  $x$  en la aleación:

$$a_{\perp}(x) = a_0(x) [1 + C_{12}(x) / C_{11}(x)] - 2[C_{12}(x) / C_{11}(x)] a_{\parallel}$$

donde hemos considerado que las constantes elásticas de la aleación pueden obtenerse mediante una interpolación lineal de los valores de los materiales binarios:

$$C_{ii}(x) = C^A_{ii} + x(C^A_{ii} - C^B_{ii}) \quad i = 1,2,$$

Sustituyendo los valores en función de  $x$  queda una ecuación de segundo grado:

$$P x^2 + Q x + R = 0$$

donde

$$P = (a^B - a^A) [(C_{11}^A - C_{11}^B) + (C_{12}^A - C_{12}^B)]$$

$$Q = a^A (C_{11}^A - C_{11}^B) + C_{11}^A (a^B - a^A) + a^A (C_{12}^A - C_{12}^B) +$$

$$+ C_{12}^A (a^B - a^A) - 2(C_{12}^A - C_{12}^B) a_{\parallel} - (C_{11}^A - C_{11}^B) a_{\perp}$$

$$R = a^A (C_{11}^A + C_{12}^A) - 2C_{12}^A a_{\parallel} - C_{11}^A a_{\perp}$$

De las dos soluciones de esta ecuación de segundo grado en  $x$  dependiente de  $C_{1,i}^{A,B}$  y de los valores experimentales de  $a_{\perp}$  y  $a_{\parallel}$  generalmente sólo una de ellas tiene sentido, obteniéndose la composición de la aleación.

### 2.1.3. Caracterización de superredes acopladas

En primer lugar haremos una introducción a las superredes y sus parámetros estructurales y posteriormente veremos cómo conocer éstos a partir del diagrama de difracción de la superred.

Se denomina superred al apilamiento de capas alternadas de dos o más materiales en secuencia A,B,A,B,... Son estructuras artificiales introducidas por primera vez por Esaki y Tsu [2.7] y que presentan propiedades diferentes de las aleaciones equivalentes. Especialmente interesantes son sus propiedades ópticas y de transporte electrónico.

En las líneas siguientes nos referiremos a superredes  $(Al_xGa_{1-x}As)_N / (GaAs)_M$  sobre sustratos de GaAs (001) pero el tratamiento es análogo para otras superredes acopladas al sustrato [2.8].



El estudio de las propiedades físicas de las superredes requiere el conocimiento de sus parámetros estructurales. Estos son el número de monocapas de AlGaAs;  $N$ , y de GaAs;  $M$ , y la composición química de la aleación,  $X$ . Los otros parámetros estructurales de la superred (periodo,  $P$ , composición promedio de Al,  $\bar{s}$ ,) son función de éstos. La difracción de rayos X permite comprobar la existencia de dicha estructura de superred (en contraposición a la aleación equivalente) y la determinación de sus parámetros característicos.

Generalmente se usan dos técnicas experimentales: un difractómetro convencional de polvo y un difractómetro de doble cristal. El diagrama de difracción nos da información directa del periodo y de la concentración media de Al,  $\bar{s}$ , en la superred. Es decir, consideramos que la superred  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}/\text{GaAs}$  es equivalente estructuralmente a una aleación ficticia de  $\text{Al}_{\bar{s}}\text{Ga}_{1-\bar{s}}\text{As}$ . El valor de la concentración de aluminio en la aleación,  $x$ , puede determinarse comparando las intensidades experimentales de los máximos de difracción con las intensidades calculadas basándonos en la teoría cinemática, semicinemática ó dinámica de la difracción (apartados 2.2 y 2.3).

En la figura 2.4 se muestra un difractograma típico de una superred acoplada  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As} / \text{GaAs}$  crecida sobre sustrato de GaAs (001), obtenido con nuestro difractómetro de doble cristal.

Así como el diagrama de difracción de un material en volumen presenta máximos de difracción debidos a la periodicidad de la red, reflexiones (002), (004), (006), el diagrama de difracción de una superred presenta máximos de intensidad, denominados satélites, debidos a la superperiodicidad (reflexiones marcadas por  $L \pm i$  en la figura 2.4). Éstos están situados más o menos simétricamente en relación a unos máximos de mayor intensidad denominados orden cero de la superred (pico marcado como  $L$  en la figura). El máximo de difracción de orden cero de la superred está próximo al máximo de difracción del sustrato y su posición coincide con el de una estructura cuyos parámetros estructurales son los promedios de los de la superred, es decir, corresponderían a una capa de espesor total igual al de la superred y de composición

$\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$  (figura 2.4). Este máximo de difracción puede considerarse como la reflexión (00L) de la superred y como la reflexión (00l) de la aleación equivalente.

Si la superred está compuesta de N capas de  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$  y de M capas de GaAs, el período es

$$P = Nd_1 + Md_2$$

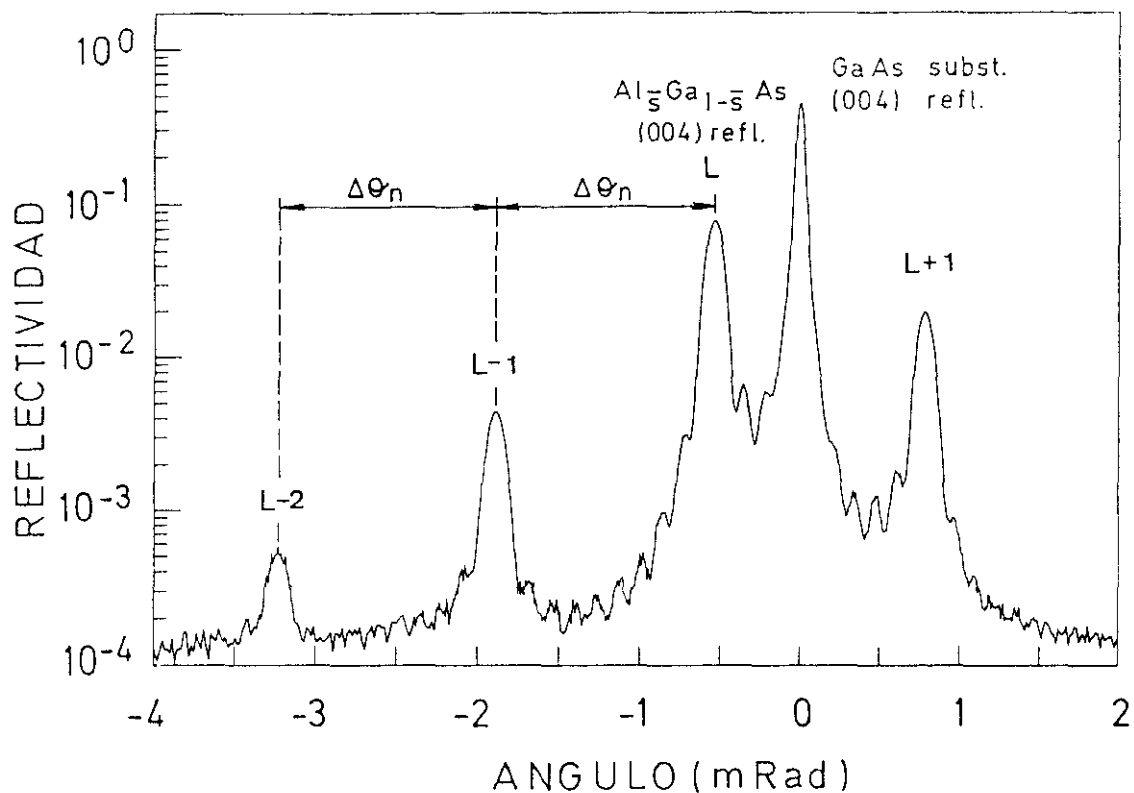
siendo  $d_1$  el espaciado interplanar en el  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$  tensado y  $d_2$  en el GaAs

$$d_1(\text{nm}) = 0.2826625 + 0.1451 x ; d_2 = 0.2826625 \text{ nm}$$

Los puntos de la red recíproca (00l) (orden cero de superred) de la red promedio (de espaciado  $d_{SL}$ ) están muy próximos a los puntos de la red recíproca (00l) del sustrato de GaAs (ya que  $d_{SL} \approx d_{\text{GaAs}}$ ). Estos puntos (00l) de la red promedio coinciden con los puntos de la red recíproca de la superred, (llamados generalmente satélites), (00L) cuando  $L = l(N+M)/2$ .

Como los puntos del orden cero de la superred (ó de la red promedio) están muy próximos a los del sustrato, se requiere el uso de un difractómetro de alta resolución en el que no se produce un ensanchamiento instrumental de los máximos de difracción y, por tanto, la pérdida de la resolución entre picos próximos. El difractómetro de doble cristal descrito en el apartado 1.3.2 es el adecuado para este tipo de medidas. En éste, el error estimado en la medida de diferencias angulares es del orden del segundo de arco [2.5], lo que corresponde a errores relativos en la determinación de la distancia interplanar del orden de una parte en 100000:

$$(\Delta d/d \sim 1 \times 10^{-5})$$



*Figura 2.4. Difractograma típico de superred acoplada  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}/\text{GaAs}$  crecida sobre substrato de  $\text{GaAs}(001)$ . La concentración promedio de Al en la superred se determina a partir del ángulo del máximo L. El periodo se determina a partir de la separación angular entre los picos satélites ( $L \pm i$ )*

El difractor de doble cristal permite el registro de varios picos de difracción de la superred: los máximos (00L) donde  $L = 2(N+M)$  que están próximos al máximo (004) del substrato. También se puede medir alrededor del máximo de difracción (002) del substrato los picos de la superred (00L) con  $L = N+M$ , aunque en este caso se tiene menor resolución.

La mayoría de las otras reflexiones (00L) de la superred (las que no son próximas a las (00l) del substrato) no se suelen detectar, ya sea debido a que son poco intensas o a las condiciones geométricas (ausencia de reflexiones (00l) con  $l \neq 4$  en el monocromador de germanio). Estos máximos de difracción, satélites, se pueden medir

usando un difractómetro convencional de polvo funcionando en el modo acoplado  $\Theta$ - $2\Theta$ . Suele medirse alrededor de la reflexión (002) del sustrato. La mayor intensidad del haz de rayos X incidente en este sistema experimental permite hacer grandes barridos en un período de tiempo corto (unas dos horas).

### Determinación de los parámetros estructurales

El modelo que se sigue para describir la superred fue descrito por Segmüller y colaboradores [2.9] y fija el número de parámetros a determinar.

Conviene recordar que los resultados corresponden a un promedio en volumen de la parte irradiada de la muestra. Este promedio puede variar de unas muestras a otras que son nominalmente (por los parámetros de crecimiento) iguales, y también puede variar entre puntos distintos de la misma muestra debido a las posibles desuniformidades sobre la superficie de crecimiento del flujo atómico producido por las células de efusión.

En este modelo la celda unidad de la superred está compuesta por N monocapas moleculares de  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$  seguidas de M monocapas de GaAs (o de otra aleación  $\text{Al}_y\text{Ga}_{1-y}\text{As}$  de  $y \neq x$ ). La concentración de Al se considera una función escalón periódica (o función almena), es decir, igual a x en la aleación y a cero en el GaAs. El espesor de la monocapa de  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$  se considera afectado por la elongación de Poisson y el de la monocapa de GaAs igual al del material en volumen.

Con estas premisas los parámetros a determinar son  $a_{\perp}$ ,  $\bar{s}$ , P, N, M y x.

De la posición de los máximos de difracción  $\Theta_i$  se obtiene aplicando la ley de Bragg una serie de distancias interplanares  $d_i$ :

$$d_i = n \lambda / (2 \text{ sen } \Theta_i)$$

A partir de estos espaciados interplanares se obtienen el parámetro de red en la dirección del crecimiento,  $a_{\perp}$ , la composición media aluminio en la aleación  $\bar{s}$  y el periodo P.

### Determinación de la distancia interplanar

La distancia interplanar promedio en la dirección perpendicular se halla para las superredes igual que para una aleación ficticia (el orden cero de la superred) cuya composición es el promedio en toda la superred. Al máximo de difracción correspondiente (L en la figura 2.4) se le denomina orden cero de la superred.

$$d_{\perp} = d_s \sin \Theta_s / \sin \Theta_L$$

donde  $d_s$  es la distancia interplanar del substrato y  $\Theta_s$  y  $\Theta_L$  son los ángulos de los máximos de difracción del substrato y del orden cero de la superred.

### Determinación del periodo

El periodo, P, está determinado por el ángulo de la reflexión (00L) de la superred a través de la ley de Bragg

$$2(P/L) \sin \Theta_{(00L)} = \lambda$$

Como los índices de las reflexiones no se conocen a priori, se pueden determinar a partir de los ángulos de Bragg de dos reflexiones cuya diferencia de índices sea conocida: se puede tomar el orden cero de la superred, (máximo L de la figura 2.4), y cualquiera de los satélites de orden  $\pm i$ ,  $i = 1, 2, 3$ , (máximos  $L \pm i$  de la figura 2.4). Aplicando:

$$2 \sin \Theta_{L \pm i} - 2 \sin \Theta_L = \pm i \lambda / P$$

se obtiene el valor del periodo, P.

El método siguiente proporciona un cálculo más exacto. A partir de dos máximos de difracción  $L-i$  y  $L+j$  obtenemos sus espaciados correspondientes  $d_{L-i}$ ,  $d_{L+j}$  y de éstos se puede obtener  $L$  a partir de:

$$L = [(i+j) d_{L+j} / (d_{L-i} - d_{L+j})] + i$$

que proviene de despejar  $L$  de las relaciones:

$$P = L d_L = (L - i) d_{L-i} = (L + j) d_{L+j}$$

El error cometido es

$$\Delta L/L = \Delta \theta_e 2L / [(i+j) \operatorname{tag} \theta_L]$$

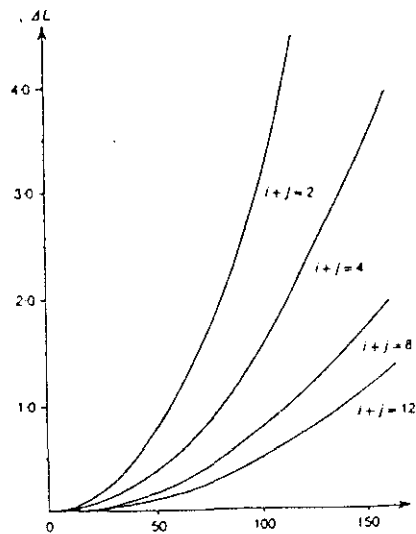
La determinación de  $L$  es más precisa cuando  $(i+j)$  sea grande y  $L$  sea pequeño como puede verse en la siguiente figura (2.5).

Dibujando la gráfica de  $\Delta L$  para distintos valores de  $i+j$ , para  $\Delta \theta_i / \operatorname{tg} \theta_i = 3.2 \cdot 10^{-2}$  (figura 2.5) puede verse que el error en la determinación de  $L$  (que equivale al período expresado en monocapas) es mayor que 1 para  $L > 80$ . Generalmente se usa la reflexión (002) para obtener el período con un error menor ya que permite obtener valores de satélites de orden alto más fácilmente que la reflexión (004). A los picos de la superred se les asigna el índice tomando como  $L$  el entero más próximo al calculado experimentalmente.

Un valor de  $L$  no entero significa que la zona irradiada contiene zonas de período distinto, ya que el período expresado en monocapas sólo puede ser entero.

El valor del período se calcula a partir de  $L$  y  $d_{\perp}$ :

$$P = L d_{\perp}$$



**Figura 2.5.** Variación de  $\Delta L$  (error en la asignación del orden  $L$ ) en función de  $L$  para varios valores de  $i+j$ , para  $\Delta\theta / \text{tg}\theta = 3.2 \cdot 10^{-2}$  [2.8].

### Determinación de la composición química

La concentración de Al promedio en la superred,  $\bar{s}$ , se puede determinar directamente por la diferencia angular entre el orden cero de la superred y el sustrato en el barrido alrededor de la reflexión (004) obtenido con el difractómetro de doble cristal:

$$\begin{aligned} \bar{s} &= (\theta_L - \theta_{\text{AlAs}}) / (\theta_{\text{AlAs}} - \theta_{\text{GaAs}}) = \\ &= (\theta_L - \theta_{\text{GaAs}}) / 1.818 \text{ (Mrad)} \end{aligned}$$

El procedimiento es análogo a la determinación de la concentración de Al en una aleación (apartado 2.2.1.). Pero en este caso la aleación ficticia  $\text{Al}_{\bar{s}}\text{Ga}_{1-\bar{s}}\text{As}$  es un promedio de las  $N$  monocapas de aleación  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$  y las  $M$  monocapas de GaAs.

Conociendo  $L$  y  $\bar{s}$  la determinación de los otros parámetros estructurales es inmediato:

$$N = \bar{s} L = \bar{s} (N+M)$$

$$M = L-N$$

La determinación de la composición de la capa de aleación de la superred,  $x$ , sólo puede hacerse recurriendo a un tratamiento de las intensidades de los máximos de difracción, ya sea usando la teoría cinemática, semicinemática o dinámica de la difracción, como se describirá más adelante.

#### 2.1.4. Caracterización de superredes no acopladas

Trataremos ahora las superredes cuyo parámetro de red es distinto al del sustrato sobre el que son crecidas, y su espesor es superior al espesor crítico o punto en el que la formación de dislocaciones es energéticamente favorable frente a la deformación elástica. Estas superredes tienen un parámetro de red en el plano de crecimiento,  $a_{\parallel}$ , intermedio entre el del sustrato (hacia el que quedan parcialmente tensadas) y el que tendrían si no estuvieran crecidas epitaxialmente, su parámetro de red de equilibrio  $a^{\text{eq}}_{\parallel}$  (hacia el que quedan parcialmente relajadas).

En este caso el periodo se determina igual que para las superredes acopladas. A partir del difractograma se obtienen los ángulos de los distintos satélites,  $\Theta_i$ , y a partir éstos los correspondientes espaciados,  $d_i$ . Aplicando la fórmula:

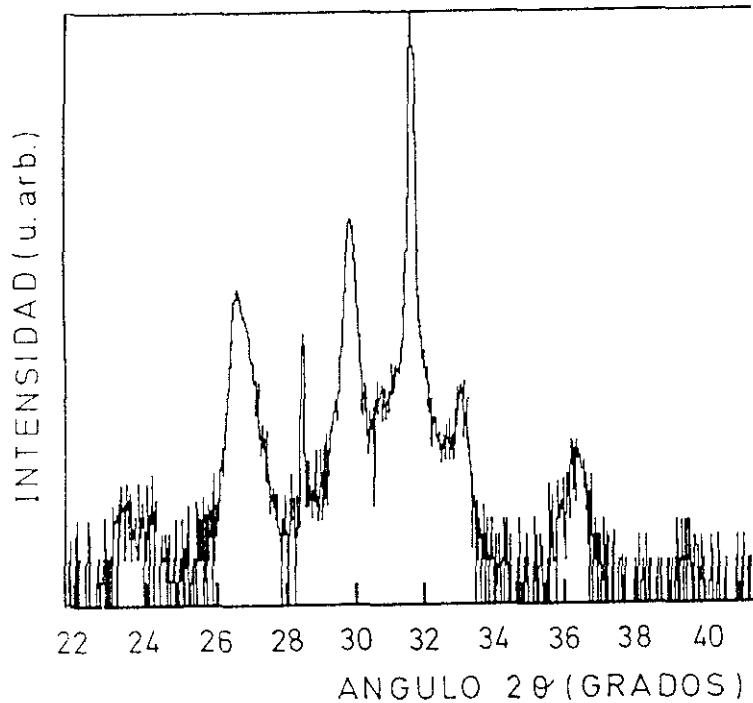
$$L = [(i+j) d_{L+j} / (d_{L-i} - d_{L+j})] + i$$

se determina el número total de monocapas  $N+M = L$ .

En el caso de las superredes no acopladas la medida del periodo se hace generalmente en un difractómetro de polvo  $\Theta$ - $2\Theta$ . Este tiene la ventaja de su mayor intensidad debido a, i) tubo de mayor potencia, ii) se puede prescindir de rendijas colimadoras estrechas para aumentar la sección del haz (aunque se pierde cierta resolución), iii)



ausencia de monocromador. Estos factores hacen que sea posible observar máximos de difracción satélites en estructuras desacopladas medidas en un difractómetro de polvo aunque no se observan si se miden en un difractómetro de doble cristal. Por ejemplo, la superred (InAs)<sub>2</sub>(AlAs)<sub>2</sub> que presenta satélites en el difractograma de la figura 2.6 no los presenta cuando se mide con el difractómetro de doble cristal.



*Figura 2.6. Difractograma de una superred (InAs)<sub>2</sub>(AlAs)<sub>2</sub> en la reflexión (002) medido con un difractómetro de polvo. De la distancia entre picos satélites se obtiene el periodo.*

La determinación de la composición media  $\bar{s}$  (o  $N/(N+M)$ ) y del número de monocapas de cada material, N y M, requiere la medida del parámetro de red en el plano,  $a_{\parallel}$ , y el perpendicular,  $a_{\perp}$ , como en el caso de aleaciones no acopladas (2.1.2),

- $d_{\perp} = a_{\perp}/2$  y  $d_{\parallel} = a_{\parallel}/2$  y se obtienen de la medida de las reflexiones (004) y (115) considerando al orden cero de la superred como una aleación equivalente.

- L se obtiene, generalmente, de la medida de la reflexión (002) en un difractómetro de polvo

Planteando las ecuaciones que ligan estas magnitudes:

$$L = N + M$$

$$P = (N+M) d_{\perp} = N d_{\perp}^A + M d_{\perp}^B = L d_{\perp}^A + M d_{\perp}^B - M d_{\perp}^A$$

despejando:

$$M = L (d_{\perp} - d_{\perp}^A) / (d_{\perp}^B - d_{\perp}^A)$$

$$\bar{s} = (d_{\perp} - d_{\perp}^A) / (d_{\perp}^B - d_{\perp}^A)$$

donde  $d_{\perp}^{A,B} = d_{\perp}^{A,B_0} (1 + 2 C_{12}^{A,B} / C_{11}^{A,B}) - 2(C_{12}^{A,B} / C_{11}^{A,B}) d_{\parallel}^{A,B}$

Se ha supuesto que los parámetros de red perpendiculares de los materiales A y B ( $a_{\perp}^{A,B}$ ) sufren una deformación tetragonal adaptándose a un parámetro de red en el plano que es común a los dos materiales:

$$a_{\parallel}^A = a_{\parallel}^B = a_{\parallel}$$

$$d_{\perp,\parallel}^{A,B} = a_{\perp,\parallel}^{A,B} / 2$$

El valor de esta deformación tetragonal se supone que es el correspondiente a la teoría elástica.

A partir de M se obtiene N :

$$N = L - M$$

con lo que quedan determinados todos los parámetros estructurales de la superred.

La determinación de estos parámetros se realiza en un tiempo bastante breve, por lo que la aproximación geométrica es muy utilizada cuando es necesario medir muchas

muestras distintas (por ejemplo para encontrar las condiciones óptimas de crecimiento), o cuando se necesita caracterizar una muestra varias veces (por ejemplo para estudiar la homogeneidad de las muestras en distintos puntos de la oblea).

### 2.1.5. Limitaciones de la aproximación geométrica.

Aun siendo de gran utilidad, como hemos visto hasta ahora, la aproximación geométrica tiene grandes limitaciones. Existen muchas estructuras cuyos parámetros no pueden ser determinados completamente analizando simplemente la posición de los máximos de difracción. Es necesario pasar a un tratamiento de las intensidades y ajustar los difractogramas experimentales a difractogramas simulados. Dicha simulación tiene que estar basada en una teoría de la difracción: la teoría cinemática o la teoría dinámica.

Algunos ejemplos de estructuras que no pueden ser determinadas con la aplicación de la aproximación geométrica:

- aleaciones de pequeño espesor (inferior al necesario para difractar en forma de pico bien definido)
- superredes  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}/\text{GaAs}$  y  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}/\text{Al}_y\text{Ga}_{1-y}\text{As}$ . Para determinar la  $x$  de la aleación en el primer caso y la  $x$  e  $y$  en el segundo se requiere un tratamiento de intensidades.
- estructuras complejas, como diodos láseres, transistores HEMTs, etc.

## 2.2. TEORIA CINEMATICA DE LA DIFRACCION DE RAYOS X

La teoría cinemática calcula la intensidad difractada sumando ondas elementales dispersadas en diferentes zonas del volumen del cristal en el que incide un haz de rayos X [2.1, 2.8, 2.10]. Esta teoría explica la propiedad fundamental de la difracción en cristales: las direcciones discretas de los haces dispersados. Esta teoría también calcula la intensidad del haz difractado, pero sólo dentro de ciertas condiciones definidas. Por ser la teoría de la difracción más sencilla es también la más utilizada. A continuación haremos un resumen de esta teoría destacando sus puntos fundamentales.

En la teoría cinemática de la difracción las intensidades se calculan considerando los fenómenos cooperativos de la dispersión a distintos niveles: dispersión por un electrón en un átomo, dispersión por los átomos en la celda unidad y dispersión en la muestra como conjunto de celdas unidad. En cada uno de estos pasos las ondas dispersadas son sumadas teniendo en cuenta la fase correspondiente.

Recordaremos el valor de algunas expresiones en las que se basa la teoría cinemática. En primer lugar está la dispersión por un electrón:

$$I(r, \Theta) = I_0 (e^2 / mc^2)^2 (1/r)^2 (1 + \cos^2 \Theta / 2)$$

Sumando las contribuciones de la dispersión de todos los electrones en un átomo se obtiene la dispersión por un átomo multielectrónico o factor atómico:

$$f = \int_V \rho(r) \exp[-2\pi i(s \cdot r)] dV$$

donde  $\rho(r)$  es la densidad electrónica en el átomo.

Como puede verse el factor atómico es la transformada de Fourier de la densidad electrónica. Los factores atómicos de dispersión están ya tabulados por lo que no hace falta calcularlos [2.11].

A partir de los factores atómicos y las posiciones de los átomos en la celda unidad se obtiene el factor de estructura de los materiales difractantes:

$$F_{hkl} = \sum_{j=1}^N f_j \exp[2\pi i (hx_j + ky_j + lz_j)]$$

El factor de estructura  $F_{hkl}$ , es la suma de las ondas difractadas por los  $N$  átomos de la celda unidad. También puede considerarse como la suma de las ondas difractadas por todos los elementos infinitesimales de la densidad electrónica de la celda unidad. Igual que el factor atómico es la transformada de Fourier de la densidad electrónica en el átomo, el factor de estructura ( $F_{hkl}$ ) es la transformada de Fourier de la densidad electrónica en la celda unidad,  $\rho(x,y,z)$ :

$$\rho(x,y,z) = (1/V) \sum_{hkl} F_{hkl} \exp [-2\pi i (hx+ky+lz)]$$

En la teoría cinemática la intensidad difractada depende del cuadrado del factor de estructura:

$$I(00L) \propto |F(00L)|^2 L_f P A_c T$$

donde :

$L_f$  = factor de Lorentz:

$$L_f = 1/\text{sen } 2 \Theta_L$$

donde  $\Theta_L$  es ángulo de Bragg de la reflexión (00L)

$P$  = factor de polarización

$$P = 0.5 [1 + \cos^2 2 \Theta_m \cos^2 2 \Theta_L]$$

donde  $\Theta_m$  es el ángulo de incidencia en los planos del monocromador

$A$  = factor de absorción

$$A = \left\{ \mu \left\{ 1 + [\text{sen}(\Theta - \alpha) \text{sen}^{-1}(\Theta + \alpha)] \right\} \right\}^{-1} \\ \times \left\{ 1 - \exp \left\{ -t \mu [\text{sen}^{-1}(\Theta - \alpha) + \text{sen}^{-1}(\Theta + \alpha)] \right\} \right\}$$

donde  $\mu$  es el coeficiente de absorción lineal,

$\alpha$  = ángulo que forman los planos difractantes con la superficie de la muestra,

t es el espesor de la muestra

$A_e$  = factor de absorción de la capa de encapsulación

$$A_e = \exp \{-t_e \mu_e [\sin^{-1} (\Theta - \alpha) + \sin^{-1} (\Theta + \alpha)]\}$$

donde  $t_e$  y  $\mu_e$  son el espesor y el coeficiente de absorción lineal del material encapsulador

T = factor de agitación térmica

$$T = \exp [-2B \sin^2 \Theta_L / \lambda^2]$$

donde B es el coeficiente de agitación térmica (por ejemplo

$$B(\text{GaAs})(300\text{K}) = B(\text{GaAs})(300\text{K}) = 0.595 \text{ \AA}^2$$

El factor de estructura para reflexiones (00L):

$$F(00L) = \sum_{j=1}^N f_j \exp (2\pi Lz_j)$$

donde N es el número de átomos en la celda unidad

$f_j$  es el factor atómico

$z_j$  coordenada fraccional del átomo j

La aplicación de la teoría cinemática al caso concreto de superredes  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}/\text{GaAs}$  da un factor de estructura que puede escribirse:

$$F(00L) = 2(f_{\text{As}} + f_{\text{GaAl}} R_1^{1/2}) (R_1^{n_1} - 1) (R_1 - 1)^{-1} + \\ + 2(f_{\text{As}} + f_{\text{Ga}} R_2^{1/2}) R_1^{n_1} (R_2^{n_2} - 1) (R_2 - 1)^{-1}$$

donde  $R_1 = \exp (2\pi i Ld_1 / P)$

$R_2 = \exp (2\pi i Ld_2 / P)$

$f_{\text{GaAl}} = xf_{\text{Al}} + (1-x) f_{\text{Ga}}$

P es el periodo de la superred

La determinación de los parámetros estructurales se realiza ajustando las intensidades experimentales a las calculadas mediante las expresiones anteriores.

### 2.2.2. Límite de aplicabilidad de la teoría cinemática.

La teoría cinemática ignora ciertos hechos fundamentales: cuando una onda incidente se propaga en un cristal, su amplitud disminuye gradualmente, porque pierde energía en la excitación de ondas dispersadas secundarias. La onda inicial es menos intensa cuando alcanza las celdas del cristal más alejadas. También pierde intensidad por la absorción. Pero el factor más importante, que no es descrito por la teoría cinemática, es que las ondas difractadas o dispersadas secundarias interfieren tanto con la onda inicial como entre ellas mismas y sufren por tanto dispersión y absorción.

Solamente la teoría dinámica de la difracción tiene en cuenta este conjunto de fenómenos. La teoría cinemática es una aproximación a la teoría dinámica que es aplicable sólo en determinadas circunstancias. Pero dado que los efectos dinámicos se producen gradualmente según la onda incidente penetra en el cristal, la aproximación cinemática da predicciones de intensidades satisfactorias para espesores suficientemente pequeños. De hecho a espesores pequeños la probabilidad de dispersión de la onda incidente es pequeña, y por tanto la onda incidente no se debilita considerablemente; las ondas secundarias no han ganado aún suficiente intensidad y los efectos de absorción tampoco son considerables.

En otras palabras, la teoría cinemática es válida cuando la intensidad absoluta del haz difractado ( $I_1$ ) es débil comparada con la del haz incidente ( $I_0$ ). Mas específicamente hablando, la teoría cinemática tiene una validez aceptable si el espesor de la muestra es menor que la longitud de extinción,  $l_{ex}$ , del haz de rayos X. El valor de la longitud de extinción viene dado por:

$$l_{ex} = [\lambda(\gamma_0 | \gamma_h | )^2] / [2\pi C | X_h^r X_h^r - X_h^i X_h^i | ^{1/2}]$$

donde  $\gamma_0 = \sin(\Theta_B - \alpha)$  y  $\gamma_h = \sin(\Theta_B + \alpha)$  son los cosenos directores de las ondas incidente y difractada,  $\Theta_B$  es el ángulo de Bragg,  $\alpha$  es el ángulo que forman los planos difractantes con la superficie de la muestra, y  $C$  es el factor de polarización y depende del factor de estructura a través de la expresión:

$$X_h^{r,i} = r_e [\lambda^2] [\pi V]^{-1} F_h^{r,i}$$

donde  $X_h^{r,i}$  son los coeficientes de Fourier de orden  $h$  de la polarizabilidad  $r_e$  es el radio clásico del electrón,  $V$  es el volumen de la celda unidad y  $F_h^{r,i}$  son las partes real e imaginaria del factor de estructura.

Por ejemplo, la longitud de extinción del AlAs es de  $0.7 \mu\text{m}$ . En general, se estima que la aproximación cinemática puede ser usada para calcular la intensidad difractada cuando la muestra tiene un espesor menor de una micra [2.5].

Muchos cristales usados en la física de materiales tienen espesores muy superiores a una micra y sin embargo las intensidades difractadas observadas concuerdan muy bien con la descripción cinemática. Esto es debido a la estructura real de estos cristales. Tienen una estructura de mosaico en la que los bloques de monocristal tienen un volumen cuyo radio promedio es de unos  $10^{-5}\text{cm}$ . Están más o menos desorientados unos respecto de los otros un ángulo del orden de fracciones de un minuto de arco. La interacción coherente de las ondas difractadas, en este tipo de cristales, ocurre dentro de cada bloque. Por tanto, se cumplen las condiciones de aplicabilidad de la teoría cinemática.

Sin embargo en estructuras cristalinas de gran perfección, como las crecidas por MBE, para espesores mayores de una micra se hace imprescindible usar la teoría dinámica de la difracción.

La principal ventaja de la teoría cinemática sobre la teoría dinámica es una mayor sencillez y consecuentemente una mayor facilidad de cálculo. Como la frontera entre



las condiciones de aplicabilidad de una y otra no están perfectamente definidas, es preferible utilizar la teoría dinámica, que es de validez general, siempre que se pueda. El uso de ordenadores, cada día más rápidos y potentes, ha permitido en los últimos años una mayor extensión en la aplicación de la teoría dinámica al reducirse el tiempo de cálculo considerablemente.

## 2.3. TEORIA DINAMICA DE LA DIFRACCION DE RAYOS X.

La teoría dinámica describe la difracción de ondas de longitud de onda corta en cristales perfectos o próximos a la perfección [2.12-2.17]. El hecho fundamental de la teoría dinámica es que tiene en cuenta la interacción (y el consiguiente intercambio de energía) entre todas las ondas en el cristal, la inicial y las difractadas.

Desde su aparición en los años veinte la teoría dinámica de la difracción se ha desarrollado en dos formas diferentes. Una de ellas, la teoría de Ewald-Laue, considera el problema general de la propagación de ondas electromagnéticas en un medio periódico. La otra teoría toma la idea original de Darwin quien desde la aproximación cinemática tiene en cuenta la dispersión (scattering) múltiple y la interacción y absorción de ondas dispersadas por los planos cristalinos.

En principio, para cristales perfectos, las dos teorías son equivalentes y su elección depende de cada problema particular.

Al estudiar la difracción de rayos X en cristales ideales se suelen considerar dos casos: la interferencia de haces que atraviesan un cristal (caso de Laue) y la interferencia de haces que emergen del mismo lado del cristal que el haz incidente (son reflejados), llamado caso de Bragg.

### 2.3.1. Teoría de Darwin

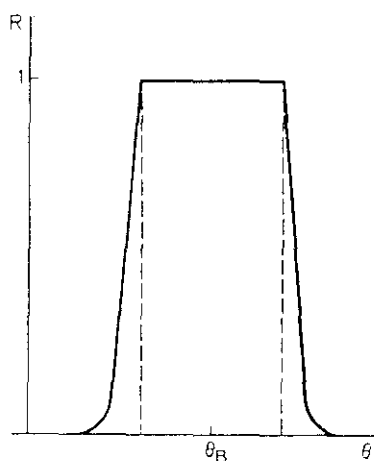
Describimos a continuación un resumen de la descripción de Darwin.

Darwin construyó una teoría dinámica de la difracción para el caso de Bragg (reflexión), aprovechando el hecho de que la teoría cinemática es válida para apilamientos delgados de planos reflectores de un cristal.

Consideraremos una familia de planos paralelos a la superficie del cristal situados a una distancia a la superficie  $0., r-1, r, r+1...$  La onda incidente se refleja en estos

planos de acuerdo con la condición de Bragg. El cociente entre la amplitud de la onda reflejada  $A_r$  y la inicial  $A_0$  se define por el factor de estructura y es igual a cierto coeficiente  $i_q(\Theta)$ . Por otro lado, la onda transmitida, dispersada en la dirección inicial, ha perdido cierta intensidad y su amplitud (relativa a la inicial) es  $i_q(0)$  (la cantidad  $i$  refleja la diferencia de fase).

Este proceso se repite para cualquier onda que incide sobre el plano  $r$  dentro del cristal. Debido a las sucesivas reflexiones y transmisiones, la amplitud de la onda en el plano  $(r-1)$ , incidiendo en el plano  $r$ , no es la misma que la amplitud inicial. Usando las ecuaciones para los coeficientes de reflexión y transmisión de forma recurrente a través de los planos  $r-1$ ,  $r$ ,  $r+1$ , es posible obtener la expresión de la intensidad del haz reflejado por un cristal grueso. Si el cristal se rota lentamente alrededor del ángulo de Bragg, la curva del coeficiente de reflexión  $R$  para un cristal perfecto vale 1 en el máximo, pero la anchura angular de esta zona es pequeña, del orden de 10-40 segundos de arco (ver figura 2.7)



*Figura 2.7 Perfil de reflexión para un cristal perfecto sin absorción según la teoría de Darwin.*

Para un cristal de espesor  $A$  que contenga  $N$  planos ( $A=Nd$ , donde  $d$  es el espaciado interplanar) y para un haz inicial sin polarizar, el coeficiente de reflexión integrado vale:

$$R^{int} = \frac{8}{3\pi} \frac{e^2}{m^2} [1 + (\cos 2\theta)] / 2 \sin 2\theta N \lambda^2 |F_h|$$

El hecho esencial es que la intensidad es proporcional a la primera potencia del factor de estructura  $|F_h|$  y no como en la teoría cinemática al cuadrado del factor de estructura  $|F_h|^2$ .

Debido a la interacción dinámica de las ondas primaria y reflejada, la onda propagada en la dirección inicial se hace menos intensa. Este fenómeno, extinción primaria, es particularmente importante en reflexiones intensas, pero puede ser despreciada para cristales suficientemente pequeños (para los bloques que constituyen el mosaico de un cristal con esta estructura) [2.1].

La teoría dinámica de la difracción es imprescindible para describir fenómenos de difracción en estructuras complejas donde se observan interferencias entre las ondas difractadas por las distintas capas de la estructura. Este es el caso de las estructuras láser estudiadas en los apartados 2.5. También es imprescindible en algunos tipos de estructuras especiales como los pozos (o barreras) cuánticos tensados de espesores muy pequeños como los que estudiamos en el apartado 2.4.2.

### 2.3.2. Formalismo de Takagi-Taupin

El formalismo dinámico más usado actualmente no es ni el de Ewald-Laue ni el de Darwin sino el conocido por formalismo de Takagi-Taupin. Dichos autores independientemente y aproximadamente a la vez elaboraron una teoría de la difracción de la que a continuación exponemos sus bases [2.14 y 2.15]:

Parten de una relación diferencial entre las amplitudes incidente y difractada:

$$(i\lambda\gamma_H/\pi) (dD_H/dz) = X_0 D_H + C X_H D_0 - \alpha_H(z)D_H$$

$$(i\lambda\gamma_H/\pi) (dD_H/dz) = X_0 D_0 + C X_H D_H$$

donde:

$D_0$  y  $D_H$  son las amplitudes incidente y difractada y  $z$  es la profundidad en el cristal,  $\gamma_H = \mathbf{n} \cdot \mathbf{k}_H$  donde  $\mathbf{n}$  es la normal a la superficie y  $\mathbf{k}_H$  es el vector del haz difractado,

$\lambda$  es la longitud de onda,

$C$  es el factor de polarización [=1 ó  $(\cos \theta)$ ],

$X_H$  esta relacionado con el factor de estructura a través de:

$$X_H = (\lambda^2 r_e/\pi V) F_H$$

donde  $F_H$  es el factor de estructura,  $V$  es el volumen de la celda unidad,  $r_e$  es el radio del electrón.

$\alpha_H(z) = -2 \lambda (\theta - \theta_0) \cos \theta_0 / d(z)$  es el parámetro de desviación

donde  $\theta_0$  es el ángulo de Bragg de la reflexión y  $d(z)$  es la distancia interplanar que depende de la profundidad.

Definiendo la razón de amplitudes:

$$Y = D_H/D_0$$

$$dY/dz = - (i\pi/\lambda\gamma_H) \{ X_H X_H (|\gamma_H|/\gamma_0) Y^2 + [X_0(1 - |\gamma_H|/\gamma_0) - \alpha_H(z)] Y \}$$

Ecuación que puede ser integrada por partes. La solución es:

$$Y(z,w) = \frac{\{ S Y(z,w) + i [E + B Y(z,w)] \operatorname{tg} GS(z-Z) \}}{\{ S-i [AY(zw) + B] \operatorname{tg} GS(z-Z) \}}$$

donde  $A = X_H | \gamma_H | / \gamma_0$

$$B = 0.5[X_0(1 - | \gamma_H | / \gamma_0) - \alpha_H(z)]$$

$$S = (B^2 - AE)^{1/2}$$

$$G = - \pi / (\lambda | \gamma_H | )$$

$$E = X_H$$

Tomando las condiciones de contorno,

$$Y(\infty, w) = 0 \Rightarrow (\text{reflectividad nula a profundidad infinita})$$

se calcula  $Y_A(z,w)$  para  $z_1 < z < \infty$

Siendo  $z_1$  la profundidad de la intercara 1 y  $Y_A$  la razón de amplitudes en la capa A.

Para  $z = z_1$  la condición de contorno es

$$Y_A(z_1,w) = Y_B(z_1,w)$$

A continuación se calcula  $Y_B(z,w)$  para  $z_2 < z < z_1$

Siendo  $z_2$  la profundidad de la intercara 2. El proceso se continua hasta  $z = 0$  (superficie) donde se calcula la reflectividad, que es la medida experimental:

$$R(w) = Y(0,w) Y^*(0,w) ( | \gamma_H | | \gamma_0 | ).$$

El modelo de difracción dinámica que hemos usado nosotros está basado en esta aproximación [2.18]

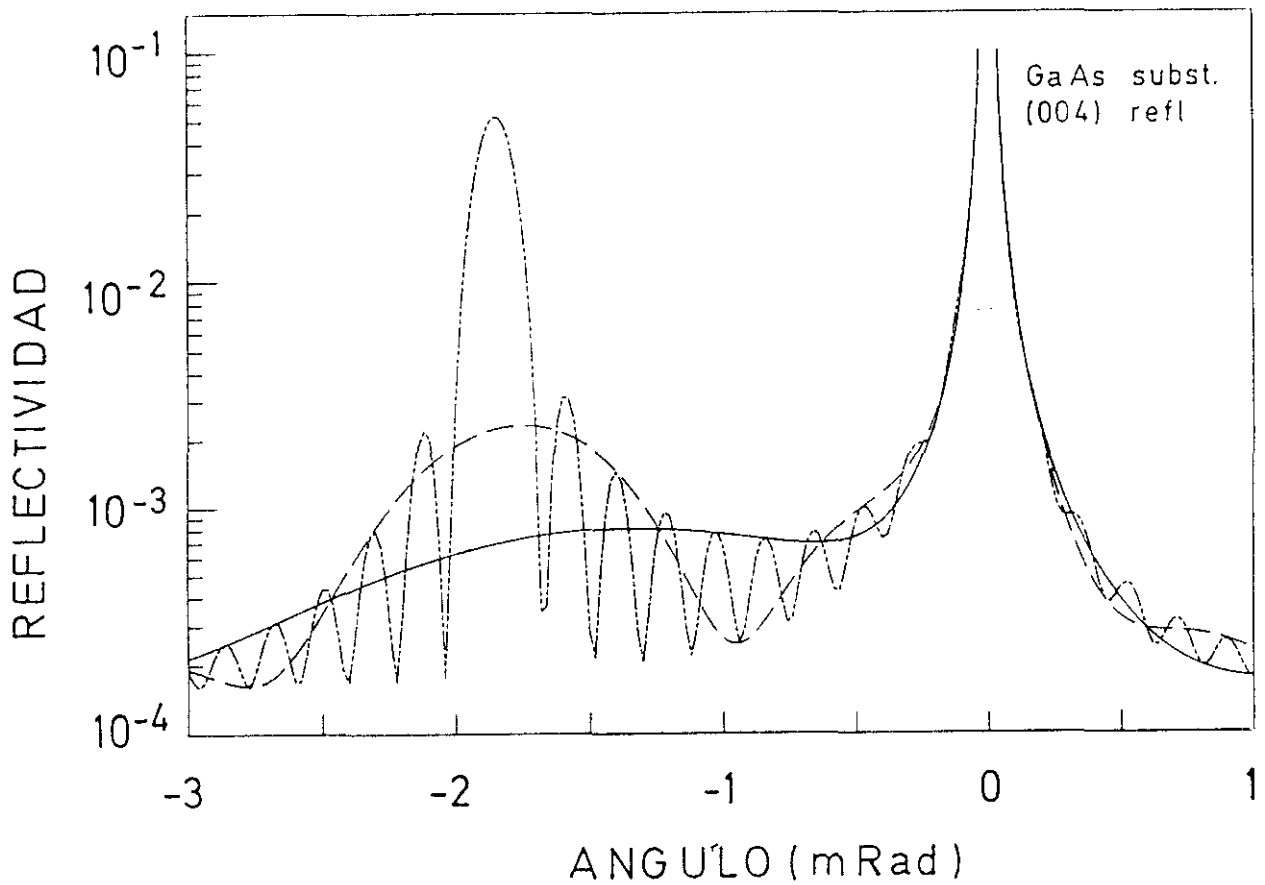
Hay muchos casos en los que se requiere el formalismo dinámico y el uso de teorías no dinámicas puede inducir a errores importantes [2.19].

Como ejemplo hemos simulado los difractogramas de tres epitaxias de AlAs sobre GaAs con espesores de 500, 100 y 50 nm. Estos difractogramas pueden verse en la figura 2.8. Se aprecia claramente que a medida que el espesor disminuye la posición del máximo de difracción se desplaza hacia ángulos mayores. Este desplazamiento dinámico aparece para espesores menores de unos 100 nm aproximadamente.

Sin embargo la composición en los tres casos es la misma (AlAs), y por lo tanto, también la distancia interplanar.

La simulación de los difractogramas basados en teorías cinemáticas y semidinámicas daría para los tres casos máximos de difracción situados donde predice la ley de Bragg, ángulo marcado en  $\Delta_B$  en la figura 2.8.

El mismo fenómeno ocurre en todo el rango de composiciones del  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$  ( $0 < x < 1$ ). La determinación de la composición de las aleaciones del  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$  de espesores menores que esta cota debe hacerse utilizando teoría dinámica, de lo contrario la determinación de la composición no es correcta.



*Figura 2.8. Difractogramas simulados para tres estructuras de AlAs de espesor decreciente: 500 nm (línea de trazos y punto doble), 100 nm (línea de trazos) y 50 nm (línea continua). Se observa que la posición del máximo de difracción se desplaza hacia ángulos mayores para espesores del orden o menores de 100 nm. La posición del ángulo cinemático de Bragg correspondiente al AlAs se ha marcado con  $\Delta_B$*



## 2.4. TECNICA DE LAS INTERFERENCIAS DE RAYOS X. CARACTERIZACION DE CAPA TENSADAS DELGADAS.

### 2.4.1. Interferencias y Pendellösung

Ya mencionamos en el apartado sobre caracterización de aleaciones que el difractograma de muestras de gran homogeneidad presenta una modulación característica de pequeña intensidad y periodo corto. A continuación damos una explicación más detallada sobre este fenómeno denominado Pendellösung.

En una epitaxia hay, en general, tres longitudes características:

- el parámetro de red de la estructura,  $a$
- el periodo de la superred (que no existe en el caso de aleaciones),  $P$
- el espesor total de la epitaxia,  $E_t$ .

El diagrama de difracción de esta estructura presentará periodicidades en el espacio recíproco relacionadas con las periodicidades (o longitudes características) en el espacio real (figura 2.9.):

- la periodicidad correspondiente al parámetro de red viene dada por los máximos de difracción o reflexiones ( $00l$ ): (002), (004), (006)... tanto para el substrato como para la epitaxia. El ángulo entre las reflexiones depende de  $a^{-1}$  (salvo correcciones de orden superior).
- la periodicidad en la red recíproca correspondiente al periodo de la superred viene dada por las reflexiones (00L) (satélites). La distancia angular entre estos máximos (00L) depende de inverso del periodo,  $P^{-1}$ , es decir, del inverso del número total de monocapas que compone la superred. La periodicidad  $(N+M)^{-1}$  en el espacio recíproco se corresponde con la periodicidad  $(N+M)$  en el espacio real
- también existe una modulación de la intensidad que se corresponde con el espesor total de la epitaxia: se denominan máximos interferenciales o de "Pendellösung". No existe análogo para esta periodicidad en el esquema de la teoría cinemática (ya que el espesor total no se repite varias veces como hacen  $a$  y  $P$ ).

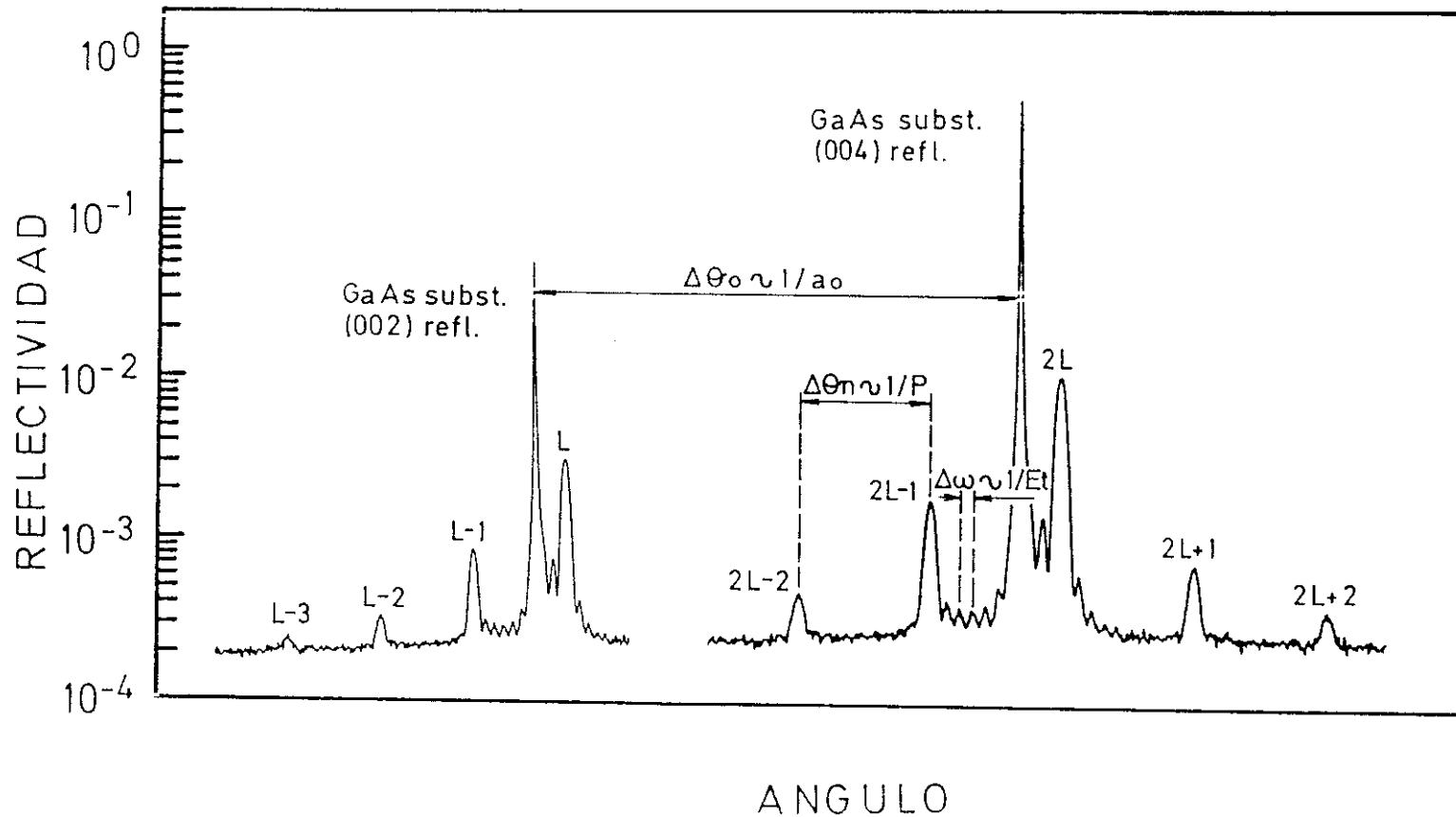


Figura 2.9. Relación entre las longitudes características de una epitaxia en el espacio real y el recíproco. En el diagrama de difracción la distancia entre reflexiones (00l) depende del parámetro de red, la distancia entre reflexiones (00L) depende del periodo y la distancia entre máximos de Pendellösung depende del espesor total. Para este ejemplo se ha usado el difractograma de una superred  $(\text{GaAs})_{84}(\text{GaP})_2$  crecida sobre un substrato de GaAs (001).

Sin embargo, sí que es explicable considerando que es la interferencia de la onda difractada consigo misma y por tanto depende del espesor total donde la interferencia puede producirse. En los casos de epitaxias sencillas, por ejemplo una aleación de composición constante, la relación que existe entre el espesor total,  $E_t$ , y las oscilaciones interferenciales,  $\Delta\omega$ , es :

$$E_t = \lambda / 2\Delta\omega \cos\theta$$

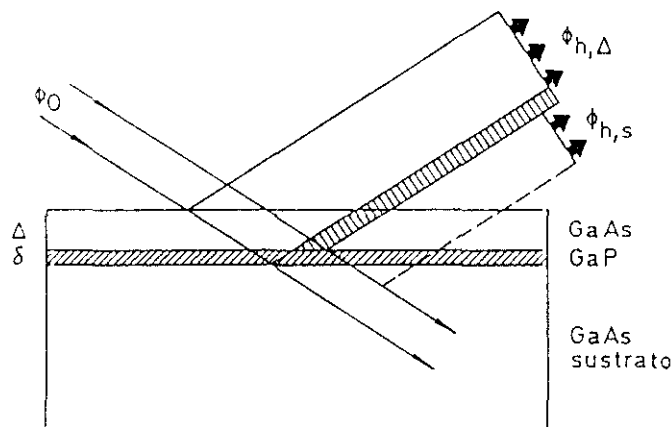
donde  $\lambda$  es la longitud de onda y  $\theta$  el ángulo de Bragg de la reflexión.

Estas oscilaciones de la intensidad no se observan en todas las muestras, sino que por el contrario, sólo en aquellas de gran uniformidad y en general de gran calidad cristalina. En este sentido se considera que la presencia de "Pendellösung" es una prueba de alta calidad cristalina.

Aunque el fenómeno del "Pendellösung" es típicamente interferencial, en términos más específicos se suele reservar la denominación de Pendellösung para las interferencias producidas por la onda difractada a distintos espesores de la epitaxia y que produce una oscilación en la intensidad difractada cuyo periodo  $\Delta\omega$  depende del inverso del espesor total de la muestra:  $\Delta\omega \sim 1/E_t$ .

Hay otros fenómenos interferenciales causados por el desfase producido por el desplazamiento relativo de la red en distintas capas. El análisis de los perfiles de difracción en estos casos constituye lo que se ha llamado la técnica de las interferencias de rayos X. Es una aplicación particular de la teoría dinámica de la difracción a ciertas estructuras "especiales". En estas estructuras hay capas que no tienen un espesor suficiente para producir un máximo de difracción por sí mismos. Sin embargo, tienen una influencia enorme en el perfil de difracción de la estructura total de una manera indirecta. Estas capas delgadas (en general pozos o barreras cuánticas en estructuras de semiconductores) producen la interferencia entre las ondas

difractadas en otras capas gruesas de la estructura que son capaces de producir máximos de difracción. El caso más sencillo es el de una capa tensada muy delgada entre el sustrato de GaAs y una capa recubridora gruesa también de GaAs. Debido a la deformación de la capa tensada,  $\epsilon$ , las ondas difractadas en el sustrato,  $\phi_{h,s}$ , interfieren con las ondas difractadas en la capa recubridora de espesor  $\Delta$ ,  $\phi_{h,\Delta}$ . Este proceso se ha esquematizado en la figura 2.10. Por ser un proceso interferencial el perfil de difracción es muy sensible tanto a la deformación de la capa tensada,  $\epsilon$ , como a su espesor,  $\delta$ . El perfil de difracción depende fundamentalmente del producto de la deformación por el espesor en la capa delgada. Este producto suele denominarse parámetro de desfase,  $\Xi$  :  $\Xi = \epsilon\delta$



**Figura 2.10.** Interferencia entre ondas difractadas en el sustrato,  $\phi_{h,\Delta}$ , y en la capa recubridora de espesor  $\Delta$ ,  $\phi_{h,\Delta}$  debido al desfase provocado por la capa tensada de espesor  $\delta$

El periodo de las oscilaciones que produce esta interferencia no tiene una expresión analítica sencilla como ocurre con el periodo de las oscilaciones de Pendellösung. En este tipo de estructuras las oscilaciones de Pendellösung también suelen observarse y lejos de los máximos de difracción intensos se sigue cumpliendo la relación que liga

el periodo de las oscilaciones de Pendellösung con el espesor total de la epitaxia:

$$\Delta\omega = \lambda / [2E_t \cos \Theta]$$

Por haber fenómenos de dispersión múltiple e interferencias entre las ondas dentro del cristal no existe una explicación general dentro de la teoría cinemática, sino que es un fenómeno esencialmente dinámico. También se han aplicado aproximaciones semidinámicas al análisis de este tipo de difractogramas, pero tienen una validez limitada. [2.5].

#### **2.4.2. Caracterización de capas tensadas muy delgadas.**

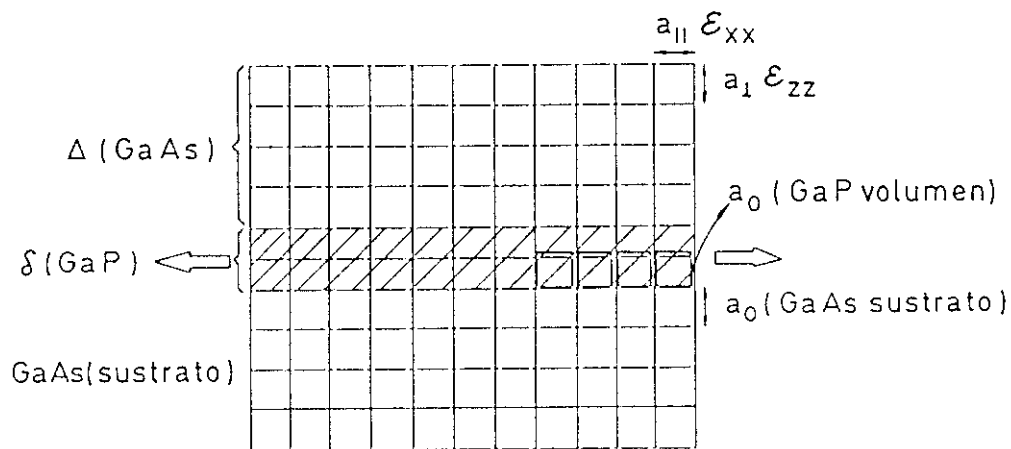
A continuación trataremos sobre el método de las interferencias de rayos X usando como ejemplo uno de los trabajos que realizamos para poner a punto esta técnica en nuestro laboratorio [2.20]. Veremos la influencia de los distintos parámetros que intervienen en este caso en el diagrama de difracción y las posibilidades y limitaciones de este método.

La estructura analizada (figura 2.11) consistía en una doble heteroestructura sustrato de GaAs, una capa ultrafina de GaP (de 2 monocapas de espesor  $\sim 0.5$  nm) y una capa recubridora de unos 110 nm de GaAs.

La muestra fue crecida por Epitaxia de Haces Moleculares de Capas Atómicas, ALMBE, a una temperatura de sustrato de  $T_s = 350$  °C. Es de destacar que debido a la fuerte competencia en la incorporación entre las especies químicas de As y P [2.21] (el P es desplazado en la incorporación por el As) no es inusual que al intentar crecer heteroestructuras con As y P por MBE el contenido de P obtenido sea menor del esperado. Este punto es más crítico si cabe en una heteroestructura de este tipo que contiene un espesor tan pequeño de GaP.

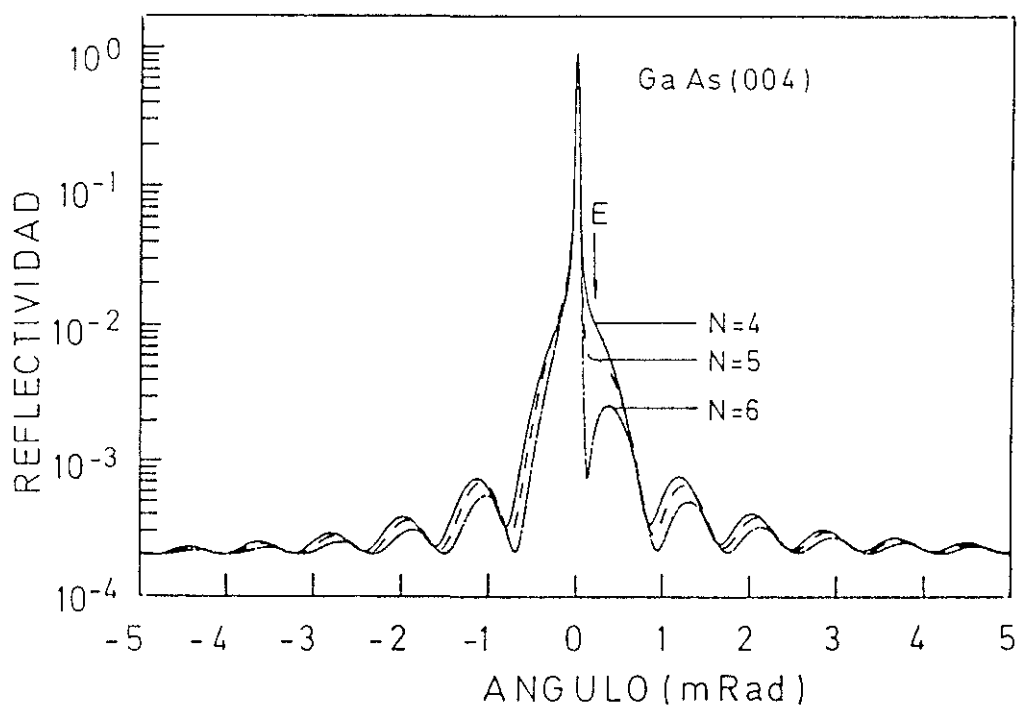
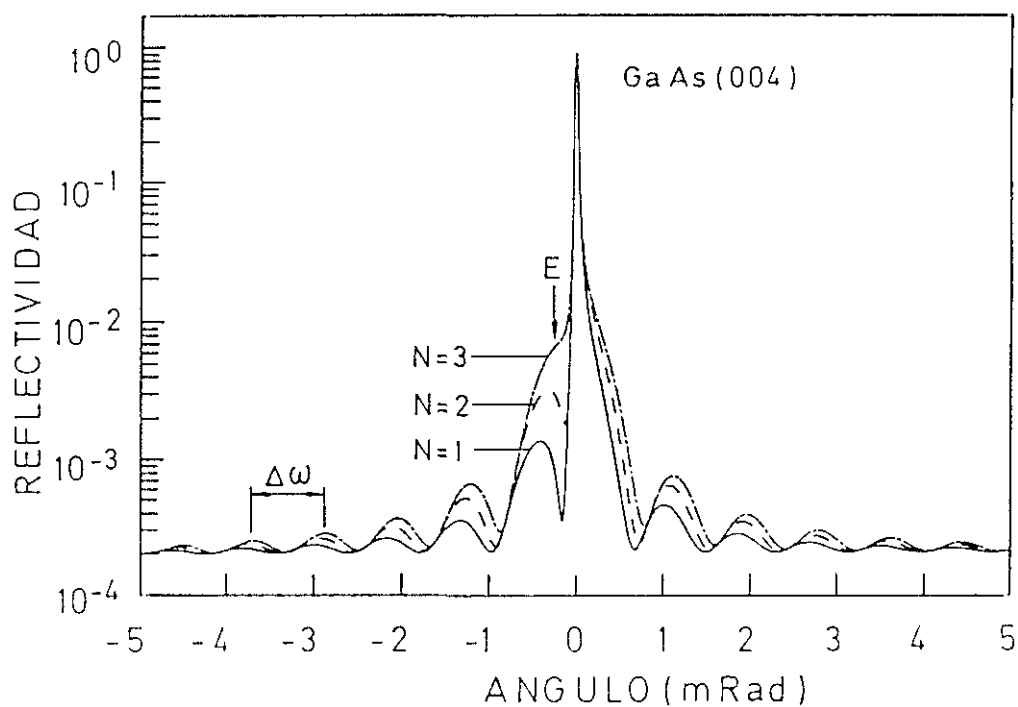
Este experimento estaba diseñado para poner a punto la técnica de las interferencias de rayos X a la vez de analizar la capacidad de crecer controladamente una doble heteroestructura delgada con fósforo.

En este caso las medidas de difracción de rayos X fueron realizadas usando sólo el difractómetro de doble cristal y los difractogramas experimentales se compararon con difractogramas simulados utilizando un programa basado en la teoría dinámica de la difracción de rayos X. La adaptación de este programa al sistema material GaAs/GaP fue realizada por el autor de esta memoria. Este trabajo se realizó en el Instituto Max Planck de Stuttgart (Alemania).



*Figura 2.11 Esquema de la estructura de capas de la muestra 2 ML de GaP. Consta de sustrato de GaAs, capa de GaP de espesor  $\delta=2$  ML y capa de GaAs de espesor  $\Delta$ .*

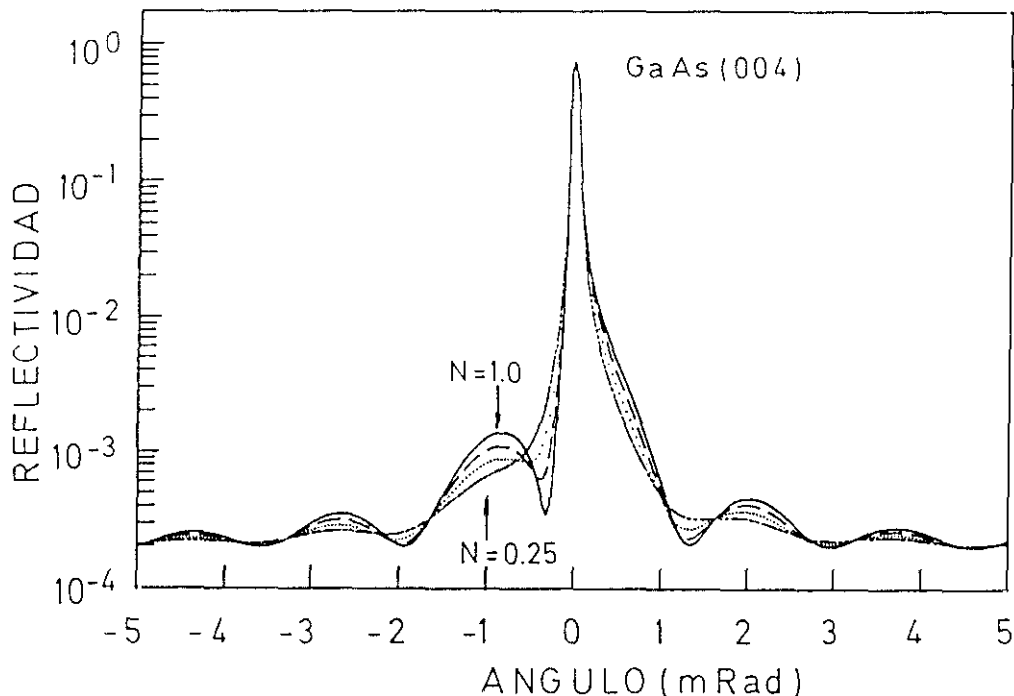
Como ya dijimos, una medida del desfase entre las ondas difractadas en la capa recubridora  $\phi_{h,\Delta}$  y las ondas difractadas en el sustrato  $\phi_{h,S}$  está dado por el producto de la deformación  $\epsilon$  y el espesor de capa tensada  $\delta$  ( 2 monocapas de GaP en este caso) y suele denominarse parámetro de desfase,  $\Xi$ .



**Figura 2.12** Difractogramas simulados de estructuras con capa recubridora de GaAs de  $1120 \text{ \AA}$  y capa de GaP de espesores  $N=1, 2, 3$  (a), y  $N=4, 5, 6$  ML (b).

Las figuras 2.12 muestran los difractogramas calculados (alrededor de la reflexión (004) del sustrato) correspondientes a una estructura con una capa recubridora de 112 nm y diferentes espesores de GaP equivalentes a 1, 2 y 3 monocapas (figura 2.12a) y 4, 5 y 6 monocapas (figura 2.12b). El parámetro de desfase es de  $13.5 \times N$  nm Mrad (donde  $N = 1, 2, 3, 4, 5$  ó  $6$ ).

Las interferencias observadas alrededor del pico del sustrato de GaAs son causadas por la interferencia entre las ondas difractadas por el sustrato de GaAs y la capa recubridora de GaAs. La amplitud de las oscilaciones interferenciales aumentan para espesores de GaP crecientes hasta 4 monocapas y luego decrece, mientras que el espaciado entre oscilaciones lejos del pico del sustrato  $\Delta\omega$  está relacionado con el espesor de la capa recubridora  $\Delta$ . La posición relativa de las oscilaciones con respecto al pico del sustrato es función del espesor  $\delta$  de la capa tensada de GaP y de su deformación  $\epsilon$ .



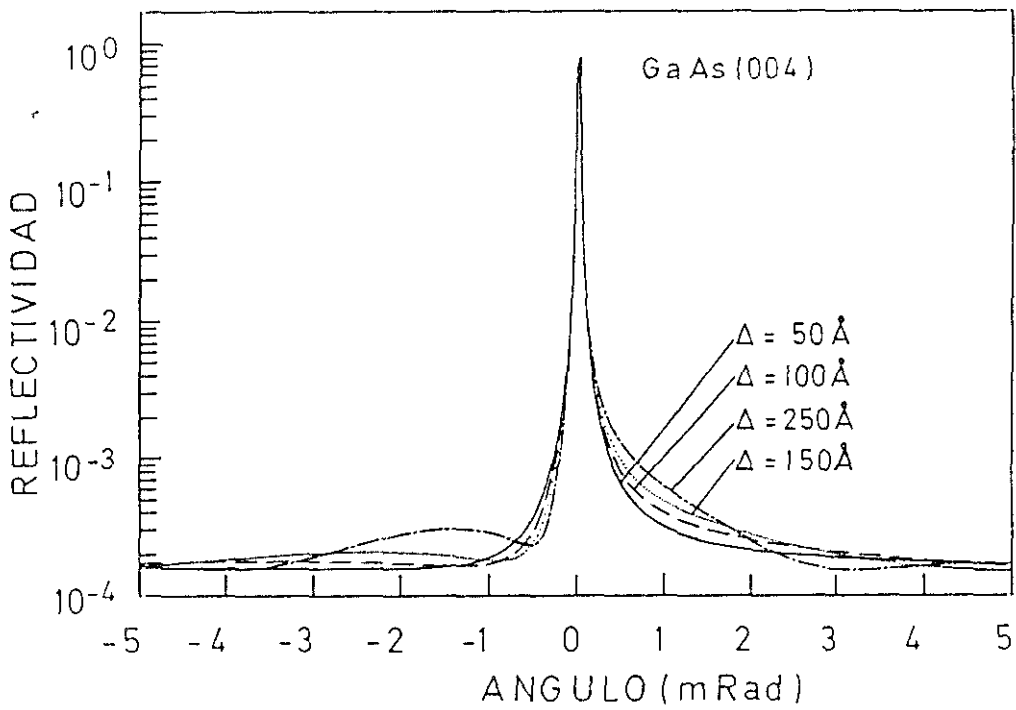
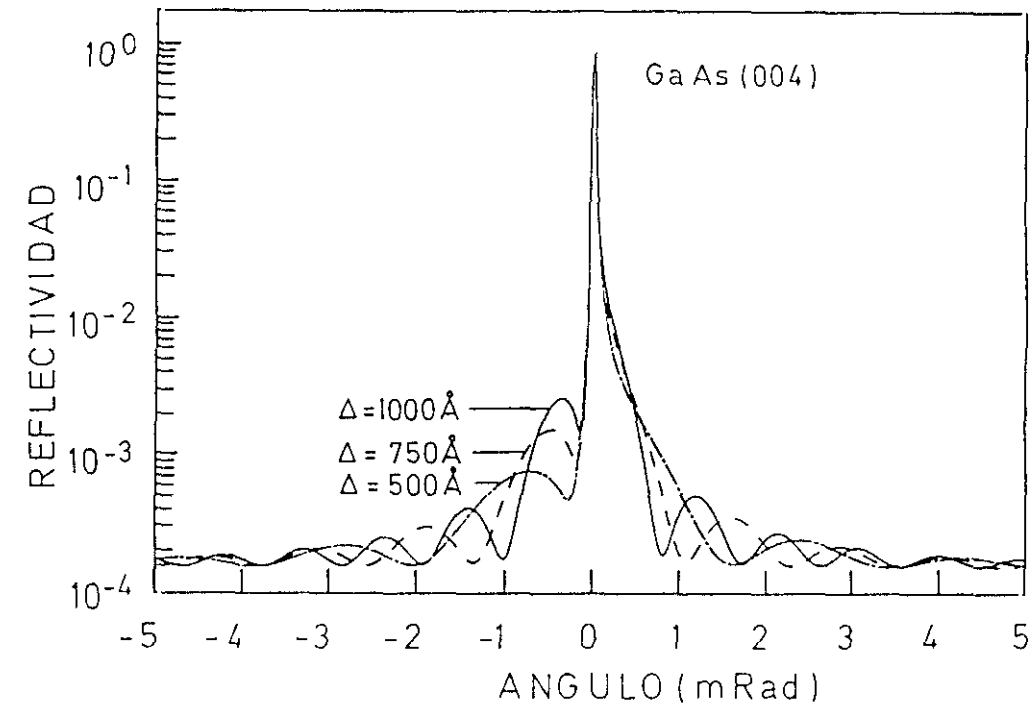
**Figura 2.13** Difractogramas de doble cristal simulados de muestras con capa de GaP de  $N$  ML de espesor y capa de GaAs de espesor 112 nm.



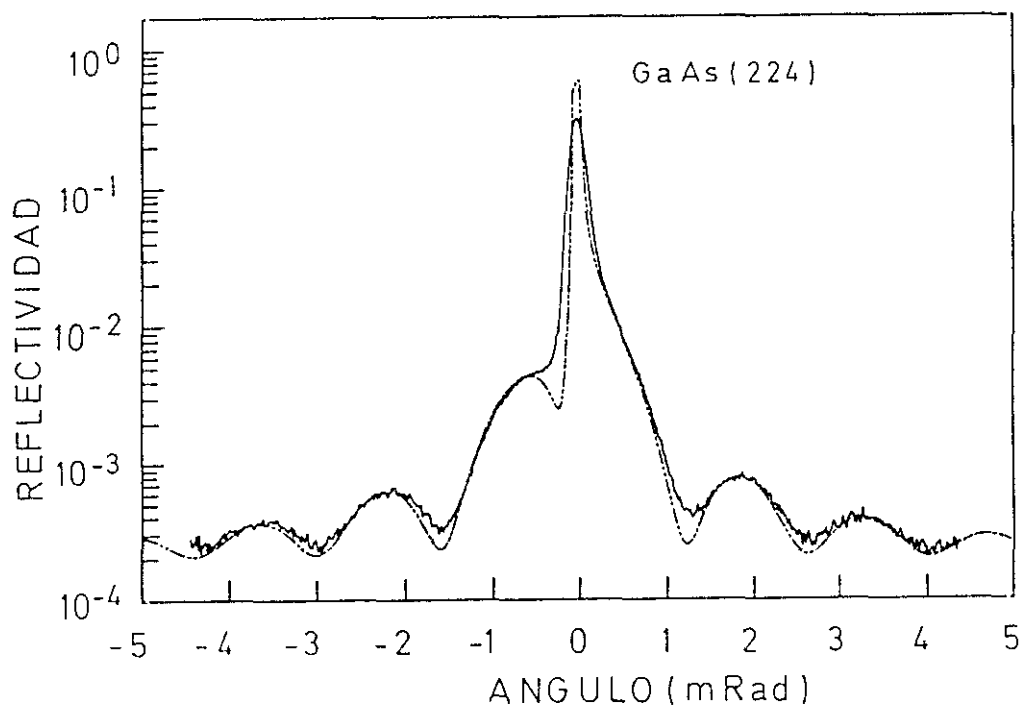
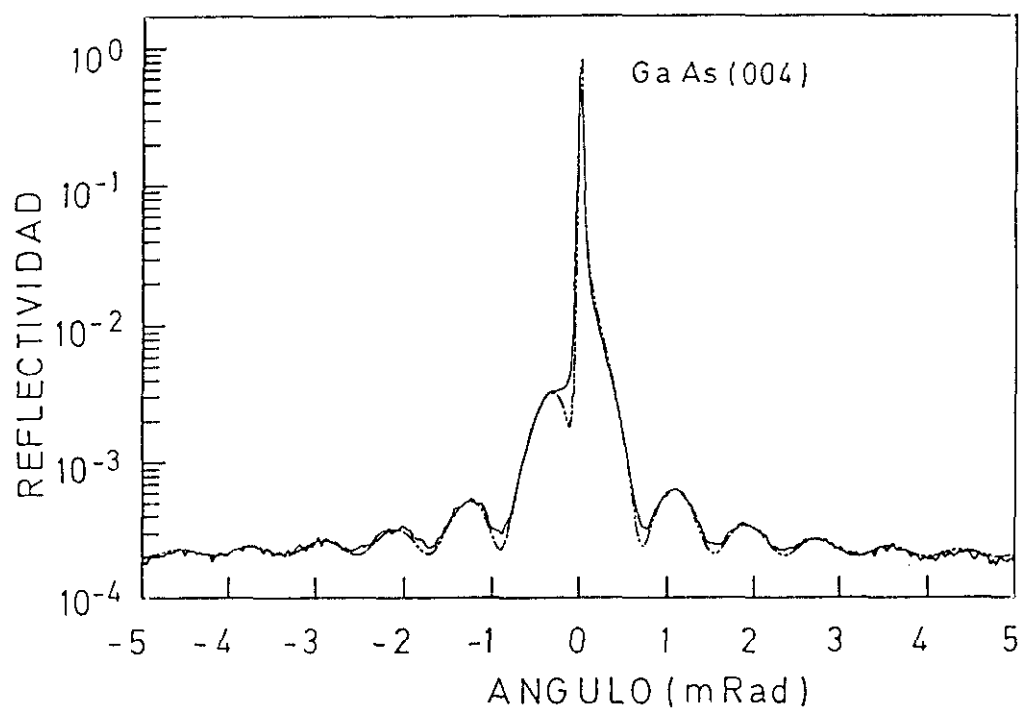
Debido a la condición de contorno para la onda difractada en las intercaras GaAs/GaP y GaP/GaAs el pico E se desplaza desde ángulos menores hacia ángulos mayores (en el rango mostrado aquí). Hay que recordar el pico E no es debido a la difracción de la capa tensada de GaP sino a la interferencia entre las dos capas de GaAs producida por el desfase que introduce el GaP. Fijándonos tanto en la intensidad como en la posición del pico E, es evidente que la técnica de las interferencias de rayos X es muy sensible al espesor de la capa tensada. En la figura 2.13 se ha representado la simulación de los diagramas de difracción para estructuras con espesor de GaAs recubridor de 112 nm y espesores de la capa de GaP iguales o menores que una monocapa. Como puede verse esta técnica es capaz de detectar espesores de GaP del orden de algunas décimas de monocapa, correspondientes a espesores del orden de 0.13 nm.

A continuación veremos el papel que juega el espesor de la capa recubridora,  $\Delta$ , en los diagramas de difracción. Mostramos en las figuras 2.14a y 2.14b los resultados de la simulación de estructuras con 2 monocapas (ML) de GaP y diferentes espesores de GaAs recubridor. Para espesores decrecientes de la capa recubridora el efecto de interferencia se vuelve más débil: el periodo de las oscilaciones interferenciales,  $\Delta\omega$ , aumenta mientras que la intensidad de los picos interferenciales disminuye. Este hecho sugiere que habrá un límite para el espesor de capa recubridora por debajo del cual el efecto de la capa de GaP en el diagrama de difracción no será observable. La simulación muestra que para espesores de GaP de 2 monocapas el mínimo espesor de GaAs recubridor necesario para detectar la presencia de la capa de GaP es de unos 5 nm (figura 2.14b). Para un espesor de una monocapa de GaP este espesor mínimo de GaAs recubridor sería de unos 10 nm. Para espesores menores que éstos los difractogramas experimentales serían muy semejantes a las muestras sin ningún GaP.

En la figura 2.15 se muestra los difractogramas experimental y simulado tanto alrededor de la reflexión (004) como alrededor de la (224). El ajuste es muy bueno en ambos casos lo que indica la alta calidad cristalina de la muestra.



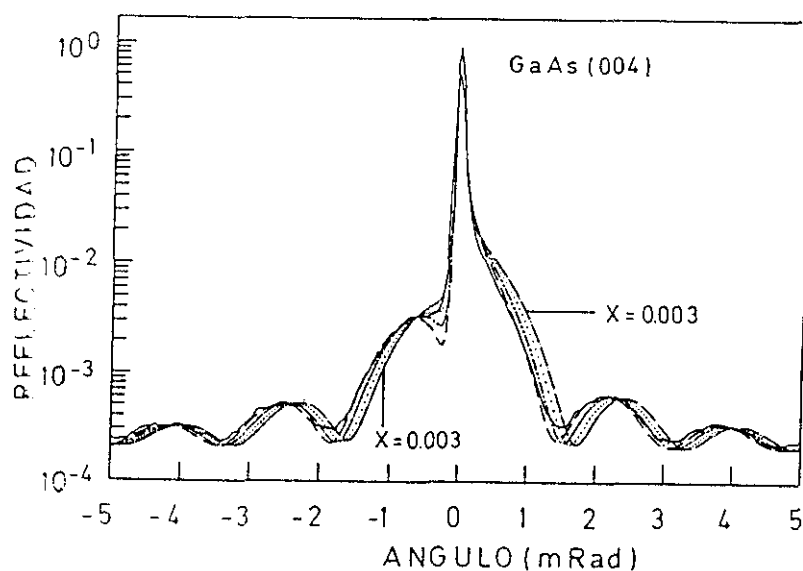
**Figura 2.14** Diffractogramas simulados de estructuras con capa recubridora de GaAs de 100, 75, 50 nm (a) y 25, 15, 10 y 5 nm (b). La capa de GaP tiene un espesor de 2 ML en todos los casos.



**Figura 2.15.** Diffractogramas experimental (línea continua) y simulado (línea a trazos) alrededor de la reflexión (004) (a) y (224) (b). El excelente ajuste experimental-simulado indica la alta calidad de la muestra y permite determinar el espesor de GaP  $2.0 \pm 0.1$  ML.

Los parámetros usados en la simulación se dan en las tablas 2.I y 2.II. El espesor de GaP obtenido ( $2 \pm 0.1$  ML) es idéntico al valor nominal de crecimiento, lo que demuestra la plena incorporación del fósforo cuando se crece por ALMBE.

Para saber si la fina capa de GaP está acoplada al sustrato, se midió una reflexión asimétrica (224) sensible tanto a la deformación perpendicular como paralela al plano de crecimiento y el hecho de haber usado los mismos valores de parámetros como espesor y deformación paralela y perpendicular ( $\delta, \epsilon_{\perp}, \epsilon_{\parallel}$ ) en ambas reflexiones demuestra que la capa de GaP es coherente con el sustrato. Este dato da una cota inferior al valor crítico experimental de GaP en GaAs crecido por ALMBE. El valor del espesor crítico estimado usando la teoría de Matthews y Blakeslee es de unos 1.3 nm ( $\approx 5$  monocapas de GaP) para una heteroestructura sencilla.



*Figura 2.16. Difractogramas experimental (línea continua) y simulados de estructuras con capa recubridora de  $\text{GaAs}_{1-x}\text{P}_x$  de  $x = 0.000, 0.001, 0.002$  y  $0.003$  de 112 nm de espesor. El espesor de la capa de GaP es de 2 ML. Puede verse que es mejor ajuste es para  $x=0$ .*

Ya que hay una competencia en la incorporación entre el arsénico y el fósforo, es importante saber si se incorpora As durante el crecimiento de GaP así como la posible incorporación de fósforo durante el crecimiento de la capa recubridora de GaAs debido a la presión residual de estos elementos en la cámara de crecimiento. Ya hemos visto que los valores experimentales y nominal de crecimiento del espesor de GaP eran idénticos lo que indica que hay una incorporación total del fósforo. Para averiguar cuánto fósforo residual ha podido incorporarse durante el crecimiento de la capa recubridora de GaAs hemos simulado los difractogramas de estructuras con dos monocapas de GaP como capa tensada y  $\text{GaAs}_{1-x}\text{P}_x$  (de espesor 112 nm) como capa recubridora con  $x = 0.001, 0.002$  y  $0.003$ . Estos difractogramas simulados pueden verse en la figura 2.16 en la que los comparamos con el difractograma experimental de nuestra muestra en estudio.

Es de destacar la alta sensibilidad de la técnica de las interferencias de rayos X capaz de distinguir entre concentraciones del orden del 0.1%. La comparación nos permite concluir que de haber una incorporación residual de fósforo en la cámara de crecimiento ésta debe ser menor del 0.1%

*Tabla 2.1. Espesores y deformaciones de la capa tensada de GaP y la capa recubridora de GaAs.*

	$a_0(\text{nm})$	espesor(nm)	$\epsilon_{xx}$	$\epsilon_{zz}$
GaP	0.545052	0.50821	0	$-6.76 \cdot 10^{-2}$
GaAs	0.565325	112	0	0

*Tabla 2.II. Factores de estructura usados en la simulación de GaAs y GaP para diferentes reflexiones.*

	F(004)		F(224)		F(000)	
	Re	Im	Re	Im	Re	Im
GaP	106.24	5.2	92.9	5.2	178.8	5.6
GaAs	153.74	7.13	134.82	7.13	246.54	7.13

## 2.5. CARACTERIZACION DE LASERES DE AlGaAs/GaAs.

En este apartado veremos la aplicación del formalismo dinámico a la caracterización de estructuras diodos láser de gran complejidad. Aunque la difracción de rayos X es reconocida como una técnica muy versátil por ser rápida, no destructiva y no requerir preparación de las muestras, no es muy utilizada en la caracterización de dispositivos con estructuras complejas como láseres. En este apartado veremos cómo la difracción de rayos X puede ser utilizada en la caracterización estructural de estos dispositivos proporcionando información útil para la mejora de su diseño [2.22].

En este caso se requiere un formalismo dinámico [2.18] por dos razones:

- en primer lugar el espesor de las estructuras caracterizadas es mayor de  $1 \mu\text{m}$ , espesor por encima del cual se considera necesario la descripción dinámica.
- en segundo lugar porque las interferencias de rayos X que se producen en este tipo de estructura son una valiosa ayuda para la caracterización y sólo son descritas por la teoría dinámica (la teoría cinemática no describe correctamente este fenómeno).

Las dos estructuras que ponemos como ejemplo de caracterización por rayos X son las siguientes :

Estructura A: es una estructura láser completa crecida por MBE sobre un sustrato de GaAs {001} dopado silicio. Consta (figura 2.17) de las siguientes capas:

- capa confinadora de  $\text{Al}_{0.7}\text{Ga}_{0.3}\text{As}$  dopada silicio,  $n = 2 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$
- capa guía de ondas, de índice de refracción gradual creciente, formada por cuatro periodos de una superred  $(\text{AlAs})_5/(\text{GaAs})_5$  (SR3), seis periodos de una superred  $(\text{AlAs})_5/(\text{GaAs})_7$  (SR2) y 25 periodos de una superred  $(\text{AlAs})_5/(\text{GaAs})_9$  (SR1)
- zona activa: pozo cuántico de GaAs de 35 monocapas ( $99 \text{ \AA}$ )

- guía de ondas: las mismas superredes que la otra guía de ondas, pero en orden inverso, SR1: 25 periodos  $(\text{AlAs})_5/(\text{GaAs})_9$ , SR2: seis periodos de  $(\text{AlAs})_5(\text{GaAs})_7$  y SR3 cuatro periodos de  $(\text{AlAs})_5(\text{GaAs})_5$ ,
- capa confinadora de  $\text{Al}_{0.7}\text{Ga}_{0.3}\text{As}$  dopada Be ( $P=2 \times 10^{18} \text{cm}^{-3}$ )
- capa de contacto de GaAs de 1500 Å.

Estructura B: ("GRIN") consiste únicamente en la cavidad óptica de un láser, y consta (figura 2.17) de la guía de ondas superredes SR3, SR2 y SR1 y el pozo cuántico de GaAs, y superredes SR1, SR2 y SR3.

El análisis estructural se realizó combinando la información obtenida de las medidas con un difractómetro de polvo y otro de doble cristal. Los difractogramas obtenidos con este último fueron comparados con difractogramas simulados usando la teoría dinámica de la difracción. El difractómetro de polvo se usó exclusivamente por razones de orden práctico. Debido a su mayor intensidad y consecuentemente al menor tiempo de medida, es posible obtener los valores de los periodos de la superred y estudiar la uniformidad de la epitaxia en distintos puntos de la oblea en un tiempo considerablemente menor que el que requeriría el uso del difractómetro de doble cristal. En el difractómetro de polvo las medidas se hicieron alrededor de la reflexión (002) del substrato de GaAs y la información que se obtiene de estas medidas es el periodo de la superred de espesor mayor (las otras no tienen espesor suficiente para ser detectadas) y la homogeneidad de la muestra midiendo en diferentes puntos de la misma. En las figuras 2.18 pueden verse dos barridos realizados en distintos puntos de la estructura A. Se aprecia a simple vista la diferencia entre la calidad cristalina en dos zonas distintas de la muestra (obsérvese el número de satélites presentes en cada caso). Esta diferencia de calidad cristalina en los distintos puntos es la razón de que no todos los láseres de una misma muestra funcionen con las mismas características. Por otro lado el difractograma de la muestra GRIN indica que ésta tiene una gran calidad cristalina (figura 2.19), exhibiendo máximos de difracción de los satélites de orden alto.



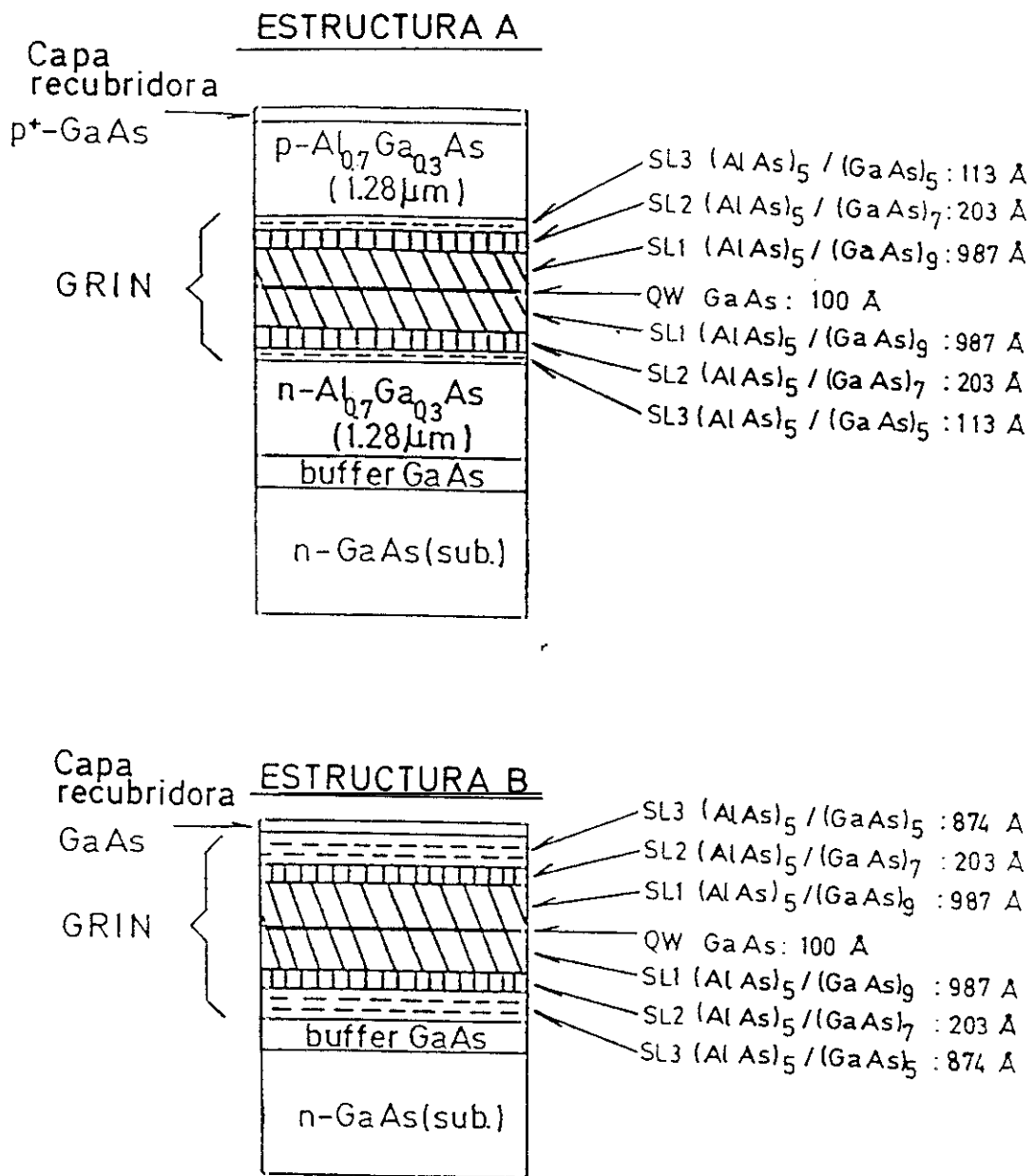
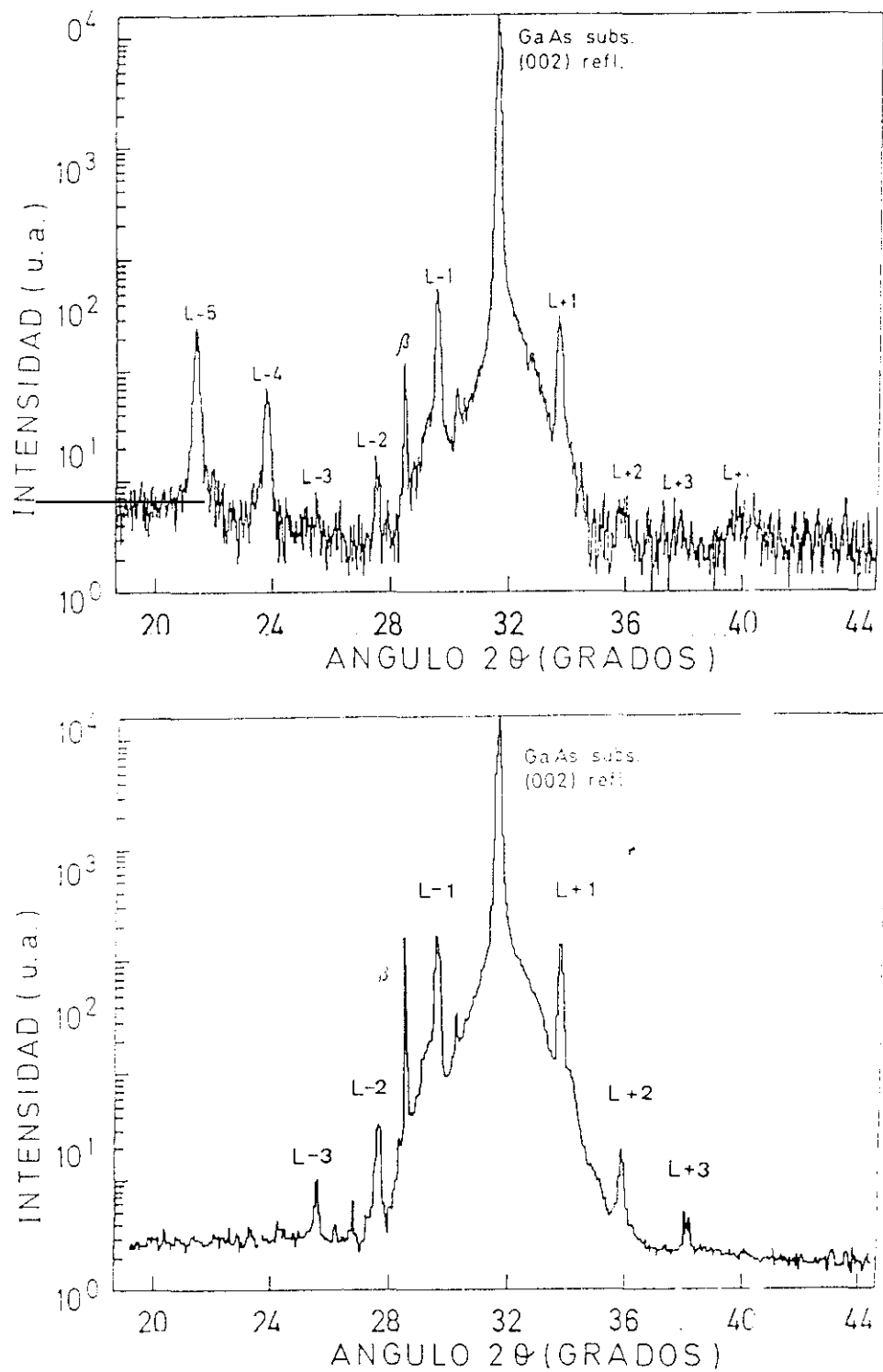
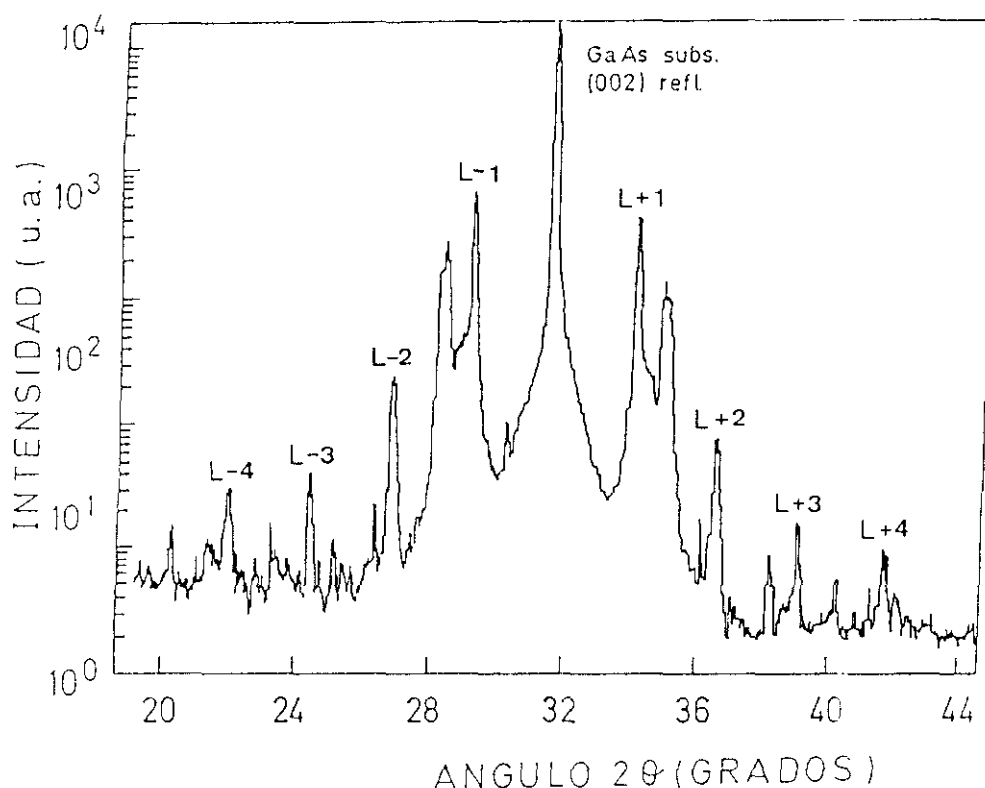


Figura 2.17. Estructura de capas de las muestras LASER (a) y GRIN (b).



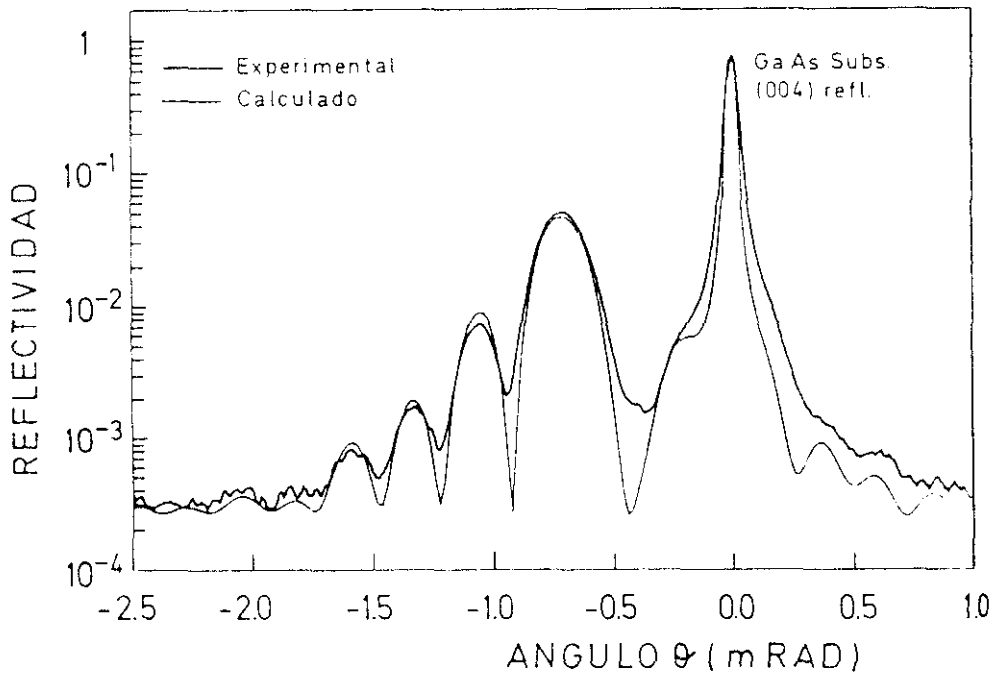
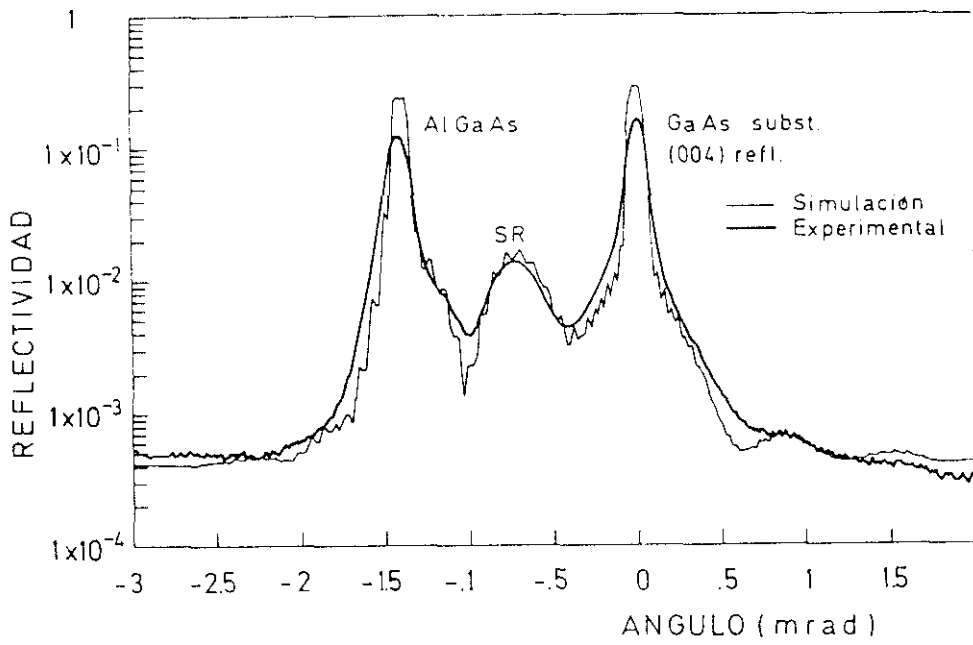
**Figura 2.18.** Patrones de difracción experimental de la muestra LASER medidos en dos puntos distintos. Puede observarse la diferencia de calidad cristalina en los dos puntos de la misma muestra. Las medidas se realizaron en un difractómetro de polvo.



**Figura 2.19.** Patrón de difracción experimental de la muestra GRIN medido con un difractómetro de polvo.

También se realizaron barridos en torno a las reflexiones (004) y (002) con el difractómetro de doble cristal en ambas muestras. En la figura 2.20a pueden verse los difractogramas experimental y simulado de la muestra con la estructura láser completa alrededor de la reflexión (004) del GaAs. Los tres picos de intensidad observados experimentalmente corresponden, de acuerdo con la simulación a la difracción de rayos X por las capas de  $\text{Al}_{0.7}\text{Ga}_{0.3}\text{As}$ , a las superredes (que no se pueden resolver en este caso) y al sustrato de GaAs.

El difractograma no presenta oscilaciones debidas a interferencias, lo cual implica cierto grado de desorden estructural en el material. En la simulación se ha aplicado una subrutina de redondeo para facilitar la comparación con los datos experimentales.



**Figura 2.20.** Difractogramas de doble cristal experimental (trazo grueso) y simulado (trazo fino) de las estructuras LASER (a) y GRIN (b). Se observa claramente que el ajuste experimental-simulado es mucho mejor en la muestra GRIN (b).

La medida experimental y el ajuste con el difractograma simulado de la estructura B (estructura de cavidad óptica del láser) pueden verse en la figura 2.20b. La calidad del ajuste a los datos experimentales indica que la estructura cristalina es próxima a la ideal. El hecho de que en la muestra A con estructura láser completa, es decir, igual que la muestra B pero añadiendo las dos capas confinadoras de  $\text{Al}_{0.7}\text{Ga}_{0.3}\text{As}$  dopado (ver esquema de la estructura en la figura 2.17) realizado sea en la muestra B (cavidad óptica únicamente) peor que la muestra sin él, nos indica que es la rugosidad en el  $\text{Al}_{0.7}\text{Ga}_{0.3}\text{As}$  el responsable de esta pérdida de calidad cristalina.

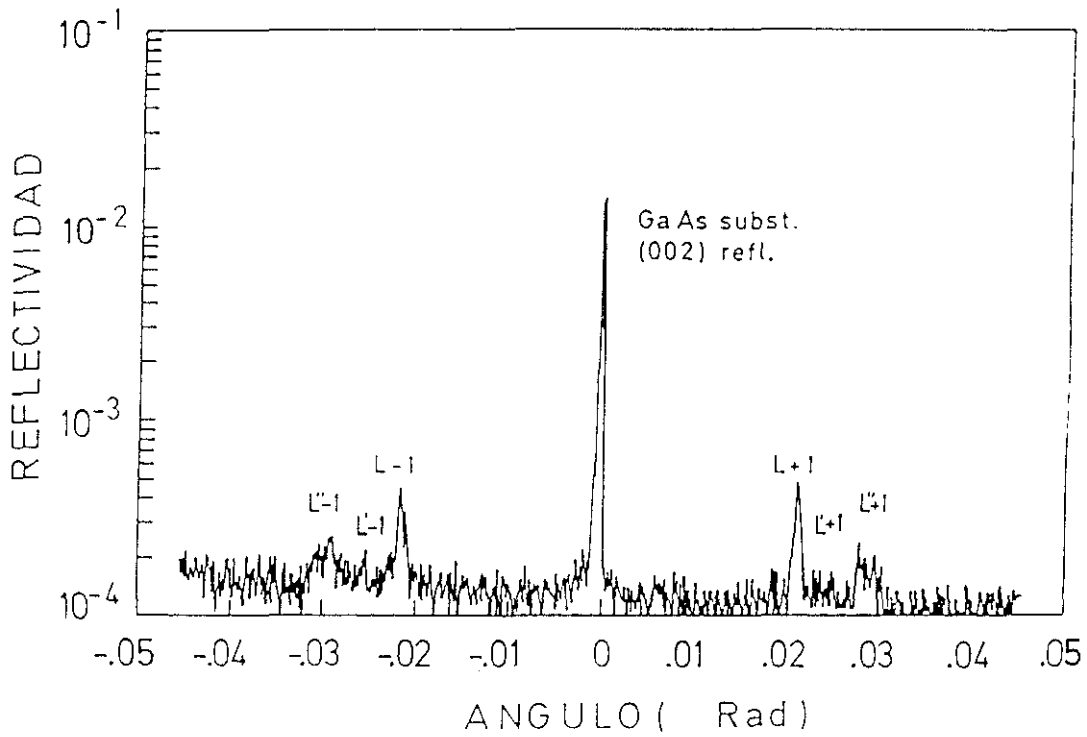
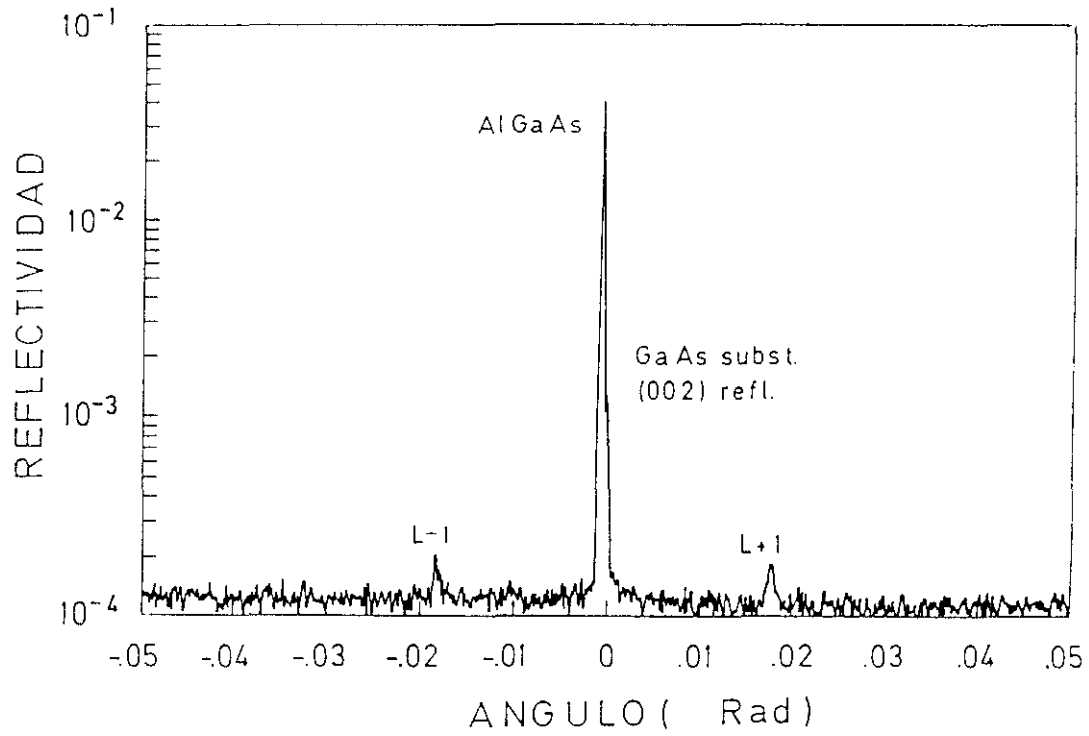
Hay otro hecho que refuerza esta conclusión. En las figuras 2.21a y 2.21b pueden verse los barridos alrededor de la reflexión (002) de la muestra A y la muestra B respectivamente. Es evidente que la muestra de cavidad óptica (muestra B) tiene unos satélites con intensidades varias veces mayor que los de la muestra láser (muestra A). También puede verse que los satélites L-1 y L+1 de las 3 superredes se pueden observar para la muestra B mientras que sólo son observables los de la superred de mayor espesor en el caso de la muestra láser (se denotan por L, L' y L'' a los satélites de las superredes SR1, SR2 y SR3 respectivamente).

Los parámetros estructurales determinados para ambas estructuras están reunidos en las tablas 2.III y 2.IV.

Posteriormente al análisis de RX de estas muestras, se hizo su caracterización por fotoluminiscencia (PL) [2.23] y microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (HRTEM) [2.24]. Los resultados obtenidos mediante ambas técnicas confirman plenamente las conclusiones arriba expuestas.

En particular, los resultados de PL señalan que existen fluctuaciones en la anchura del pozo de GaAs en la estructura láser (muestra A) de unas 2 ML, mientras que la estructura de cavidad (muestra B) está libre de estas fluctuaciones.

Estas variaciones estarían provocadas por la rugosidad de la capa de  $\text{Al}_{0.7}\text{Ga}_{0.3}\text{As}$  crecidas previamente al pozo cuántico.



**Figura 2.21.** Diffractogramas experimentales de doble cristal alrededor de la reflexión (002) de la muestra LASER (a) y GRIN (b). Las etiquetas L, L', L'' corresponden a las superredes SR1, SR2 y SR3.

El análisis por microscopía electrónica de transmisión de alta resolución corroboró la existencia de cierta rugosidad en las intercaras del pozo cuántico de la muestra laser.

Resumimos los puntos más importantes de este apartado :

- la caracterización por DRX de estructuras laser proporciona información de sus parámetros estructurales y de su calidad cristalina,
- el estudio comparativo por DRX de estructuras láser y GRIN reveló que la capa gruesa del ternario AlGaAs en la parte inferior de la estructura láser presentaba una rugosidad que provocaba un empeoramiento de la calidad cristalina en el resto de la estructura,
- esta conclusión fue corroborada por el estudio comparativo de la fotoluminiscencia de las estructuras láser y GRIN,
- el análisis por microscopía electrónica de transmisión de alta resolución mostró que el pozo cuántico de la estructura láser tenía una rugosidad considerable.

**Tabla 2.III.** Composición de las estructuras LASER (a) y GRIN (b) determinadas experimentalmente por difracción de rayos X. N representa el número de periodos, los subíndices de los compuestos de las superredes están expresados en monocapas y el espesor total se ha expresado por el número de periodos multiplicado por el espesor de las capas expresado en nm.

(a): muestra LASER:

Capa	N	Composición	espesor total (nm)
	1	$\text{Al}_{0.76}\text{Ga}_{0.24}\text{As}$	1 x (1446)
SR3	31	$(\text{AlAs})_{6.1}(\text{GaAs})_{5.2}$	31 x (1.73 / 1.47)
SR2	6	$(\text{AlAs})_{6.1}(\text{GaAs})_{7.5}$	6 x (1.73 / 2.12)
SR1	25	$(\text{AlAs})_{6.2}(\text{GaAs})_{9.6}$	25 x (1.76 / 2.71)
QW	1	$(\text{GaAs})_{37.8}$	1 x ( 10.7 )
SR1	25	$(\text{AlAs})_{6.2}(\text{GaAs})_{9.6}$	25 x (1.76 / 2.71)
SR2	6	$(\text{AlAs})_{6.1}(\text{GaAs})_{7.5}$	6 x (1.73 / 2.12)
SR3	31	$(\text{AlAs})_{6.1}(\text{GaAs})_{5.2}$	31 x (1.73 / 1.47)
		$\text{Al}_{0.76}\text{Ga}_{0.24}\text{As}$	1 x (1446)

(b): muestra GRIN:

Capa	N	Composición	espesor total (nm)
SR3	31	$(\text{AlAs})_{4.8}(\text{GaAs})_{4.6}$	31 x (1.36/1.30)
SR2	6	$(\text{AlAs})_{4.8}(\text{GaAs})_{6.5}$	6 x (1.36/1.84)
SR1	25	$(\text{AlAs})_{4.8}(\text{GaAs})_{8.4}$	25 x (1.36/2.37)
QW	1	$(\text{GaAs})_{33.3}$	1 x (9.41)
SR1	25	$(\text{AlAs})_{4.8}(\text{GaAs})_{8.4}$	25 x (1.36/2.37)
SR2	6	$(\text{AlAs})_{4.8}(\text{GaAs})_{6.5}$	6 x (1.36/1.84)
SR3	31	$(\text{AlAs})_{4.8}(\text{GaAs})_{4.6}$	31 x (1.36/1.30)



## 2.6. REFERENCIAS CAPITULO 2

- 2.1. L. V. Azaroff, "Elements of X-Ray Crystallography", Mc Graw-Hill, New York (1968).
- 2.2. J. M. Cowley, "Diffraction Physics", North-Holland, Amsterdam (1984).
- 2.3. M. v. Laue, *Ergeb. Exakt. Naturw.* **10**, p. 133 (1931).
- 2.4. L. Tapfer, *Physica Scripta T* **25**, p. 45 (1989).
- 2.5. L. Tapfer and K. Ploog. *Phys. Rev. B* **33**, 5565 (1986).
- 2.6. A.T. Macrander, G.P. Schwartz and G.J. Gualteri, *J. Appl. Phys.* **64**, 6733 (1988).
- 2.7. L. Esaki and R. Tsu, *IBM J. Res. Develop* **14**, P. 61 (1970).
- 2.8. J. Kervarec, M. Baudet, J. Caulet, P. Auvray, J.M. Emery and A. Regreny. *J. Appl. Cryst.* **17**, 196 (1984).
- 2.9. A. Segmuller, P. Krishna, and L. Esaki. *J. Appl. Cryst.* **10**, 1 (1977).
- 2.10. M. Quillec, L. Goldstein, G. Le Roux, J. Burgeat and J. Primot. *J. Appl. Phys.* **55**, 2904 (1984).
- 2.11. *International Tables of X-Ray Crystallography*, eds Ibers and W. C. Hamilton (Kynoch, Birmingham, 1974) Vol IV.
- 2.12. P.P. Ewald, *Ann. Physik* **49**, p. 1 (1916).
- 2.13. C. G. Darwin, *Phil. Mag.* **27**, p. 315 (1914).
- 2.14. S. Takagi. *J. Phys. Soc. Jpn.* **26**, 1239 (1969).
- 2.15. D. Taupin. *Bul. Soc. Fr. Mineral. Cristallogr.* **87**, 496 (1964).
- 2.16. B. W. Batterman and H. Cole, *Rev. Modern Phys.* **36** p. 681 (1964).
- 2.17. B. K. Vainshtein, "Modern Crystallography I: Symmetry of Crystals, Methods of Structural Crystallography", Springer Series in Solid-State Sciences, vol. 15, Springer-Verlag, Berlin (1981).
- 2.18. L. Tapfer and K. Ploog. *Phys. Rev. B* **40**, 9802 (1989)
- 2.19. P.F. Fewster and C.J. Curling, *J. Appl. Phys.* **62**, p. 4154 (1987)
- 2.20. A. Mazuelas, L. Tapfer, A. Ruiz, F. Briones and K. Ploog. *Appl. Phys. A* (en prensa) (1992).

- 2.21. C.T. Foxon, B.A. Joyce and M.T. Norris.  
J. Cryst. Growth **49**, 132 (1980)
- 2.22. A.Mazuelas, M.L.Dotor, D.Golmayo and F.Briones. Enviado a  
J.Phys.D:Appl.Phys.
- 2.23. M.L.Dotor, M.Recio, D.Golmayo and F.Briones. J.Appl.Phys.(en prensa)  
(1992).
- 2.24. S.I. Molina y R.García Roja (comunicación privada)



### **CAPITULO 3. DETERMINACION EXPERIMENTAL DE ESPEORES CRITICOS DE InAs, InP Y GaP EN GaAs.**

La combinación de distintos semiconductores en la misma estructura da lugar a nuevas propiedades electrónicas y ópticas. Pozos cuánticos y superredes constituyen sistemas artificiales con propiedades que no es posible encontrar en la naturaleza. Presentan, por tanto, un interés enorme, tanto desde el punto de vista fundamental como del aplicado. Es posible dividir el conjunto de todas las posibles combinaciones diferentes de semiconductores III-V en dos grupos : el de los sistemas acoplados y el de los no acoplados. Recordemos que sistemas acoplados son aquellos en los que la semejanza de los parámetros de red de sus componentes permite el crecimiento epitaxial libre de dislocaciones incluso para grandes espesores. Por el contrario, cuando la diferencia de parámetros de red y/o los espesores son grandes, la tensión acumulada es tan grande que se forman defectos que relajan la red, rebajando la energía total del sistema. En este caso hablaríamos de sistemas desacoplados.

De todos los sistemas materiales de semiconductores III-V el más estudiado es el AlAs/GaAs. Las razones son: la existencia de substratos de GaAs, el gap directo del GaAs y la semejanza entre los parámetros de red del GaAs y el AlAs. Esto permite el crecimiento de heteroestructuras AlGaAs/GaAs, útiles para dispositivos optoelectrónicos, donde la diferencia del parámetro de red del AlGaAs respecto al GaAs es acomodada mediante la deformación elástica de la red de AlGaAs para adaptarse al GaAs en el plano de crecimiento y la consecuente elongación de Poisson en la dirección de crecimiento. Estas heteroestructuras AlGaAs/GaAs no se relajan formando dislocaciones, por lo que mantienen las propiedades asociadas a la carencia de centros de recombinación no radiativa: altas movilidades y luminiscencia. Además del ya mencionado GaAs/AlAs otros sistemas acoplados de semiconductores III-V son: AlSb/GaSb, AlP/GaP ...

Una simple mirada a la lista gráfica de los semiconductores III-V nos dice que existen muchas más posibilidades de combinaciones. En estas combinaciones de materiales con diferente parámetro de red el crecimiento epitaxial sin relajación es posible siempre que los espesores del material desacoplado sean suficientemente pequeños. En este capítulo estudiamos el límite hasta el que es posible crecer InAs, InP y GaP en GaAs antes de que se produzca la relajación, es decir su espesor crítico. Para ello, utilizaremos una técnica nueva, la técnica de las interferencias (apartado 2.3.1), desarrollada por Tapfer y colaboradores [3.1] e implementada en el CNM [3.2,3.3]. Está basada en el análisis de la difracción de rayos X mediante la teoría dinámica en estructuras especialmente diseñadas y crecidas en nuestro laboratorio. En primer lugar haremos una revisión de las teorías que existen para calcular los espesores críticos (apartado 3.1). Posteriormente expondremos nuestros resultados experimentales sobre la determinación del espesor crítico de InAs (apartado 3.2), InP (apartado 3.3) y GaP (apartado 3.4).

### **3.1. TEORIAS DE ESPESORES CRITICOS**

Cuando un material con diferente parámetro de red que el del sustrato empieza a crecer epitaxialmente sobre éste se deforma elásticamente hasta adoptar el parámetro de red del sustrato [3.4]. Cuando el espesor crecido aumenta, la energía elástica de deformación puede llegar a superar la energía de formación de dislocaciones u otros defectos que relajen la epitaxia a su parámetro de red natural. Se denomina espesor crítico a aquel en el que la capa epitaxial empieza a relajarse.

Existen varias teorías que predicen los espesores críticos de sistemas tensados. La mayoría de estas teorías son de balance energético, aunque algunas son puramente geométricas. Estos modelos son muy usados ya que permiten calcular espesores críticos en rangos en los que no se tiene evidencia experimental y porque aportan cierta comprensión del fenómeno del comienzo de la relajación. Sin embargo, hay que tener en cuenta que los sistemas epitaxiales están muchas veces alejados del equilibrio

termodinámico, en un estado metaestable que evoluciona lentamente hacia el equilibrio. Por tanto, es de esperar que las teorías de espesores críticos no ajusten exactamente los resultados experimentales en sistemas epitaxiales.

Los modelos más establecidos son los de Van der Merwe, expuesto originalmente en 1949, Matthews y Blakeslee de 1974 y el de People y Bean de 1985.

Expondremos un resumen de sus características más importantes.

### 3.1.1. Modelo de Van der Merwe

El modelo de Van der Merwe [3.4] considera un sistema formado por un sustrato, S, semi-infinito, y una capa de un material, E, de espesor  $h$ . Ambos materiales tienen la misma estructura cristalina y diferente parámetro de red ( $a_s$ ,  $a_e$ , del sustrato y de la epitaxia respectivamente).

En este modelo el espesor crítico ( $h_c$ ) viene determinado por el balance energético entre la densidad de energía elástica de deformación y la densidad de energía asociada al mecanismo de generación de aquellas dislocaciones cuya energía de formación es menor.

Nabarro [3.5] había estudiado la densidad de energía de formación de dislocaciones de arista, de tornillo y semilazos ("half-loops"). Estos estudios muestran que la formación de dislocaciones de tornillo es la más favorable energéticamente. La formación de dislocaciones de arista es un poco más costosa energéticamente (mayor en un factor  $\beta \sim 1 / (1 - \nu)$ , donde  $\nu$  es el módulo de Poisson;  $\nu \sim 0.3$  y por lo tanto  $\beta \sim 1.4$ ). La formación de semilazos de dislocaciones es algo más costosa energéticamente.

Una vez relajada la capa epitaxial la energía interfacial ( $E_I$ ) entre la película y el sustrato es :

$$E_l \approx 9.5 f G b / 4\pi^2$$

donde  $G$  es el módulo de cizalla,  $b$  el módulo del vector de Burgers de las dislocaciones,  $f$  el desacoplo de red ( $f = (a_e - a_s) / a_s$ ). Como puede verse  $E_l$  no depende del espesor de la epitaxia,  $h$ .

La densidad de energía de deformación ( $E_h$ ) por unidad de área asociada a una película tensada de espesor  $h$  es:

$$E_h = 2 G (1 + \nu) f^2 h / (1 - \nu)$$

que crece linealmente con  $h$ .

El espesor crítico se alcanza cuando la energía elástica de deformación iguala a la energía necesaria para la formación de dislocaciones:

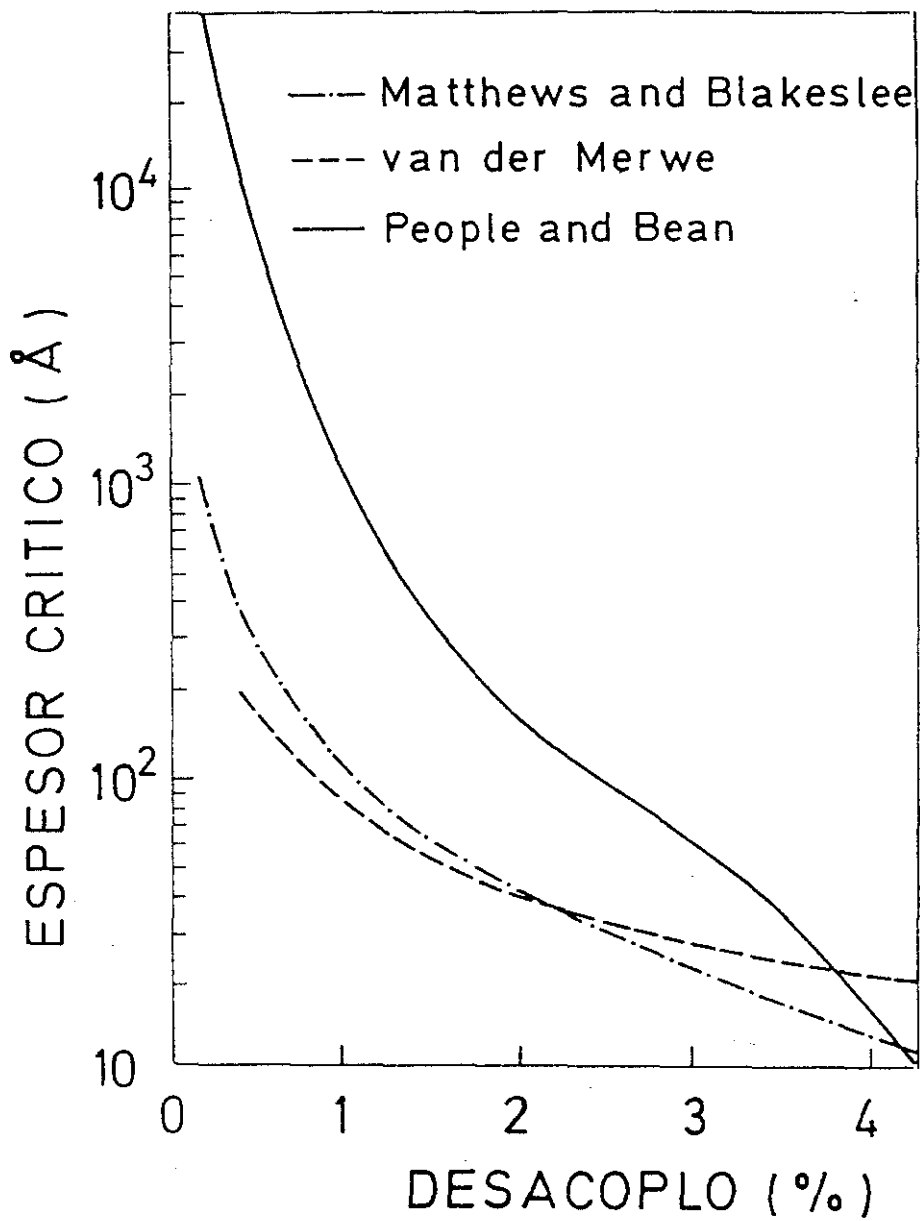
$$E_l = E_h$$

despejando el espesor crítico,  $h_c$ :

$$h_c \approx (9.5/8\pi^2) (b/f) (1 - \nu)/(1 + \nu) \approx 0.1 a_s / f$$

La función  $h_c(f)$  se ha representado en la figura 3.1.

La comparación con valores experimentales [3.6]-[3.8] nos indica que el modelo de Van der Merwe subestima el valor del espesor crítico. Esta "subestimación" es especialmente importante para valores pequeños del desacoplo. La razón de esta discrepancia es la gran magnitud de la fuerza de Peierls ( ó de fricción ) en semiconductores.



*Figura 3.1* Gráfica que muestra los valores del espesor crítico en función del desacoplo para las teorías de van der Merwe (línea a trazos), Matthews y Blakeslee (línea de puntos y trazos) y de People y Bean (línea continua).



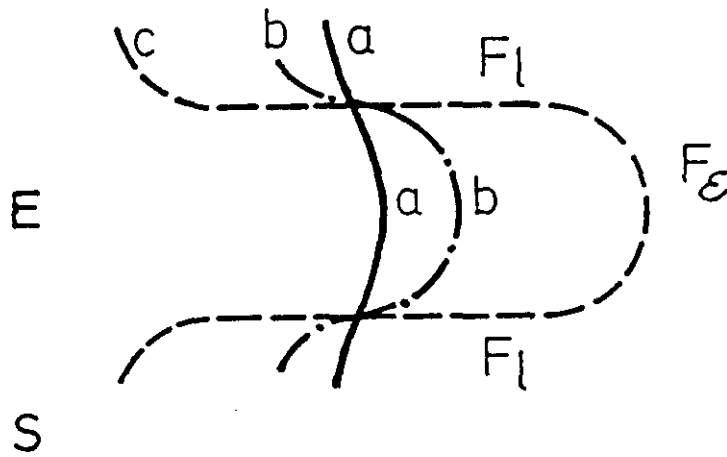
### 3.1.2. Modelo del equilibrio mecánico

El modelo denominado del equilibrio mecánico o de Matthews y Blakeslee es el más conocido y el que mejor se ajusta a los valores experimentales. Fue expuesto inicialmente en 1970 por Matthews, Mader y Light [3.9] aunque la formulación más conocida sea la de Matthews y Blakeslee de 1974 [3.10]-[3.12].

Expondremos en primer lugar la formulación del modelo tal como aparece en el artículo original de 1970.

El problema que plantean Matthews y colaboradores es averiguar de qué manera el desacoplo de red,  $f$ , se repartía entre la deformación elástica,  $\epsilon$ , y la relajación por dislocaciones,  $g$ . De observaciones por microscopía óptica [3.13], microscopía electrónica de transmisión [3.14], y topografía de rayos X [3.15] se sabe que las dislocaciones de desacoplo en semiconductores se deslizan desde la superficie libre hacia la intercara. El mecanismo propuesto para este fenómeno se muestra en la figura 3.2. Una dislocación ya existente (línea a de la figura 3.2) se extiende desde la superficie del material E hacia la intercara con el substrato S. La dislocación es torcida por la fuerza asociada a la deformación,  $F_c$ . Según la dislocación trepante migra (líneas b y c de la figura 3.2) se crea un tramo de dislocación de desacoplo cuya línea de dislocación es paralela a la intercara relajando la tensión en el plano de crecimiento. Por tanto, la tensión es relajada por la creación de un tramo de dislocación de desacoplo a partir de una dislocación trepante.

Es importante señalar que la tensión relajada por longitud  $l$  de dislocación de desacoplo es el doble de la tensión relajada por la misma longitud de una dislocación de  $60^\circ$ . La reacción de dislocaciones de  $60^\circ$  en las que se cancela la componente del vector de Burgers que no es paralelo a la intercara, junto con la formación de dislocaciones de arista paralelas a la intercara son dos formas eficientes de relajar la tensión.



**Figura 3.2** Dislocación trepante en una doble heteroestructura coherente (a), crítica (b) e incoherente (c).

El espesor  $h$  de la película E en el que se forman las dislocaciones de desacople y la cinética del proceso se calcula por las fuerzas que actúan sobre la dislocación trepante.

La fuerza que tuerce la dislocación es la fuerza asociada a la deformación  $F_\epsilon$ . Las fuerzas que se oponen a ésta son: i) la fuerza en la línea de la dislocación de desacople  $F_l$  (ver figura 3.2), ii) la tensión en el escalón de la superficie  $F_s$ , iii) la fuerza de Peierls o de fricción,  $F_f$ . Las magnitudes de las distintas fuerzas son:

$$F_\epsilon = [2G \epsilon b h (1+\nu) \cos \lambda] / (1-\nu)$$

$$F_l = [G b^2 / 4\pi (1-\nu)] (1-\nu \cos^2 \Theta) \ln(h/b)$$

$$F_s = \gamma b \sin \Theta$$

$$F_f = (h \cos \Phi) (\nu KT / bD_0) \exp (U/KT)$$

donde:

$b$  = módulo del vector de Burgers

$G$  = módulo de cizalla

$\epsilon$  = deformación elástica

$h$  = espesor de la capa epitaxial  $E$

$\nu$  = módulo de Poisson

$\lambda$  = ángulo que forman la dirección de deslizamiento con la dirección en el plano de la película  $E$  que es perpendicular a la línea de intersección del plano de deslizamiento y la superficie de la muestra.

$\gamma$  = tensión superficial del cristal

$\Phi$  = ángulo entre la superficie de la película y la normal al plano de deslizamiento

$v$  = velocidad de la dislocación

$D_0 \exp(-U / KT)$  = coeficiente de difusión del núcleo de la dislocación.

$F_s$  es pequeño en comparación con  $F_l$ ,  $F_f$  y  $F_e$ , y se suele despreciar cuando el espesor crítico es menor de unos 50 Å.

El desacoplo acomodado por las dislocaciones puede considerarse como una deformación plástica producida por migración de dislocaciones. La relación entre la velocidad de propagación,  $v$ , y la velocidad de relajación,  $\dot{g}$ , está dada por:

$$v = \dot{g} / \rho b \cos \lambda$$

donde  $\rho$  es el número de líneas de dislocación por unidad de área que migran para generar líneas de dislocación de desacoplo.

Despreciando  $F_s$  e igualando :

$$F_e = F_l + F_f$$

se obtiene una ecuación diferencial cuya solución (para  $\dot{g} = 0$  en  $t = 0$ ) describe la conversión de deformación elástica,  $\epsilon$ , en deformación plástica,  $\dot{g}$ , en función del tiempo,  $t$

$$\dot{g} = \beta [1 - \exp(-\alpha t)]$$

con

$$\alpha = [(1-\nu) KT]^{-1} 2 G b^3 \rho (1+\nu) \cos \Phi \cos^2 \lambda D_0 \exp(-U / KT)$$

y

$$\beta = f - [b (1-\nu \cos^2 \Theta) / 8 \pi h (1+\nu) \cos \lambda] \ln (h/b)$$

Hay un cambio de comportamiento para

$$h = [b(1-\nu \cos^2 \Theta) / 8\pi f (1+\nu) \cos \lambda] \ln (h/b)$$

La solución de esta ecuación trascendente es el espesor crítico,  $h_c$ .

Para :

$h \leq h_c$  la película se deformará elásticamente hasta ajustar exactamente el parámetro de red del substrato,  $a_e = a_s$ ) para todo valor de temperatura,  $T$ , y tiempo,  $t$ . La relajación plástica,  $\dot{g}$ , será nula.

$h > h_c$  y  $\alpha t \ll 1$   $\delta$  será todavía pequeña comparado con  $f$  y casi todo el desacoplo quedará como deformación elástica. La capa epitaxial está en un estado metaestable que tiende a la relajación con el tiempo.

$$h > h_c \quad \text{y} \quad \alpha t \sim 1 \quad \text{ó} \quad \alpha t \gg 1$$

la deformación plástica,  $\dot{g}$ , no es despreciable, es decir, la tensión de desacoplo se reparte entre una deformación elástica residual  $\epsilon$  y la deformación plástica,  $\dot{g}$ .

El inconveniente que tiene este modelo es que se basa en un único mecanismo de relajación: la creación de dislocaciones de desacoplo a partir de dislocaciones

trepantes. Sin embargo la densidad de dislocaciones trepantes en substratos usados en el crecimiento por epitaxia de haces moleculares es muy baja, del orden de  $10^{-3} - 10^{-4}$   $\text{cm}^{-2}$ . Por lo tanto este mecanismo de relajación sólo explica una pequeña parte de la relajación total observada.

A continuación expondremos los resultados fundamentales del modelo de Matthews y Blakeslee en su formulación de 1974 [3.10 - 3.12].

Consideremos una doble heteroestructura como la mostrada en la figura (3.2). La relajación comenzará cuando aparezca un segmento de dislocación de desacoplo en una dislocación trepante ya existente. La creación de este segmento de dislocación de desacoplo se produce cuando la fuerza asociada a la deformación de desacoplo,  $F_\epsilon$ , supera la fuerza en la línea de la dislocación,  $F_l$ .

$$F_\epsilon = 2 G (1+\nu) (1-\nu)^{-1} b h \epsilon \cos \lambda$$

$$F_l = G b^2 [4\pi (1-\nu)]^{-1} [(1-\nu \cos^2 \alpha) (\ln (h/b) + 1)]$$

El valor máximo de la deformación es  $\epsilon_{\max} = f/2$

- si  $F_\epsilon (\epsilon_{\max})$  es menor que  $2F_l$

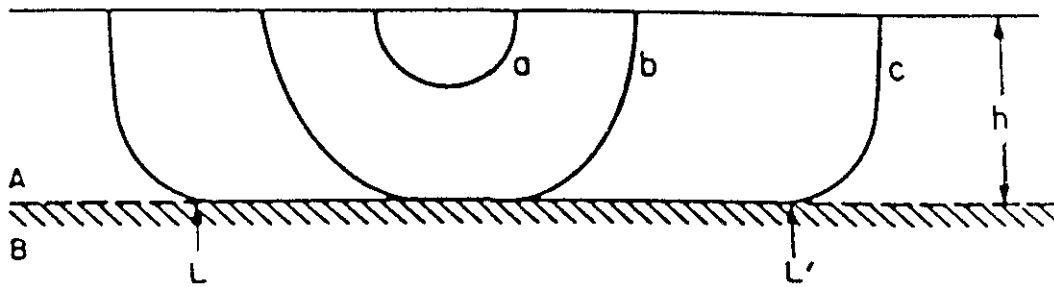
entonces las dislocaciones trepantes tendrán una geometría como la que muestra el caso (a) de la figura 3.2. y las intercaras serán coherentes (todavía no se ha alcanzado el espesor crítico).

- si  $F_\epsilon (\epsilon_{\max}) = 2F_l$

las dislocaciones trepantes tendrán la geometría mostrada en el caso (b) (figura 3.2.) y para  $F_\epsilon (\epsilon_{\max}) > 2F_l$  se ha superado el espesor crítico (caso (c) de la figura 3.2.)

Como se ha señalado este mecanismo de relajación no es suficiente para explicar la relajación observada experimentalmente, sino sólo una pequeña parte de ésta.

Matthews y Blakeslee proponen otro mecanismo adicional de relajación : la nucleación de semilazos ("half-loops") de dislocaciones (figura 3.3.).



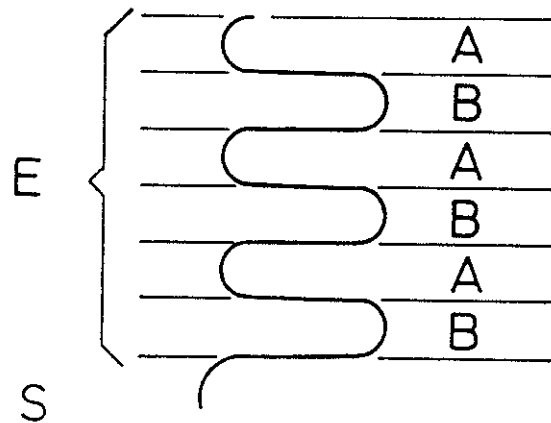
*Figura 3.3 Etapas de la nucleación y crecimiento de un semilazo de dislocación en estado subcrítico (a), crítico (b) y sobrecrítico (c).*

El balance de fuerzas es análogo al del caso de la dislocación trepante, sin embargo, este mecanismo de relajación exige cierta energía adicional para formar el semilazo inicial. La nucleación de semilazos no ocurrirá hasta que exista la energía necesaria para ello. Esta energía es del orden de 50 a 88 KT, lo que implica que el desacoplo debe ser del orden del 2% para temperaturas de crecimiento del orden de 700°C. La nucleación de semilazos es por tanto improbable, excepto en el caso de desacoplos grandes y temperaturas altas.

Igualando  $F_c(\epsilon_{max}) = 2F_1$  queda

$$h_c = b(1-\nu \cos^2 \alpha) [2\pi f (1+\nu) \cos \lambda]^{-1} [\ln (h_c / b) + 1]$$

ecuación trascendente que resuelta proporciona el valor de  $h_c$  en función del desacoplo f.

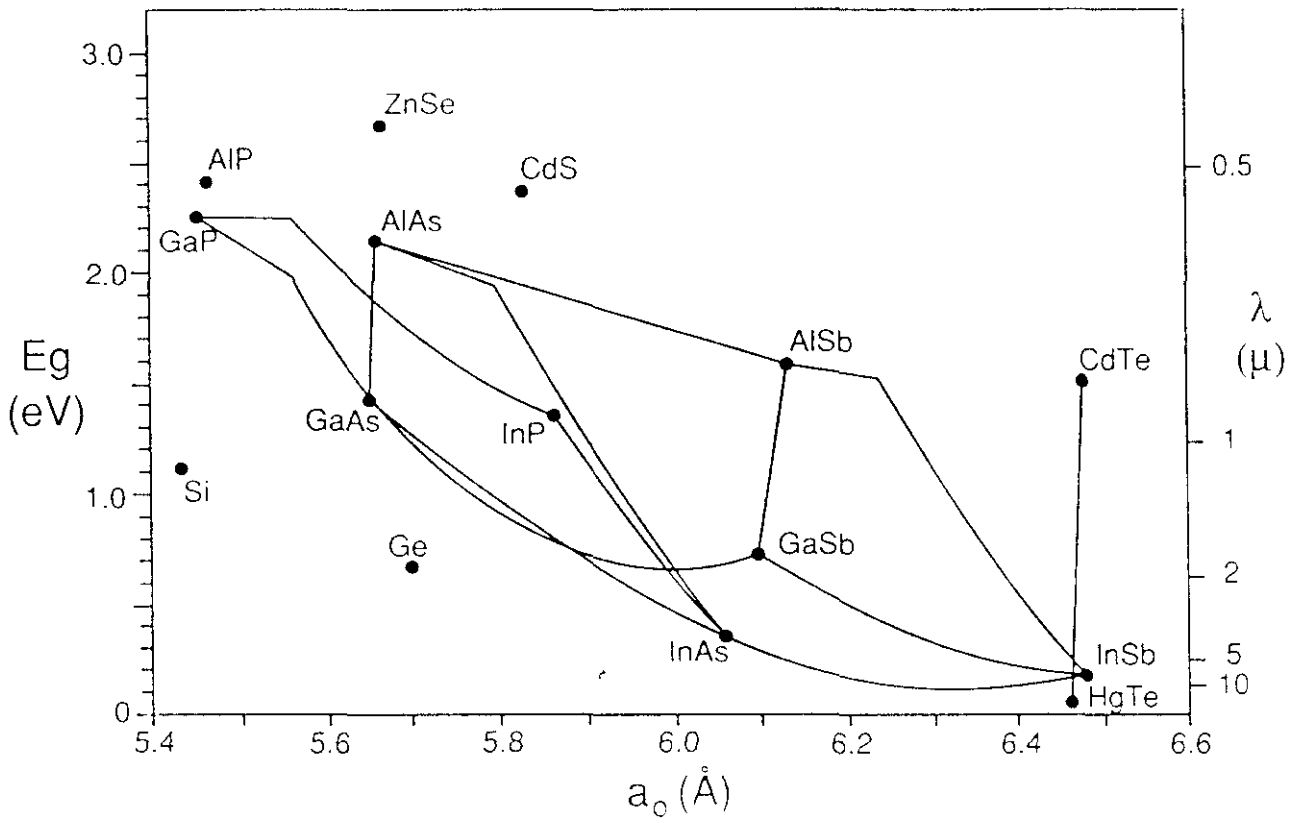


*Figura 3.4 Dislocaciones en una superred.*

Este modelo predice que el valor del espesor crítico para una superred (como la de la figura 3.4) es cuatro veces mayor que para una heteroestructura sencilla. Un factor dos es debido a que la tensión es compartida por las dos capas. El otro factor dos es debido a que el movimiento de la dislocación trepante en una doble heteroestructura produce dos tramos de dislocación de desacoplo. En una heteroestructura se produce uno solo. El valor del espesor crítico para una heteroestructura doble es dos veces mayor que para una heteroestructura sencilla.

Los valores del espesor crítico en función del desacoplo,  $h_c(f)$ , se han representado en la figura 3.1.

Esta formulación de Matthews y Blakeslee del espesor crítico es la más aceptada y la que se ajusta más a los valores experimentales. Tiene el inconveniente de no reproducir el fenómeno del crecimiento epitaxial en el sentido de que propone como fuentes de la relajación las dislocaciones trepantes ya existentes y la nucleación de semilazos, cuya formación como hemos dicho, estaría reservada a sistemas con gran diferencia de parámetros de red a altas temperaturas. A pesar de no explicar el mecanismo exacto de relajación en sistemas epitaxiales, es la teoría de espesores críticos que mejor reproduce los resultados experimentales en un amplio rango de desacoplos [3.6 - 3.8].



*Figura 3.5 Energía del gap frente al parámetro de red de los semiconductores compuestos (P.K. Tien).*



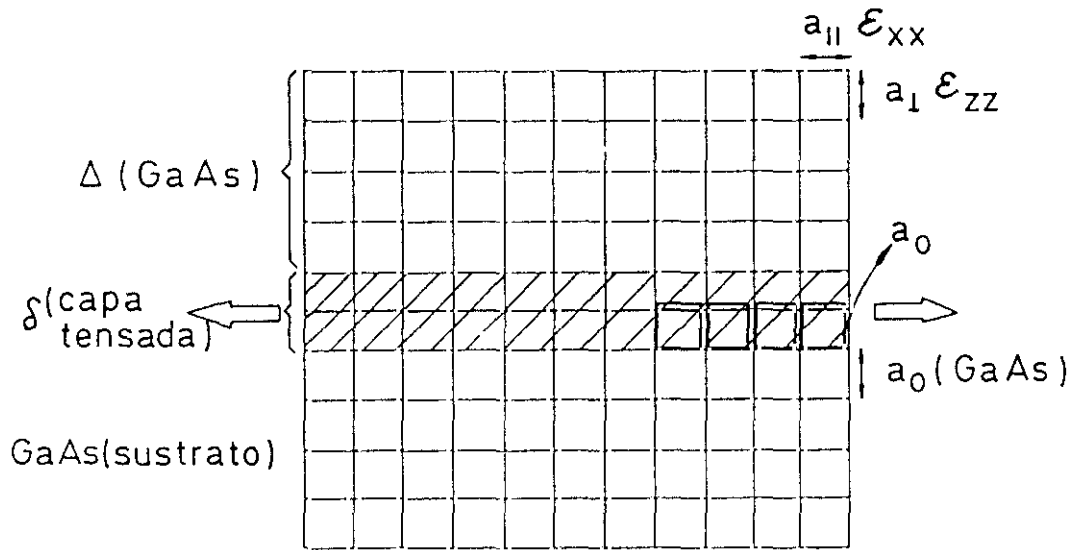
## **3.2. DETERMINACION EXPERIMENTAL DEL ESPESOR CRITICO DE InAs EN GaAs**

Además de su interés fundamental, la determinación del espesor crítico de InAs en GaAs tiene un interés tecnológico importante. Se ha observado [3.14] que la introducción de capas delgadas de InAs en GaAs produce un aumento considerable en la intensidad de la fotoluminiscencia. Además, la introducción de superredes InAs/GaAs es una alternativa frente al ternario GaInAs [3.14]. En ambos casos el espesor de InAs que se puede crecer conservando la buena calidad cristalina, está limitado por el espesor crítico del InAs en GaAs.

Para determinar el espesor crítico hemos usado la aplicación de la técnica de interferencias de rayos X a la determinación de espesores críticos desarrollada originalmente por Tapfer y colaboradores [3,15]. Durante el crecimiento de las muestras observamos la evolución del diagrama de difracción producido por electrones rasantes de alta energía (RHEED). Esta técnica, como se describirá más adelante, proporciona in-situ un valor aproximado del espesor crítico, así como información sobre el modo de crecimiento y su dependencia con el espesor crecido.

### **3.2.1. Caracterización por DRX**

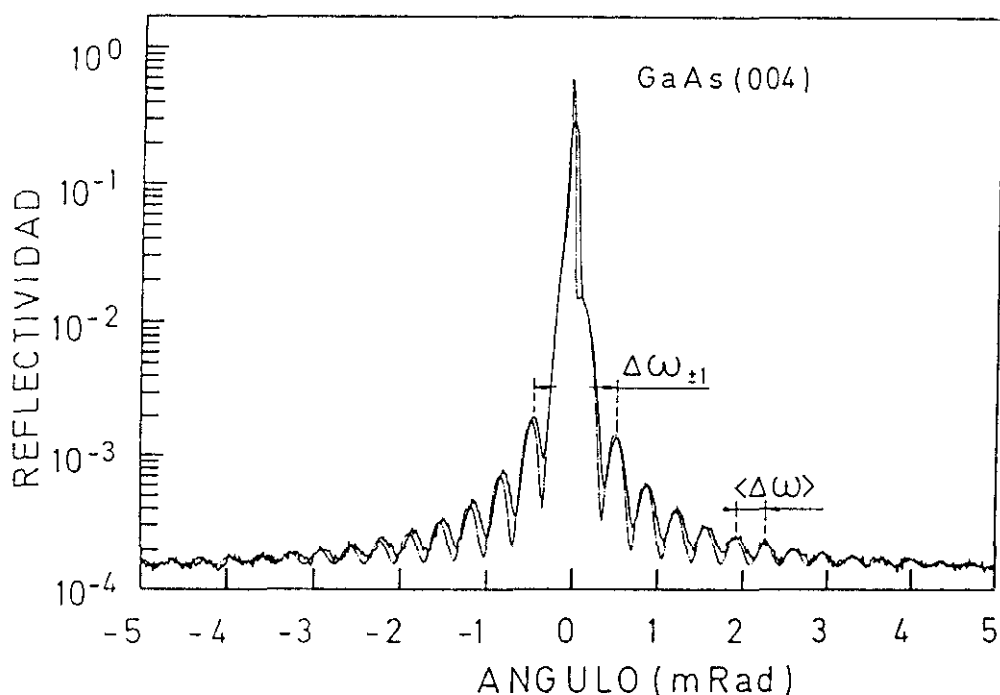
La estructura de las muestras analizadas, especialmente diseñadas para la medida del espesor crítico mediante la técnica de las interferencias, se muestra en la figura 3.5. Consiste en un sustrato de GaAs, una capa tensada de InAs (o InP o GaP) y una capa recubridora de GaAs de unos 200 nm. Cada una de las series constaba de varias muestras en las que se fue aumentando el espesor de la capa tensada, dejando invariable el espesor de la capa recubridora. Los difractogramas experimentales fueron



*Figura 3.6 Esquema de la estructura de las muestras analizadas para determinar el espesor crítico de InAs, InP y GaP. Consiste en sustrato de GaAs, capa tensada delgada y capa recubridora de GaAs. Se han representado varios parámetros usados en la simulación.*

ajustados por difractogramas simulados con un programa basado en la teoría dinámica de la difracción de rayos X (de forma análoga al caso de la muestra con 2 monocapas de GaP que se describe en el apartado 2. de esta memoria). Recordamos que este tipo de estructuras produce interferencias de las ondas difractadas en el sustrato y en la capa recubridora por estar desfasadas debido a la presencia de la capa tensada.

Con el ajuste determinamos el espesor de la capa tensada y consideramos que su estado de deformación sería el que predice la teoría elástica para el caso de un material tensado acoplado a un sustrato de diferente parámetro de red. De este modo, podemos concluir que el material se ha empezado a relajar cuando haya una diferencia característica entre los difractogramas simulado y experimental. Esta diferencia en una primera etapa de la relajación consiste en la aparición de un desfase entre los máximos de intensidad que aparecen con ángulos inferiores al ángulo de Bragg del sustrato



**Figura 3.7** Difractogramas experimental (línea continua) y simulado (línea a puntos y trazos) de la muestra con 1 monocapa de InAs. Se ha representado los valores de  $\Delta\omega_{\pm 1}$  y  $\langle\Delta\omega\rangle$  utilizados para determinar el espesor crítico.

(picos situados a la izquierda del pico del sustrato en los difractogramas de las figuras) y los picos que aparecen a ángulos mayores al del sustrato (a la derecha en los difractogramas representados en este capítulo).

Este "desfase" en el diagrama de difracción puede ser cuantificado de la manera siguiente: llamaremos  $\langle\Delta\omega\rangle$  a la distancia promedio entre los máximos alejados del pico principal (figura 3.7). Como ya se vio en el apartado 2. Esta distancia angular es independiente del espesor de la capa tensada, de su composición química, y de la deformación, y depende inversamente del espesor de la capa recubridora.

Llamaremos  $\Delta\omega_{\pm 1}$  a la distancia angular entre los dos picos interferenciales más próximos al pico del sustrato a ambos lados de éste (figura 3.7).

La función  $\Delta\omega_{\pm 1}/2\langle\Delta\omega\rangle$  tiene un valor constante, independiente del espesor de la capa tensada, para epitaxias perfectas y libres de dislocaciones. Sin embargo, se

observa experimentalmente que a partir de cierto espesor de la capa tensada, esta función aumenta su valor.

Este desfase entre los picos interferenciales es debido a que la interferencia entre las ondas difractadas en las dos capas de GaAs separadas por la capa tensada no es perfecta por las distorsiones de la red provocadas por la red de dislocaciones.

En este estadio inicial de relajación, el difractograma simulado todavía reproduce las principales características del experimental, aunque el ajuste no es perfecto (ver figura 3.8a).

Cuando el espesor de la capa tensada aumenta la relación es más completa, la densidad de dislocaciones crece rápidamente produciendo en el difractograma experimental características que no pueden ser ajustadas mediante la simulación. También se produce una disminución de la intensidad de los picos interferenciales y posteriormente su total amortiguamiento a la vez que aumenta el fondo de radiación debido a la dispersión inelástica en las capas altamente defectuosas.

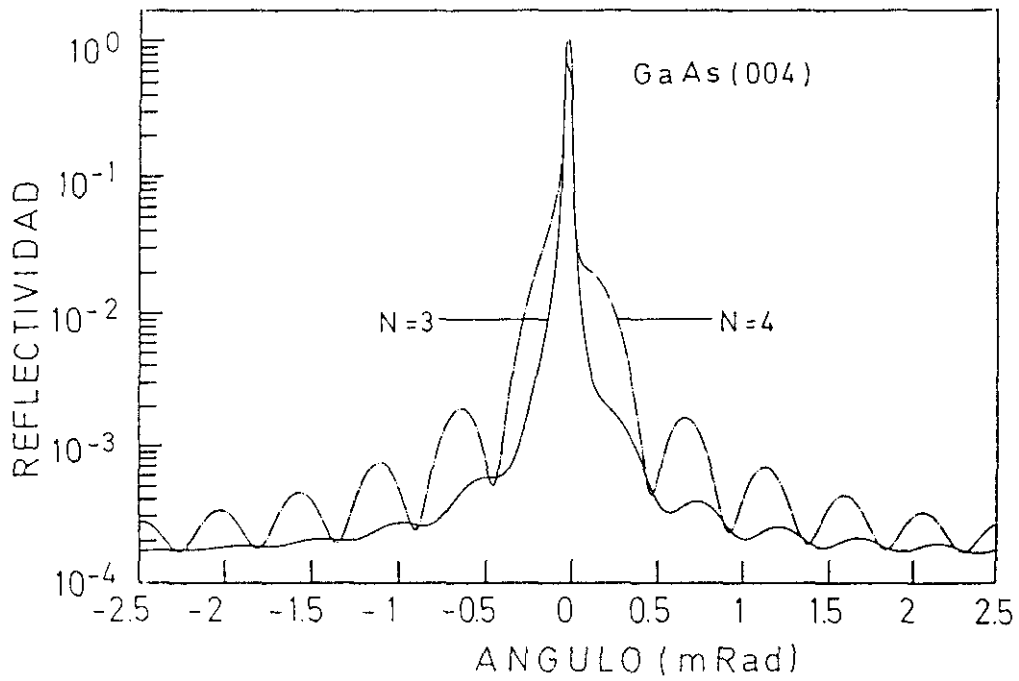
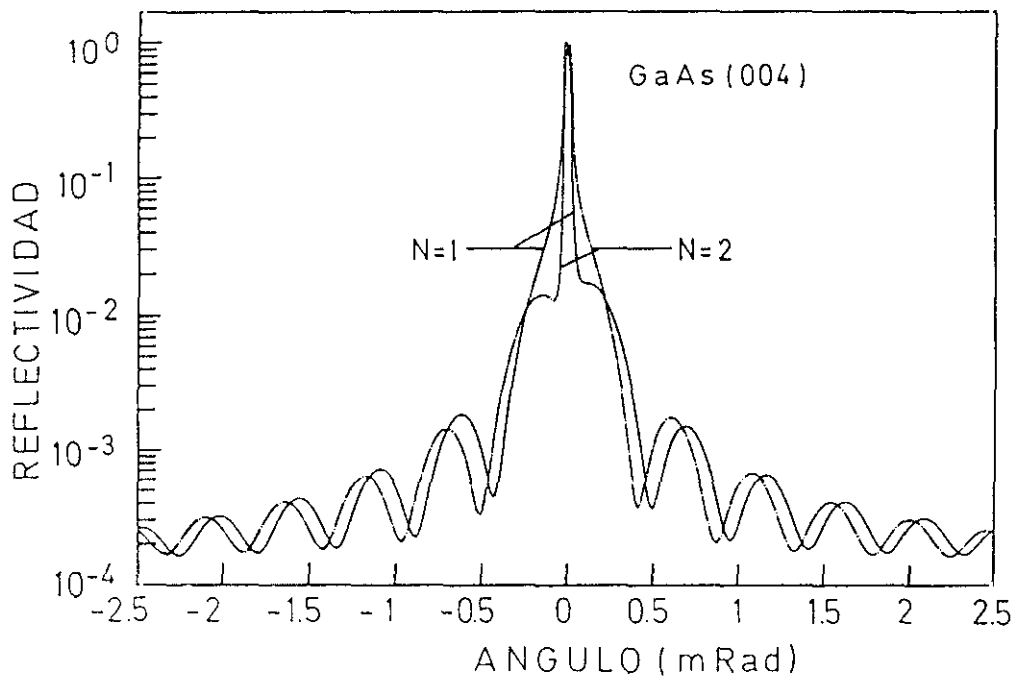
El espesor de la capa tensada para el cual la función  $\Delta\omega_{\pm 1}/2 < \Delta\omega >$  deja de tener un valor constante corresponde al espesor crítico.

En la figuras 3.8 mostramos los diagramas de difracción simulados para estructuras consistentes en una capa tensada de InAs de espesor 1,2,3 y 4 monocapas y una capa recubridora de 200 nm de GaAs. Es claramente observable que la intensidad de la interferencia es mucho menor para el caso de 3 monocapas que para los restantes.

Esta amortiguación de la interferencia a ciertos espesores es una propiedad general (no sólo para el InAs y para este espesor de GaAs) y sucede cuando el espesor de la capa tensada es casi igual al espesor de un número semientero de monocapas del material que constituye el sustrato y la capa recubridora:

$$h(\text{capa tensada}) \approx h(N \pm 1/2)\text{matriz} \quad \text{para } (N \text{ entero}).$$

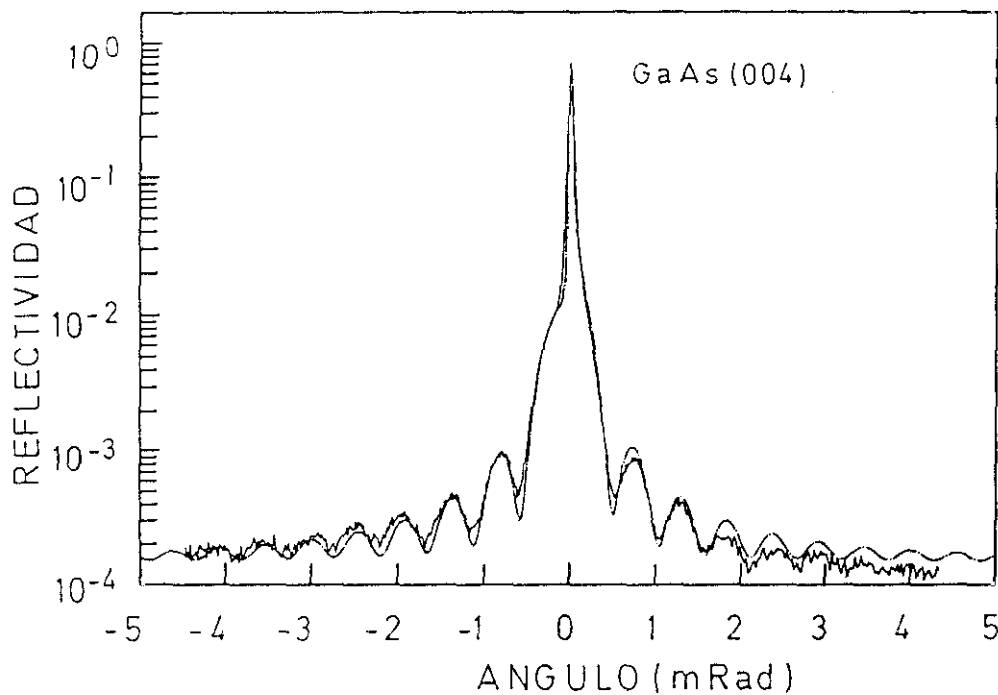
donde matriz representa al material del sustrato y la capa recubridora, GaAs en el presente caso.



*Figura 3.8* Difractogramas simulados de las estructuras con espesor InAs de  $N$  monocapas con  $N= 1,2,(a)$  y  $N= 3,4,(b)$ .

La interferencia es menos intensa en estas condiciones porque la red cristalina del sustrato y de la capa recubridora casi están en fase. En concreto, la subred del elemento del grupo III del sustrato está en fase con la subred del elemento del grupo V de la capa recubridora. Igualmente, la subred el elemento del grupo V del sustrato está en fase con la subred del elemento del grupo III de la capa recubridora.

En el caso de InAs en GaAs, este efecto es de alguna manera problemático para la determinación del espesor crítico porque el espesor para el cual se amortiguan las interferencias coincide con el espesor crítico esperado. En efecto, según el modelo de Matthews y Blakeslee [3.10] el espesor crítico de una heteroestructura sencilla de InAs en GaAs, con un desajuste de parámetro de red del 7.16 %, es de unos 0.5 nm (ó 1.5 monocapa de InAs tensado aproximadamente). Hay que tener en cuenta que el modelo de Matthews y Blakeslee admite un error de un factor 2 ó 3 en la determinación del espesor crítico.



*Figura 3.9* Diffractogramas experimental (línea continua) y simulado (línea a puntos y trazos) de la muestra con 2 monocapas de InAs.

Por lo tanto esperaríamos observar el espesor crítico para un espesor próximo a aquel donde se amortiguan las oscilaciones. Sin embargo, veremos que dada la calidad de los datos experimentales va a ser posible determinar el espesor crítico con precisión.

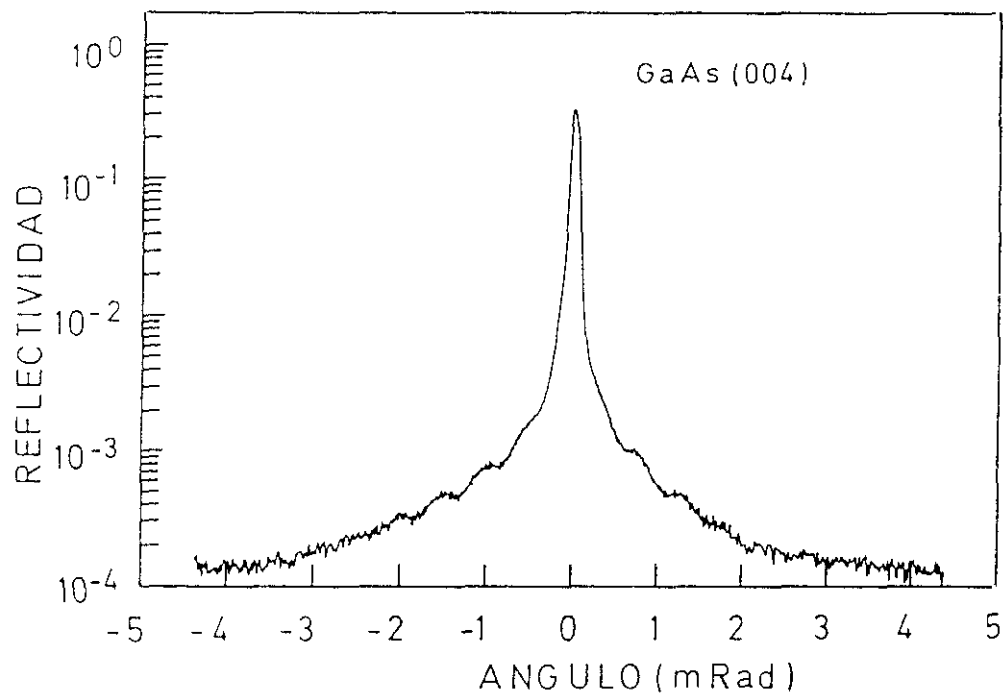
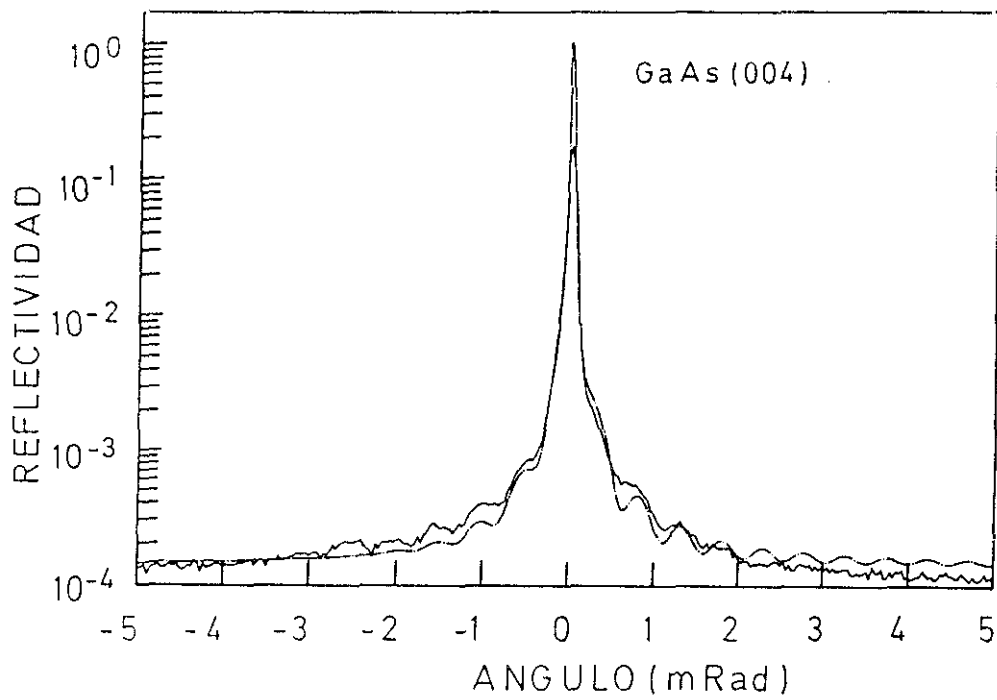
En las figuras 3.7 y 3.9 se muestra el ajuste entre los difractogramas experimental y simulado para las estructuras con 1 y 2 monocapas de InAs y 200 nm de GaAs como capa recubridora. Como puede verse el ajuste es muy bueno, lo que muestra que las estructuras son próximas a las ideales.

En la figura 3.10 se ha dibujado el ajuste para la estructura con 3 monocapas de InAs y el barrido experimental (sin ajuste) de la muestra con 4 monocapas de InAs. Puede observarse que para  $N=3$  ML el acuerdo es claramente peor que para  $N=1$  y 2 ML.

Para  $N=4$  ML el barrido experimental no es ajustable con la simulación y hay un aumento claro en la intensidad de la radiación de fondo.

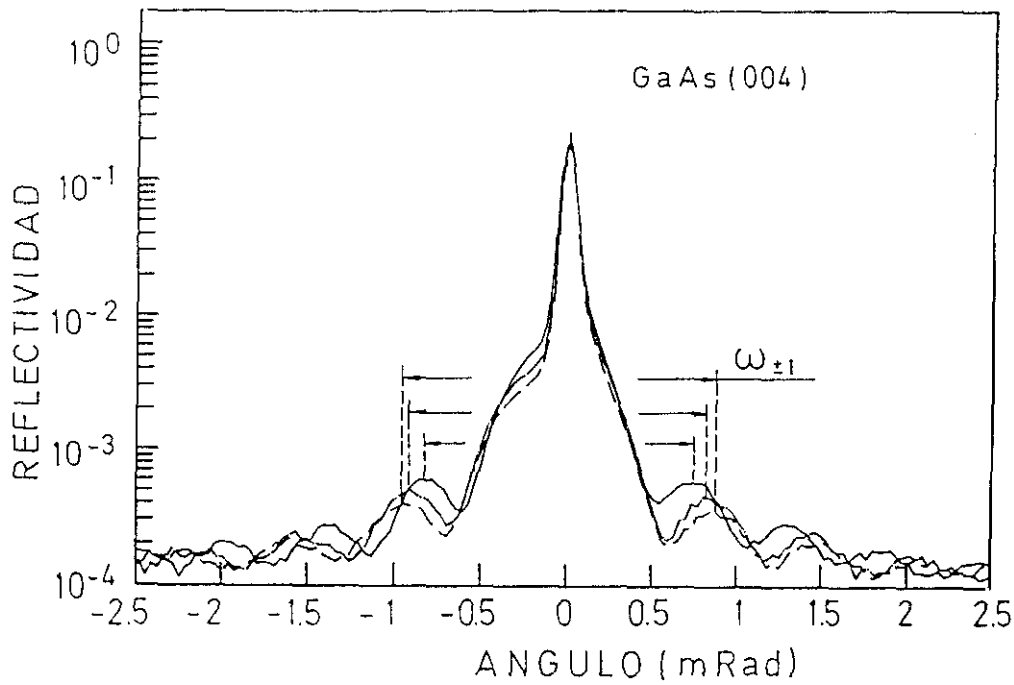
Estos hechos nos permiten concluir que las muestras con  $N=1$  y 2 monocapas están por debajo del espesor crítico,  $N=3$  está ligeramente por encima y  $N=4$  está claramente por encima del espesor crítico.

En la figura 3.11 hemos dibujado los barridos experimentales para tres puntos diferentes de la misma muestra en los que el espesor de la capa de InAs de acuerdo con la simulación se encontró que era  $N=2.2$ , 2.3, 2.4 monocapas. Es posible observar que la distancia angular  $\Delta\omega_{\pm 1}$  entre los picos más próximos al pico del sustrato y a ambos lados de éste claramente aumenta de un barrido al siguiente en la serie, de espesor creciente de InAs. En el caso de una epitaxia coherente esta distancia permanece constante al variar el espesor de la capa tensada.

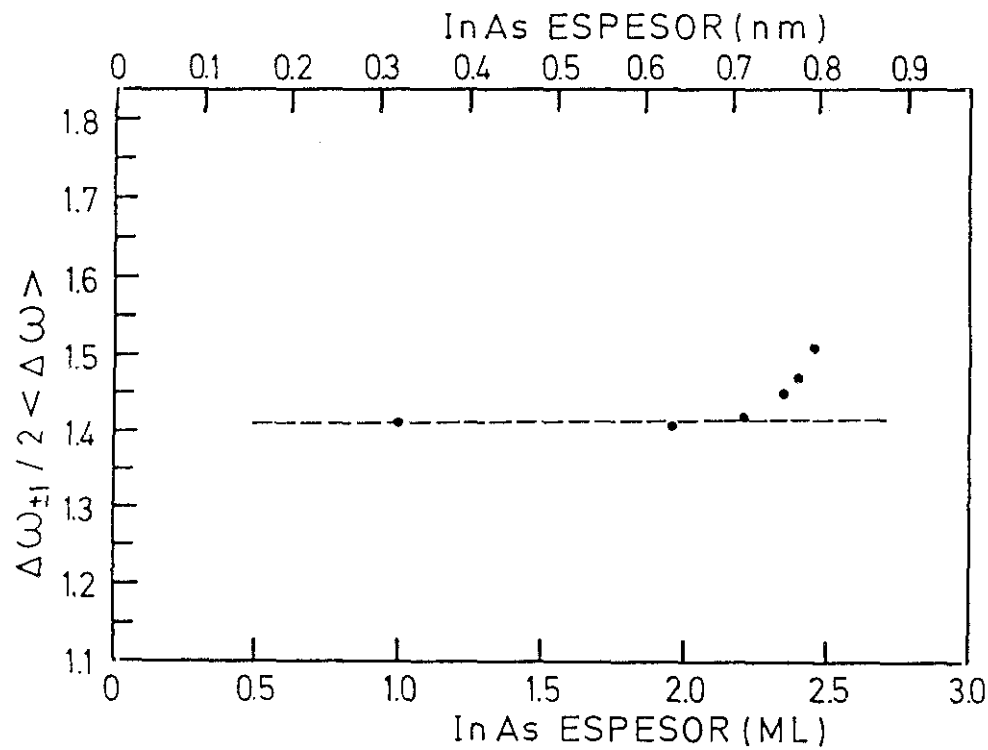


**Figura 3.10** Diffractograma experimental (línea continua) y simulado (línea a puntos y trazos) de la muestra con 3 monocapas de InAs (a) y diffractograma experimental de la muestra con 4 monocapas de InAs (b).





**Figura 3.11** Difractogramas experimentales de las muestras con 2.2. (línea continua), 2.3. (línea con puntos y trazos) y 2.4. (línea de trazos) monocapas de InAs. Se observa claramente que hay un incremento de  $\Delta\omega_{\pm 1}$  de la muestra con 2.2. ML a la muestra con 2.4 ML.



**Figura 3.12** Representación de la distancia angular normalizada  $\Delta\omega_{\pm 1}$  y  $2<\Delta\omega$  en función del espesor de InAs. Un claro incremento de su valor señala el espesor crítico.

En la figura 3.12 representamos el valor de la función  $\Delta\omega_{\pm 1}/2 \langle \Delta\omega \rangle$  experimental (puntos) y teórica (curvas a trazos) para valores de espesor de la capa de InAs crecientes. Se observa que para un espesor  $N = 2.3$  monocapas hay un aumento de esta función, indicando que se ha llegado al espesor crítico. Por lo tanto concluimos que el valor del espesor crítico de InAs crecido por ALMBE a temperatura de substrato  $T_s = 350^\circ \text{C}$  es de 2.3 monocapas ó 0,75 nm.

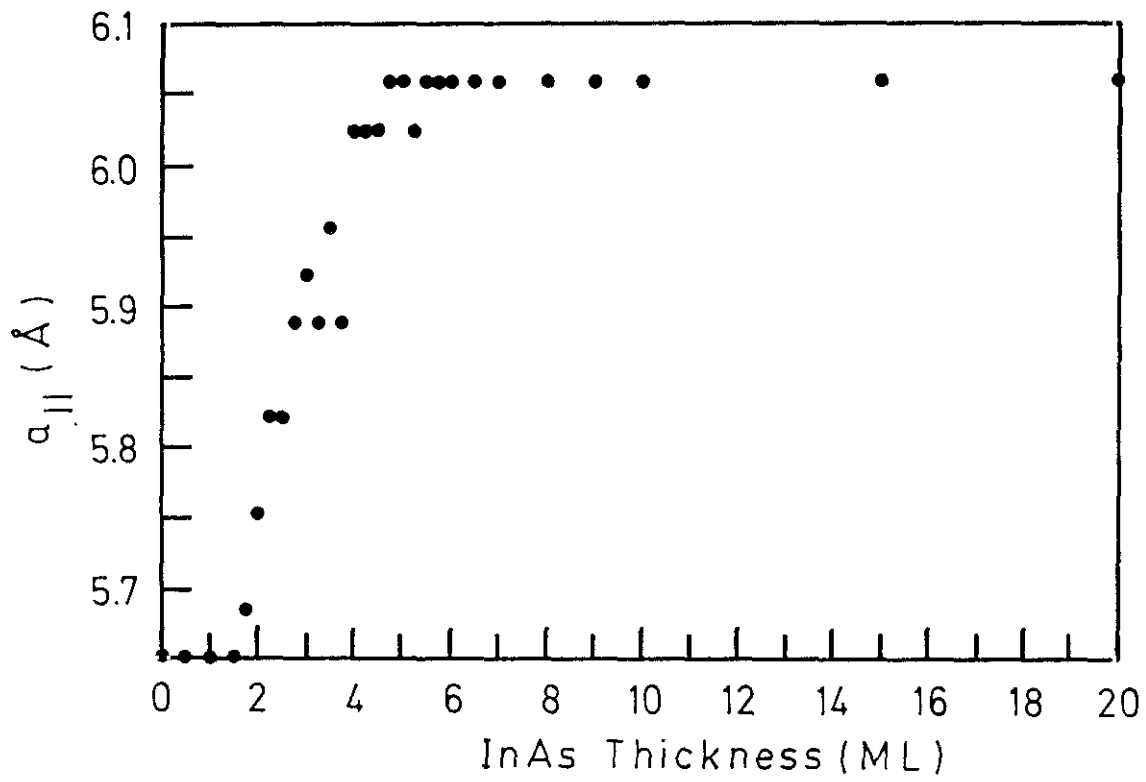
Este valor del espesor crítico es menor pero muy próximo al valor experimental del espesor crítico de InAs crecido por MBE convencional, que es de 2.5 monocapas (0,81 nm), medido por Tapfer y colaboradores [3.1] y también es próximo al valor estimado usando la teoría de Matthews y Blakeslee, de 0.5 nm.

### 3.2.2. Caracterización por RHEED

La medida de la evolución del parámetro de red en el plano ( $a_{\parallel}$ ) en función del espesor de InAs muestra una relajación rápida que empieza hacia la 2ª monocapa y termina hacia la 6ª monocapa. Se ha representado esta evolución en la figura 3.13. Del análisis del diagrama de difracción se concluye que hay un cambio de crecimiento bidimensional (2D) a tridimensional (3D) entre la 2ª y la 3ª monocapas. El diagrama pasa de presentar barras a ser de puntos.

Estos resultados concuerdan con los valores obtenidos por Massies y colaboradores [3.15] en el crecimiento de InAs por MBE convencional a  $T_s = 520^\circ \text{C}$ . Ellos afirman que la transición de 2D a 3D se produce hacia la 2ª monocapa y el espesor crítico se alcanza también en la 2ª monocapa. Esta discrepancia puede deberse a resolución superficial del RHEED y a la desuniformidad durante el crecimiento.

Por el contrario nuestros resultados no concuerdan con Dosanjh y colaboradores [3.17] que crecen por MBE convencional a  $T_s = 540^\circ \text{C}$ . Este grupo afirma que tanto la transición de 2D a 3D como la nucleación de dislocaciones se producen al crecer la 2ª monocapa.



*Figura 3.13 Representación del valor del parámetro de red en el plano  $a_{||}$  en función del espesor de InAs crecido por ALMBE medido por RHEED.*

### 3.3. DETERMINACION EXPERIMENTAL DEL ESPESOR CRITICO DE InP EN GaAs

Para determinar el espesor crítico de InP en GaAs hemos utilizado los mismos medios que en el caso de InAs: se crecieron muestras de espesores variables de InP que se recubría con GaAs, se observó el diagrama RHEED y se midió por difracción de rayos X (DRX).

#### 3.3.1. Caracterización por DRX

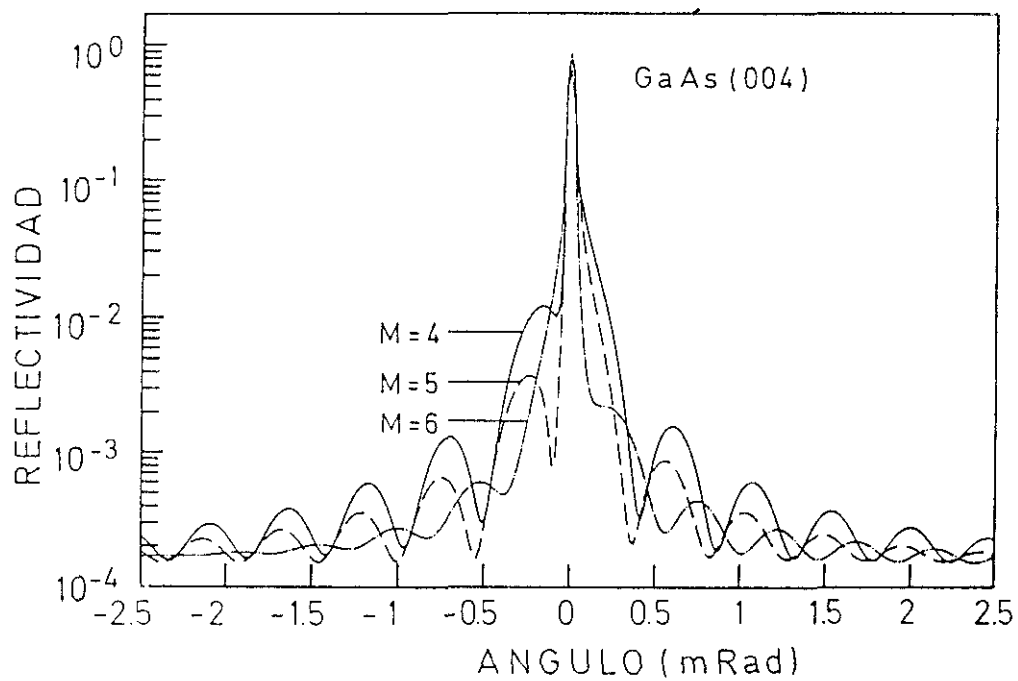
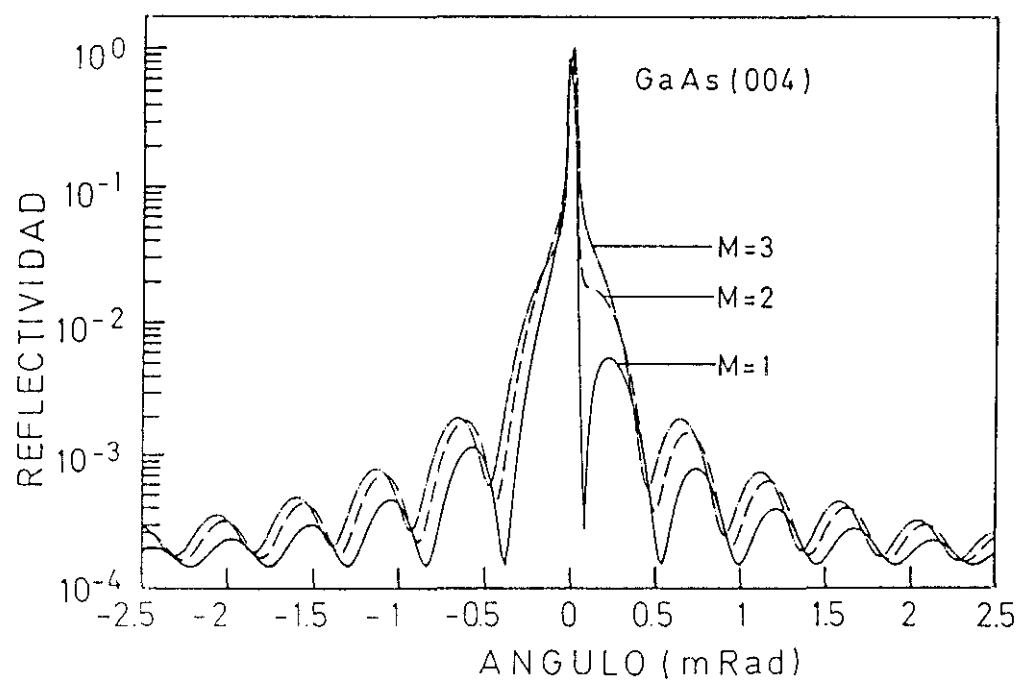
En la figura 3.14 se han dibujado los diagramas de difracción simulados para estructuras de InP de 1,2,3,4,5 y 6 monocapas y 200 nm de GaAs recubridor.

En este caso la interferencia es más débil en el rango 5.5 a 6 monocapas, de nuevo en el espesor próximo al espesor crítico esperado: 4 ML (1.23 nm) usando el modelo de Matthews y Blakeslee (recordamos que este modelo estima el espesor crítico con un error de un factor 2 ó 3).

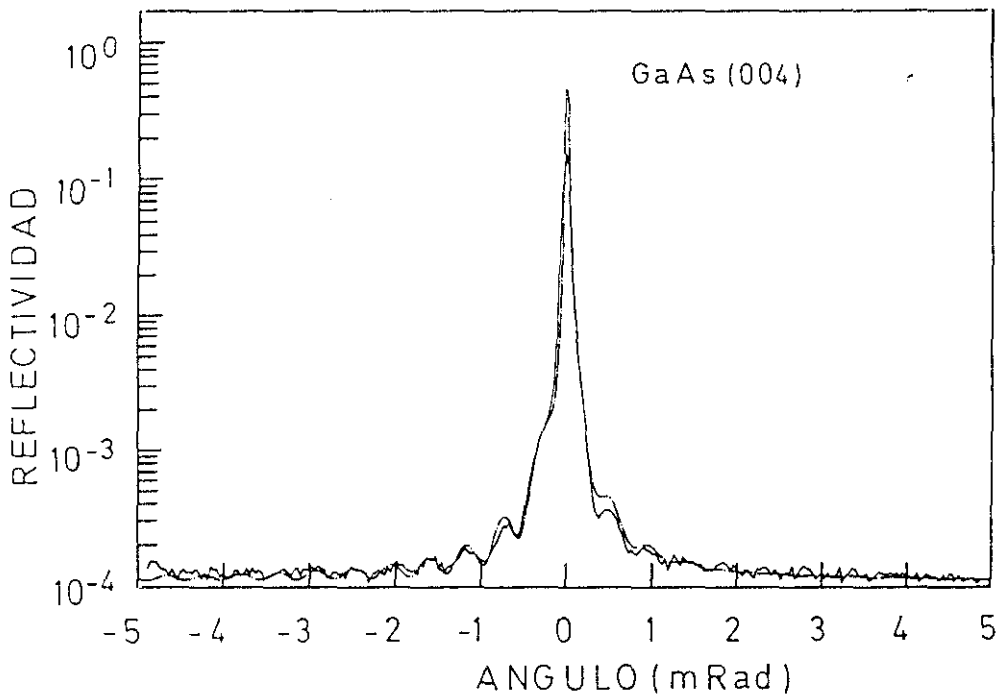
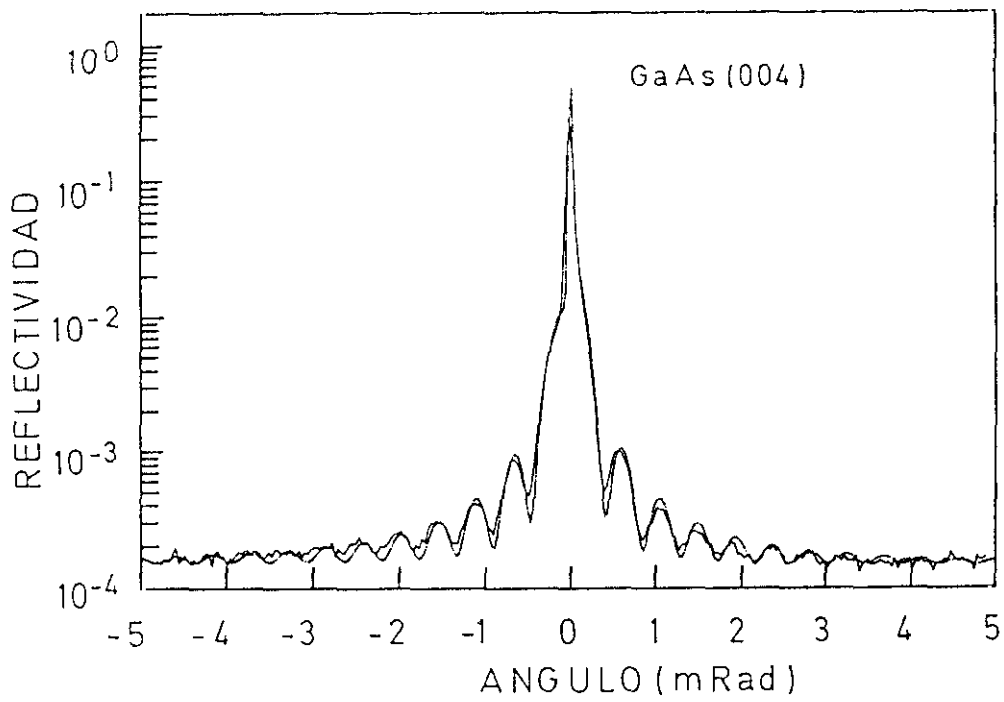
En las figuras 3.15, 3.16 y 3.17 hemos dibujado los ajustes entre diagramas de difracción simulados y experimentales para espesores de InP de  $M=3.5$ , 4.5, 5.5, 5.8, 5.9 y 6.1 monocapas, y en todos los casos recubiertos para una capa de GaAs de unos 200 nm.

En un rango 5.5 a 6 monocapas de InP la señal interferencial es pequeña. Como ya se ha explicado en el caso de InAs esto no es debido a la aparición de dislocaciones y su consecuente amortiguamiento de las interferencias, sino a la recuperación de la fase entre las subredes de As y Ga a ambos lados de la capa tensada.

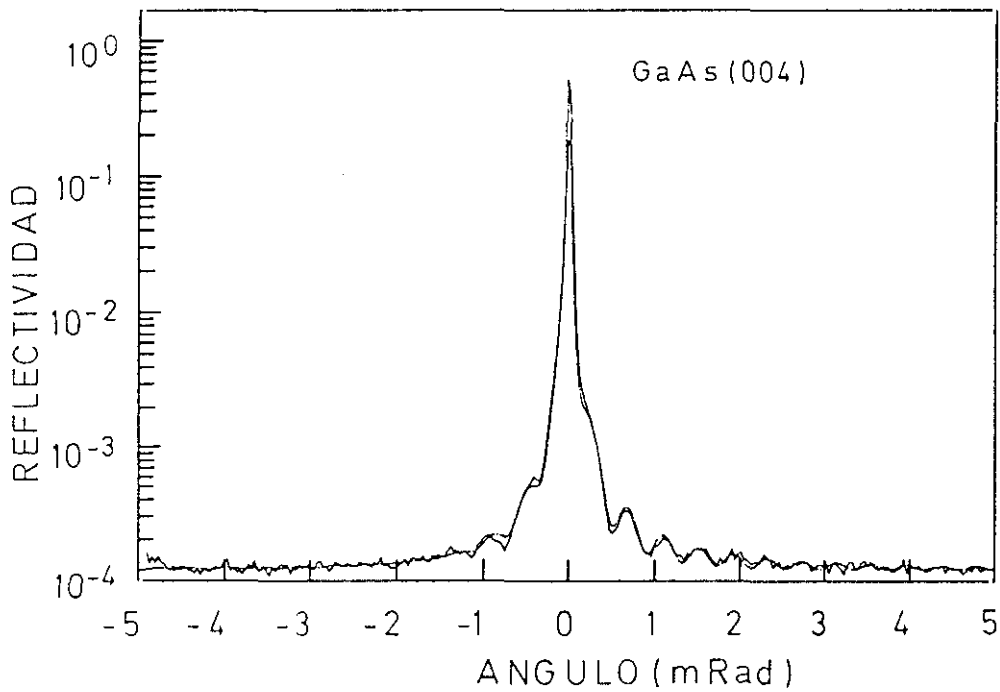
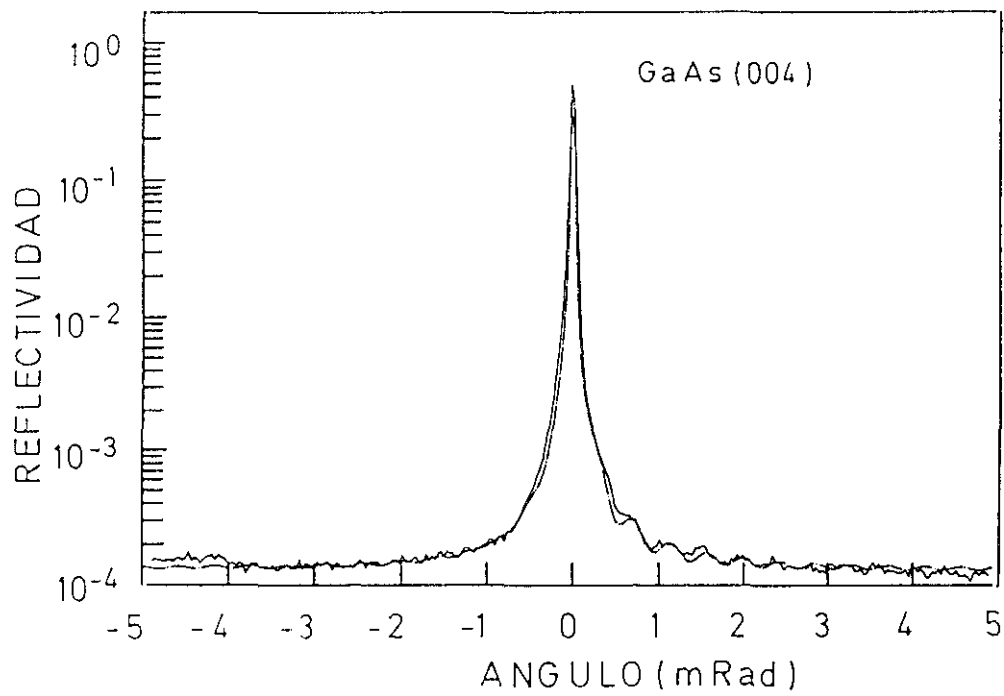
Obsérvese también la gran diferencia que existe entre difractogramas correspondientes a muestras con sólo una décima de monocapa de diferencia en la capa tensada ( por ejemplo entre las gráficas de las figuras 3.16(a) y 3.16(b)), lo cual significa la alta resolución de esta técnica de determinación de espesores críticos.



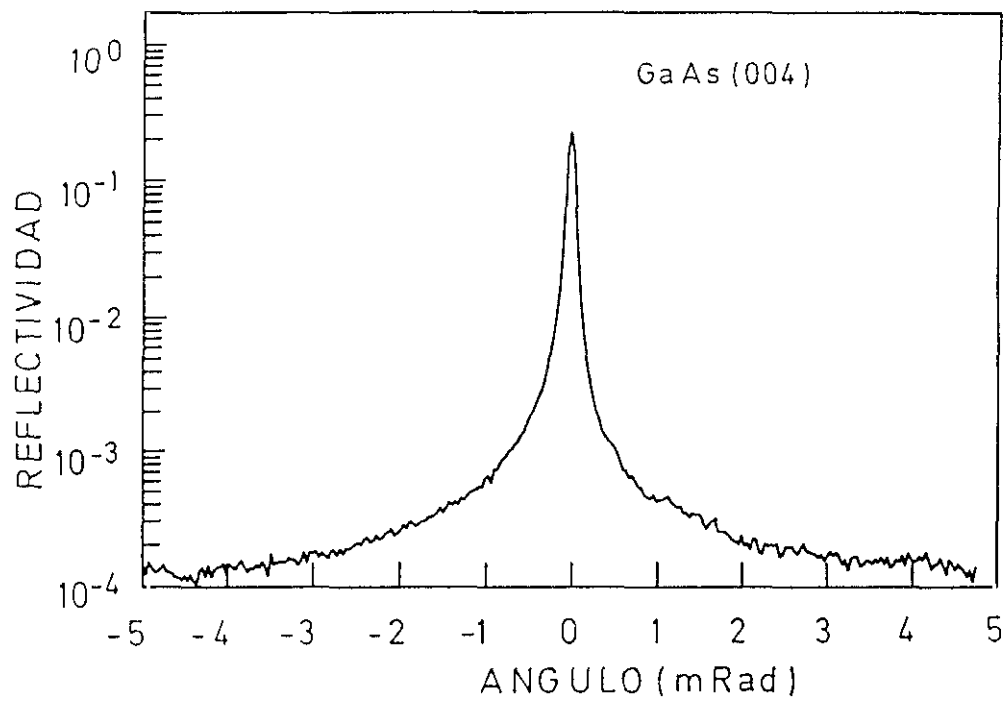
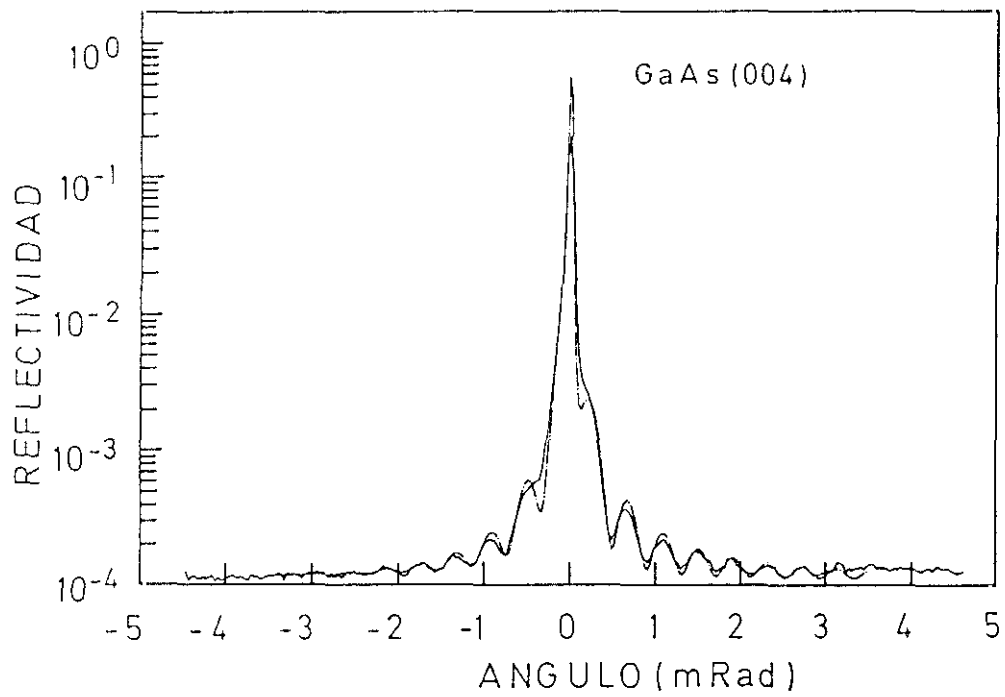
**Figura 3.14** Diffractogramas simulados de las estructuras con espesor InP de  $M$  monocapas con  $M= 1,2,3$  (a) y  $M= 4,5,6$  (b).



**Figura 3.15** Diffractogramas experimental (línea continua) y simulado (línea a puntos y trazos) de las muestras con 3.5 monocapas (a) y 5.5 monocapas (b) de InP.

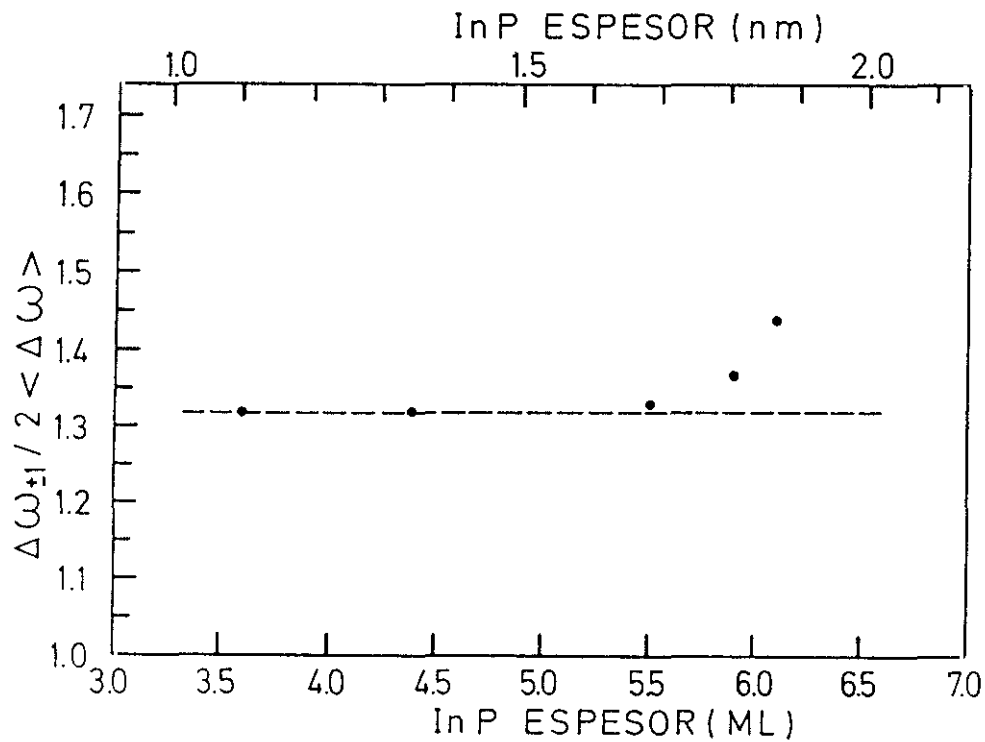


**Figura 3.16** Diffractogramas experimental (línea continua) y simulado (línea a puntos y trazos) de las muestras con 5.8 monocapas (a) y 5.9 monocapas (b) de InP.



**Figura 3.17** Diffractogramas experimental (línea continua) y simulado (línea a puntos y trazos) de las muestras con 6.1 monocapas (a) y 7 monocapas (b) de InP.





*Figura 3.18 Representación de la distancia angular normalizada  $\Delta\omega_{\pm 1}$  y  $2\langle\Delta\omega\rangle$  en función del espesor de InP. Un claro incremento de su valor señala el espesor crítico.*

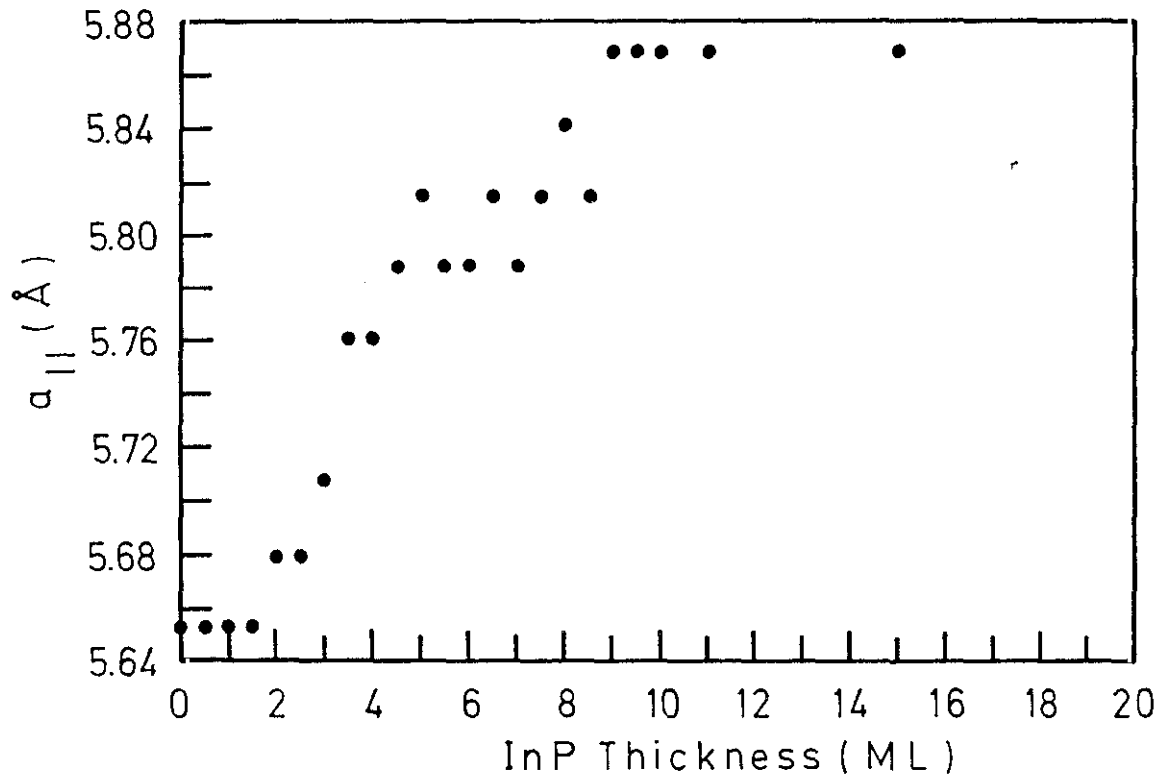
La gráfica de la función  $\Delta\omega_{\pm 1}/2 \langle \Delta\omega \rangle$  para los valores experimentales (puntos) y teóricos (línea a trazos) en el caso del InP se muestra en la figura 3.17. Es claro que existe un incremento de su valor alrededor de 5.6-5.7 monocapas. Obsérvese que el fondo de radiación anormalmente alto indicativo de una densidad de dislocaciones alta no aparece hasta la muestra de 7 monocapas de InP. Por lo tanto concluimos que el valor del espesor crítico de InP en GaAs crecido por ALMBE en  $T=350^{\circ}\text{C}$  es de 5.6-5.7 monocapas (1.71-1.75 nm).

### 3.3.2. Caracterización por RHEED

Las medidas de la evolución del parámetro de red en el plano ( $a_{||}$ ) en función del espesor de InP muestran una relajación más lenta que en el caso del InAs.

Como la dispersión es mayor la barra de error también lo es, por lo que no podemos asegurar que el parámetro de red del InP sea diferente que el del GaAs hasta alcanzar la 3<sup>a</sup> monocapa. Se alcanza el parámetro de red del InP entre la 8<sup>a</sup> y la 10<sup>a</sup> monocapas (figura 3.18).

En cuanto al modo de crecimiento se observa que en la 3<sup>a</sup> monocapa sigue siendo bidimensional (2D) y en la 5<sup>a</sup> monocapa ya tiene rasgos de formación de islas (3D).



*Figura 3.19 Representación del valor del parámetro de red en el plano  $a_{||}$  en función del espesor de InP crecido por ALMBE medido por RHEED.*

### 3.4. DETERMINACION EXPERIMENTAL DEL ESPESOR CRITICO DE GaP EN GaAs

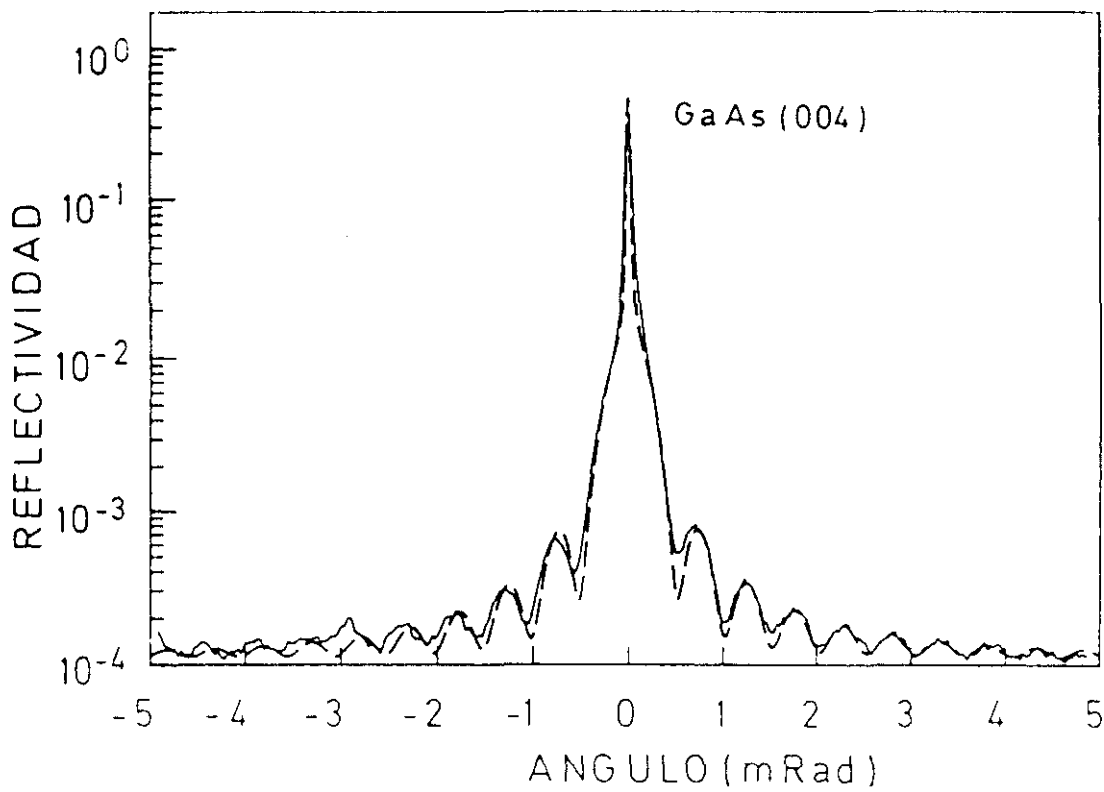
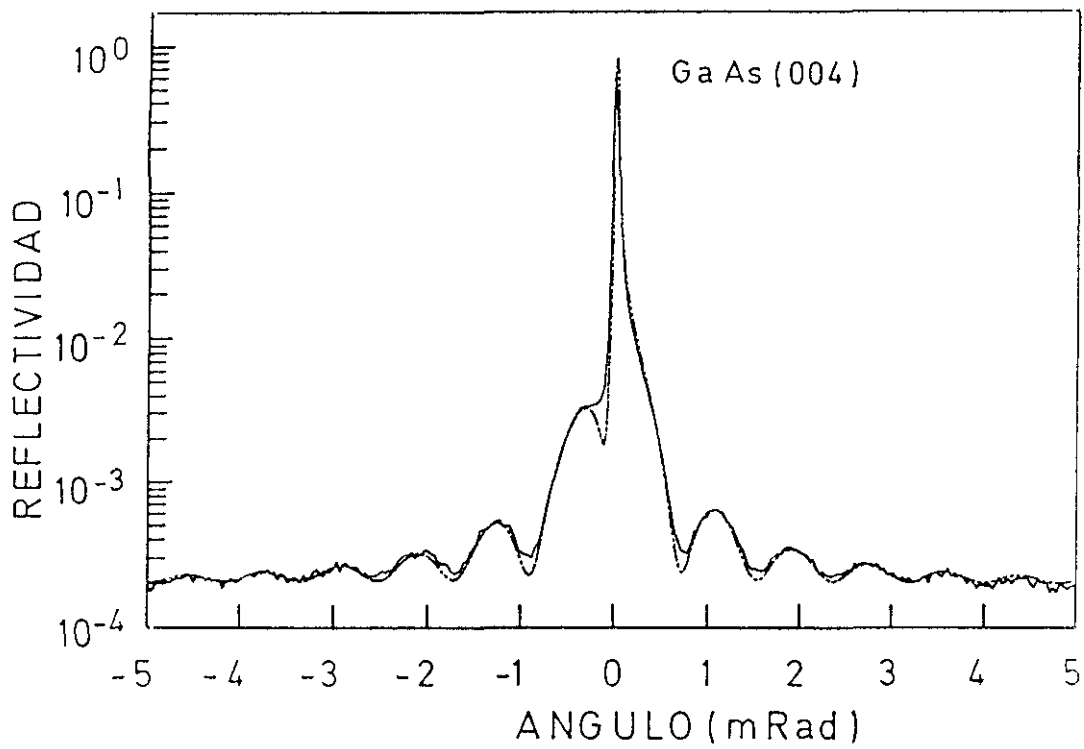
#### 3.4.1. Caracterización por DRX

Las medidas de DRX se hicieron siguiendo el mismo procedimiento que en los casos de InAs e InP. La serie de muestras analizadas cubría el rango de espesores de GaP desde 2 monocapas hasta 9 monocapas.

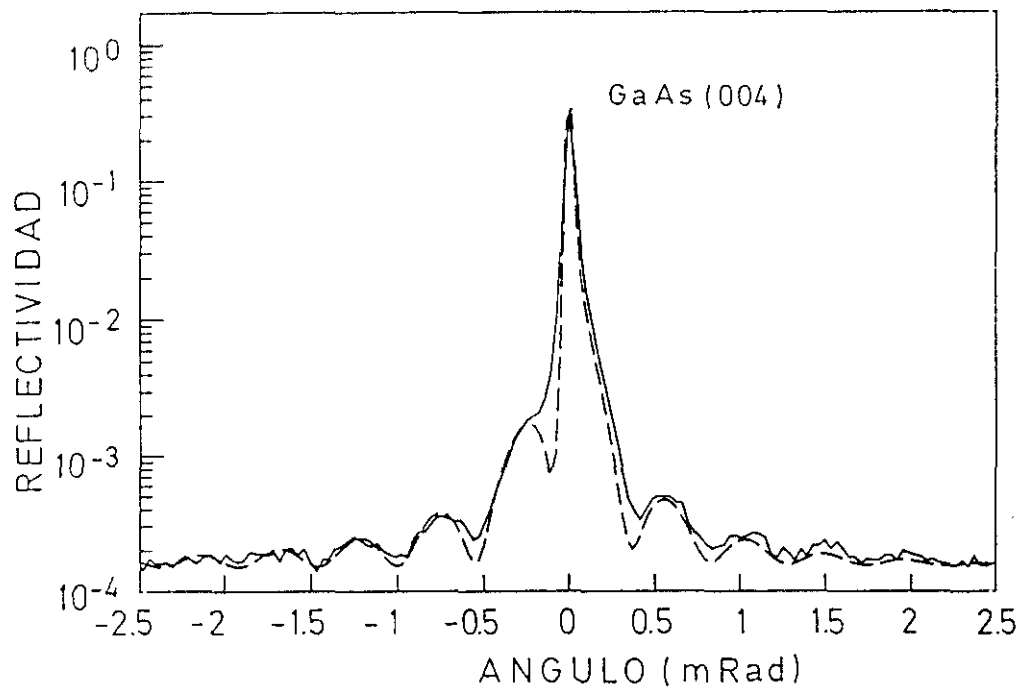
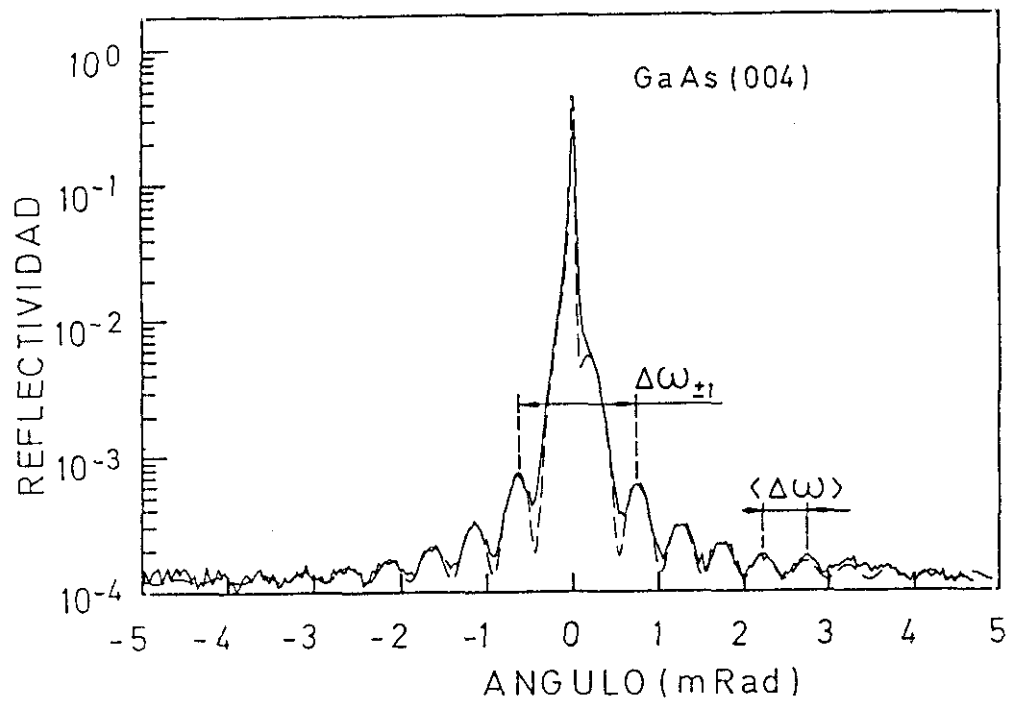
En las figuras 3.20 se muestran los ajustes entre difractogramas experimental y simulados para las muestras con 2 y 4.5 monocapas de GaP. Como puede observarse el ajuste es muy bueno. Las muestras con 5.6 y 9 monocapas de GaP se muestran en la figura 3.21. Para la muestra con 9 ML de GaP se observa que el ajuste ha empeorado algo. Sin embargo la distancia angular entre los picos de interferencias a ambos lados del pico del substrato no ha aumentado.

En la figura 3.22 se muestra el valor de la función  $\Delta\omega_{\pm 1}/2 < \Delta\omega >$  para los distintos valores de espesor de GaP. Sorprendentemente la función  $\Delta\omega_{\pm 1}/2 < \Delta\omega >$  tiene un valor constante en este rango de espesores de GaP, en contra de lo esperado. Según el modelo de Matthews el espesor crítico sería de 4-5 monocapas de GaP,  $f = 3.6 \%$ . Al alcanzarse éste la función  $\Delta\omega_{\pm 1}/2 < \Delta\omega >$  debería incrementar su valor, como consecuencia de la nucleación de dislocaciones.

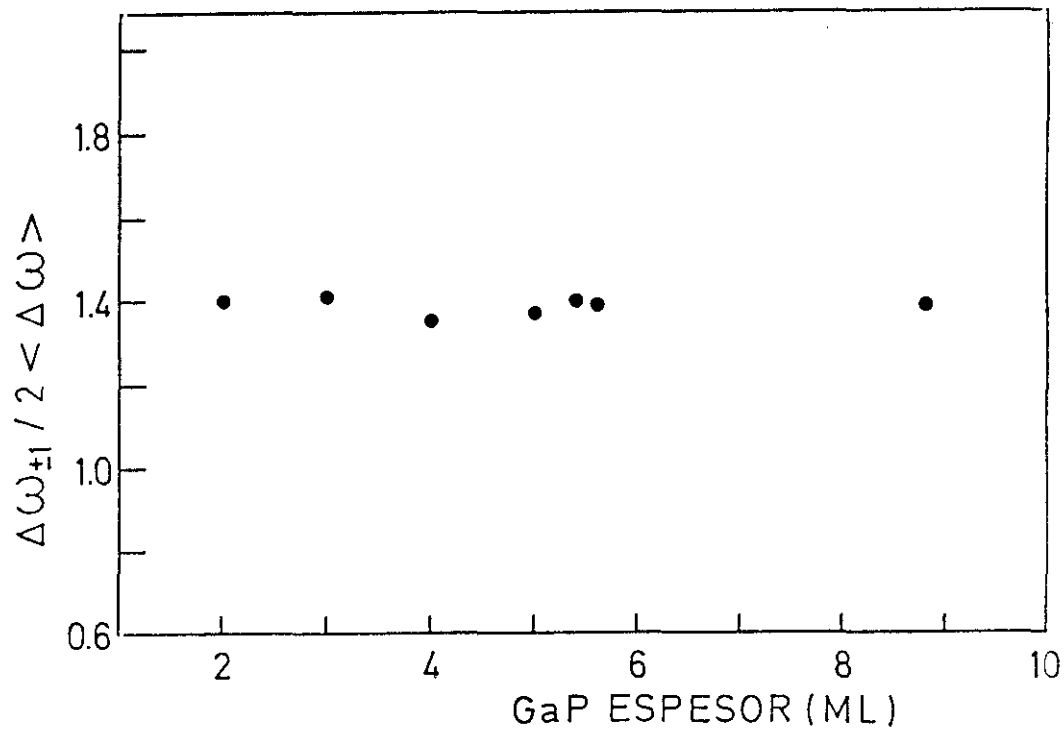
Vemos que en el caso del GaP no hemos podido determinar el espesor crítico con difracción de rayos X.



**Figura 3.20** Difractogramas experimental (línea continua) y simulado (línea a puntos y trazos) de las muestras con 2 monocapas (a) y 4.5 monocapas (b) de GaP.



*Figura 3.21* Difractogramas experimental (línea continua) y simulado (línea a puntos y trazos) de las muestras con 5.5 monocapas (a) y 9 monocapas (b) de GaP.



*Figura 3.22 Representación de la distancia angular normalizada  $\Delta\omega_{\pm 1}/2\langle\Delta\omega\rangle$  en función del espesor de GaP. Se obtiene una función de valor prácticamente constante en el rango estudiado (2 a 9 ML).*

### 3.4.2. Caracterización por RHEED

Las medidas del diagrama RHEED del crecimiento de hasta 75 monocapas de GaP no permitieron determinar su espesor crítico. Tanto la distancia entre las barras [0 1] y [0 -1] como la distribución de intensidades en el diagrama de difracción no presentan cambios bruscos al llegar a cierto espesor de GaP. La medida del parámetro de red en el plano ( $a_{\parallel}$ ) a partir de la distancia entre barras [01] y [0 -1] no presenta variaciones netas, sino oscilaciones en torno al valor inicial. Posiblemente han cambiado las condiciones de difracción (recorrido del haz, etc.) que enmascaran la evolución que tiene necesariamente que producirse.

El tipo de diagrama es de barras incluso para espesores muy grandes, después de 50 monocapas sigue siendo claramente de barras y hacia las 75 monocapas la intensidad a lo largo de las barras tiene variaciones que indican una transición muy lenta hacia, pero sin llegar en ningún momento, un diagrama tridimensional.

### 3.4.3. Caracterización por microscopía electrónica de transmisión.

Esta serie de muestras fue estudiada por microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (HRTEM).

En las muestras con espesores de GaP desde 2 hasta 5 monocapas no se encontraron dislocaciones. En la muestra con 6 monocapas de GaP se encontraron dislocaciones,

como puede verse en las figuras 3.23. En las figuras 3.23 y 3.24 puede observarse que la capa de GaP contiene dislocaciones de desacoplo y trepantes. La densidad de dislocaciones trepantes estimada a partir de estas fotografías es de  $n_d \sim 10^9 \text{ cm}^{-2}$ .

Si observamos la capa de GaP a mayor ampliación se observa que la capa de GaP contiene pares de dislocaciones a muy corta distancia (figura 3.24).

Las dislocaciones son del tipo de  $60^\circ$  e interaccionan reduciendo la distancia entre ellas formando "dipolos". Los núcleos de estas dislocaciones están muy cerca de las intercaras GaAs/GaP y GaP/GaAs como puede verse en la ampliación de la figura 3.24. Entre dichos núcleos hay un plano (111) extra de GaP respecto a la red de GaAs.

Este plano extra está contenido en la capa de GaP por lo que el campo de deformaciones de las dislocaciones queda prácticamente confinado a esta capa.

La densidad de dipolos de dislocaciones observada es de  $n_d \sim 10^{12} \text{ cm}^{-2}$  y coincide con la densidad de dislocaciones necesarias para relajar un material con un desacoplo del 4%.

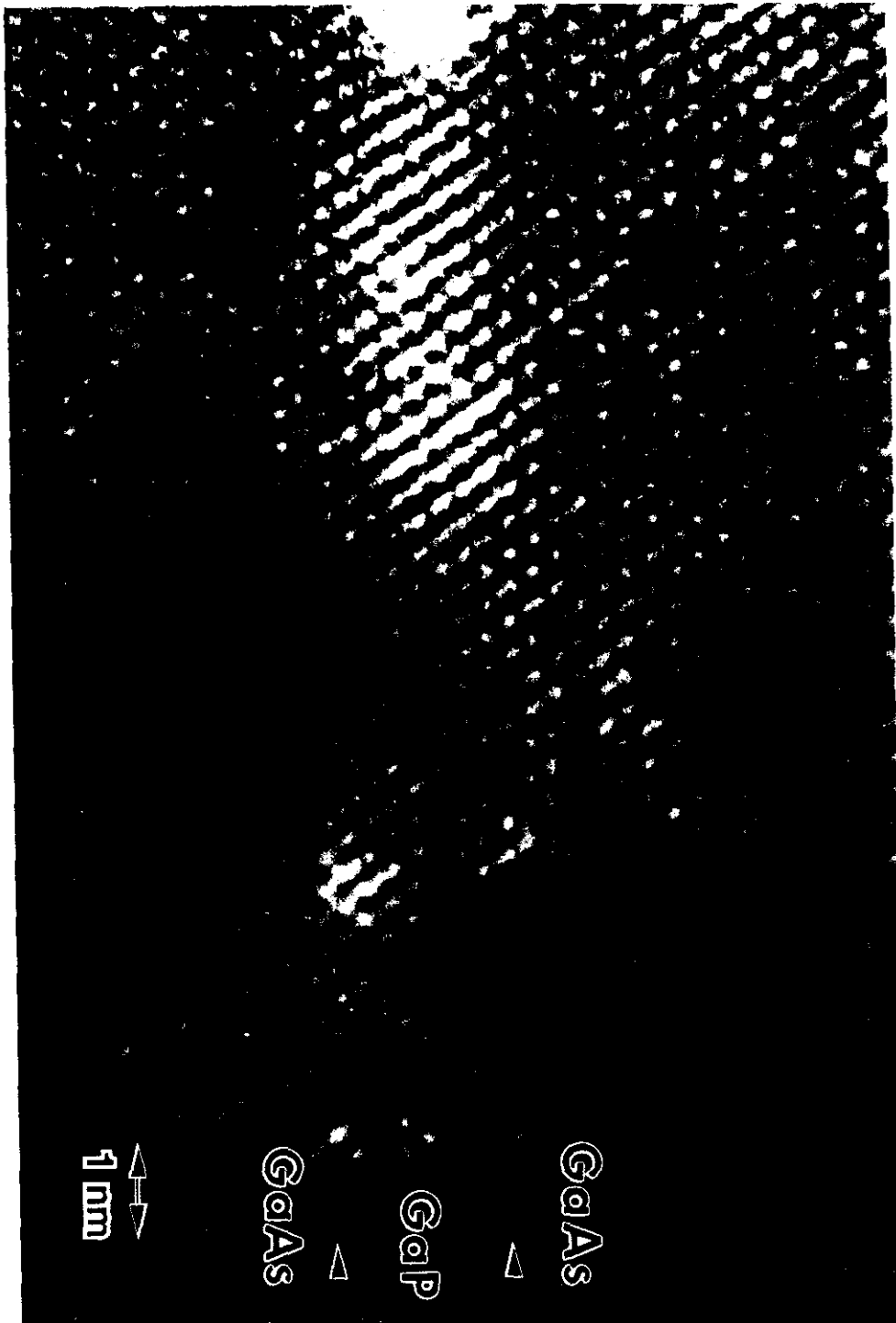
El tipo de dislocaciones responsables de la relajación del GaP en GaAs observadas por HRTEM explica por qué no se observa el espesor crítico por DRX. Como el campo de deformaciones asociado a las dislocaciones queda confinado a una capa ligeramente más ancha que la capa de GaP las ondas difractadas en la capa recubridora de GaAs y las difractadas en el sustrato de GaAs pueden interferir a pesar de que el espesor de la capa de GaP sea superior al espesor crítico. De esta manera no se produce un incremento de la distancia angular entre los picos interferenciales a ambos lados del pico del sustrato y la función  $\Delta\omega_{\pm 1}/2 < \Delta\omega >$  no es sensible a la relajación.





*Figura 3.23 Imagen de microscopía electrónica de campo claro de la sección transversal a lo largo de la dirección  $\langle 110 \rangle$  de la muestra GaAs / GaP 6 ML / GaAs donde puede observarse un "dipolo" de dislocaciones.*

*Figura 3.24 Imagen ampliada de microscopía electrónica de alta resolución de la sección transversal a lo largo de la dirección  $\langle 110 \rangle$  de la muestra GaAs / GaP 6 ML / GaAs donde puede observarse un "dipolo" de dislocaciones. En el esquema (b) se ha marcado el plano  $\{111\}$  extra de GaP entre los dos núcleos de las dislocaciones.*



### 3.5. REFERENCIAS DEL CAPITULO 3

- 3.1. L.Tapfer, O. Brandt, K. Ploog, M. Ospelt and H. von Känel, Proc. of the 20th Int. Conf. Phys. Semicond., (Thessaloniki, Greece, 1990).
- 3.2. A.Mazuelas, L.González, L.Tapfer and F.Briones. Proceedings of the Materials Research Society Spring Meeting, San Francisco, California. 27 Apr / 1 May 1992
- 3.3. A.Mazuelas, L.Gonzalez, F.A.Ponce, L.Tapfer and F.Briones. Proceedings of the VII International Conference on Molecular Beam Epitaxy. Schwabisch Gmund, Alemania. 24-28 Aug. 1992
- 3.4. F.C.Frank and J.H.van der Merwe, Proc.R Soc.London, Ser A **198**, 205 (1949)
- 3.5. F. R. N. Nabarro, "The theory of crystal dislocations", ed. Oxford University Press (1967).
- 3.6. G. J. Whaley and P.I. Cohen, Appl. Phys. Lett. **57** p. 144 (1990)
- 3.7. T. G. Andersson, Z. G. Chen, V. D. Kulakovskii, A. Uddin and T. Vallin, Appl. Phys. Lett. **51** p. 752 (1987)
- 3.8. M. Grundmann, U. Lienert, J. Christen, D. Bimberg, A. Fischer-Colbrie and J. N. Miller, J. Vac. Sci. Technol. **B 8** p. 751 (1990)
- 3.9. J.W. Matthews, S. Mader, and T.B. Light, J.Appl.Phys. **41**, p. 3800 (1970).
- 3.10. J. W. Matthews and A. E. Blakeslee, J. Cryst. Growth **27**, p. 118 (1974).
- 3.11. J. W. Matthews and A. E. Blakeslee, J. Vac. Sci. Technol. **12**, p. 126 (1975)
- 3.12. J. W. Matthews, A. E. Blakeslee, and S. Mader, Thin Solid Films **33**, p.253 (1976)
- 3.13. P. C. Frank and J. F. Nicholas, Phil. Mag. **44** p. 1213 (1953)
- 3.14. J.W. Matthews, S. Mader, and T.B. Light, J.Appl.Phys. **41**, p. 3800 (1970).
- 3.15. J. W. Matthews and W. A. Jesser, Acta Mec. **15** p. 595 (1967)
- 3.16. J. H. Lee, K. Y. Hsieh and R. M. Kolbas, Phys. Rev. B **41** p. 7678 (1990)
- 3.17. A. Marticeschin and J. Massies, J. Cryst. Growth **114**, p. 693 (1991)
- 3.18. S. S. Dosanjh, P. Dawson, M. R. Fahy, B. A. Joyce, R. Murray, H. Toyoshima and M. X. Zhang, J. Appl. Phys. **71**, p. 1242 (1992)

## CAPITULO 4. CARACTERIZACION ESTRUCTURAL DE SUPERREDES TENSADAS.

Se denominan superredes tensadas a estructuras periódicas en las que se alternan materiales distintos, con parámetros de red que difieren entre sí significativamente (por encima del 0.5% aproximadamente). Los materiales se deforman elásticamente hasta adoptar un parámetro de red en el plano  $a_{\parallel}$  común. El parámetro de red de la estructura depende de las constantes elásticas de los materiales que la componen y, de una manera fundamental, del sustrato sobre el que se crecen.

El interés electrónico de las superredes tensadas es enorme, pues siendo estructuras artificiales presentan propiedades que no se encuentran en la naturaleza. Con la utilización de distintos materiales, su distribución especial en la estructura y el estado de tensión de las capas como parámetros, es posible hacer lo que se ha denominado ingeniería de la estructura de la banda de valencia. En concreto, es posible combinar los efectos de confinamiento cuántico, el repliegue de bandas debido a la nueva periodicidad y la inversión del hueco ligero y el hueco pesado.

En general, las superredes tensadas permiten combinar el crecimiento en sustratos ya establecidos (Si, GaAs, InP), variar independientemente el gap y el parámetro de red y hacer uso de nuevos efectos físicos (campos eléctricos internos, inmersión del hueco ligero y el hueco pesado, etc.)

Las superredes tensadas estudiadas en este apartado cubren distintos tipos desde el punto de vista estructural:

- superredes con parámetro de red promedio menor que el del sustrato de GaAs.

La superred se encuentra en extensión. Este es el caso de las superredes GaAs/GaP (apartado 4.1.)

- superredes con parámetro de red promedio mayor que el del sustrato de GaAs. La superred se encuentra en comprensión. Este es el caso de las superredes GaAs/InAs (apartado 4.4.)

- superredes con parámetro de red promedio muy próximo al del sustrato de GaAs. En este caso la superred está constituida por capas que están alternativamente en comprensión y extensión, pero la superred en un conjunto está sin tensión neta respecto al sustrato.

Se ha perseguido este objetivo con superredes GaP/InP (apartado 4.2.) y con superredes GaAs/GaP/GaAs/InP (apartado 4.3.)

Algunas de las superredes tensadas mencionadas anteriormente fueron crecidas por primera vez en el Centro Nacional de Microelectrónica de Madrid e incluso hoy son crecidas casi con exclusividad en nuestro Centro. Por ser superredes de sistemas materiales nuevos la caracterización estructural realizada fue de gran ayuda tanto como retroalimentación para el grupo de crecedores (para hallar las mejores condiciones de crecimiento) como para comprobar si los resultados perseguidos habían sido alcanzados (composición ajustada al parámetro de red del sustrato, estado de tensión, etc.). Por otro lado el estudio de las nuevas propiedades electrónicas de las superredes tensadas requiere la comprensión previa de sus propiedades estructurales. Una vez más la difracción de rayos X ha resultado de gran utilidad para la comprensión de estas propiedades.

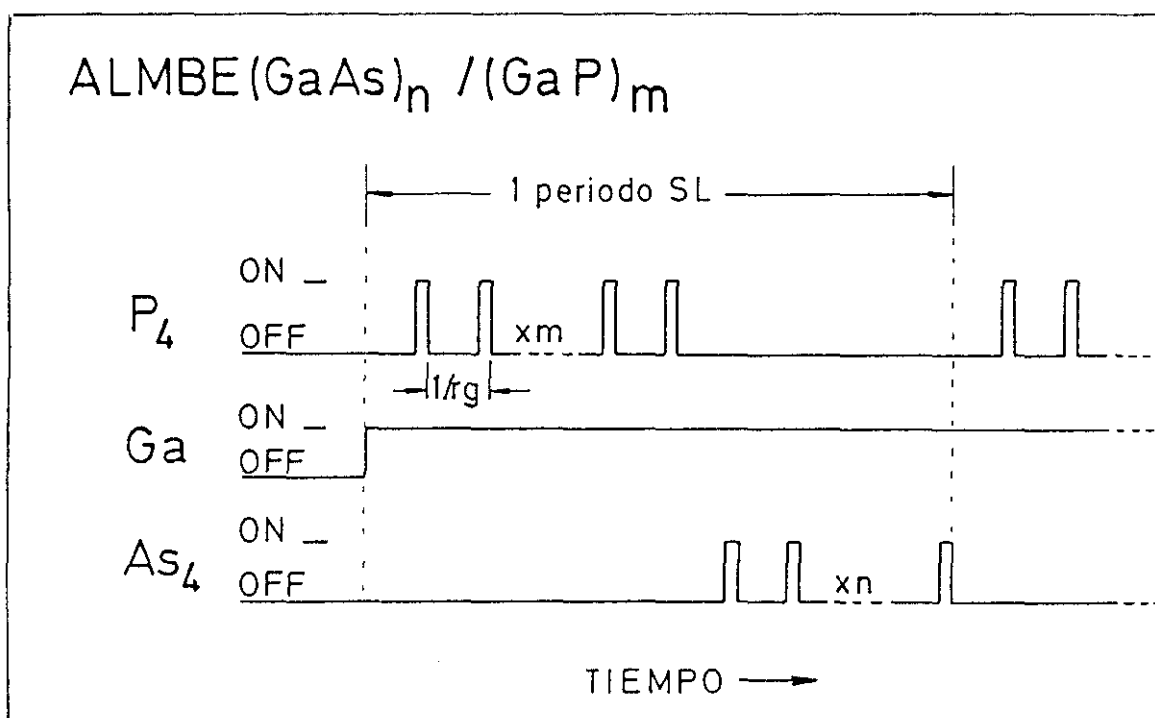
## **4.1. CARACTERIZACION ESTRUCTURAL DE SUPERREDES GaAs/GaP.**

### **4.1.1. Introducción**

En este apartado se describe la caracterización estructural y el estudio de la relajación en superredes GaAs/GaP. Su principal característica es que son estructuras con modulación del grupo V (As,P). De esta manera se amplía el rango de parámetros en el diseño de la estructura de bandas. En concreto el (Al)GaP presenta una diferencia de parámetro de red del 3.6 % respecto al GaAs. Dado que se trata de materiales contruidos por vez primera, una detallada caracterización estructural es indispensable para entender sus propiedades electrónicas y ópticas. En especial en este tipo de sistemas altamente tensados la determinación del grado de la relajación, y por tanto la aparición de dislocaciones, es fundamental por cuanto afecta directamente a los dispositivos basados en ellos. En esta línea, en lugar de estudiar el espesor crítico, es decir el espesor de superred a partir del cual se produce la relajación, se estudió la relación GaAs/GaP crítica, es decir, la relación entre espesores de GaAs y GaP a partir de la cual se produce la relajación para un espesor total de 400 nm.

### **4.1.2. Crecimiento de superredes GaAs/GaP**

Las muestras fueron crecidas [4.1] por MBE de capas atómicas (ALMBE) sobre substratos de semiaislantes de GaAs (001). Después del crecimiento por MBE convencional a  $T_s=585^\circ\text{C}$  de una precapa de GaAs, la temperatura se baja hasta  $385^\circ\text{C}$ . El flujo de Ga se mantiene todo el tiempo a una velocidad de  $r_g=0.7$  ML/s (monocapas por segundo) y los flujos de  $\text{As}_4$  y  $\text{P}_4$  se alternan en pulsos cortos (ver figura 4.1) una vez por cada monocapa de Ga.



*Figura 4.1 Esquema del funcionamiento de las células de efusión de As<sub>4</sub>, P<sub>4</sub> y Ga durante el crecimiento de superredes GaAs/GaP por ALMBE.*

El crecimiento de compuestos con presencia simultánea de arsénico y fósforo es prácticamente imposible por MBE convencional [4.2, 4.3] porque se necesitan altas presiones de P<sub>4</sub> ó P<sub>2</sub> debido a que el arsénico desplaza al fósforo en el momento de incorporarse a la red cristalina que está creciendo. Por lo tanto es de destacar el papel de la técnica nueva ALMBE de crecimiento por haces alternados para poder fabricar estos materiales. La ventaja del ALMBE en este caso es que los pulsos de As y P no coexisten en la superficie de crecimiento, sino que llegan alternativamente a una superficie recubierta de Ga que es altamente reactiva, incorporándose estos elementos con gran eficacia en la red. Además, la excelente relación abierto/cerrado de las células, especialmente diseñado para este tipo de crecimiento por haces alternados, ( $\phi_{ON} / \phi_{OFF} \approx 200$ ) permite el crecimiento de GaP sin incorporación de arsénico.

Se creció una serie de superredes  $(\text{GaAs})_N/\text{GaP})_M$  con  $N=84$   $M=2$ ,  $N=6$   $M=2,4,6$  y  $M=6$   $N=2,4$  (muestras A-F respectivamente) con un espesor total en todos los casos de 400 nm. Las muestras contienen un pozo cuántico de GaAs en el centro de la estructura de la superred para facilitar su caracterización óptica ( es decir son estructuras: 200 nm de superred  $(\text{GaAs})_N/\text{GaP})_M$  / pozo cuántico de GaAs / 200 nm de superred  $(\text{GaAs})_N/\text{GaP})_M$  ). El contenido promedio de GaP, definido como  $x=M/(N+M)$ , varía en estas muestras entre  $x=0.02$  y  $x=0.75$ . El desacoplo con el substrato  $f=(a_{\text{SL}}-a_s)/a_s$ , donde  $a_{\text{SL}}=(Na_{\text{GaAs}}+Ma_{\text{GaP}})/(N+M)$ , varía entre  $f=0.07$  y  $f=2.7\%$

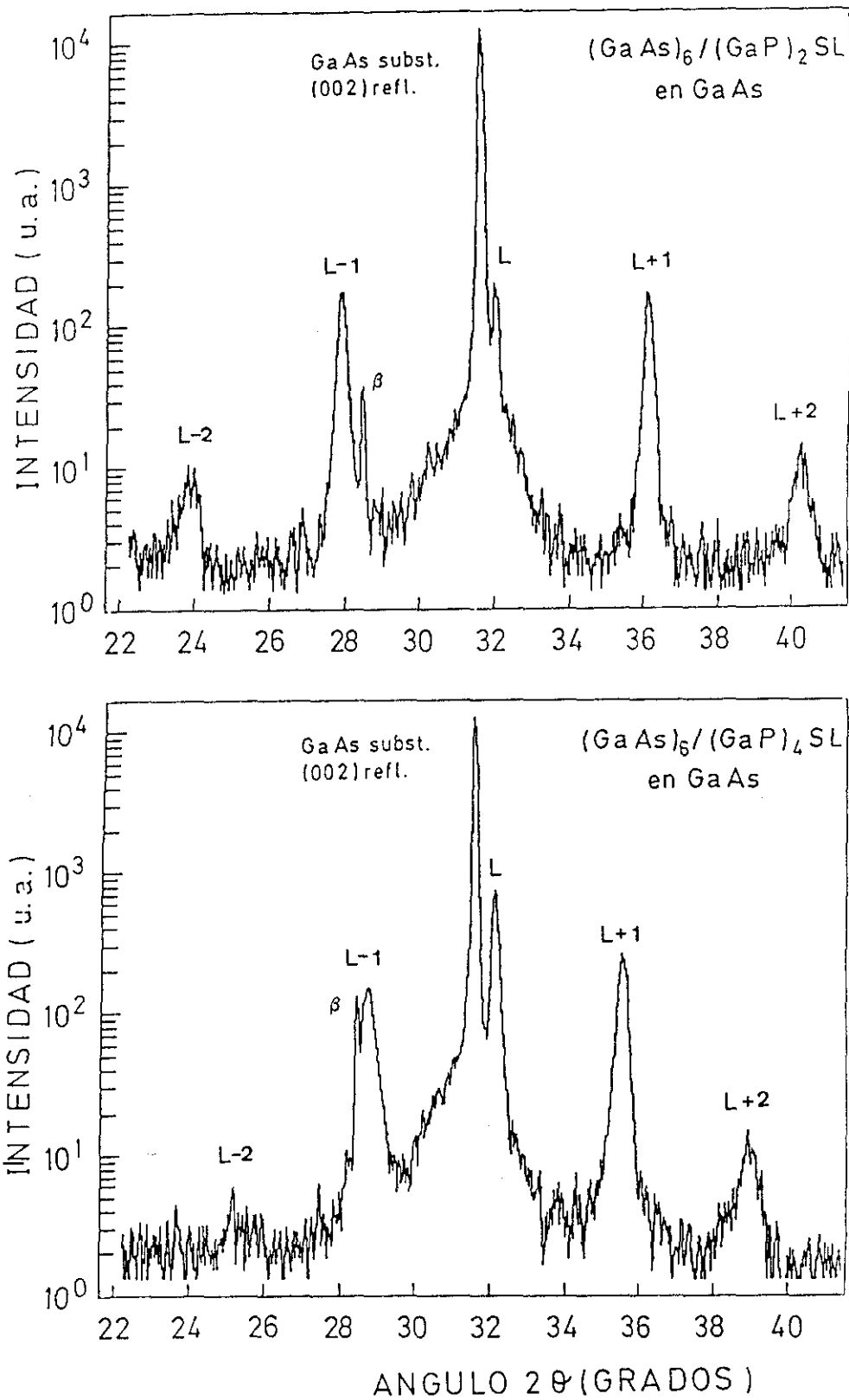
#### 4.1.3. Caracterización por difracción de rayos X

En las figuras 4.2 y 4.3 se muestran los difractogramas obtenidos en un difractómetro de polvo alrededor de la reflexión (002) de la capa de GaAs de las superredes  $(\text{GaAs})_N/\text{GaP})_M$  con  $N=6$ ,  $M=2,4,6$  (muestras B,C,D,) y  $M=6$   $N=4,2$  (muestras E y F). La presencia de satélites en el difractograma es una prueba del carácter de superred de la epitaxia. A esta serie de superredes GaAs/GaP que se presenta le había precedido el crecimiento de otras en las que las condiciones de crecimiento no estaban aún controladas lo que pudo observarse en la caracterización por rayos X. De estas medidas se obtiene el valor del periodo de las superredes con gran precisión como se describe en el apartado 2.1.3. de esta memoria. Los periodos obtenidos experimentalmente son muy parecidos a los nominales de crecimiento, lo que confirma la plena incorporación del fósforo cuando se crece por ALMBE.

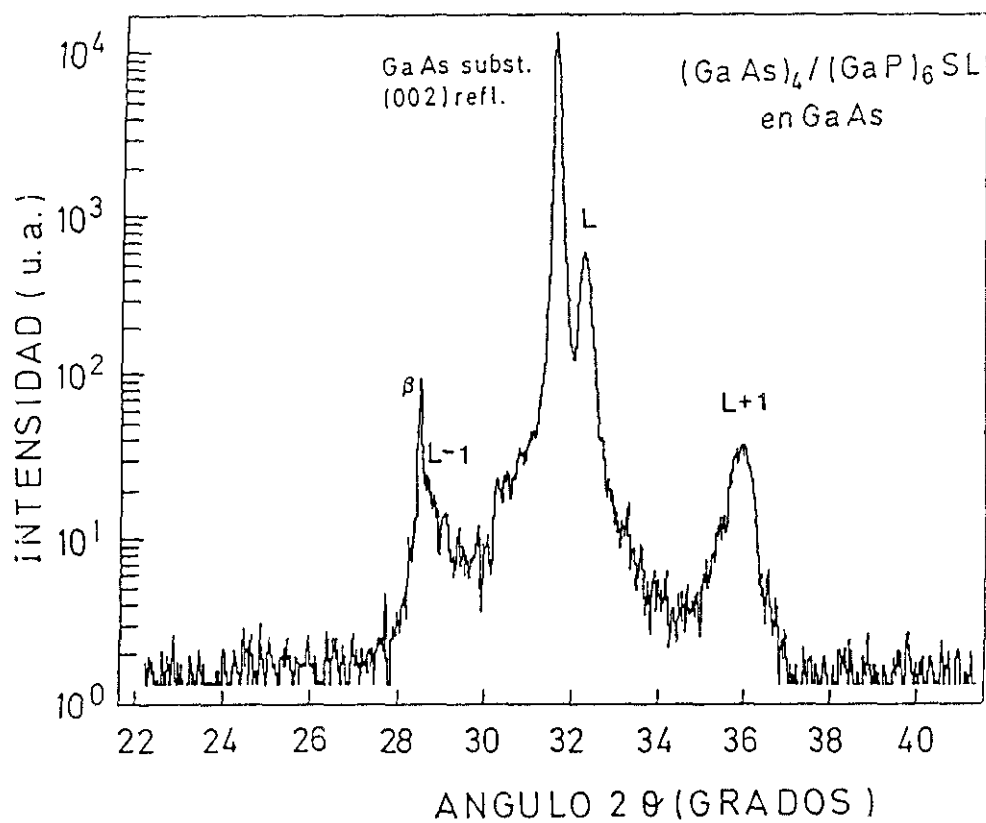
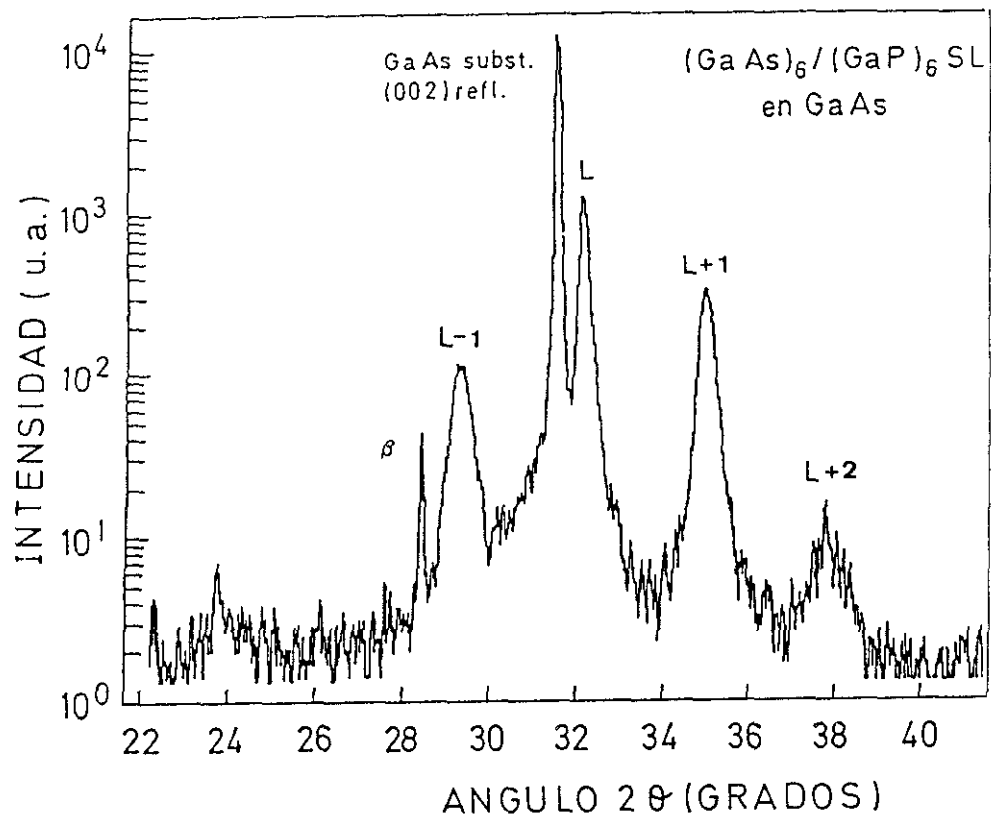
Tras haber probado la capacidad de fabricación de superredes de periodo corto GaAs/GaP, el siguiente paso es conocer su estado de tensión y/o relajación.

Para ello, medimos esta serie de superredes en el difractómetro de doble cristal para obtener los valores de parámetro de red en el plano ( $a_{\parallel}$ ) y en la dirección de crecimiento ( $a_{\perp}$ ). Para ello se midieron dos reflexiones (004) en azimuts opuestos y dos reflexiones (115).

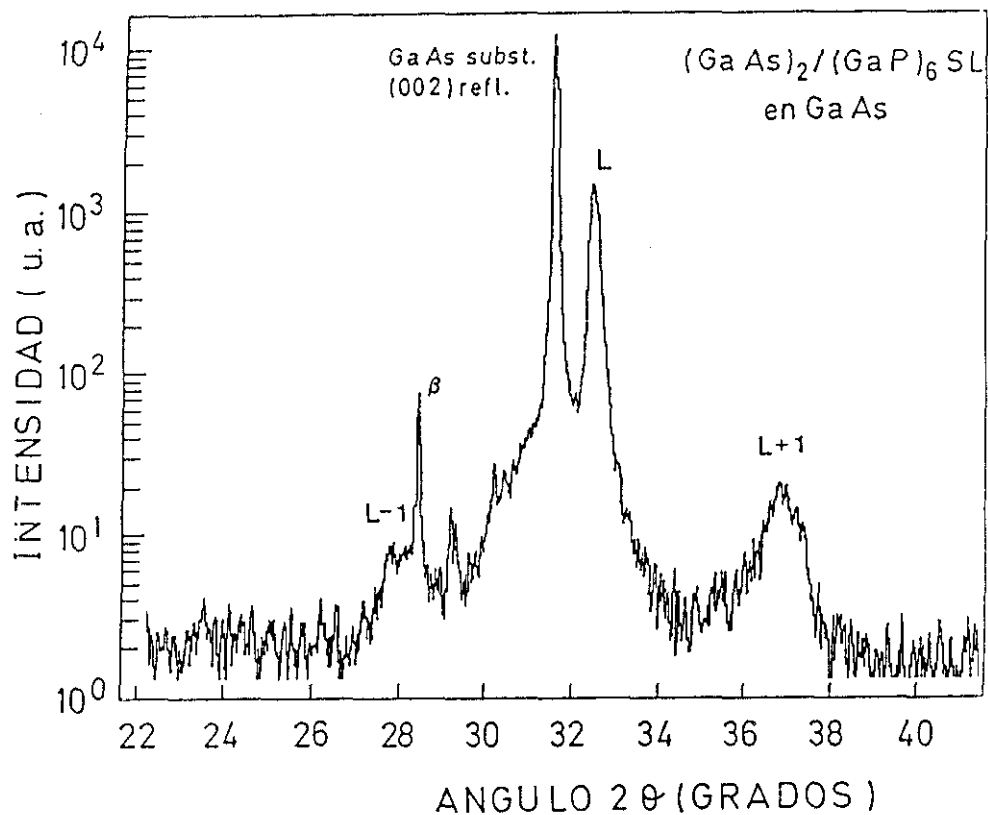




*Figura 4.2* Difractogramas de polvo de las muestras B y C alrededor de la reflexión (002) del sustrato.



**Figura 4.3** Difractogramas de polvo de las muestras D y E alrededor de la reflexión (002) del sustrato.



**Figura 4.4** Difractogramas de polvo de la muestra F alrededor de la reflexión (002) del sustrato.

Con los valores de  $a_{\parallel}$ ,  $a_{\perp}$  y el valor del periodo P (obtenido de la medida de la reflexión (002)) se obtienen los valores de concentración media de la superred (x), del espesor de las capas de GaAs (N) y GaP (M) y de las deformaciones en cada material  $\epsilon_{\parallel}^{(1,2)}$ ,  $\epsilon_{\perp}^{(1,2)}$ . En la tabla 4.I se han resumido los valores estructurales determinados experimentalmente. Se encontró que la muestra A es coherente con el sustrato, es decir, su parámetro de red en el plano de crecimiento coincide con el de GaAs, mientras que las muestras B-F estaban parcialmente relajadas respecto al sustrato, es decir, habían superado el espesor crítico. Esto era de esperar si comparamos la tensión de las superredes respecto al sustrato y el espesor total de éstas con predicciones obtenidas de teorías de espesores críticos como la de Matthews y Blakeslee [4.4] y la de People y Bean [4.5] (a las que nos referimos en el apartado 3.1.). Hemos considerado que la tensión de las superredes respecto al sustrato es aquella que tendría una aleación de la misma composición media que la superred.

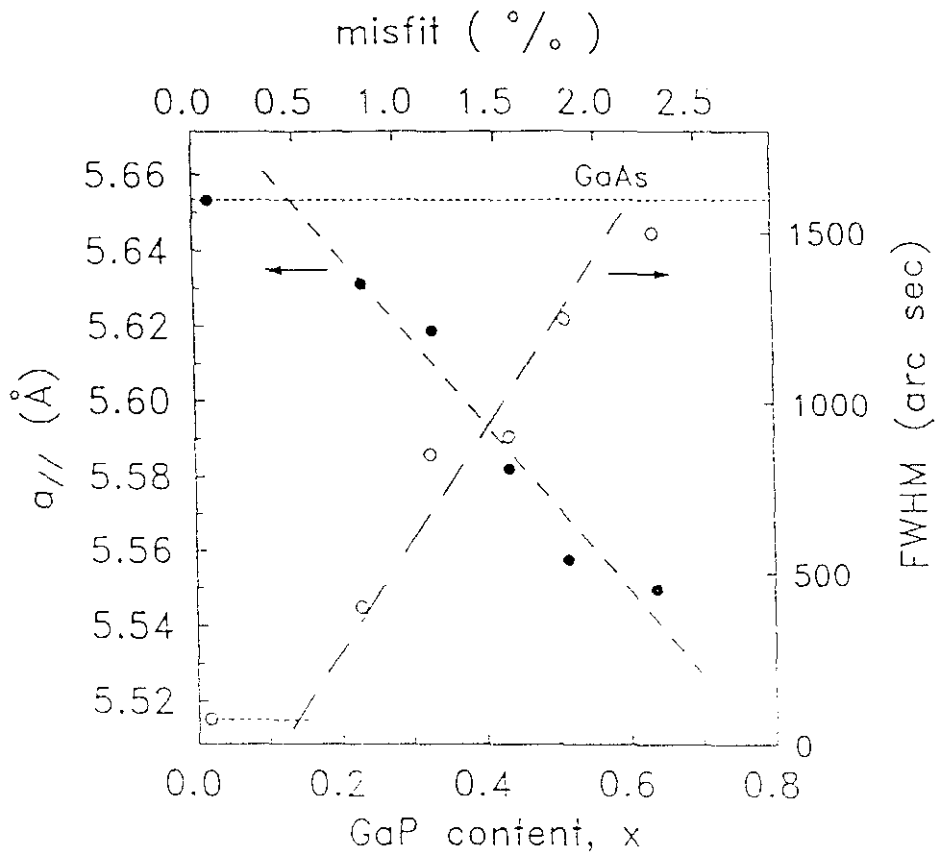
muestra	$t_{\text{GaAs}}$ (nm)	$t_{\text{GaP}}$ (nm)	N + M (ML)	$\epsilon_{\text{GaAs}}$ (%)	$\epsilon_{\text{GaP}}$ (%)
A	23.72	0.58	86.1	0.0	3.6
B	1.63	0.81	8.0	0.4	3.2
C	1.84	0.81	9.8	0.6	3.0
D	1.77	1.45	11.7	1.3	2.3
E	1.17	1.55	9.1	1.7	1.9
F	0.73	1.37	7.5	1.8	1.8

**Tabla 4.I** Parámetros estructurales de las superredes GaAs/GaP estudiadas.  $t$  representa el espesor total de cada uno de los materiales,  $N+M$  es el periodo de la superred en monocapas (ML) y  $\epsilon$  representa la deformación.

En la figura 4.5 se ha representado el valor del parámetro de red en el plano ( $a_{\parallel}$ ) en función del contenido  $x$  de GaP en la superred,  $(\text{GaAs})_N (\text{GaP})_M$ , siendo  $x=M/(N+M)$ . Los valores correspondientes a las superredes relajadas fueron ajustados a una recta por mínimos cuadrados. De la extrapolación de la recta hasta el valor del parámetro de red del GaAs en volumen obtenemos el valor de la relación GaAs/GaP crítica ( $x_c$ ), que es de 13.6% de GaP.

Esta concentración corresponde a una superred  $(\text{GaAs})_{6.4} (\text{GaP})_1$  y a un desacoplo crítico  $f_c$  del 0.5%. Por encima de esta concentración de GaP una superred de 400 nm de espesor no crece coherente al substrato sino que se relaja y tiene un parámetro de red en el plano ( $a_{\parallel}$ ) propio.

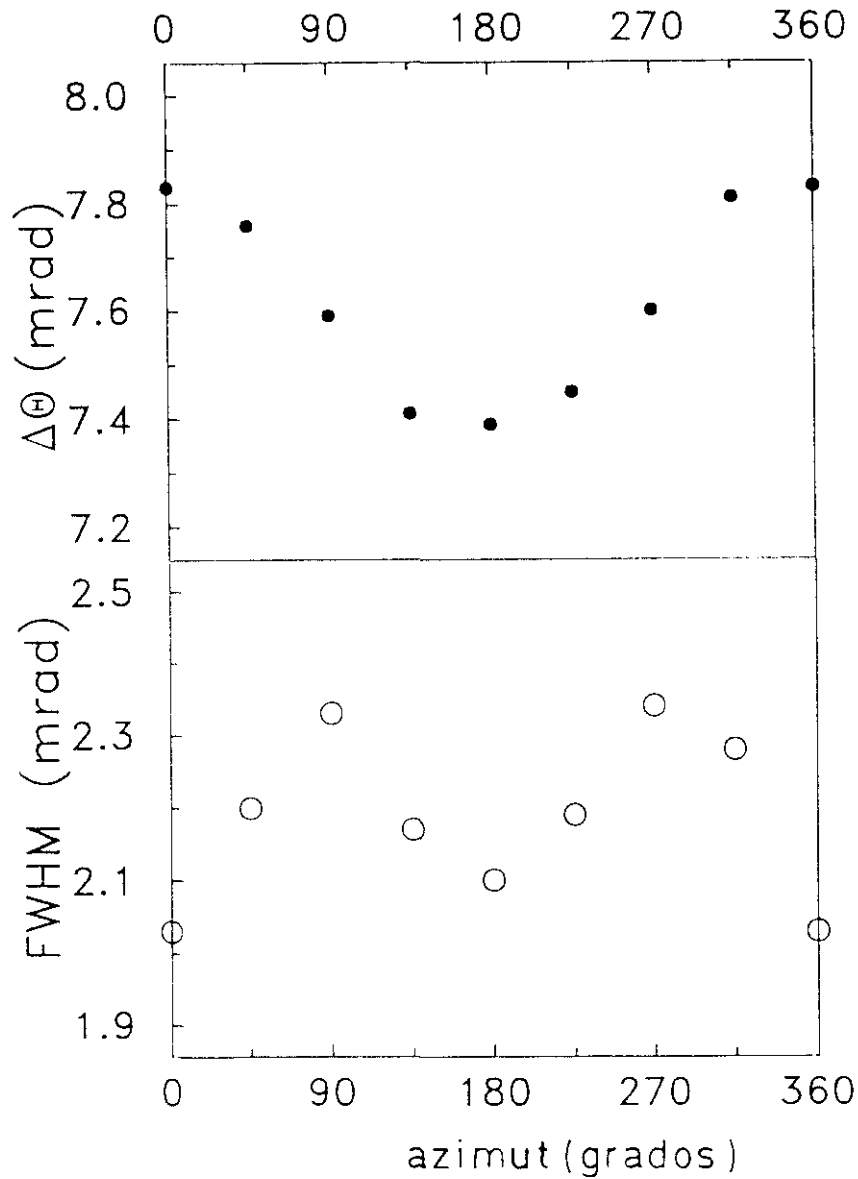
En la figura 4.5 también puede verse la anchura de pico (FWHM) a mitad de altura del orden cero de las superredes de esta serie. Como puede verse es creciente con el contenido de GaP. Esto es una corroboración de la relajación ya que la anchura de pico de rayos X del orden cero de una superred es una medida de la calidad cristalina general de la epitaxia. Este ensanchamiento del pico de orden cero es debido a una densidad creciente de dislocaciones que son responsables de la relajación.



**Figura 4.5** Parámetro de red en el plano ( $a_{||}$ ) y anchura de pico a mitad de altura (FWHM) en función del contenido de GaP en la superred. Las líneas de trazos corresponden a los ajustes por mínimos cuadrados del valor de  $a_{||}$  obtenido en las superredes relajadas (puntos negros). La línea horizontal a trazos corresponde al valor del parámetro de red del GaAs.

Para tratar de conocer algo sobre el tipo de defectos de relajación de la red que aparecen en estas estructuras, también se midió la desorientación de los planos (001) de la superred con respecto de los (001) del substrato ("basculamiento") en las muestras B y C [superredes  $(\text{GaAs})_6 / (\text{GaP})_2$  y  $(\text{GaAs})_6 / (\text{GaP})_4$ ]. En la relajación de sistemas altamente tensados se ha observado [4.6] que el basculamiento puede llegar a tener valores considerables. Está asociado, de acuerdo con el modelo de [4.7] con la presencia de dislocaciones trepantes o de tipo II. El basculamiento se mide por rayos X por la distancia angular ( $\Delta\theta$ ) entre los picos del substrato y del orden cero de la superred en función del ángulo de azimut ( $\phi$ ) (figura 4.6). El basculamiento

obtenido es  $0.01^\circ$  que es un valor muy pequeño. Esto indicaría que las dislocaciones responsables de la relajación en este sistema material son del tipo I (u otras que no produjeran basculamiento como se verá más adelante).



*Figura 4.6* Distancia angular ( $\Delta\theta$ ) y anchura de pico a mitad de altura (FWHM) del pico de orden cero de la superred en función del ángulo de azimut para la muestra  $(\text{GaAs})_6(\text{GaP})_4$  (muestra B).

También se midió la posible dependencia de la relajación con el azimut ( $\phi$ ) lo cual indicaría la existencia de direcciones preferentes de generación de defectos en la red. Para ello se estudió la dependencia de la deformación  $\epsilon_{\parallel}$  medida en la dirección [110] (ó  $\phi=0^{\circ}$ - $180^{\circ}$ ) y en la dirección perpendicular (ó  $\phi=90^{\circ}$ - $270^{\circ}$ ).

Una variación de  $\epsilon_{\parallel}$  con el azimut indicaría que las aristas de la celda unidad a,b,c son todas distintas entre sí ( $a \neq b \neq c \neq a$ ), es decir la red pasaría de ser tetragonal cuando esta totalmente acoplada al substrato de GaAs ( $a=b \neq c$ ), a ortorrómbica en el caso de relajación anisótropa ( $a \neq b \neq c \neq a$ ) y finalmente a cúbica al estar totalmente relajada ( $a=b=c$ ). Para ello se midieron las reflexiones (115) y (004) en dos direcciones perpendiculares (lo que corresponde a dos pares de azimuts opuestos  $\phi=0^{\circ}$ - $180^{\circ}$  y  $\phi=90^{\circ}$ - $270^{\circ}$ ). Los valores obtenidos  $\epsilon_{\parallel}^{0^{\circ}-180^{\circ}} = (-1.6 \pm 0.5) \times 10^{-3}$  y  $\epsilon_{\parallel}^{90^{\circ}-270^{\circ}} = (-1.4 \pm 0.5) \times 10^{-3}$  indican que no existe dependencia de la relajación con el azimut (o está dentro de nuestro error experimental).

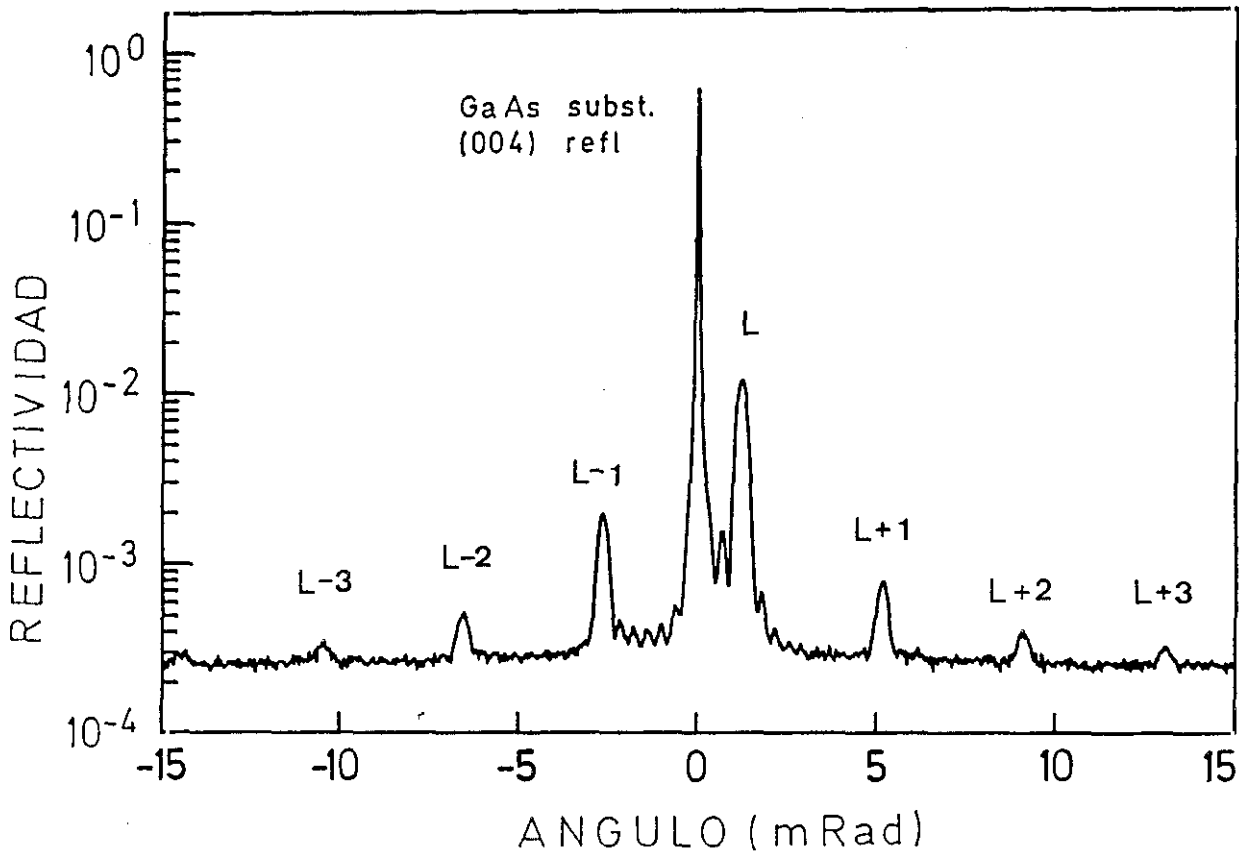
Otra forma de evaluar la mencionada relajación anisótropa, es a través de la dependencia de la anchura de pico del orden cero de la superred con el azimut. Los valores obtenidos (figura 4.6) muestran una aparente, pero en todo caso insignificante dependencia con el azimut, por lo que no podemos concluir que exista claramente.

El patrón de difracción de doble cristal de la muestra  $(\text{GaAs})_{84}/\text{GaP}_2$  se muestra en la figura 4.7. Los satélites de la superred hasta de orden  $L \pm 3$  se observan claramente. Este hecho indica que :

- la estructura es homogénea tanto en el plano de crecimiento (XY) como en la dirección perpendicular (Z),
- las intercaras no son rugosas.

La posible interdifusión de As y P y la consecuente formación de una capa de GaAsP entre las capas de GaAs y GaP no puede ser excluida de estas medidas pero no se ha encontrado previamente en el sistema GaAs/GaP. La simulación de los difractogramas

con teoría dinámica de la difracción de rayos X se está llevando a cabo para estudiar la posible existencia de esta intercara de GaAsP.

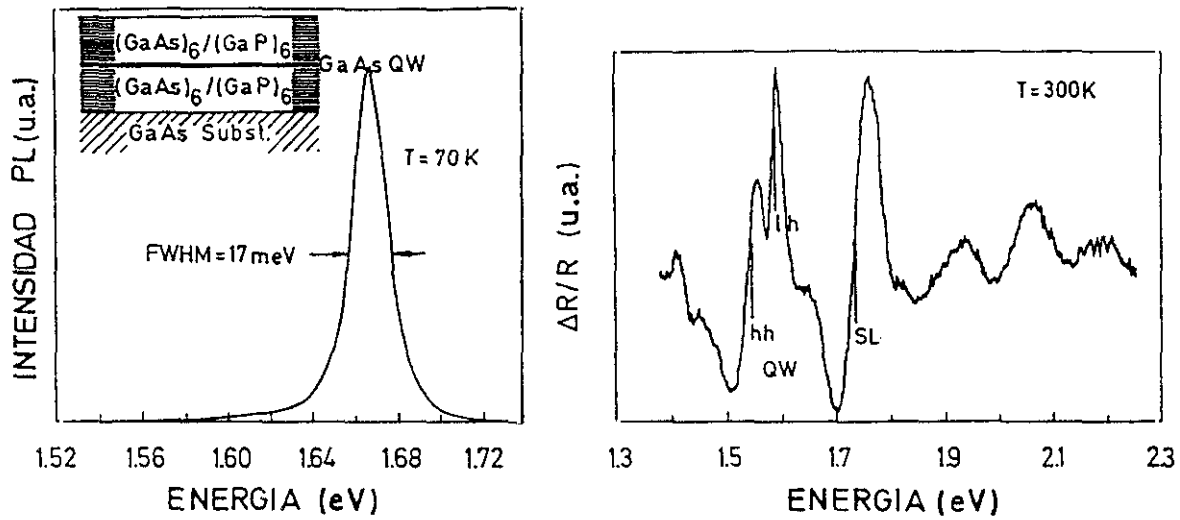


*Figura 4.7* Difractograma de doble cristal de la muestra A alrededor de la reflexión (004) del sustrato. El pico de orden cero se indica por L y los satélites por L i.

#### 4.1.4. Relación con la caracterización óptica y por microscopía electrónica.

Los experimentos de fotoluminiscencia realizados en estas estructuras muestran que tienen buena luminiscencia incluso a temperatura ambiente (figura 4.8) [4.8]. Incluso en el caso de las muestras considerablemente relajadas se observa buena eficiencia confinadora en la estructura superred (GaAs/GaP) / pozo cuántico de GaAs / superred (GaAs/GaP). Sin embargo, esto no sería esperable en estructuras relajadas donde las dislocaciones actúan como centros de recombinación no radiativa.





*Figura 4.8 Espectros de fotoluminiscencia (PL) a baja temperatura (70K) y fotorreflectancia ( $\Delta R/R$ ) a temperatura (300K) de la muestra de una superred 400 nm  $(\text{GaAs})_6(\text{GaP})_6$  confinando a un pozo cuántico de GaAs (muestra C). Puede verse que presenta buenas propiedades ópticas a pesar de estar considerablemente relajada (ver Tabla 4.1)*

Una posible explicación a esta aparente contradicción está en el tipo de dislocaciones que se forman durante la relajación de capas GaP crecidas sobre GaAs. Como ya se vio en el apartado 3.5. en heteroestructuras dobles GaAs/GaP/GaAs se forman dislocaciones de  $60^\circ$  muy próximas entre sí que interactúan para reducir su energía, formando "dipolos".

De esta manera la relajación se produce pero el campo de tensión creado por las dislocaciones queda confinado a una capa delgada. En las superredes GaAs/GaP la relajación se produciría en una zona delgada cerca de la intercara superred/substrato y la zona del pozo cuántico de GaAs (después de 200 nm de superred) estaría entonces libre de dislocaciones.



*Figura 4.9 Imagen de microscopía de transmisión de alta resolución de la muestra GaAs / GaP (6 ML) / GaAs donde puede observarse un "dipolo" de dislocaciones.*

#### 4.1.5. Conclusiones

Los experimentos de difracción de rayos X realizados han demostrado en primer lugar la capacidad de crecer controladamente superredes GaAs/GaP por ALMBE. Se ha estudiado la relajación progresiva en función del contenido creciente de GaP en la superred, encontrándose un desacoplo crítico del 0.5% (correspondiente a un 13% de GaP en la superred) para un espesor de 400 nm. Las superredes sufren una relajación isotrópica en el plano XY debida a dislocaciones que no producen basculamiento. Estas son dislocaciones de  $60^\circ$  que forman dipolos y están confinadas en una zona próxima a la intercara superred/substrato, lo cual explica que incluso las superredes con considerable relajación presenten buenas propiedades ópticas.

## **4.2. CARACTERIZACION ESTRUCTURAL DE SUPERREDES GaP/InP.**

### **4.2.1. Introducción.**

Dentro de las superredes tensadas es especialmente interesante el grupo de las tensadas simétricamente, es decir, aquellas en las que la tensión en las capas del material 1 es de semejante magnitud pero sentido opuesto a la tensión en las capas del material 2. Con estas estructuras simétricamente tensadas es posible obtener estructuras compuestas de capas altamente tensadas de gran espesor y, a la vez, acopladas al substrato.

Uno de los sistemas materiales con los que es posible obtener este tipo de superredes simétricamente tensadas y acopladas al substrato de GaAs es el GaP/InP. El desacople de parámetro de red del GaP con respecto al GaAs es del -3.6% mientras que en el caso del InP es del 3.8%. La diferencia entre ambos (0.2%) es suficientemente pequeña como para permitir el crecimiento de grandes espesores sin que se produzca la relajación. El desacople del AlAs con respecto al GaAs es de este orden y se ha comprobado experimentalmente que es posible crecer espesores de varias micras sin que se alcance el espesor crítico.

Si estamos interesados en obtener estructuras libres de dislocaciones, deberemos tener en cuenta tanto el espesor crítico de la superred con respecto al substrato, como el de las capas individuales. Los espesores críticos de las capas individuales fueron determinados previamente (capítulo 3 de esta memoria).

Además del interés estructural, estas superredes tienen el interés de su posible aplicación en dispositivos ópticos [4.10], por ejemplo láseres de pozo cuántico tensados con menor corriente umbral.

En el diseño de estas superredes el espesor de las capas de GaP e InP se mantuvo por

debajo de los espesores críticos experimentales y se varió tanto el espesor total de la superred, como la relación entre GaP e InP.

Las muestras estudiadas pueden agruparse en tres grupos diferentes  $(\text{GaP})_N (\text{InP})_M$  con  $N=2$ ,  $M=2,3$  y espesor total 200-250 nm (grupo A), 50 nm (grupo B) y alrededor de 8 nm (grupo C). Las superredes del grupo C tienen sólo 5-7 periodos y están confinadas entre dos capas de  $\text{Al}_{0.7}\text{Ga}_{0.3}\text{As}$  de 150 nm de espesor.

Obviamente una caracterización estructural detallada es indispensable para comprobar la viabilidad de dichas superredes y entender sus propiedades.

#### 4.2.2. Crecimiento de superredes GaP/InP.

Las presentes muestras fueron crecidas por ALMBE en substratos de GaAs (001) a una temperatura de substrato  $T_s=400^\circ\text{C}$ . Los flujos de galio e indio se modulan de acuerdo con la secuencia deseada, mientras que el flujo de fósforo tiene una duración de  $t=0.2 r_g$ , siendo  $r_g$  la velocidad de crecimiento determinada por el flujo de los elementos del grupo III. El elemento V utilizado fue  $\text{P}_2$  en lugar de  $\text{P}_4$ . Ya con anterioridad se había determinado experimentalmente [4.10] que la incorporación de fósforo para el crecimiento de InP a esta temperatura del substrato es deficiente si se usa  $\text{P}_4$  y es completa cuando se usa  $\text{P}_2$ . Esto se consigue haciendo pasar el haz de  $\text{P}_4$  por una zona de la célula a temperatura suficientemente alto ( $\sim 800^\circ\text{C}$ ) para provocar la ruptura de las moléculas de  $\text{P}_4$  en  $\text{P}_2$ .

El patrón de difracción del RHEED se mantuvo con barras y el haz especular se observó claramente durante todo el crecimiento. Esto indica que el crecimiento fue capa a capa y sin degradación apreciable debido a la relajación.

Después del crecimiento, las muestras exhibieron una morfología excelente, presentando una superficie libre de defectos, observados mediante microscopio óptico.

### 4.2.3. Caracterización por difracción de rayos X

La medida de las muestras de las series B y C en un difractómetro de polvo revela la superperiodicidad de las estructuras (figuras 4.10). Los valores de los periodos obtenidos de estos difractogramas son muy próximos a los valores nominales de crecimiento.

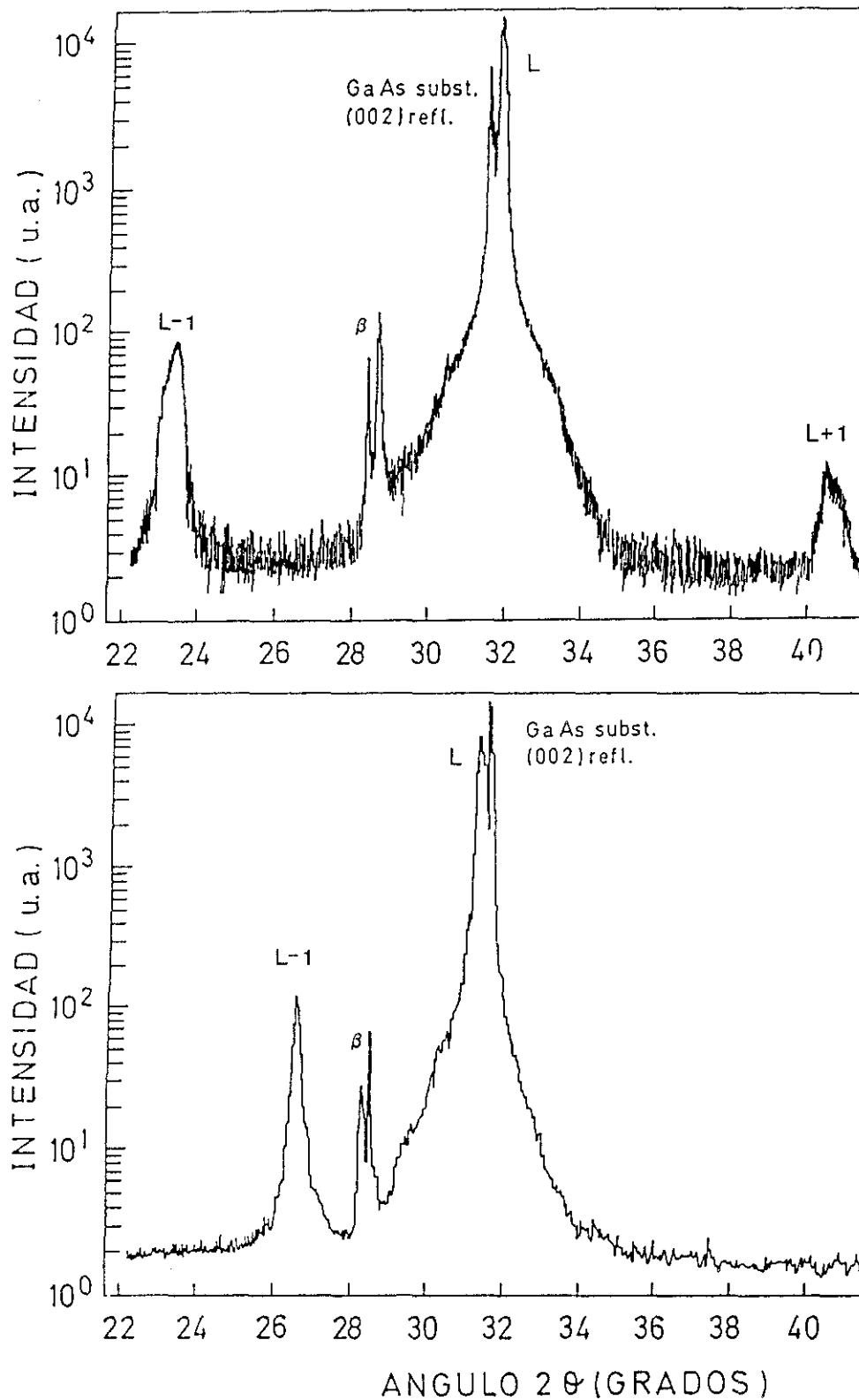
En algunos casos los picos satélites son considerablemente más anchos que los de superredes AlAs/GaAs de periodos semejantes. Estas últimas por ser estructuras sin tensiones y con un proceso de crecimiento optimizado, no presentan defectos estructurales, por lo que pueden utilizarse como referencia. Este ensanchamiento en las superredes GaP/InP indica, por tanto, una calidad cristalina inferior.

Esto puede ser debido a:

- inhomogeneidad tanto en la dirección de crecimiento (Z) como en el plano de crecimiento (XY),
- cierta rugosidad en las intercaras GaP/InP,
- relajación de la superred respecto del sustrato mediante la formación de dislocaciones en la intercara superred-sustrato.

Este ensanchamiento en los picos satélites es considerable en las superredes de espesor 200-250 nm (serie A) mientras que es muy pequeño en las superredes de espesor 50 nm (serie B). En cualquier caso conviene recordar que los valores de las anchuras de pico medidos con un difractómetro de polvo no son intrínsecas y la información obtenida de ellos es cualitativa y no cuantitativa.

Para obtener mayor información sobre las propiedades estructurales de estas superredes se midieron en el difractómetro de doble cristal. Las reflexiones medidas fueron las (004), (224) y (115) en azimuts opuestos. Con estas medidas se obtuvieron los valores del parámetro de red en el plano ( $a_{\parallel}$ ), la deformación en el plano ( $\epsilon_{\parallel}$ ) y la composición química (relación entre GaP e InP). Estos resultados se muestran en la tabla 4.II.



**Figura 4.10** Difractogramas de polvo de las superredes  $(GaP)_2$   $(InP)_2$  (a) y  $(GaP)_3$   $(InP)_4$  (b) (muestras A1 y B2 respectivamente). Se observan claramente los picos de los satélites que indican la superperiodicidad de la estructura.

muestra	espesor (nm)	N/M (nominal)	$\epsilon_{\parallel}$ (SL) $\times 10^{-3}$	periodo (nm)	FWHM(SL) (arcsec)
A1	200	2/2	-8.8	1.07	273
A2	250	2/3	-1.2	1.38	180
A3	250	3/4	+2.8	1.84	174
B1	50	2/3	+0.4	1.50	355
B2	50	3/4	+0.9	1.89	458

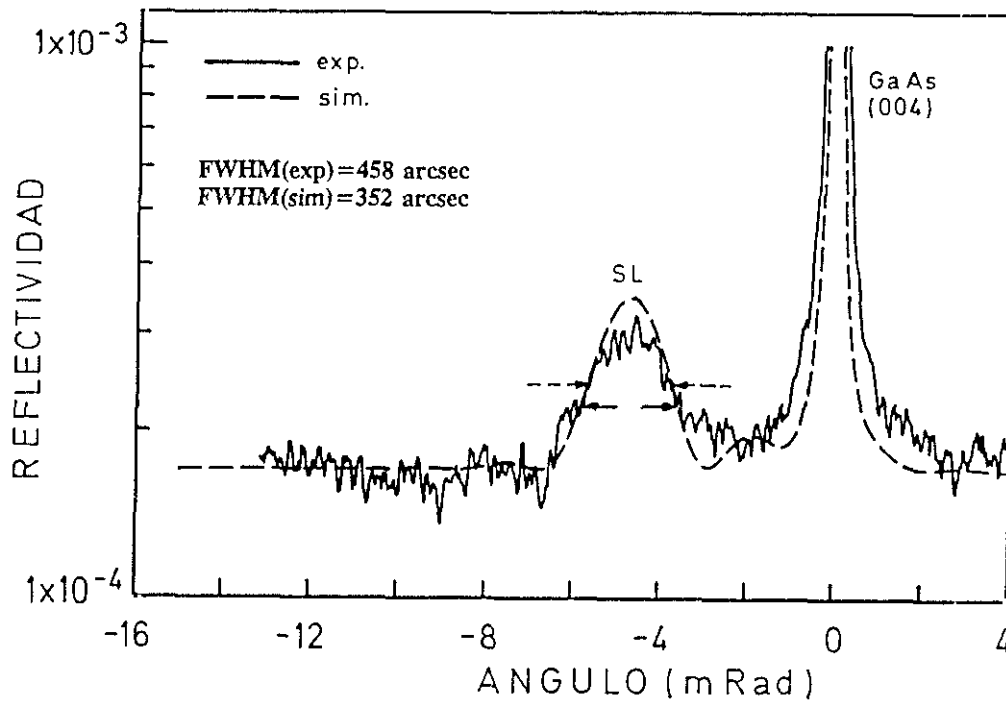
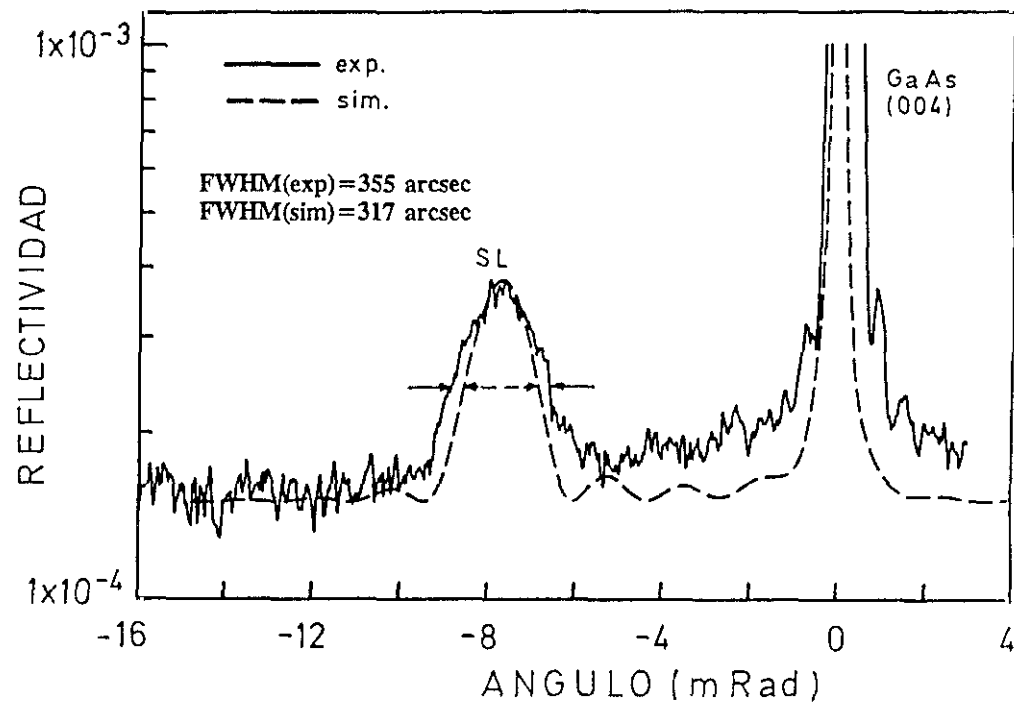
**Tabla 4.II** *Parámetros estructurales de las superredes GaP/InP estudiadas. N y M son el número de monocapas (ML) de GaP e InP respectivamente y FWHM es la anchura de pico a mitad de altura del orden cero de la superred.*

Las conclusiones que se obtienen son:

- el ajuste perfecto ( $\epsilon_{\parallel}=0$ ) al sustrato de GaAs es difícil de obtener. De hecho, sólo la muestra B1 es coherente con el sustrato. El valor de su deformación en el plano [ $\epsilon_{\parallel}$  (B1) =  $(0.4 \pm 0.5) \times 10^{-3}$ ] está dentro del error experimental,
- el ajuste obtenido (aún sin ser perfecto) es bastante satisfactorio ( $\epsilon_{\parallel} < 1\%$ ) teniendo en cuenta que se obtiene combinando materiales con un desacoplo del orden del 4%,
- el ajuste al sustrato es más fácil de conseguir cuando el espesor total de la superred es menor.

Los diagramas de difracción alrededor de la reflexión (004) del GaAs se compararon con difractogramas simulados, como se explicó en el capítulo 2. El resultado de la comparación simulado-experimental en el caso de las muestras B1 y B2 se muestra en la figura 4.11. El ajuste es mejor en el caso de la muestra B1 donde existe un incremento del 10% en la anchura de pico (FWHM) del orden cero de la superred respecto a la anchura teórica. En el caso de la muestra B2 este incremento es del 30%.



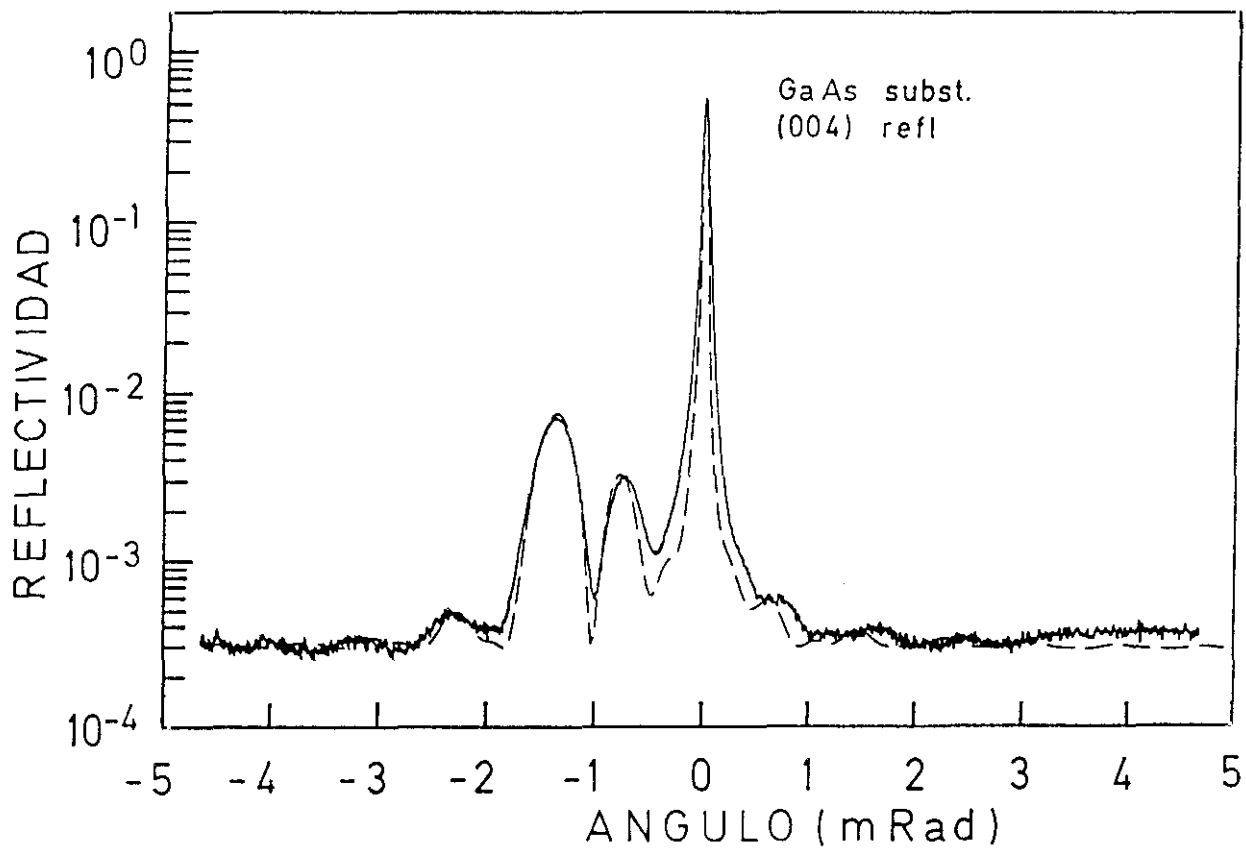


**Figura 4.11** Difractogramas de doble cristal experimental (línea continua) y simulado (línea a trazos) de las muestras  $(\text{GaP})_2(\text{InP})_2$  (a) y  $(\text{GaP})_3(\text{InP})_4$  (b) de 50 nm de espesor (muestras B1 y B2 respectivamente). Los valores de las anchuras de pico experimentales y simuladas [ FWHM(exp) y FWHM(sim) ] se muestran en la figura.

La presencia de dislocaciones que se infiere de este incremento está en pleno acuerdo con la deformación no nula observada ( $\epsilon_{\parallel} = 0.9 \times 10^{-3}$ ).

De todo lo anterior se concluye que la degradación de las propiedades estructurales en este tipo de superredes es debida principalmente a la relajación. De ser la rugosidad en las intercaras GaP/InP, ésta sería común a todas las muestras (puesto que dependería de los materiales y no de su proporción. La falta de homogeneidad (e igualmente la rugosidad en las intercaras) no puede ser excluida por completo por la presente caracterización pero parece jugar un papel menos importante que la relajación.

También se realizó la simulación de los difractogramas de las muestras de la serie C, donde la superred GaP/InP (5-7 periodos) está confinada por capas de  $\text{Al}_{0.7}\text{Ga}_{0.3}\text{As}$  de 150 nm de espesor. Debido al pequeño espesor de esta superred no esperaríamos ver un máximo en los diagramas de difracción, pero sí sería observable el efecto de interferencia entre las ondas difractadas en las dos capas confinadoras de  $\text{Al}_{0.7}\text{Ga}_{0.3}\text{As}$ . En efecto, como puede verse en la figura 4.12 el diagrama de difracción muestra picos interferenciales. La posición y la intensidad de dichos picos es muy sensible al parámetro de desfase  $\Xi = \delta\theta$  donde  $\delta$  es el espesor de la capa intermedia (en este caso la superred GaP/InP) y  $\epsilon$  es su deformación. Sin embargo, el excelente ajuste experimental-simulado no constituye, en este caso, una demostración de la existencia de la superred GaP/InP ya que una aleación de la misma composición media, con el mismo parámetro de desfase, produciría el mismo difractograma. No obstante, como una capa intermedia de baja calidad cristalina o con dislocaciones produciría la atenuación (y eventual desaparición) de las interferencias [4.11], el ajuste experimental-simulado sí constituye una prueba de la alta calidad cristalina obtenida. La existencia de la superperiodicidad y el acuerdo con los valores nominales se consideran probados por el análisis de los difractogramas de las series B y C (ver figuras 4.10a y 4.10b). Por lo que concluimos que en las superredes GaP/InP de espesor pequeño (unos 8 nm) se consigue una alta calidad cristalina.



*Figura 4.12 Difractogramas de doble cristal experimental (línea continua) y simulado (línea a trazos) de la muestra con una superred  $(\text{GaP})_3 (\text{InP})_3$  entre dos capas de  $\text{Al}_{0.7}\text{Ga}_{0.3}\text{As}$  de 150 nm de espesor.*

#### 4.2.4. Conclusiones.

Como resumen de este apartado diremos que los experimentos de difracción de rayos X demuestran que superredes GaP/InP pueden ser crecidas por ALMBE. El ajuste del parámetro de red al del sustrato puede ser conseguido mediante la adecuada proporción entre GaP e InP. Debido a problemas tecnológicos, este acoplamiento al sustrato resulta más difícil para capas gruesas. Con superredes de espesor suficientemente pequeño se obtienen estructuras casi ideales.

### 4.3. CARACTERIZACION ESTRUCTURAL DE SUPERREDES GaAs/GaP/GaAs/InP

#### 4.3.1. Introducción.

Como vimos en el apartado anterior dentro de las superredes tensadas son especialmente interesantes las que estando las capas simétricamente tensadas, el conjunto está acoplado al sustrato. Una forma de conseguir este objetivo es mediante superredes GaP/InP (apartado 4.2). Otra forma es usar superredes de GaAs/GaP/GaAs/InP [4.12, 4.13]. En éstas, las capas tensadas de GaP e InP se encuentran separadas por capas de GaAs de espesor variable. Esta capa juega un papel importante en las propiedades de estas superredes como veremos a continuación.

El interés de estas estructuras es doble, por un lado el interés estructural ya mencionado de conseguir estructuras simétricamente tensadas y acopladas al sustrato y por otro el interés desde el punto de vista de las propiedades ópticas.

En este tipo de superredes se alternan capas con gap mayor, igual y menor que el del GaAs. El GaP y el InP están tensados por lo que presentan propiedades ópticas diferentes que las del material en volumen como ya vimos anteriormente.

Contando con la determinación experimental de los espesores críticos (capítulo 3), el volumen libre de dislocaciones que se puede obtener en estas estructuras es importante, ya que el número de pozos y barreras es, en principio, ilimitado. En efecto, el espesor de las capas de GaP e InP está limitado por su espesor crítico, pero el espesor de las capas separadoras de GaAs no está limitado y proporcionando un nuevo parámetro en el diseño de la estructura de bandas de estas superredes en comparación con estructuras similares GaP/InP propuestas previamente para aplicaciones optoelectrónicas [4.10, 4.14]. Más específicamente hablando, para una proporción fija GaP/InP el cálculo  $k \cdot p$  predice una reducción del gap de la superred para espesores de GaAs crecientes.

Para caracterizar estas muestras hemos usado difracción de rayos X de polvo y de doble cristal. Los resultados han sido contrastados con los obtenidos por microscopía electrónica de alta resolución, fotoluminiscencia y fotorreflectancia.

Se crecieron y caracterizaron superredes de periodo corto  $[(\text{GaAs})_6(\text{GaP})_2(\text{GaAs})_6(\text{InP})_2]$ , intermedio  $[(\text{GaAs})_{10}(\text{GaP})_2(\text{GaAs})_{10}(\text{InP})_2]$  y largo  $[(\text{GaAs})_{90}(\text{GaP})_2(\text{GaAs})_{90}(\text{InP})_2]$ . Las denominaremos muestras A, B y C respectivamente. Los subíndices, como es habitual en esta memoria, se refieren a monocapas atómicas.

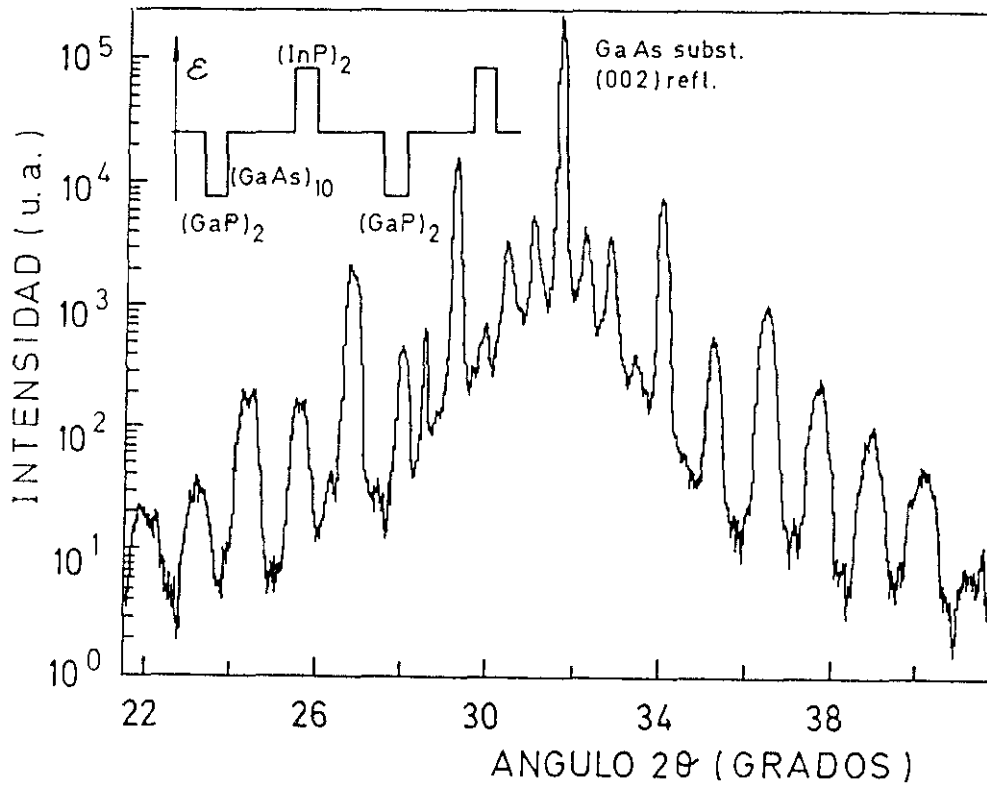
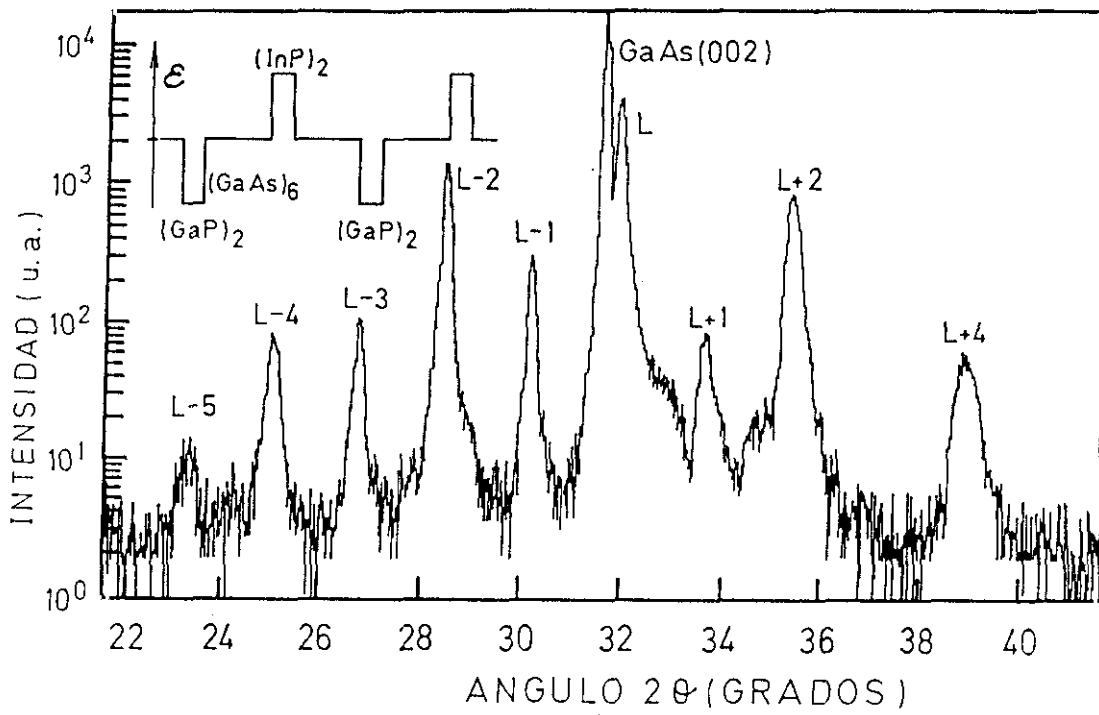
#### **4.3.2. Crecimiento de superredes GaAs/GaP/GaAs/InP**

Las muestras A y B fueron crecidas enteramente por ALMBE a baja temperatura del sustrato ( $T_s=380^\circ\text{C}$ ). Los flujos de  $\text{As}_4$  y  $\text{P}_2$  fueron modulados de acuerdo con el diseño de la superred. La muestra C (periodo largo) fue crecida por una combinación de ALMBE y MBE convencional. Las capas gruesas de GaAs intermedio fueron crecidas a alta temperatura ( $T_s=585^\circ\text{C}$ ) por MBE. Las capas de GaP e InP fueron crecidas por ALMBE a  $450^\circ\text{C}$  y  $410^\circ\text{C}$  respectivamente. Después de cada capa tensada se creció una capa delgada (3 monocapas) de GaAs a baja temperatura para evitar la desorción de P durante el calentamiento.

En la célula de P que había cuando se crecieron estas muestras se producía un efecto de aumento de presión de fósforo con la célula cerrada a alta temperatura, y a tan alta presión el fósforo se podía escapar y producir un fondo residual.

#### **4.3.3. Caracterización por difracción de rayos X**

Se usó difracción de rayos X para determinar los parámetros estructurales de las superredes tales como el periodo, la composición química (razón entre GaP e InP), el parámetro de red en el plano ( $a_{\parallel}$ ) y perpendicular ( $a_{\perp}$ ) y las deformaciones en las capas ( $\epsilon_{\parallel}$ ,  $\epsilon_{\perp}$ ).



**Figura 4.13** Difractogramas de polvo de las superredes  $(\text{GaAs})_6(\text{GaP})_2(\text{GaAs})_6(\text{InP})_2$  (a) y  $(\text{GaAs})_{10}(\text{GaP})_2(\text{GaAs})_{10}(\text{InP})_2$  (b).

Se encontró que los parámetros estructurales experimentales eran próximos a los nominales. Se encontraron satélites de órdenes altos incluso en las superredes de periodo corto, lo que indica una alta calidad cristalina (figuras 4.13)

Las medidas en el difractómetro de doble cristal para determinar el parámetro de red en el plano mostraron que todas las superredes eran coherentes con el sustrato (ver tabla 4.III) lo que indica que las deformaciones en las capas de GaP e InP se contrarrestan para dar una deformación total nula.

En comparación con las superredes GaP/InP estas estructuras GaAs/GaP/GaAs/InP presentan mayor calidad cristalina y es más fácil conseguir un ajuste al sustrato.

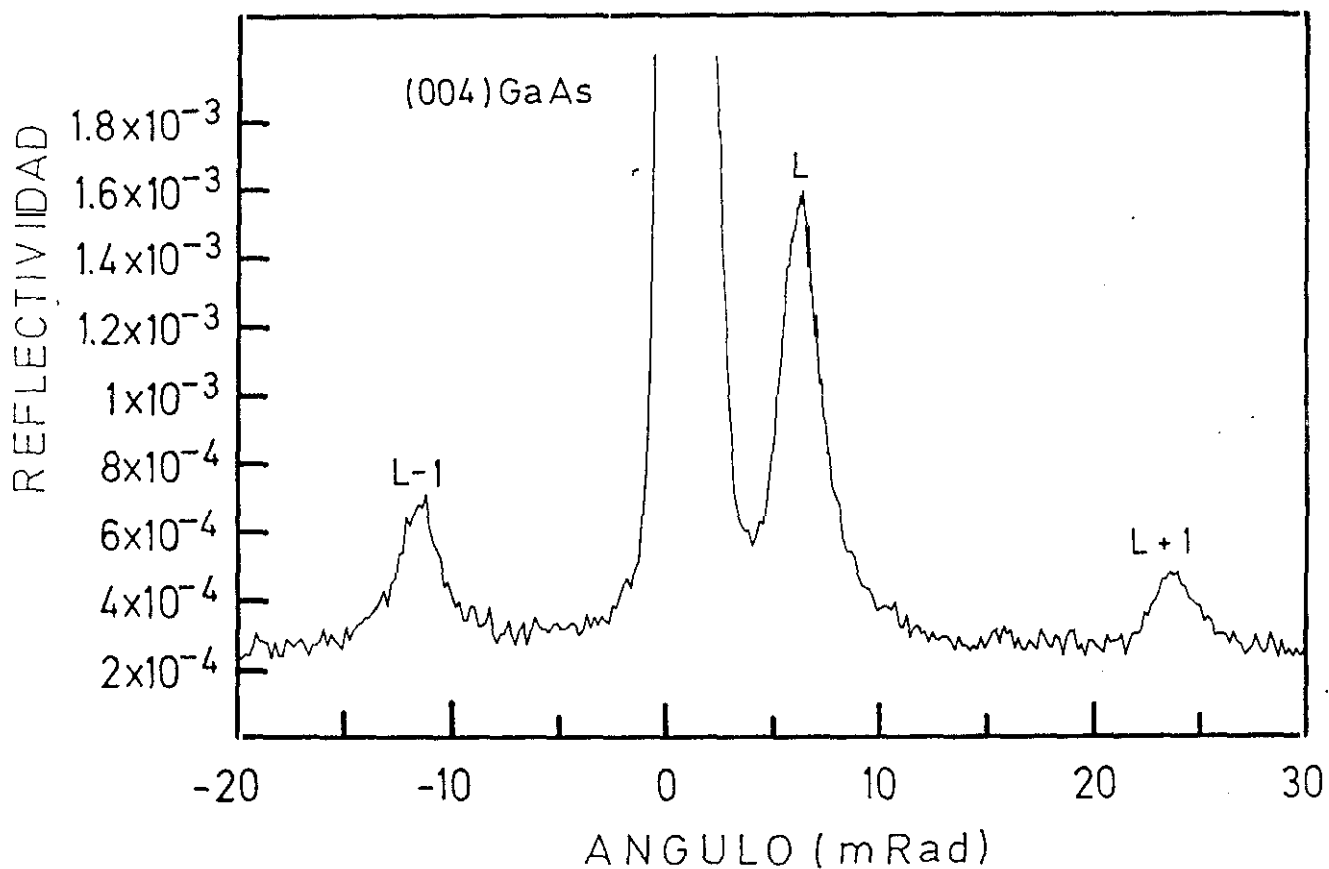


Figura 4.14 Difractograma de doble cristal de la superred  $(\text{GaAs})_6 (\text{GaP})_2 (\text{GaAs})_6 (\text{InP})_2$ . Se observan claramente los picos de los satélites indicados con  $L \pm 1$ .

	muestra A	muestra B	muestra C
	d(Å)	d(Å)	d(Å)
GaAs	19.1	32.5	252.4
GaP	7.9	6.6	5.3
GaAs	19.1	32.5	252.4
InP	6.1	6.1	4.3
TOTAL	52.2	77.5	511.6
$\epsilon_{\parallel}(\text{SL})$	$-8 \cdot 10^{-5}$	$4 \cdot 10^{-5}$	$-2 \cdot 10^{-4}$

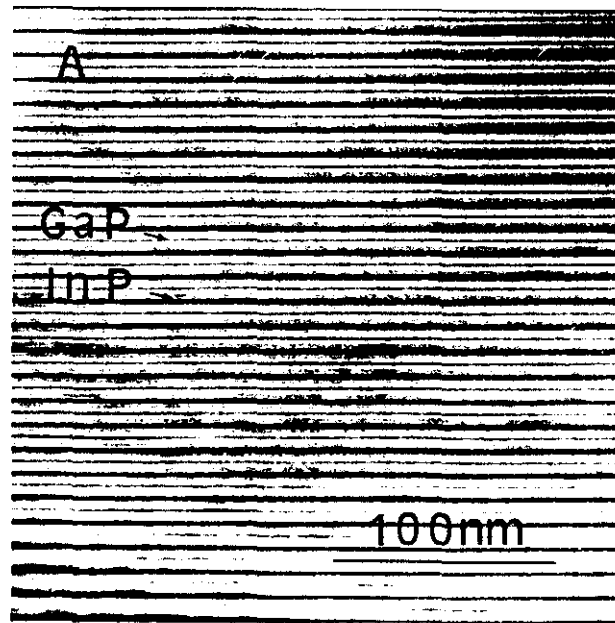
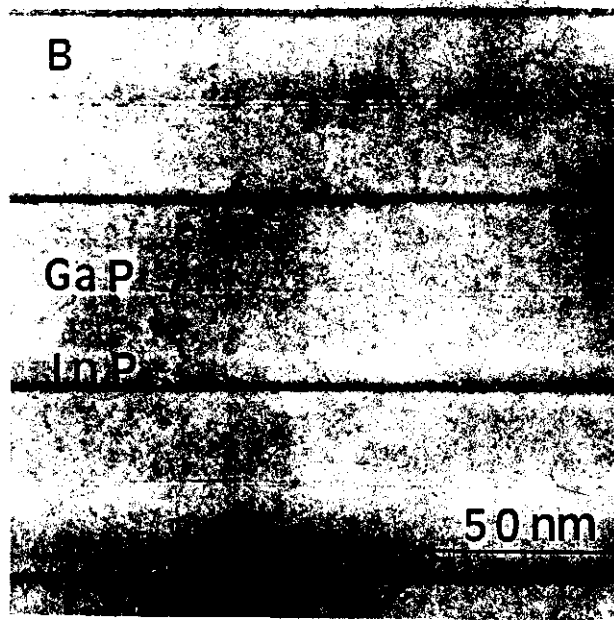
*Tabla 4.III Parámetros estructurales de las superredes GaAs/GaP/GaAs/InP estudiadas. d representa los espesores y  $\epsilon$  la deformación.*

#### 4.3.4. Caracterización por microscopía electrónica de transmisión.

Las secciones transversales para el análisis por microscopía electrónica de transmisión se prepararon por rebajado mecánico y molienda con iones de argón en un criostato enfriado a temperatura del nitrógeno líquido. El microscopio utilizado fue un JEOL 4000 EX a un voltaje de 400 Kv.

Imágenes de las secciones transversales a lo largo de la dirección  $\langle 110 \rangle$  en condiciones de campo claro se muestran en las figuras 4.15a y 4.15b. Se observa una morfología bastante buena, buena uniformidad lateral, buena periodicidad e intercaras abruptas. Secciones  $\{110\}$  de las tres superredes se examinaron con alta resolución y se compararon las imágenes experimentales con imágenes simuladas del contraste de fase. Se observa (figura 4.16) que la red del GaP está extendida en el plano de crecimiento y comprimida en la dirección perpendicular. Por el contrario, la red del InP está comprimida en el plano de crecimiento y extendida en la dirección perpendicular.





*Figura 4.15* Imágenes de campo claro de las secciones transversales a lo largo de la dirección  $\langle 110 \rangle$  de las superredes  $(\text{GaAs})_{90} (\text{GaP})_2 (\text{GaAs})_{90} (\text{InP})_2$  (a) y  $(\text{GaAs})_{10} (\text{GaP})_2 (\text{GaAs})_{10} (\text{InP})_2$  (b).

Como consecuencia los planos  $\{111\}$  del GaP e InP se encuentran girados en sentidos opuestos en relación a los planos  $\{111\}$  del GaAs. Esta inclinación permite identificar las capas de GaP e InP ya que en estas condiciones de observación no existe contraste composicional.

El análisis de microscopía electrónica revela que las estructuras estaban libres de dislocaciones y otro tipo de defectos. Se observa que hay deshomogeneidades locales en los espesores de GaP e InP del orden de una monocapa.

Bajo estas condiciones de medida se observa una clara diferencia entre las redes de GaAs y GaP, viéndose intercaras abruptas incluso a nivel atómico como era de prever dado el gran número y calidad de picos de diagrama (ver figuras 5.16). Las intercaras entre InP y GaAs son más difíciles de localizar debido a la similaridad entre los patrones de las redes.

También se observan variaciones en el contraste de fase en las capas de GaAs tanto en el plano de crecimiento como en su dirección perpendicular. Estas variaciones están asociadas a inhomogeneidades en los espesores de las secciones transversales producidas durante la preparación de las muestras. El proceso de adelgazamiento está acompañado de la formación de defectos o pequeños escalones en la superficie de las muestras. Generalmente estos defectos están distribuidos al azar debido a la rotación de la muestra durante el adelgazamiento. En las superredes tensadas la distribución de los defectos introducidos está influida por la distribución de la tensión, presentando las capas tensadas un espesor (en la dirección transversal) diferente que el de las capas de GaAs. Estas deshomogeneidades en el espesor de las secciones transversales producen una alteración del contraste de fase y por lo tanto impiden el ajuste con imágenes simuladas del contraste de fase. En estas muestras sólo una pequeña zona de una capa de GaP pudo ser ajustada al contraste de fase teórico (figura 4.17).

El ajuste permite determinar el espesor de la capa de GaP (tres monocapas) y su deformación [ $\epsilon_{\parallel}(\text{GaP})=3.6\%$ ], en total acuerdo con los resultados de difracción de rayos X.

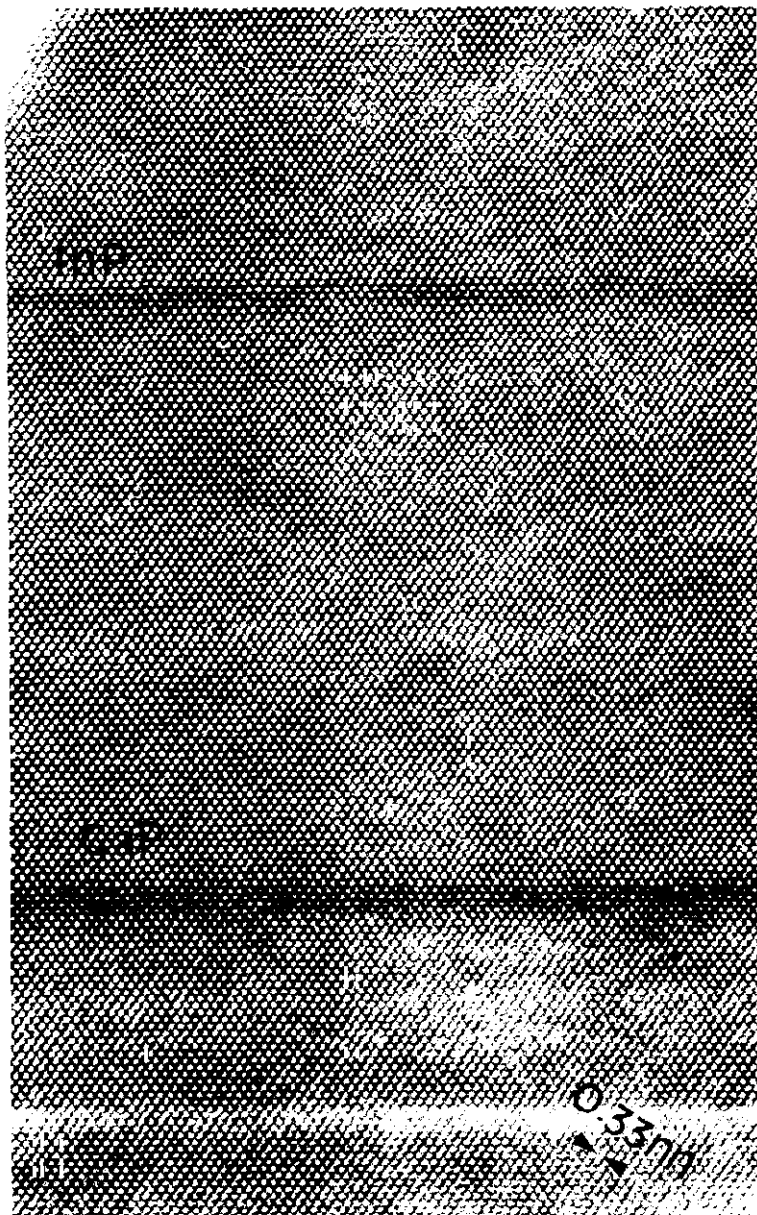
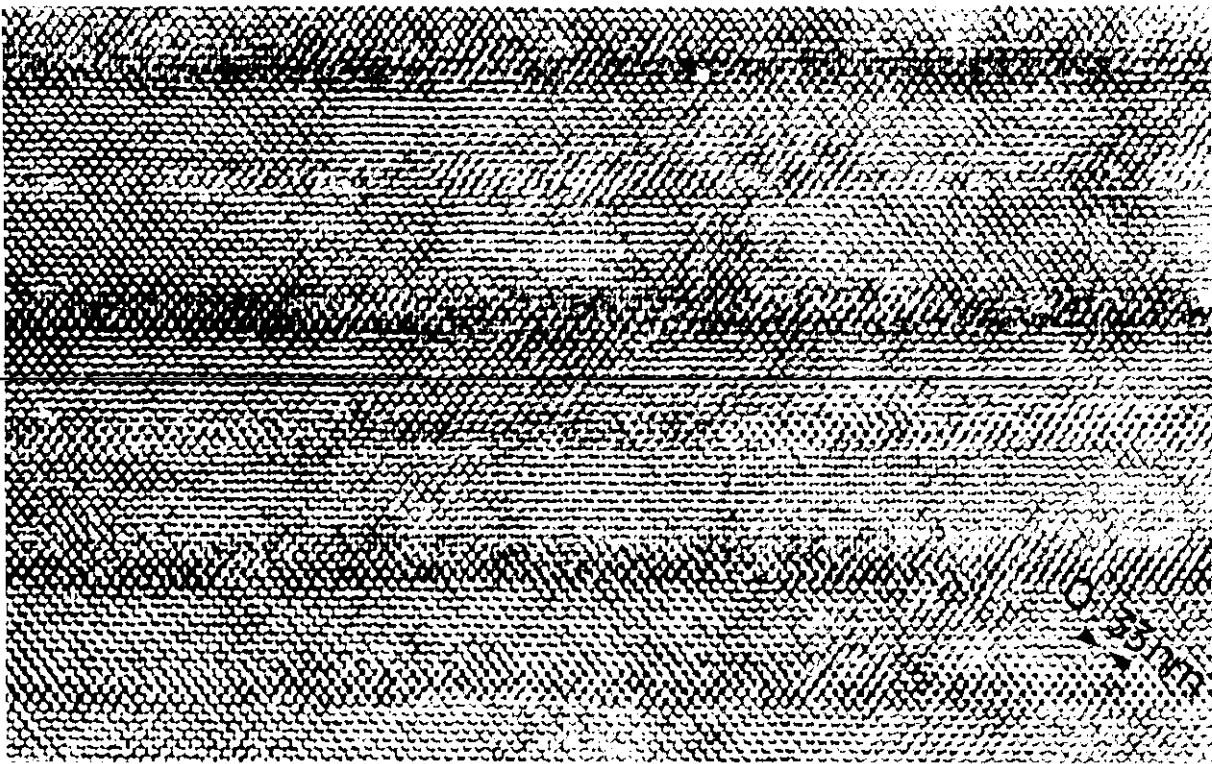
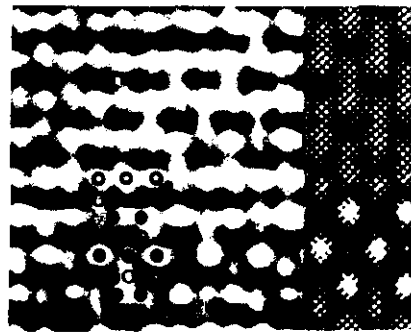


Figura 4.16 Imágenes de microscopía electrónica de alta resolución de las secciones transversales a lo largo de la dirección  $\langle 110 \rangle$  de las superredes  $(\text{GaAs})_{90} (\text{GaP})_2 (\text{GaAs})_{90} (\text{InP})_2$  (a) y  $(\text{GaAs})_{10} (\text{GaP})_2 (\text{GaAs})_{10} (\text{InP})_2$  (b).



- P
- Ga
- ◐ As

*Figura 4.17 Imagen de microscopía electrónica de alta resolución de la sección transversal a lo largo de la dirección  $\langle 110 \rangle$  de la superredes  $(\text{GaAs})_{10} (\text{GaP})_2 (\text{GaAs})_{10} (\text{InP})_2$ . En el recuadro se muestra la simulación de la imagen de contraste de fase.*

#### 4.3.5. Caracterización óptica.

La caracterización óptica de estas superredes muestra una gran diferencia entre las de periodo largo (muestra C) con las de periodo corto o medio (muestras A y B). La intensidad de luminiscencia (medida en las mismas condiciones) es dos órdenes de magnitud mayor en la muestra C que en las muestras A y B. Este hecho indica que existen centros de recombinación no radiativa en las muestras de periodo corto e intermedio. Estos centros podrían ser impurezas procedentes del fósforo o dislocaciones en concentración menor de la detectable por RX o microscopía electrónica ( $n_d \approx 10^7 \text{ cm}^{-2}$ ).

Un análisis más detallado por fotoluminiscencia de excitación y comparación con las transiciones predichas por cálculos  $\mathbf{k.p}$  se están llevando a cabo para identificar las transiciones de las superredes observables en los espectros de fotoluminiscencia y fotorreflectancia.

#### 4.3.6. Conclusiones.

El estudio realizado mediante difracción de rayos X y confirmado por otras técnicas demuestra que ALMBE es una técnica de crecimiento capaz de crecer estructuras GaAs/GaP/GaAs/InP donde las capas de GaP e InP están tensadas en sentidos opuestos y magnitud semejante produciendo una deformación neta de la superred nula. La caracterización por RX muestra que todas las superredes estudiadas son coherentes con el substrato, están libres de dislocaciones y presentan una alta calidad cristalina. La caracterización por microscopía electrónica confirma estos resultados y muestra que las intercaras GaAs/GaP y GaAs/InP son abruptas incluso a nivel atómico. La caracterización óptica indica la presencia de centros de recombinación no radiativos en las muestras de periodo corto debidos probablemente a impurezas introducidas por la célula de fósforo.

## **4.4. CARACTERIZACION ESTRUCTURAL DE SUPERREDES InAs/GaAs. CARACTERIZACION DE LASERES TENSADOS.**

### **4.4.1. Introducción.**

En este apartado se presenta la caracterización estructural de una serie de muestras láser tipo SCH-QW que realizadas sobre substratos de GaAs contienen superredes tensadas GaAs/InAs en la zona del pozo cuántico, y otra serie de muestras que constan sólo de la zona del pozo cuántico del láser, con superredes de GaAs/InAs de distintas composiciones. El objetivo del estudio fue determinar, por una parte, la estructura de capas (es decir llegar a conocer los parámetros estructurales de las muestras), y por otra su estado de tensión o relajación. Este punto es especialmente importante ya que el uso de capas tensadas en pozos cuánticos y superredes puede, en principio, mejorar las propiedades ópticas y de conducción, y por tanto también las características de funcionamiento de los dispositivos basados en ellos. Pueden conseguirse, por citar sólo un ejemplo, láseres con corriente umbral menor y mayor estabilidad con la temperatura.

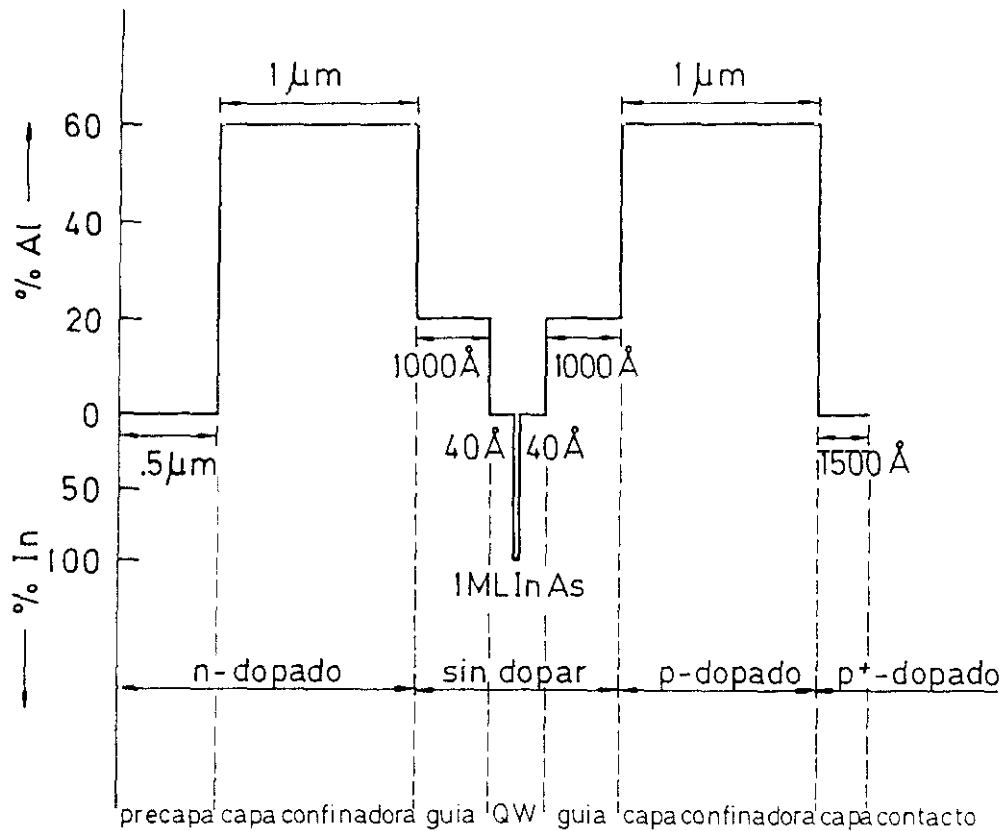
Sin embargo el uso de capas tensadas está limitado por el espesor a partir del cual se hace energicamente favorable la relajación por dislocaciones frente a la deformación elástica (espesor crítico). La nucleación de dislocaciones produce una degradación de la calidad cristalina que arruina las propiedades ópticas y de conducción de los materiales relajados.

Dentro del campo de los láseres tensados se ha intentado recientemente la sustitución del terciario GaInAs por capas ultrafinas de InAs o superredes de periodo corto GaAs/InAs con el objetivo de obtener material con más tensión y de mayor calidad. Diversos grupos han publicado resultados de dispositivos usando este tipo de estructuras [4.15 - 4.17].

Nosotros hemos usado difracción de rayos X combinada con la simulación de los difractogramas como un medio no destructivo y rápido de caracterizar estructuralmente estos dispositivos [4.18 y 4.19]. Evaluamos los parámetros estructurales, en especial el contenido total de indio (parámetro que determina la longitud de onda de omisión de estos láseres), y el proceso de relajación debido al contenido creciente de indio en la serie. También se usó microscopía electrónica de transmisión para confirmar el estado de relajación y para estudiar la estructura de defectos en estas estructuras. De este estudio se halla correlación entre la relajación existente en estas estructuras, las propiedades ópticas y las medidas de la corriente umbral de los láseres.

Que sepamos, es el primer estudio mediante la técnica de las interferencias de rayos X de estructuras láser tensadas.

La estructura de los láseres es la siguiente (figura 4.18): substrato de GaAs (001) dopado Si,  $0.5 \mu\text{m}$  de precapa de GaAs dopada n+, capa confinadora de  $1 \mu\text{m}$  de  $\text{Al}_{0.6}\text{Ga}_{0.4}\text{As}$  dopada n+ ( $n \sim 5 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ ), guía de ondas de  $1000 \text{ \AA}$  no dopada de  $\text{Al}_{0.2}\text{Ga}_{0.8}\text{As}$ , un pozo cuántico tensado, que difiere de muestra a muestra (se detalla más adelante),  $1000 \text{ \AA}$  de  $\text{Al}_{0.2}\text{Ga}_{0.8}\text{As}$  no dopado,  $1 \mu\text{m}$  de  $\text{Al}_{0.6}\text{Ga}_{0.4}\text{As}$  dopado p+ ( $p \sim 5 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ ) y  $1500 \text{ \AA}$  de GaAs dopado p++ ( $p \sim 5 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ ) como capa de contacto. Los cinco pozos cuánticos tensados contenidos en los láseres consistían en  $100 \text{ \AA}$  de  $\text{Ga}_{0.8}\text{In}_{0.2}\text{As}$  (muestra A) y en las demás  $80 \text{ \AA}$  de GaAs, N monocapas de InAs con  $N = 1, 3, 5$  y  $7$  (muestras B, C, D y E) separadas por 2 ó 3 monocapas de GaAs (ver tabla 4.IV). La segunda serie de pozos tensados se estudió para cubrir un rango mayor de distintos contenidos totales de InAs y distintos espesores de capas separadoras de GaAs.



*Figura 4.18 Esquema de las muestras de lasers tensados. En la serie se varía la composición del pozo cuántico (QW) tensado de acuerdo con la descripción de la tabla 4.IV. En el esquema se ha representado la muestra B que contiene GaAs y una monocapa de InAs en el pozo cuántico.*



muestra	composición del pozo cuántico
A	100 Å $\text{Ga}_{0.8}\text{In}_{0.2}\text{As}$
B	$(\text{GaAs})_{12} / \text{InAs} / (\text{GaAs})_{14}$
C	$(\text{GaAs})_8 / 3 [\text{InAs}/(\text{GaAs})_3] / (\text{GaAs})_7$
D	$(\text{GaAs})_3 / 5 [\text{InAs}/(\text{GaAs})_3] / (\text{GaAs})_4$
E	$(\text{GaAs})_3 / 7 [\text{InAs}/(\text{GaAs})_2] / (\text{GaAs})_3$
F	$(\text{GaAs})_3 / 3 [\text{InAs}/(\text{GaAs})_2] / (\text{GaAs})_3$
G	$(\text{GaAs})_3 / 5 [\text{InAs}/(\text{GaAs})_2] / (\text{GaAs})_3$
H	$(\text{GaAs})_3 / 3 [\text{InAs}/(\text{GaAs})_4] / (\text{GaAs})_3$
I	$(\text{GaAs})_3 / 5 [\text{InAs}/(\text{GaAs})_4] / (\text{GaAs})_3$
J	$(\text{GaAs})_3 / 4 [\text{InAs}/(\text{GaAs})_2] / (\text{GaAs})_3$

*Tabla 4.IV. Descripción de la composición del pozo cuántico de las muestras láser (A-E) y pozo tensado (F-J).*

Las muestras fueran crecidas a baja temperatura (350°C) mediante ALMBE (excepto la precapa de GaAs y la primera capa confinadora en el caso de los láseres). La descripción exacta del contenido de los pozos cuánticos de las distintas muestras se encuentra en la tabla 4.IV. y puede expresarse como  $P \times [(\text{InAs})_1(\text{GaAs})_Q]$ ; donde tenemos  $P= 1,3,5,7$ ,  $Q= 2$  ó  $3$  en la serie de los láseres, y  $P= 4$ ,  $Q=2$  en la serie con pozos tensados.

#### 4.4.2. Caracterización por difracción de rayos X.

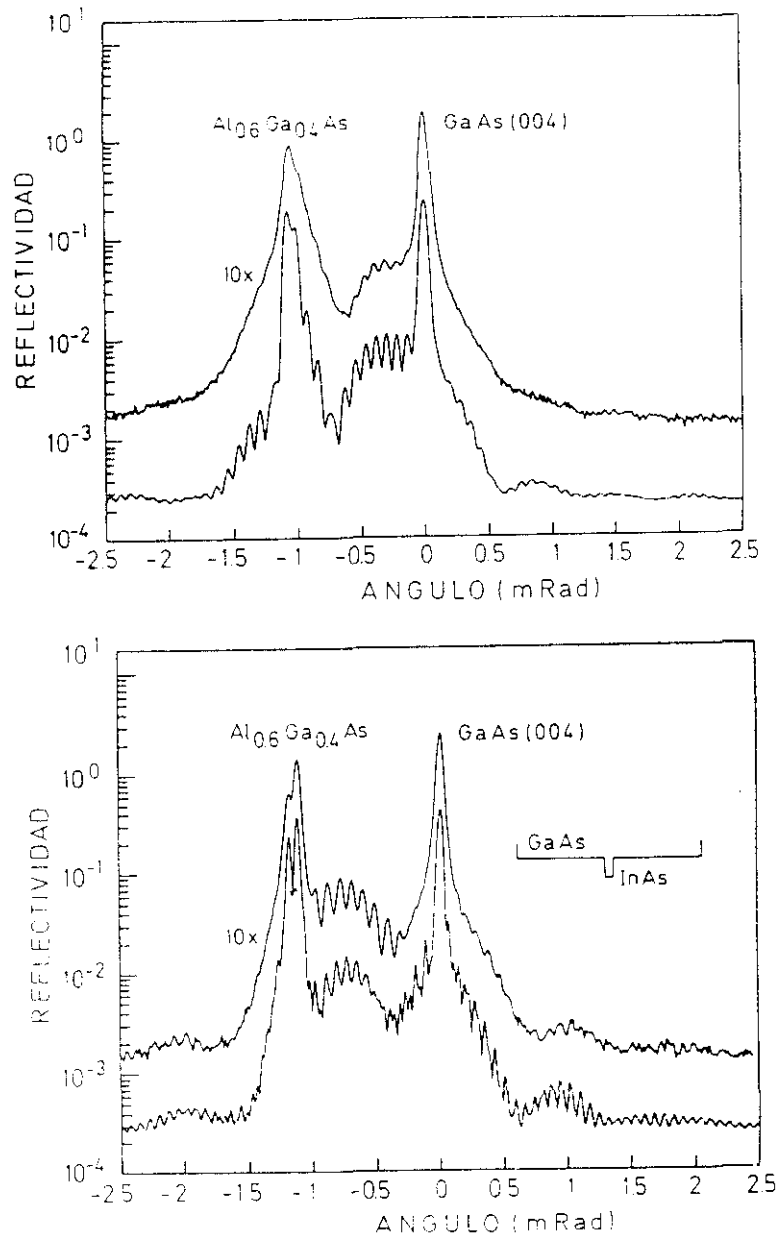
La caracterización por difracción de rayos X se llevó a cabo midiendo alrededor de la reflexión (004) del sustrato y comparando los difractogramas experimentales con difractogramas simulados. De esta forma se puede determinar los espesores, composición química y estado de tensión-relajación en las distintas capas. Hay que hacer notar que la gran complejidad de estas muestras produce una disminución en la resolución con la que determinamos los distintos parámetros estructurales de las capas (espesores, etc.).

Como se vio en el capítulo 2 en este tipo de estructura se producen interferencias de rayos X por lo que el análisis de la forma del perfil del difractograma nos proporciona valiosa información sobre la estructura.

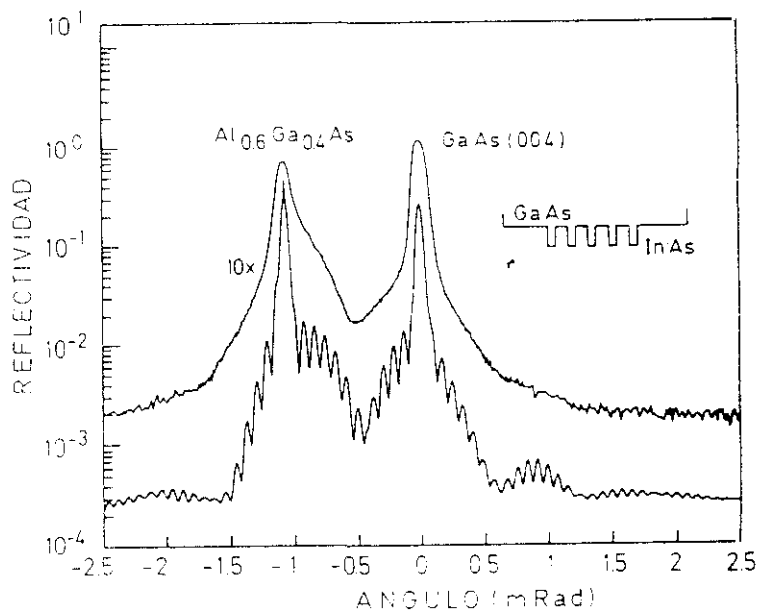
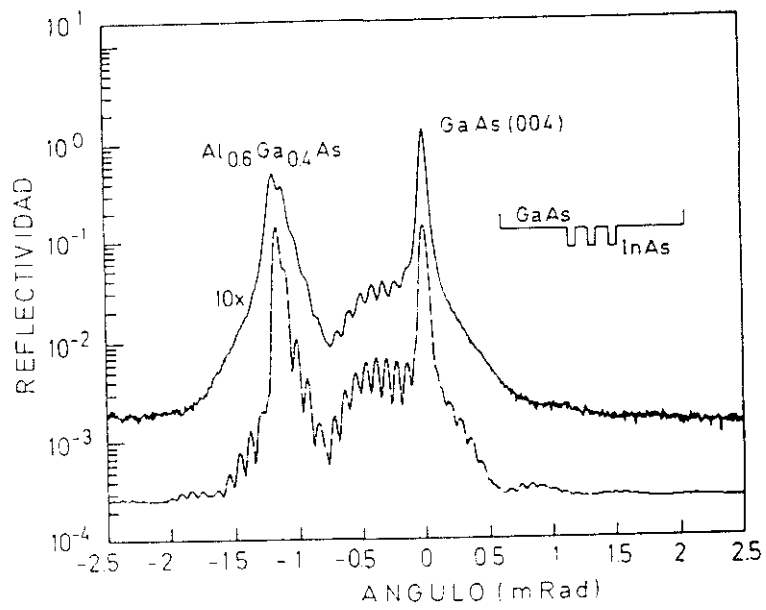
En esta serie de muestras se observó que existían interferencias de rayos X en las muestras en las que el pozo tensado consistía en 10 nm de  $\text{Ga}_{0.8}\text{In}_{0.2}\text{As}$  (muestra A), una monocapa de InAs (muestra B) y tres monocapas de InAs separadas por tres monocapas de GaAs (muestra C). En las figuras 4.19 y 4.20(a) mostramos los difractogramas simulados y experimentales de estas tres muestras.

Como puede verse el ajuste es muy bueno a pesar de la complejidad de la estructura láser.

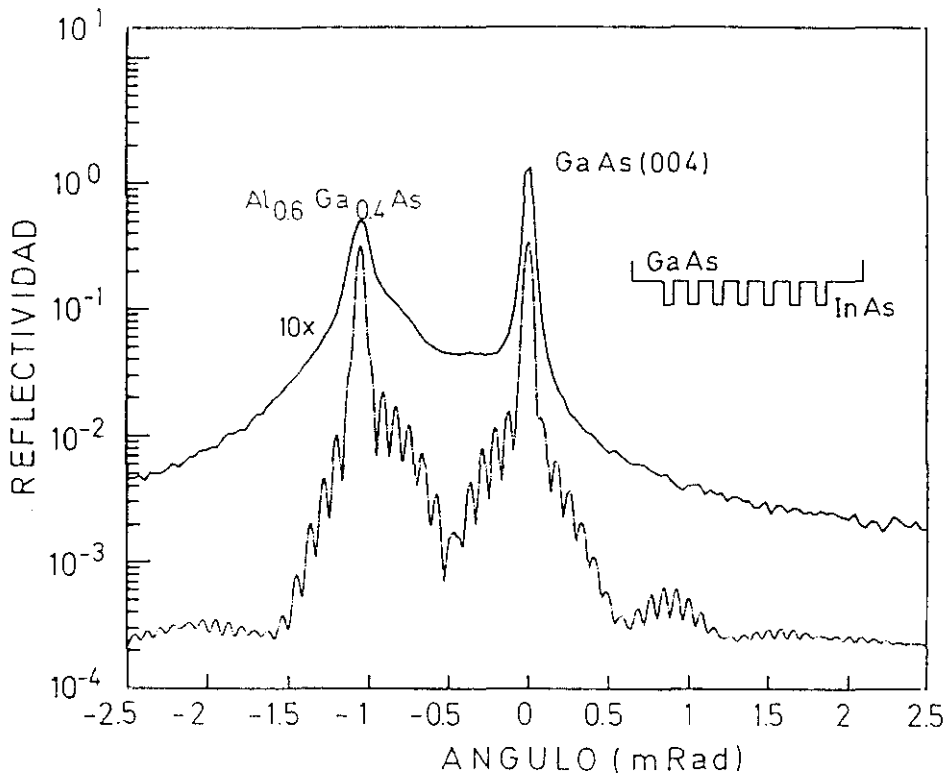
Las oscilaciones interferenciales tienen un periodo tan pequeño ( $\Delta\theta \sim 0.1$  mrad) que fue preciso medir estas muestras con un motor paso a paso con intervalo mínimo (motor SMC4 que se explica en el apartado 1. de esta memoria). Asimismo fue necesario mejorar la relación señal/ruido para que el ruido no enmascarara las pequeñas variaciones de intensidad propias de las interferencias. El tiempo de medida de estas muestras fue del orden de unas 10 horas. El buen ajuste y el fondo bajo nos indican que estas muestras están por debajo del espesor crítico.



**Figura 4.19** Difractogramas de doble cristal experimental (línea continua) y simulado (línea a puntos y trazos) de las muestras con GaInAs (a) y 1 monocapa (b) de InAs en el pozo cuántico. El difractograma experimental ha sido desplazado hacia arriba (correspondiente a un factor  $\times 10$ ) para facilitar la comparación.

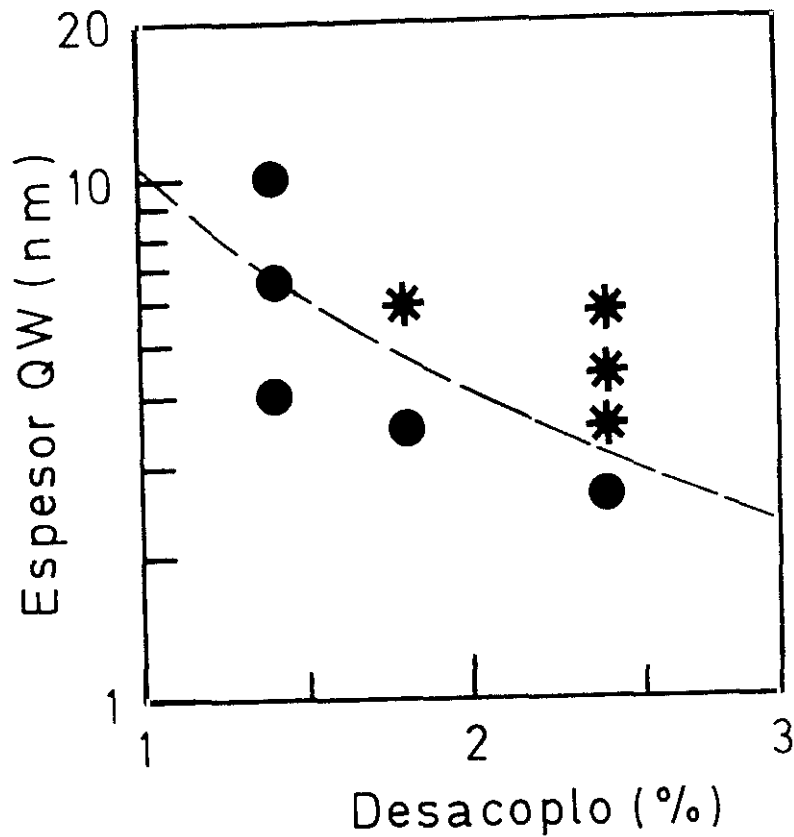


**Figura 4.20** Diffractogramas de doble cristal experimental (línea continua) y simulado (línea a puntos y trazos) de las muestras con 3 monocapas (a) y 5 monocapas (b) de InAs en el pozo cuántico. El diffractograma experimental ha sido desplazado hacia arriba (correspondiente a un factor  $\times 10$ ) para facilitar la comparación.



*Figura 4.21 Difractogramas de doble cristal experimental (línea continua) y simulado (línea a puntos y trazos) de la muestra con 7 monocapas de InAs en el pozo cuántico. El difractograma experimental ha sido desplazado hacia arriba (correspondiente a un factor  $\times 10$ ) para facilitar la comparación.*

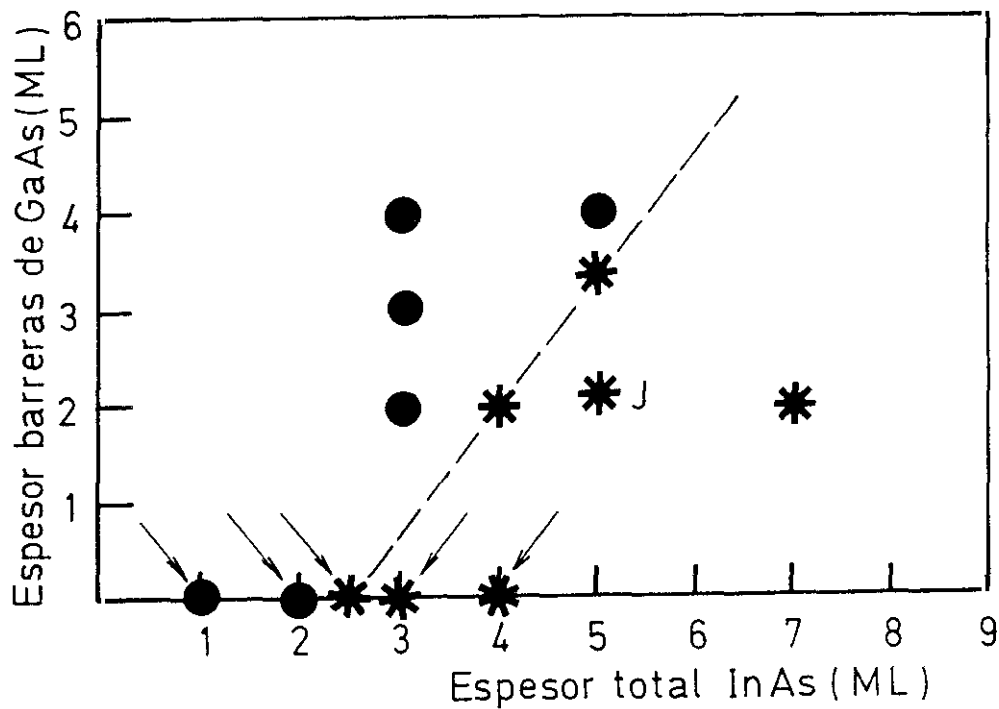
La muestra láser cuyo pozo cuántico tensado contenía un total de 5 monocapas de InAs no presenta interferencias de rayos X. Sin embargo la forma general del difractograma puede ser ajustado al difractograma simulado, lo que nos permite también en este caso dar una estimación de los parámetros estructurales de esta muestra aunque con un error mayor. En esta muestra ( $N=5$  ML de InAs) el fondo es todavía normal. Este hecho junto con la desaparición de las oscilaciones nos indican que se ha alcanzado el espesor crítico pero la densidad de defectos debe ser relativamente pequeña. De no ser así el fondo aumentaría por la presencia de dispersión inelástica en las capas con defectos. La comparación entre difractogramas experimental y simulado de la muestra con 7 monocapas de InAs en total se muestra en la figura 4.21. Como puede observarse presenta un fondo alto en el difractograma,



*Figura 4.22 Diagrama del valor del espesor del pozo cuántico (QW) en función del desacoplo para las distintas muestras estudiadas. Los círculos representan muestras tensadas y las estrellas muestras relajadas. La línea a trazos corresponde a la teoría de Matthews y Blakeslee.*

el pico de la epitaxia está ensanchado y no presenta interferencias de rayos X. Estos hechos nos indican que esta muestra ha rebasado el espesor crítico y que la densidad de dislocaciones es alta.

El análisis de los pozos tensados se realiza de una manera semejante. El estado de tensión o relajación se ha representado en las gráficas 4.22 y 4.23.



*Figura 4.23 Diagrama donde se ha representado el conjunto de muestras estudiadas de acuerdo al número total de capas de InAs en el pozo cuántico y el espesor de las capas separadoras de GaAs en monocapas (ML). La línea  $Q=1.26(P-2.3)$  separa las muestras tensadas (círculos) de las relajadas (estrellas).*

En la gráfica 4.22 se ha representado el conjunto de muestras en función de su desacoplo promedio y del espesor del pozo cuántico. La línea a trazos representa la teoría de espesores críticos de Matthews y Blakeslee [4.4]. Por encima de dicha línea las estructuras deben estar relajadas, mientras que por debajo deben estar tensadas. Puede verse que el ajuste es bastante bueno, excepto en la zonas de desacoplo bajo ( $f < 1.5\%$ ). Resultados experimentales de bastantes grupos [4.20 - 4.22] indican que la teoría de Matthews y Blakeslee subestima el valor del espesor crítico para valores bajos del desacoplo. En este sentido la "falta de acuerdo" con la teoría de Matthews y Blakeslee es explicable.

También hemos representado el conjunto de muestras en función del contenido total de InAs en el pozo y el espesor de GaAs entre las monocapas de InAs (figura 4.23).

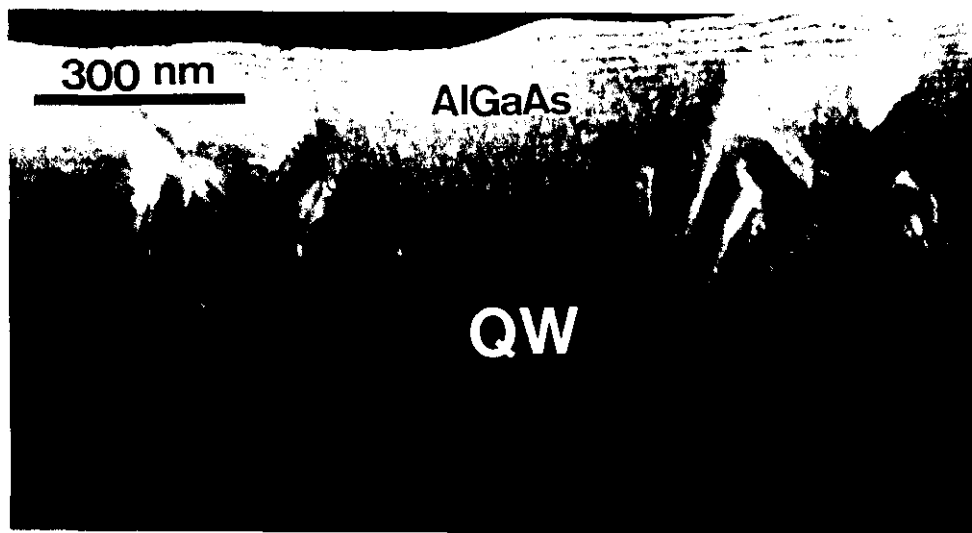
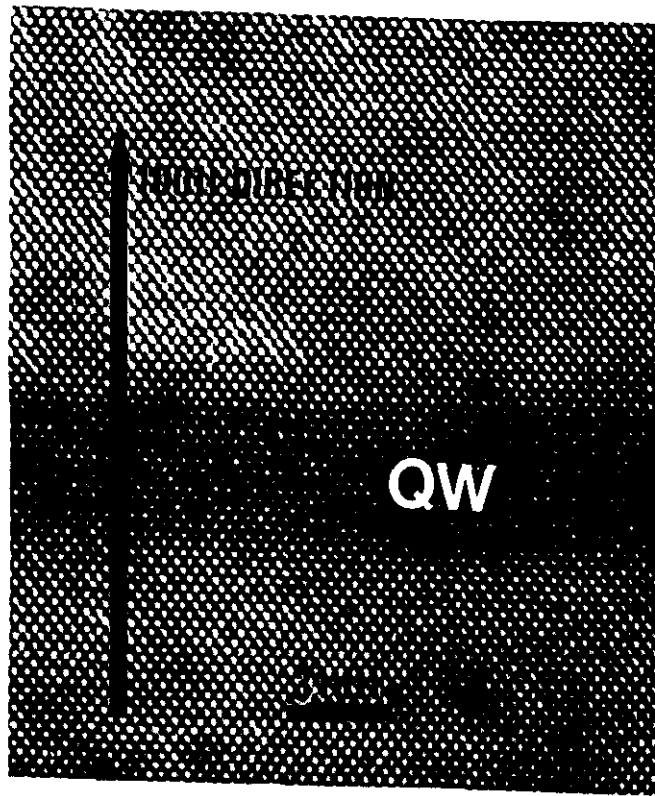
Puede verse que las zonas de muestras tensadas y relajadas están separadas por una línea recta  $Q = 1.26 (P-2.3)$  donde  $Q$  representa el espesor de GaAs separador y  $P$  el contenido total de InAs; la composición de la superred de las distintas muestras puede escribirse  $P \times [(InAs)_1(GaAs)_Q]$ . Los puntos a lo largo del eje X se han tomado de nuestro trabajo de determinación del espesor crítico de InAs en GaAs (apartado 3.1).

Este diagrama, sin ser una regla general, sí que permite prever rápidamente el estado de tensión de una cierta estructura dentro de estos rangos de concentraciones de InAs y GaAs. Citamos como ejemplo el caso de láser con 6 periodos de una superred  $(InAs)_1 / (GaAs)_4$  publicado por N.Chand y colaboradores [4.15]. Ellos mantienen que su estructura está tensada y tiene buenas características como láser, por ejemplo, con corriente umbral  $J_{th} = 100 \text{ A cm}^{-2}$  para láseres de 960 nm de longitud de cavidad. Según nuestro diagrama dicha estructura estaría relajada y presentaría, por tanto, peores características como láser. Sin embargo la baja densidad de corriente umbral nos sugiere que Chand y colaboradores no han comprobado el contenido total real de indio y toman como cierto el valor nominal de 6 monocapas.

Además, según nuestros cálculos la longitud de onda de emisión para dicha estructura debería ser mayor de la que obtienen. La discrepancia entre el estado de relajación y la longitud de onda de emisión nos sugiere que el contenido de indio en dicho láser tiene que ser menor que el nominal. Seguramente es debido a un problema de segregación del indio, fenómeno corriente en el crecimiento por MBE convencional. Esto nos muestra la importancia de la caracterización post-crecimiento para entender el comportamiento de los sistemas.

Estas muestras han sido caracterizadas por microscopía electrónica de transmisión [4.23]. El acuerdo en cuanto a la presencia de dislocaciones en las muestras láser es total: las muestras con  $Ga_{0.8}In_{0.2}As$ , 1 y 3 monocapas de InAs están libres de dislocaciones.





*Figura 4.24 (a) Imagen de microscopía electrónica de alta resolución de la zona del pozo cuántico (QW) tensado de una de las muestras libre de dislocaciones.*

*(b) Imagen de microscopía electrónica de transmisión tomada en condiciones de campo oscuro con una reflexión (220) de la muestra con 7 ML de InAs en el QW donde pueden verse las dislocaciones emergiendo del QW.*

La muestra con 5 monocapas de InAs tiene una densidad de dislocaciones  $n_d \sim 10^7$   $\text{cm}^{-2}$ , y la muestra con 7 monocapas de InAs tiene una densidad de dislocaciones de  $n_d \sim 10^8 \text{cm}^{-2}$ . Imágenes de microscopía electrónica de transmisión de una muestra libre de dislocaciones y otra con dislocaciones se muestran en las figuras 4.24 (a) y (b), respectivamente.

Las muestras fueron caracterizadas ópticamente [4.17] por fotoluminiscencia, fotorreflectancia y fotocorriente. El acuerdo entre las transmisiones observadas en las medidas ópticas y las resultantes de un cálculo de función de onda envolvente [4] es muy bueno para los láseres tensados (muestras A,B y C). Las transiciones de las muestras láser relajadas D y E no se ajustan considerando los parámetros estructurales nominales y que el parámetro de red de la estructura es igual al del substrato de GaAs. El ajuste mejora cualitativamente si se considera el estado de relajación encontrado por difracción de rayos X.

Se fabricaron láseres de área ancha (40 micras) y se estudiaron sus características tales como corriente umbral y emisión espectral en régimen pulsado. La caracterización de estas muestras como dispositivos indica que tienen características similares a los láseres de aleación. Las muestras con 10 nm de  $\text{Ga}_{0.8}\text{In}_{0.2}\text{As}$  y 1 y 3 monocapas totales de InAs (muestras A,B y C) tienen buenas características láser: corriente umbral  $J_{th} = 1.97 \text{kA cm}^{-2}$  y longitud de onda  $\lambda = 884 \text{ nm}$  para la muestra B [4.16]. El láser con 5 monocapas de InAs no presenta emisión láser, como es de esperar teniendo en cuenta la alta densidad de dislocaciones en la zona activa de la estructura.

#### 4.4.5. Conclusiones

Hemos aplicado la difracción de rayos X a la caracterización de estructuras láser que contenían superredes GaAs/InAs en la zona del pozo cuántico. Se muestra que la difracción de rayos X proporciona información muy útil tanto de los parámetros estructurales como del estado de relajación progresiva en este tipo de dispositivos complejos. Se encontró que la frontera entre muestras tensadas y relajadas corresponde a una recta  $Q = 1.26(P-2.3)$ , donde  $Q$  es el número de monocapas de GaAs separador y  $P$  el número total de monocapas de InAs.

El acuerdo con la caracterización por microscopía electrónica de transmisión es muy bueno. La relajación encontrada explica las propiedades ópticas y como dispositivos láser de estas estructuras.

#### 4.5. REFERENCIAS DEL CAPITULO 4

- 4.1. L.González, A.Ruiz, Y. González, A.Mazuelas and F. Briones. *Heterostructures on Silicon: one step further with Silicon*. Y.I. Nissim and E. Rosencher, eds. Kluwer Academic Publishers (1989), p. 37-44.
- 4.2. C.T. Foxon, B.A. Joyce and M.T. Norris. *J. Cryst. Growth* **49**, 132 (1980).
- 4.3. G.Matsushima and S. Gonda. *Jpn. J.Appl. Phys* **15**, 2093 (1976).
- 4.4. J. W. Matthews and A. E. Blakeslee, *J. Cryst. Growth* **27**, p. 118 (1974)
- 4.5. R. People and J. C. Bean, *Appl. Phys. Lett.* **47**, 322 (1985).
- 4.6. M. D. Lind, G. J. Sullivan, T. Y. Liu and H. Kroemer, *J. Appl. Phys.* **64**, 2746 (1988).
- 4.7. T. E. Crumbaker, H. Y. Lee, M. J. Hafich and G. J. Robinson. *Appl. Phys. Lett.* **54**, 140 (1989)
- 4.8. G. Armelles, M. Recio, J. Meléndez, A. Ruiz, F. Briones, K. Khirouni, J. Barrau and N. Lauret. *Jpn. J. Appl. Phys* **28**, L1495 (1989).
- 4.10. M.Recio,et al. SPIE Vol 1361: Physical Concepts of Materials for Novel Optoelectronic Device Applications I, (Bellingham,1991), p. 469
- 4.11. L.Tapfer, O. Brandt, K. Ploog, M. Ospelt and H. von Känel, *Proc. of the 20th Int. Conf. Phys. Semicond.*, (Thessaloniki, Greece, 1990).
- 4.12. A.Mazuelas, J.Meléndez, M.Garriga, C.Ballesteros, D.Gorthsen and F.Briones *J.Cryst.Growth* (en prensa) (1992)
- 4.13. C.Ballesteros, D.Gerthsen, A.Mazuelas, A.Ruiz and F.Briones. *Proceedings of the X European Congress on Electron Microscopy*. Granada, Spain.
- 4.14. M.I. Alonso, P. Castrillo, G. Armelles, A. Ruiz, M. Recio and F. Briones, *Phys. Rev. B* **45**, 9054 (1992).
- 4.15. N.Chand, N.K. Dutta, S.N.G. Chu and J. Lopata, *Elect. Lett.* **22**, 2009 (1991)
- 4.16. M.L. Dotor, P. Huertas, J. Meléndez, A. Mazuelas, M. Garriga, D. Golmayo and F.Briones. *Electronics Letters*, **28**, p. 935 (1992)

- 4.17. M.L. Dotor, J. Meléndez, P. Huertas, A. Mazuelas, M. Garriga, D. Golmayo and F.Briones, *J. Cryst. Growth* (en prensa) (1992)
- 4.18. A. Mazuelas, J. Meléndez, M.L. Dotor, P. Huertas, M. Garriga, D. Golmayo and F. Briones. *J. Appl. Phys*, (en prensa) (1992)
- 4.19. A.Mazuelas, S.I.Molina, G.Aragón, J.Meléndez, M.L.Dotor, P.Huertas and F.Briones, *J.Cryst.Growth* (en prensa) (1992)
- 4.20. J. Whaley and P. I. Cohen, *Appl. Phys. Lett.* **57** p. 144 (1990)
- 4.21. T. G. Andersson, Z. G. Chen, V. D. Kulakovskii, A. Uddin and T. Vallin, *Appl. Phys. Lett.* **51** p. 752 (1987)
- 4.22. M. Grundmann, U. Lienert, J. Christen, D. Bimberg, A. Fischer-Colbrie and J. N. Miller, *J. Vac. Sci. Technol.* **B 8** p. 751 (1990)

# **CAPITULO 5. DISEÑO DE SUPERREDES TENSADAS PARA EPITAXIAS GaAs/Si**

## **5.1. INTRODUCCION**

En los capítulos anteriores hemos estudiado diversos sistemas desacoplados y su proceso de relajación. En este capítulo trataremos de la relajación de GaAs crecido sobre sustratos de Si y de la aplicación de los estudios de espesores críticos de materiales desacoplados al diseño de una estructura filtrante para los defectos en epitaxias de GaAs sobre Si. En el apartado 5.1. comentaremos brevemente la importancia tecnológica del GaAs sobre Si, los problemas que presenta este sistema material, algunas soluciones propuestas para superar estos problemas y prestaremos especial atención al caso de superredes filtrantes. En el apartado 5.2. veremos los criterios que hemos seguido para el diseño de la superred filtrante así como sus parámetros estructurales. El apartado 5.3. trata sobre la determinación de los espesores de las capas constituyentes de la superred y el 5.4. sobre la relación que deben guardar estos entre sí y la relación que deben guardar las deformaciones. En el apartado 5.5. se exponen nuestros resultados experimentales sobre los campos de tensiones y dislocaciones en epitaxias de GaAs sobre Si y las consecuencias que obtuvimos para el diseño de la superred filtrante. En el apartado 5.6. se sintetizan los estudios anteriores en una propuesta de superred filtrante.

De entre todos los sistemas desacoplados destaca por su importancia tecnológica el arseniuro de galio sobre silicio [5.1]. Aunque el silicio es el semiconductor más utilizado industrialmente, algunas de sus propiedades físicas, como el gap indirecto o la masa eficaz de los electrones, no son las más adecuadas a las necesidades de ciertos dispositivos. El uso de semiconductores III-V con estructuras de banda más adecuadas para dispositivos optoelectrónicos o de alta velocidad resulta cada vez más necesario.

En la microelectrónica de final de los años noventa es previsible que tengan un papel muy importante las heteroestructuras de semiconductores III-V integradas monolíticamente sobre Si, debido a que permiten conjugar las ventajas de los dos materiales:

- bajo coste, gran resistencia, conductividad térmica alta, grandes obleas y posibilidad de integrar funciones en escala muy alta de integración (VLSI) por parte del silicio,
- mayor velocidad electrónica, menor disipación de potencia por conmutación y, sobre todo, propiedades optoelectrónicas ("gap" directo), por parte del arseniuro de galio.

A las ventajas del crecimiento de GaAs sobre Si se unen las posibilidades de otros semiconductores compuestos III-V crecidos habitualmente sobre GaAs, como por ejemplo :  $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{As}$  /  $\text{Al}_{1-y}\text{In}_y\text{As}$  y  $\text{GaAs}_{1-x}\text{P}_x$  / GaAs (parámetro de red en el rango 5.5-6.06 Å y longitud de onda en el rango 0.5-3.5  $\mu\text{m}$  ). Además, si se dominan las técnicas de diseño de capas previas para que la capa epitaxial de GaAs no tenga una excesiva cantidad de defectos, se podrá extender esta experiencia a otros III-V (InP para emisión en 1.3 a 1.5  $\mu\text{m}$  o InAs/InSb para el infrarrojo medio), abriéndose un inmenso campo de posibilidades en combinación con las ventajas de la tecnología de Si.

El crecimiento de estructuras complejas de semiconductores III-V sobre silicio presenta una serie de problemas intrínsecos debidos a la diferencia de parámetros de red ( $\sim 4\%$  con el GaAs,  $\sim 8\%$  con el InP,  $\sim 12\%$  con el InAs), y a la gran diferencia en los coeficientes de dilatación térmica. Estas diferencias producen un campo de tensiones en la intercara que da lugar a dislocaciones en la epitaxia con la consiguiente degradación de las propiedades eléctricas, fragilidad, etc.

En el caso concreto de GaAs sobre Si, la diferencia de parámetros de red provoca la aparición de una densidad de dislocaciones cerca de la intercara de ambos materiales  $n_d \sim 10^{12} \text{ cm}^{-2}$ . Esta densidad de defectos es enorme teniendo en cuenta que para que

un dispositivo cuyo funcionamiento esté basado en la conducción por portadores minoritarios sea posible, la densidad de dislocaciones debe de ser  $n_d \leq 10^5 \text{ cm}^{-2}$ ,

Así, la presencia de una gran densidad de dislocaciones en las epitaxias de GaAs sobre Si es uno de los principales obstáculos a superar para conseguir dispositivos basados en GaAs integrados monolíticamente sobre Si. El principal objetivo es, por tanto, conseguir mejorar la calidad cristalina de la zona epitaxial donde se haría el dispositivo. Dada la importancia tecnológica del tema se han propuesto innumerables métodos para intentar disminuir la densidad de dislocaciones; aparte del crecimiento de superredes tensadas filtrantes de dislocaciones que será objeto del apartado 3.2 de esta memoria, en lo que sigue se comentarán otros métodos que se han utilizado:

- Crecimiento de capas de GaAs gruesas [5.2].

El crecimiento de espesores mayores mejora la calidad cristalina porque aumenta la probabilidad de que dislocaciones trepantes (que se propagan por los planos  $\{111\}$ ) se encuentren suficientemente cerca como para interactuar y aniquilarse. Según se va reduciendo la densidad de las dislocaciones trepantes por aniquilación se hace más improbable que las dislocaciones restantes se encuentren y el proceso continúe. Claramente el proceso se hace menos eficaz según aumenta el espesor de la epitaxia y se reduce la densidad de dislocaciones. Sin embargo, la diferencia de coeficientes de dilatación térmica provoca tensiones al enfriar la muestra que pueden llegar a provocar la aparición de grietas si los espesores son muy grandes, por lo que esta opción tiene muchas limitaciones.

- Recocidos térmicos [5.3]

El objetivo es aportar energía térmica para que las dislocaciones puedan moverse e interactuar para aniquilarse. Los recocidos pueden ser in-situ, ex-situ y en forma continua o en ciclo térmico.

El recocido in-situ se realiza en la misma cámara de crecimiento subiendo la temperatura hasta 800-850°C en atmósfera de As. Suele durar del orden de varios



minutos. El recocido ex-situ se realiza fuera de la cámara con temperatura inicial la temperatura ambiente.

Los ciclos térmicos consisten en variaciones periódicas de la temperatura y pueden producirse con el crecimiento detenido o en curso, en este caso se habla de superredes de tensiones térmicas.

Con ácidos térmicos, en general, se consiguen mejores resultados que con recocidos a temperatura constante. Este método suele usarse combinadamente con superredes tensadas o superredes AlAs/GaAs [33]

- Dopado del GaAs [5.3 - 5.5].

Se ha observado que el GaAs dopado tiene una menor densidad de dislocaciones. Aunque no se sabe con exactitud la razón de esta reducción del número de dislocaciones se cree que es debida al endurecimiento del material. El método más usado es el dopado isoelectrónico con In aunque también se usa el dopado con Si.

Se ha conseguido reducir la densidad de dislocaciones en un factor 7 mediante dopado con In [5.3] y un factor 2.5 dopando con Si [5.4].

Una variante de esta aproximación es el crecimiento de superredes dopadas [5.5]. En éstas, las dislocaciones son atraídas por los campos eléctricos de las capas dopadas , lo que limita su propagación.

- Crecimiento sobre sustratos desorientados [5.6 y 5.7].

Por la distribución de escalones inherentes a este tipo de sustratos, se consigue una nucleación preferente de dislocaciones de tipo I en cada escalón (en condiciones ideales). Se consigue una relajación por dislocaciones que quedan confinadas a la región de la intercara GaAs/Si y por tanto la densidad de dislocaciones trepantes en la zona activa es menor. Este método es muy utilizado porque se eliminan los dominios de antifase (APD).

- Crecimiento sobre sustratos grabados [5.8 y 5.9].

Este método consiste en el crecimiento de GaAs sólo en ciertas zonas o ventanas de

la oblea de Si. Las dimensiones de los motivos grabados o ventanas son del orden de  $\mu\text{m}$ . Se ha observado [5.8] que el proceso de relajación en las epitaxias de GaAs/Si se produce de forma diferente si las dimensiones laterales del GaAs son mucho menores que las habituales. En este caso las dislocaciones trepantes que son torcidas por campos de tensiones pueden llegar al borde del motivo de GaAs, desapareciendo. Tiene el inconveniente de requerir más pasos tecnológicos (definición de las máscaras, litografía, ataque anisótropo, etc.)

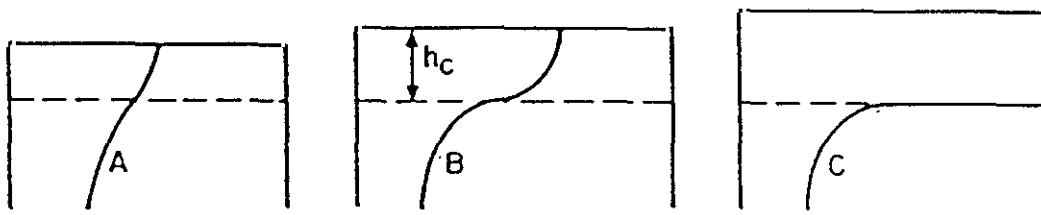
Otra de las técnicas más habituales, y la que se aborda en este trabajo, es el crecimiento de una superred tensada para frenar la propagación de las dislocaciones trepantes [5.10 - 5.49].

Sin embargo, hay que notar que ninguno de estos métodos por separado o utilizados conjuntamente han dado resultados espectaculares, observándose densidades de dislocaciones  $n_d \sim 10^7 \text{ cm}^{-2}$ . Hay muy pocas excepciones donde se hayan conseguido densidades de dislocaciones compatibles con la fabricación de dispositivos optoelectrónicos. Esto se debe a que realmente no se conocen bien los mecanismos de relajación de los distintos materiales, cómo dependen éstos de las propiedades físicas de los mismos. Tampoco se suele tener en cuenta el efecto de la relajación de la tensión, debido a la diferencia de los coeficientes de dilatación térmica, que aparece durante el proceso de enfriamiento del sistema epitaxia-substrato desde la temperatura de crecimiento hasta temperatura ambiente. Es decir, se trata de un campo de trabajo abierto desde el punto de vista básico y cuyas implicaciones tecnológicas son evidentes.

Nosotros hemos aprovechado la experiencia en crecimiento y caracterización de sistemas tensados, como se ha descrito en los capítulos anteriores de esta memoria, para introducirnos en el campo del diseño de capas filtrantes de dislocaciones para sistemas epitaxiales con gran diferencia de parámetros de red, en concreto GaAs sobre Si.

## 5.2. CRITERIOS Y PARAMETROS ESTRUCTURALES DE LA SUPERRED FILTRANTE

Ya en 1970 Matthews y colaboradores [5.50] propusieron el crecimiento de capas tensadas para mejorar la calidad del GaAs crecido homoepitaxialmente (sobre substratos de GaAs). El mecanismo propuesto por Matthews y colaboradores es el siguiente: al encontrar la dislocación trepante un campo de tensiones se torcerá quedando (idealmente) confinada a la capa tensada (figura 5.1). La fuerza necesaria para torcer la dislocación deberá superar cierta fuerza umbral, la fuerza que existe en la línea de la dislocación  $F_l$ . La tensión en la capa debería ser lo suficientemente grande como para absorber la relajación que produce el hecho de torcer las



*Figura 5.1 Etapas del desplazamiento de una dislocación (línea continua) hacia el borde lateral de la muestra según aumenta el espesor de la capa tensada. El espesor de la capa tensada ( $h$ ) para la situación A está por debajo del espesor crítico ( $h < h'_c$ ) que se alcanza en B ( $h = h'_c$ ), y en C  $h$  está por encima del espesor crítico ( $h > h'_c$ ).*

dislocaciones trepantes y crear tramos de dislocaciones de desacoplo. Es decir, la tensión debería ser mayor que la necesaria para convertir todas las dislocaciones trepantes que interceptaran la capa tensada en dislocaciones de desacoplo.

En la propuesta de Matthews y colaboradores [5.51] la relación entre el desacoplo,  $f$ , y el espesor crítico para que se produzca el movimiento de dislocaciones,  $h'_c$ , hacia el borde lateral es:

$$h'_c = b (1 - \nu \cos^2 \alpha) \ln(h'_c/b) / [8 \pi f (1 + \nu) \cos \lambda ]$$

donde  $b$  es el módulo del vector de Burgers,  $\nu$  es el módulo de Poisson,  $\alpha$  es el ángulo entre el vector de Burger  $\mathbf{b}$  y la longitud de la línea de dislocación situada en el plano de la intercara y  $\lambda$  es el ángulo entre  $\mathbf{b}$  y la dirección en la intercara que es perpendicular a la línea de intersección del plano de deslizamiento y la intercara.

Valores habituales de estas magnitudes son:

$$b = 4 \text{ \AA}, \nu = 0.33, \cos \lambda = \cos \alpha = 0.5)$$

Este nuevo parámetro de espesor crítico para torcer las dislocaciones,  $h'_c$ , es ligeramente menor que el espesor crítico para la formación de dislocaciones  $h_c$ . [3.51]

El modelo de Matthews y colaboradores también permite calcular la densidad máxima de dislocaciones que es posible eliminar de la epitaxia torciéndolas hacia los bordes laterales de la muestra. Esta densidad máxima es:

$$n_d^{\max} = 8 f / b L$$

donde  $f$  es el desacoplo,  $b$  el módulo del vector de Burgers y  $L$  el lado de un cuadrado imaginario de igual área que la de la muestra.

$n_d^{\max}$  toma unos valores típicos del orden de  $10^6 \text{ cm}^{-2}$ , que representa concentraciones del orden de las que hay en las mejores epitaxias de GaAs/Si que no cuentan con superredes filtrantes [5. y 5. ].

En lugar de tener una única capa tensada se ha encontrado más conveniente [5. ] usar un apilamiento de capas de distintos materiales, una superred en la terminología habitual. Las superredes filtrantes más utilizadas en la literatura son GaInAs / GaAs y GaAsP / GaAs.

La estructura de superred permite tener muchas capas tensadas (por debajo del espesor crítico para la nucleación de dislocaciones,  $h_c$ , cada una de ellas) si alternamos convenientemente el signo de la tensión de las capas. Como vimos en el capítulo 4 de esta memoria para superredes GaP/InP una estructura constituida por dos materiales, uno con parámetro de red mayor que el GaAs y otro con parámetro de red menor, hace posible tener capas tensadas (las capas constituyentes de la superred) mientras la superred como conjunto puede tener una deformación nula (ó muy pequeña) respecto al sustrato, y ser de espesor, en principio, ilimitado. Una estructura de este tipo, simétricamente tensionada, para epitaxias GaAs/Si fue propuesta por T. Nishimura y colaboradores en 1987 .,

Sin embargo, los resultados obtenidos hasta ahora no permiten establecer un consenso ni sobre el mecanismo de reducción de la densidad de dislocaciones (ver por ejemplo [5.53]), ni más concretamente sobre las condiciones que debería cumplir la superred tensada para ser efectiva.

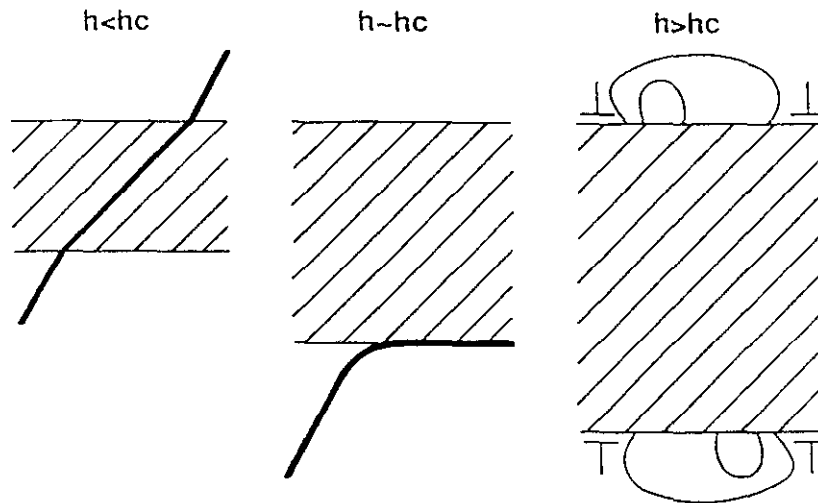
Al realizarse el crecimiento epitaxial fuera del equilibrio termodinámico hay muchos factores (como temperatura y modo de crecimiento, desorientación del sustrato, etc.) que pueden tener una gran importancia y no quedan reflejados en un modelo "universal" que englobe todos los parámetros.

Nosotros hemos intentado una aproximación al problema del filtrado de dislocaciones mediante una superred tensada que además de recoger criterios muy aceptados en la literatura contiene elementos originales que no han sido utilizados hasta el momento.

A continuación describiremos los **criterios** que hemos usado en este trabajo para el diseño de la superred :

1º) Consideramos válido el mecanismo de reducción de la densidad de dislocaciones propuesto por Matthews y colaboradores. Una capa tensada torcerá, en principio, las dislocaciones idealmente hasta el borde de la muestra. Aunque este criterio es aceptado

por la mayoría de los grupos que trabajan en este tema hay otros grupos que usan mecanismos filtrantes de dislocaciones distintos [5.53 - 5.55].



*Figura 5.2 Para espesores ( $h$ ) mayores que el crítico ( $h_c$ ) la energía elástica acumulada puede provocar la nucleación de dislocaciones.*

2º) Consideramos cierto que la efectividad de las capas de la superred será mayor cuanto más energía elástica tenga acumulada, siempre que ésta sea inferior a la correspondiente para nuclear dislocaciones. Tampoco hay unanimidad sobre este criterio aunque es el más aceptado.

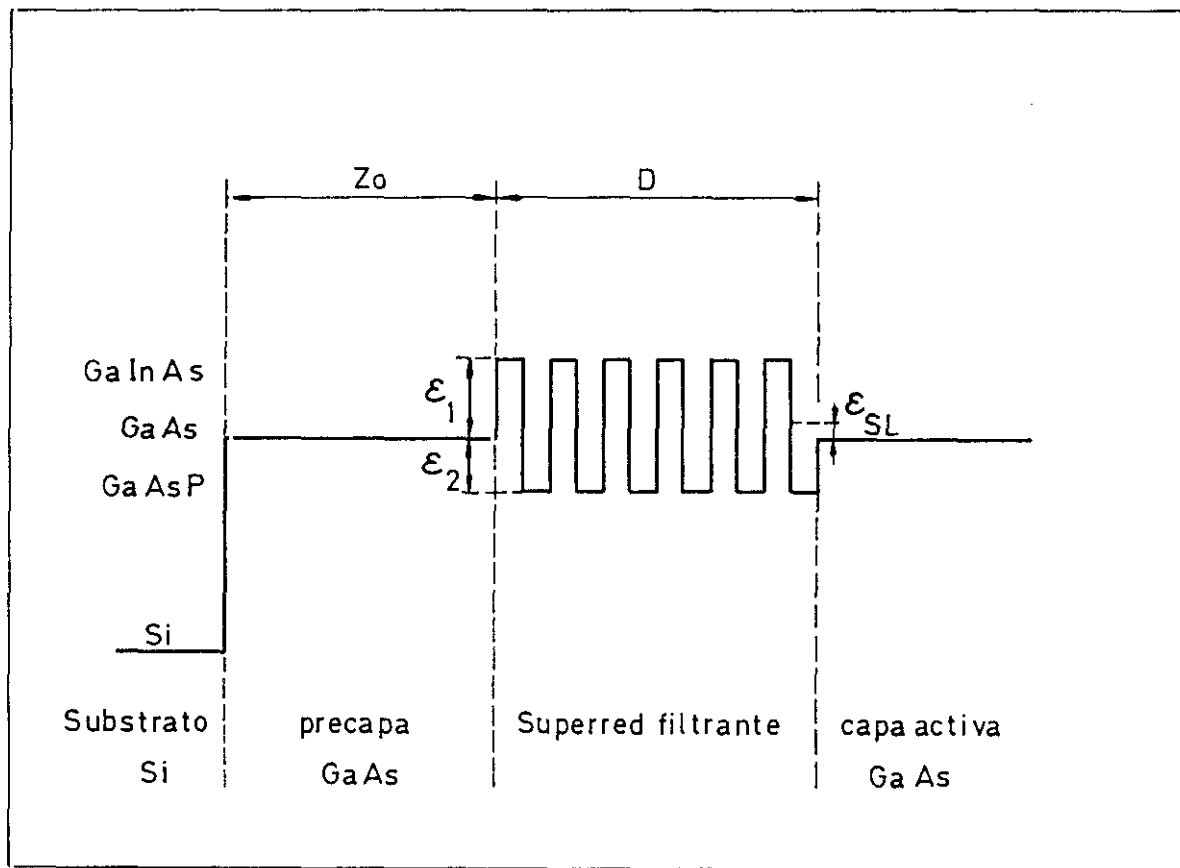
3º) La superred de capas de deformación alternada debería ser efectiva porque permite obtener un parámetro de red de la superred suficientemente próximo al del GaAs. De este forma el espesor de la superred puede ser, en principio, ilimitado. Muchos grupos diseñan estructuras con parámetro de red promedio claramente diferente del GaAs, usando generalmente el sistema material GaAs/GaAsP para obtener un parámetro de red promedio menor que el GaAs o el sistema GaAs/GaInAs para obtener un parámetro de red mayor que el GaAs.

4º) La densidad de dislocaciones que tendría que filtrar la superred debería ser lo suficientemente baja como para que la interacción entre dislocaciones Mathews  $< 10^6$   $\text{cm}^{-2}$  sea pequeña. Si las dislocaciones sufren el efecto de los campos de tensión de otras dislocaciones, la efectividad del campo de tensiones sobre la superred será mucho menor. La densidad de dislocaciones que hay que filtrar depende esencialmente del espesor de la precapa de GaAs crecida antes de la superred. En la literatura este parámetro varía enormemente.

A continuación describimos los **parámetros** estructurales que definen la superred filtrante:

$Z_0$  espesor de la precapa de GaAs entre el substrato de Si y la superred tensada (figura 5. ). La función de esta capa es reducir la densidad de dislocaciones en el GaAs lo suficiente como para que la superred filtrante sea efectiva. Es necesario, por tanto, conocer a qué distancia de la intercara GaAs/Si la densidad de dislocaciones es suficientemente baja como para que la superred sea efectiva. Para ello se ha medido experimentalmente la distribución de dislocaciones en función de la distancia a la intercara GaAs/Si para determinar  $Z_0$  (apartado 5.5 de esta memoria).

$\epsilon_1, \epsilon_2$  deformaciones de las capas que constituyen la superred (figura 5.3). La eficacia de la superred filtrante aumenta si la tensión de las capas aumenta [5. y 5. ]. Sin embargo, si la tensión es muy grande obliga a limitar el espesor de las capas que constituyen la superred. De lo contrario se puede producir la relajación de estas capas con el consiguiente aumento de la densidad de dislocaciones.



**Figura 5.3** Parámetros estructurales de una superred filtrante para epitaxias de GaAs sobre Si. Se ha indicado el espesor de la precapa de GaAs,  $Z_0$ , las deformaciones  $\epsilon_1$ ,  $\epsilon_2$  y los espesores  $d_1$ ,  $d_2$ , de las capas constituyentes de la superred, la deformación  $\epsilon_{SL}$  correspondiente a la tensión neta de la superred respecto al GaAs y su espesor total,  $D$ .

$\epsilon_{SL}$  deformación correspondiente a la tensión neta de la superred (figura 5.3),  $\epsilon_{SL} = (a_{SL}^{eq} - a_0) / a_0$  donde  $a_{SL}^{eq}$  representa el parámetro de red de equilibrio de la superred y  $a_0$  es el parámetro de red del GaAs. El valor de  $a_{SL}^{eq}$  (y por lo tanto de  $\epsilon_{SL}$ ) se ha estimado por un programa de minimización de la energía elástica (apartado 5.3). Con la adecuada combinación de materiales y espesores se puede conseguir que  $\epsilon_{SL}$  tenga un valor nulo (con tensión nula respecto al GaAs), positivo o negativo, o bien diseñar la superred filtrante para hacer una



"ingeniería de capas pretensadas" para que el GaAs superficial tenga cierta tensión. Esto último es interesante como veremos mas adelante para contrarrestar las tensiones que aparecen en el GaAs sobre Si al enfriar a temperatura ambiente, debido a la diferencia de coeficientes de dilatación térmica entre ambos materiales.

$d_1$ ,  $d_2$  espesores de las capas que constituyen la superred filtrante (figura 5.3). Para una cierta tensión de estas capas  $\epsilon_1$  y  $\epsilon_2$  los espesores  $d_1$  y  $d_2$  están limitados por los espesores críticos correspondientes. Por otro lado  $d_1$  y  $d_2$  deben ser lo suficientemente grandes como para torcer las dislocaciones. Si son excesivamente estrechos comparados con el tamaño del campo de tensiones asociado a las dislocaciones no serán efectivas al no ser "sentidos" por las dislocaciones.

$D$  espesor total de la superred filtrante (figura 5.3 ). Aunque el espesor total de la superred filtrante no está limitado por razones fundamentales sí que lo está por razones prácticas: gasto de materiales, tiempo de crecimiento, desgaste del sistema de crecimiento, etc.

### 5.3. ESTIMACION DEL ESPESOR DE LAS CAPAS DE LA SUPERRED

El espesor de las capas de la superred debería ser mayor a las dimensiones típicas del campo de deformaciones que rodea a las dislocaciones. De no ser así las deformaciones de dicho campo podrían ser del orden, o incluso mayores, que las deformaciones asociadas a la capa tensada de la superred. En este caso la capa sería prácticamente transparente para las dislocaciones y no conseguiría torcerlas.

Para estimar el espesor de las capas ( $d_1$  y  $d_2$ ) nos hemos basado en el trabajo de M. Mazzer y colaboradores [5.56] quienes calcularon el campo de deformaciones elásticas

causado por una distribución periódica de dislocaciones rectas, dispuestas paralela y uniformemente en la intercara entre dos materiales.

Haciendo uso de las expresiones del campo de deformaciones de M. Mazzer y colaboradores puede verse [5.57] que la deformación se reduce al 0.1% hacia los 30 Å de distancia, tanto para dislocaciones del tipo I como del tipo II. Hacia los 100 Å de distancia el campo de deformaciones es prácticamente nulo.

Es conocido [5.58] que la energía de este campo de deformaciones asociado a la dislocación decrece con el inverso del cuadrado de la distancia al núcleo de la dislocación ( $W \sim r^{-2}$ ). Luego para dislocaciones aisladas podemos hacer una estimación de la reducción en la energía del campo de deformaciones que se produce al alejarnos una distancia del orden de 100 Å. Una longitud característica en estos sistemas es el radio del núcleo de la dislocación que suele tomarse  $b \approx 4 \text{ Å}$ . A una distancia de 100 Å estamos a  $r \sim 25 b$ . La disminución de energía es aproximadamente  $W/W' \sim b^2 / (25 b)^2$  un factor  $25^{-2} = 1 / 625$  del orden del 0.1%.

En realidad la distribución de dislocaciones en epitaxias de GaAs sobre Si es mas complicada que la utilizada por M. Mazzer y colaboradores por lo que conviene estimar  $d_1$  y  $d_2$  con un margen de seguridad grande. Nosotros hemos considerado que unos 500 Å es un espesor adecuado.

Esta estimación implica además que la distancia promedio entre dislocaciones antes de ver filtradas debería ser también del orden de 100-500 Å.

## 5.4 DETERMINACION DE LAS RELACIONES DE ESPESORES Y DE DEFORMACIONES

Como ya se mencionó anteriormente, hemos realizado la determinación de las relaciones de espesores ( $d_1/d_2$ ) y de deformaciones ( $\epsilon_1/\epsilon_2$ ) utilizando un modelo basado en la minimización de energía elástica. Es sabido que aunque la capa epitaxial crezca con el parámetro de red del substrato tiene tendencia a relajarse a su parámetro de red de equilibrio. Este parámetro de red de equilibrio es el parámetro de red de volumen en los compuestos binarios. En las aleaciones y superredes se estima generalmente su parámetro de red de equilibrio por interpolación lineal o simple promedio algebraico de los parámetros de red de los materiales constituyentes.

Nosotros creemos que es más realista considerar que el parámetro de red de equilibrio es el que se corresponde con el mínimo de la energía elástica. Hemos realizado un programa que evalúa la energía elástica de los diversos materiales que constituyen la superred considerando que todos tienen un parámetro de red en el plano ( $a_{\parallel}$ ) común. Se considera que todos los materiales sufren la elongación de Poisson en la dirección de crecimiento. El valor de esta elongación es el que predice la teoría elástica:

$$a_{\perp} = a (1 + 2 C_{12}/C_{11}) - 2 a_{\parallel} C_{12} / C_{11}$$

El programa calcula los términos del tensor de deformaciones elásticas ( $\epsilon_{ij}$  con  $i,j = x,y,z$ ) de cada material:

$$\epsilon_{xx} = (a_{\parallel} - a) / a$$

$$\epsilon_{yy} = (a_{\parallel} - a) / a$$

$$\epsilon_{zz} = (a_{\perp} - a) / a$$

$$\epsilon_{xy} = \epsilon_{xx}$$

$$\epsilon_{yz} = (\epsilon_{xx} + \epsilon_{zz}) / 2$$

$$\epsilon_{zx} = \epsilon_{yz}$$

También calcula los términos de la densidad de energía elástica, U, de cada material:

$$U = 0.5 C_{11} (\epsilon_{xx}^2 + \epsilon_{yy}^2 + \epsilon_{zz}^2) + C_{12} (\epsilon_{yy}\epsilon_{zz} + \epsilon_{zz}\epsilon_{xx} + \epsilon_{xx}\epsilon_{yy}) + 0.5 C_{44} (\epsilon_{yz}^2 + \epsilon_{zx}^2 + \epsilon_{xy}^2)$$

Se multiplica esta densidad de energía por el volumen de la celda unidad y por el número de celdas para cada material en un período de la superred.

Finalmente el programa calcula el parámetro de red para el que la energía elástica en un período de la superred es mínima.

En el caso de que los constituyentes de la superred sean aleaciones ternarias en lugar de binarios, los parámetros de red y las constantes elásticas se calculan por interpolación lineal de los valores de los binarios constituyentes de la aleación. De esta manera, cubrimos todo el rango de superredes compuestas a partir de GaInAs, GaInP y GaAsP.

De entre todas las posibles combinaciones de espesores y deformaciones compatibles con la deformación neta escogida,  $\epsilon_{SL}$ , se selecciona aquella que este próxima al espesor crítico determinado experimentalmente. Para las superredes GaAs/GaP hemos usado los espesores críticos obtenidos por nosotros mismos (apartado 4. ) [5.59] y para las capas de GaInAs hemos combinado nuestra experiencia con valores tomados de la literatura [5.60 - 5.64].

## 5.5. DETERMINACION POR DIFRACCION DE RAYOS X DE LOS CAMPOS DE TENSIONES Y DISLOCACIONES EN EPITAXIAS GaAs/Si.

Como vimos en el apartado anterior, para que la superred filtro sea efectiva la densidad de dislocaciones ha de ser menor que un cierto orden. Por lo tanto, es necesario conocer la distribución de dislocaciones en epitaxias de GaAs sobre Si y su dependencia con el espesor de la capa de GaAs para definir a qué distancia de la intercara GaAs/Si la interacción y posible aniquilación entre dislocaciones hace que la densidad de éstos haya disminuido desde  $10^{12}$  cm<sup>-2</sup> hasta dicha cota. Por ello hemos utilizado la técnica de difracción de rayos X de doble cristal.

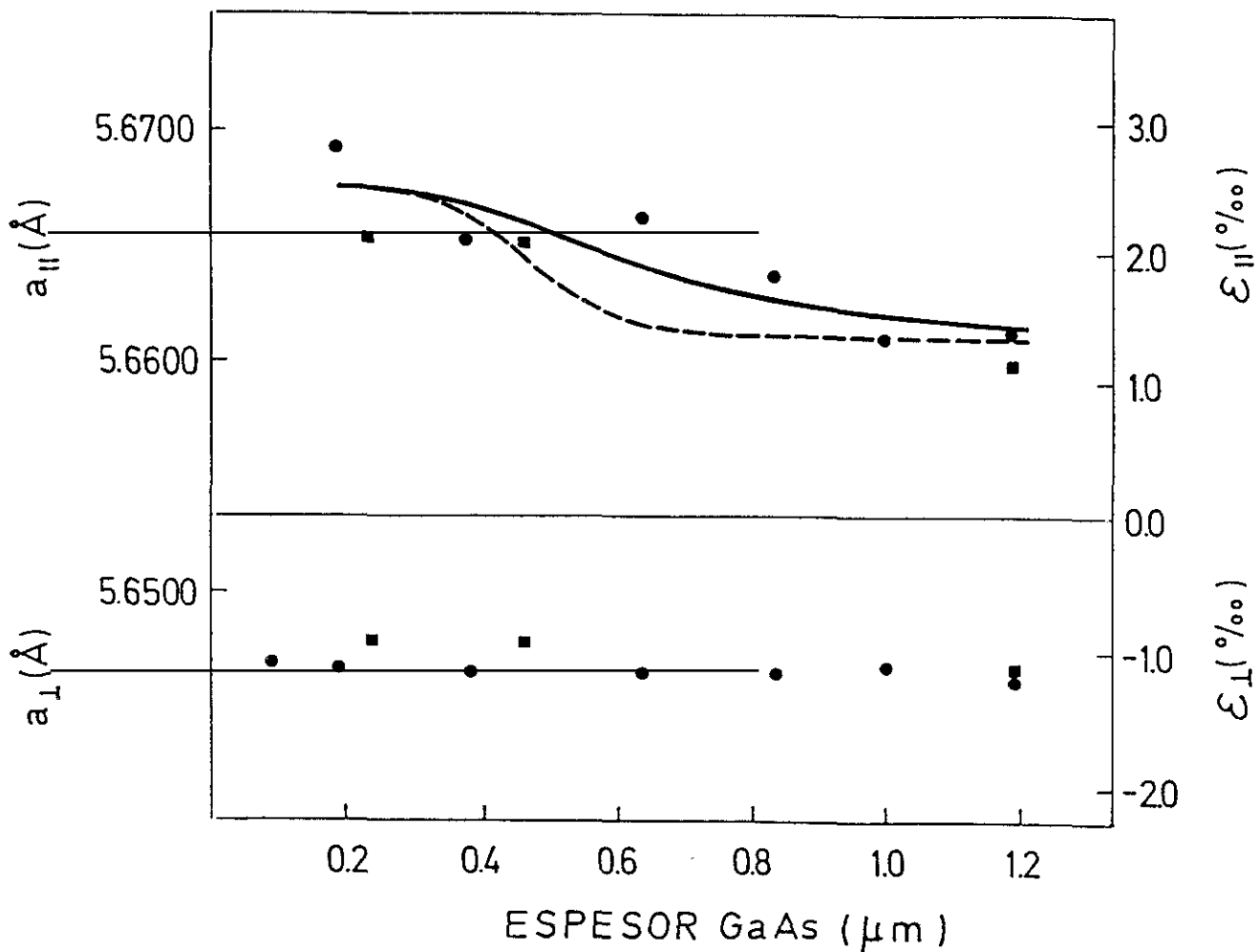
Las medidas se realizaron sobre capas epitaxiales de GaAs 1200 nm de espesor, crecidas sobre substratos de Si por MBE. Después del crecimiento la capa de GaAs fue sometida a un proceso de decapado químico de forma que de esta capa epitaxial se fabricaron muestras de espesores crecientes desde 1000 Å, para poder hacer una caracterización en profundidad de la epitaxia.

Se realizaron medidas de la reflexión (004) en dos azimuts opuestos y de la reflexión (115) en la configuración ( $\Theta-\phi$ ,  $\Theta+\phi$ ) (apartado 2. ) [5.67]. De estas medidas se obtienen los valores del parámetro de red en el plano ( $a_{\parallel}$ ) y en la dirección de crecimiento ( $a_{\perp}$ ). También se obtuvieron los valores de las deformaciones  $\epsilon_{\parallel}$  y  $\epsilon_{\perp}$ , del basculamiento ("tilt") y de la anchura de pico en la reflexión (004) del pico del GaAs.

### 5.5.1. Resultados experimentales

En la figura 5.4 se han representado los valores de  $a_{\parallel}$  ( $\epsilon_{\parallel}$ ) y  $a_{\perp}$  ( $\epsilon_{\perp}$ ) obtenidos a partir de las reflexiones (004) y (115). Las características generales de estas gráficas son:

- el valor de la deformación en el plano es positiva a pesar de tener el GaAs un parámetro de red mayor que el Si. Esto es debido a la diferencia de coeficientes de dilatación. Es decir el GaAs se contrae más que el Si en el proceso de enfriamiento lo que provoca que el GaAs tenga una tensión biaxial de extensión en el plano de crecimiento cuando enfriamos la muestra a temperatura ambiente.



*Figura 5.4 Determinación experimental del campo de tensiones en epitaxias de GaAs sobre Si. Se ha representado el parámetro de red en el plano  $a_{||}$  y en la dirección de crecimiento  $a_{\perp}$  (y las correspondientes deformaciones  $\epsilon_{||}$ ,  $\epsilon_{\perp}$ ) en función del espesor de GaAs. La línea continua representa el ajuste a los valores experimentales y la línea de trazos es una estimación del valor de  $a_{||}$  donde se ha restado el efecto de promediado de los rayos X (ver texto).*

El valor de la deformación puede calcularse

donde  $\alpha_{Si}$  y  $\alpha_{GaAs}$  son los coeficientes de dilatación térmica del Si y del GaAs respectivamente. En el rango de temperaturas considerado  $\alpha_{Si} - \alpha_{GaAs}$  toma el valor

$$\epsilon = \int (\alpha_{Si} - \alpha_{GaAs}) dT$$

[5.68]:

$$\alpha_{Si} - \alpha_{GaAs} = -3.18 \cdot 10^{-6} + 2.844 \cdot 10^{-10} T \text{ (K)}$$

$\epsilon$  es del orden de 0.2 % , valor muy próximo al encontrado por rayos X para espesores del orden de 0.2  $\mu\text{m}$  (figura 5.4).

- los parámetros de red en el plano ( $a_{\parallel}$ ) y perpendicular a él ( $a_{\perp}$ ) no guardan la relación elástica:

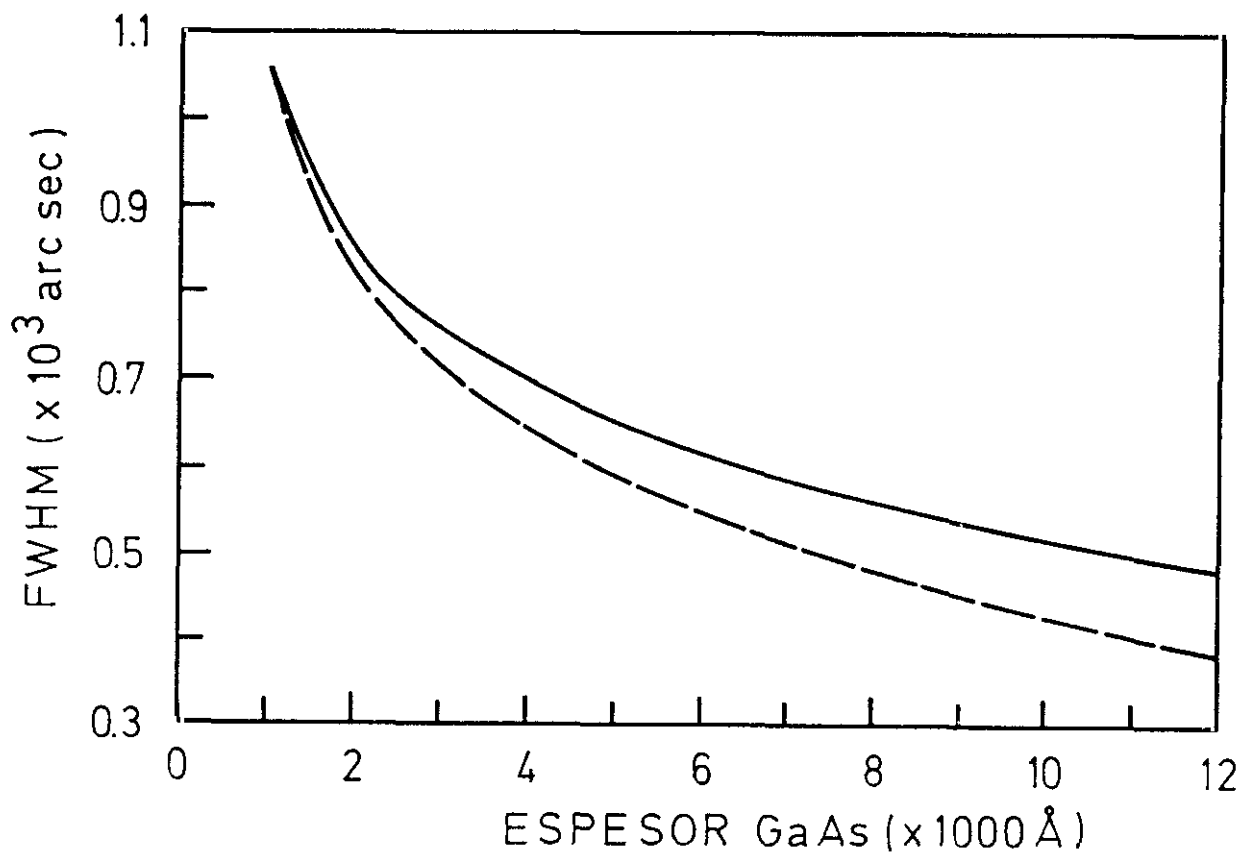
$$a_{\perp} = a (1 + 2 C_{12}/C_{11}) - 2 a_{\parallel} C_{12} / C_{11}$$

donde  $a$  es el parámetro de red del GaAs en volumen,  $C_{11}$  y  $C_{12}$  son las constantes elásticas del GaAs,  $a_{\parallel}$  es el parámetro de red en el plano y  $a_{\perp}$  es el parámetro de red en la dirección de crecimiento. Expresado en función de las deformaciones,  $\epsilon_{\perp}$  y  $\epsilon_{\parallel}$  :

$$\epsilon_{\perp} = -(2C_{12}/C_{11})\epsilon_{\parallel}$$

Recordamos que cuando un material elástico se dilata en un plano, sufre una contracción en la dirección perpendicular (elongación de Poisson). La explicación de esta falta de comportamiento elástico en los primeros miles de Å crecidos después del Si se encuentra en la alta densidad de dislocaciones presentes cerca de la intercara GaAs/Si. Esta puede estimarse a partir de la figura 5.5. En esta figura se ha representado la anchura de pico de la reflexión (004) del GaAs medida por rayos X. La anchura de un pico de rayos X de una capa es función de la longitud de coherencia (o volumen que difracta coherentemente). En una epitaxia libre de dislocaciones la

anchura de pico está limitada inferiormente por el espesor de la capa. Sin embargo, en una capa de material dislocado la longitud de coherencia puede ser mucho menor que el espesor de la capa produciendo un ensanchamiento del pico y de esta forma la anchura del pico de rayos X nos sirve de **cota superior a la densidad de dislocaciones presentes en la epitaxia**. Se considera una cota superior puesto que además de dislocaciones existen otros tipos de defectos (defectos de apilamiento, etc.) que también contribuyen a esta anchura.



*Figura 5.5 Determinación experimental de la anchura de pico a mitad de altura (FWHM) de la reflexión (004) del GaAs de la que se obtiene la densidad de dislocaciones. La línea continua representa el ajuste a los valores experimentales y la línea de trazos es una estimación del valor de la anchura de pico donde se ha restado el efecto de promediado de los rayos X (ver texto).*



Debería hablarse por tanto de una "densidad de defectos" en lugar de densidad de dislocaciones, pero con esta salvedad, la técnica de difracción de rayos X es una técnica estándar muy empleada para determinar la "densidad de dislocaciones" [5.69 y 5.70].

Esta anchura está relacionada con la densidad de dislocaciones a través de la expresión:

$$n_d = (\text{FWHM})^2 / 9b^2$$

donde  $n_d$  es la densidad de dislocaciones, FWHM es la anchura del pico de difracción de rayos X del GaAs en la reflexión (004) y  $b$  es módulo del vector de Burgers de las dislocaciones ( $b = 4 \text{ \AA}$ ). La gráfica nos muestra el decrecimiento de la densidad de dislocaciones en el GaAs según nos alejamos de la intercara GaAs/Si.

Es comprensible que un material de tan alta densidad de dislocaciones ( $10^{12} \text{ cm}^{-2}$  en la intercara) se comporte plásticamente. Para espesores próximos a  $1 \text{ \mu m}$  el material se comporta elásticamente, lo que ha sido observado también por otros autores [5.71].

Hay que tener en cuenta que los rayos X penetran toda la capa epitaxial y parte del sustrato por lo que dan una información promediada en la dirección de crecimiento. Para contrarrestar este efecto de promediado hemos realizado un cálculo sencillo que consiste en dividir el espesor total en segmentos de  $0.05 \text{ \mu m}$  de espesor. A cada uno de estos segmentos de distancia a la intercara GaAs/Si se le asignaron unos valores de deformación en una distribución supuesta inicial. Luego calculamos la deformación a una distancia  $Z_p$  promediando a todos los segmentos más próximos a la intercara ( $Z_n < Z_p$ ). Por prueba y error ajustamos una distribución de deformaciones  $\epsilon_{||}(Z_n)$  a la observada experimentalmente.

Es decir, partimos de una distribución:

$$\epsilon_{||}(Z_n) \quad \text{con} \quad Z_n = n \cdot 0,05 \text{ \mu m}$$

llamamos  $\epsilon_{||}$  promediada ( $\epsilon_{||}^P$ ) a:

$$\epsilon_{||}^P = (1/P) \sum_{n=1}^{n=P} Z_n$$

ajustamos las curvas  $\epsilon_{\parallel}^p(Z) = \epsilon_{\parallel}^{\text{exp}}(Z)$ , donde  $\epsilon_{\parallel}^{\text{exp}}(Z)$  es la deformación experimental en función de la distancia a la intercara GaAs/Si.

Este proceso nos permite valorar cuál sería una distribución más realista de la deformación en función de la distancia  $Z$  a la intercara GaAs/Si sin el efecto de promediado que producen los rayos X. Hay que reconocer que este proceso sólo permite un conocimiento cualitativo de la distribución de deformaciones puesto que la determinación de la deformación experimental está afectada por un error experimental importante:

$$\epsilon_{\parallel} = 4-5 \pm 10^{-4} \quad ; \quad (\Delta\epsilon/\epsilon) = 5 \times 10^{-4} / 1 \times 10^{-3} = 0.5 \text{ (en el caso más desfavorable)}$$

El cálculo de la función  $\epsilon_{\parallel}(Z_d)$  se muestra en la figura (5.4) (línea discontinua) y da una variación más abrupta de  $\epsilon_{\parallel}$  en función de la profundidad que lo que indica la medida de rayos X (línea continua).

Para un mejor diseño de la superred filtrante también era necesario conocer la distancia entre dislocaciones en función del espesor de GaAs.

En primer lugar se obtuvo una estimación más realista de la anchura de pico de la reflexión (004) del GaAs por un proceso análogo al descrito en los párrafos anteriores, con el objeto de eliminar el efecto de promediado de los rayos X.

La anchura de pico deconvolucionada se muestra en la figura 5.5. Puede verse que nuestra estimación da un descenso más abrupto que el que presentan los datos experimentales.

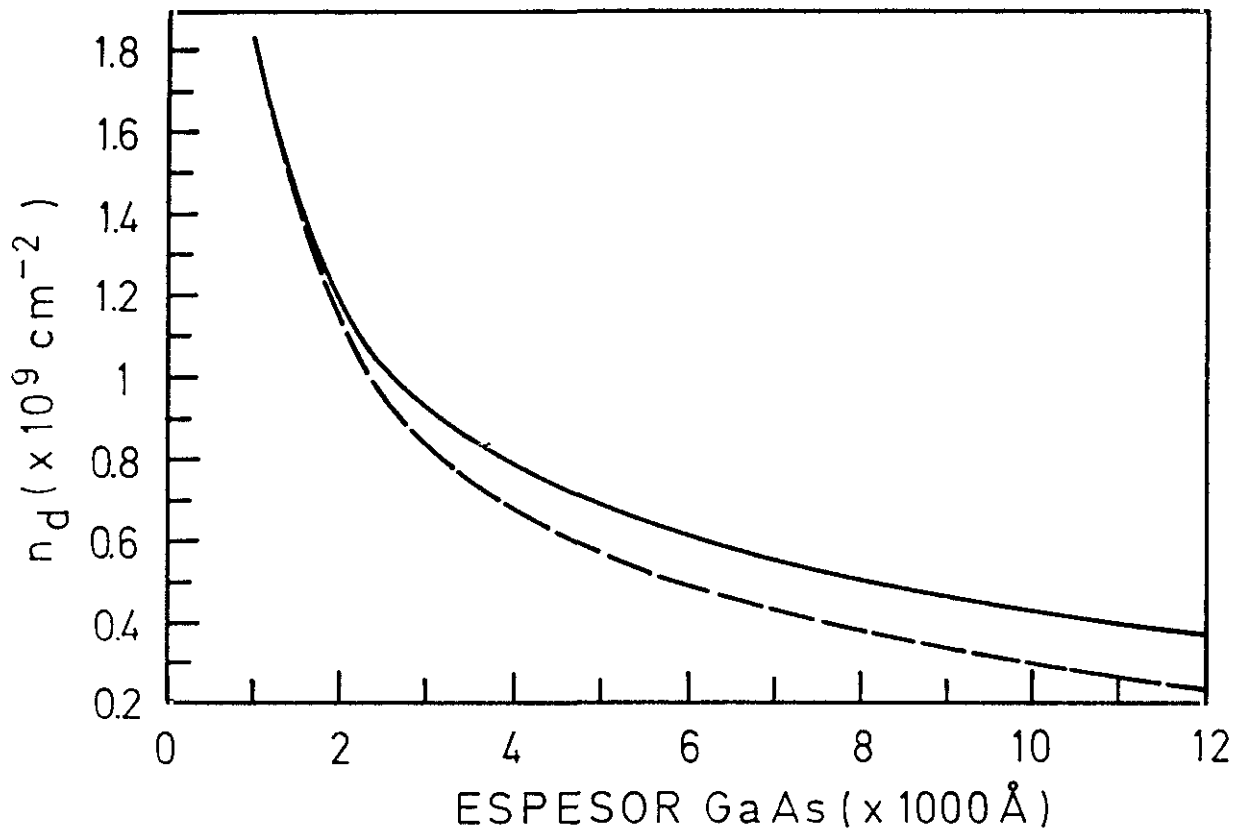
A partir de esta gráfica fueron obtenidas las distribuciones en profundidad de la densidad de dislocaciones (figura 5.6), la distancia entre dislocaciones (figura 5.7) y longitud de coherencia (figura 5.8).

La densidad de dislocaciones en epitaxias de GaAs/Si se estima a partir de la anchura de pico de la reflexión (004) del GaAs. Ambas magnitudes están relacionadas por:

$$n_d = \beta^2 / 9 b^2$$

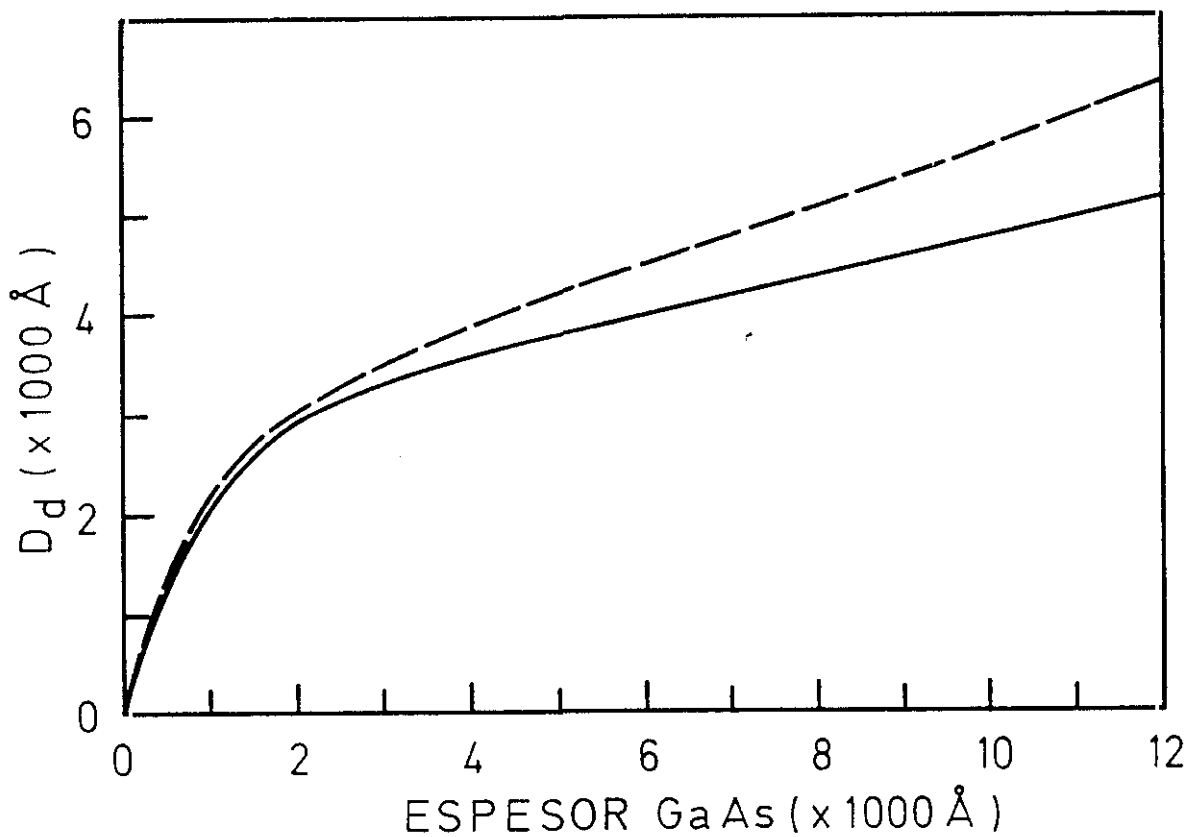
donde  $n_d$  es la densidad de dislocaciones,  $\beta$  es la anchura de pico a mitad de altura (FWHM) del GaAs y  $b$  es el módulo del vector de Burger de las dislocaciones. Esta relación se ha aplicado a la anchura de pico experimental y estimada (figura 5.6).

A partir de esta densidad de dislocaciones promedio puede obtenerse la distancia promedio entre dislocaciones:  $D_d = (n_d)^{-1/2}$  (figura 5.7).

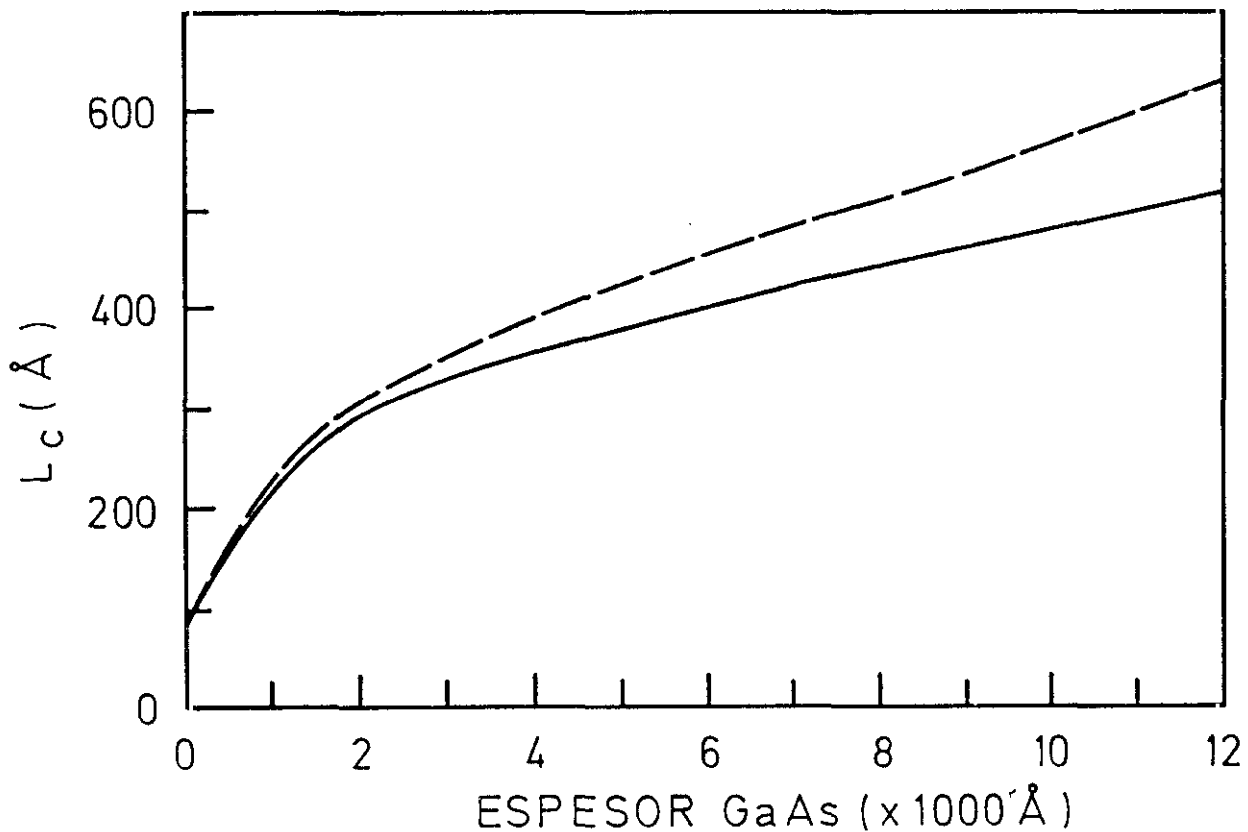


**Figura 5.6** Determinación experimental de la densidad de dislocaciones,  $n_d$ , en función del espesor de GaAs en epitaxias de GaAs sobre Si. La línea continua representa el ajuste a los valores experimentales y la línea de trazos es una estimación del valor de la densidad de dislocaciones donde se ha restado el efecto de promediado de los rayos X (ver texto).

De esta gráfica se podría concluir que no habría ningún problema en torcer las dislocaciones para espesores de GaAs muy pequeños, ya que la distancia entre dislocaciones estimada por este método es grande incluso para espesores de GaAs pequeños. Se diría que las dislocaciones ya no interactúan entre ellas y serían torcidas por la capa tensada. Sin embargo, esto no es así. La razón principal es que esta distancia entre dislocaciones es un promedio, mientras que según se ha observado, las dislocaciones no se distribuyen homogéneamente. En estas agrupaciones la distancia entre dislocaciones es mucho menor que el promedio en el volumen. Por tanto recurrimos a otro método para estimar la distancia entre dislocaciones.



**Figura 5.7** Estimación de la distancia promedio entre dislocaciones,  $D_d$ , en función del espesor de GaAs en epitaxias de GaAs sobre Si. La línea continua representa el ajuste a los valores experimentales y la línea de trazos es una estimación del valor de la distancia entre dislocaciones donde se ha restado el efecto de promediado de los rayos X (ver texto).



*Figura 5.8 Estimación de la longitud de coherencia,  $L_c$ , en función del espesor de GaAs en epitaxias de GaAs sobre Si. La línea continua representa el ajuste a los valores experimentales y la línea de trazos es una estimación del valor de la longitud de coherencia donde se ha restado el efecto de promediado de los rayos X (ver texto).*

El método escogido fue la aplicación de la fórmula de Scherrer que relaciona la anchura de pico de rayos X con la longitud de coherencia o longitud característica del volumen que difracta coherentemente. En una epitaxia, por ejemplo, donde la dimensión del material en la dirección del crecimiento (Z) es mucho menor que las dimensiones en el plano de crecimiento (XY), la longitud de coherencia no se corresponde con una longitud promedio dentro del material sino con la menor de las longitudes del volumen que difracta coherentemente.

Obtenemos la longitud de coherencia,  $L_c$ , aplicando la fórmula de Scherer [5.69]:

$$\beta = 0.94 \lambda / ( L_c \cos \theta )$$

donde  $\beta$  es la anchura de pico a mitad de altura (FWHM),  $L_c$  es la longitud de coherencia,  $\lambda$  es la longitud de onda usada y  $\theta$  es el ángulo de Bragg en el que se ha medido.

La estimación de la longitud de coherencia a partir de la fórmula de Scherer se ha representado en la figura 5.8. Puede verse que  $L_c$  es del orden de cientos de Å.

### 5.5.2. Consecuencias para nuestro modelo de superred filtrante : determinación de $\epsilon_{SL}$ y $Z_0$

Como ya se comentó en el apartado anterior este estudio de la deformación y de la distribución de dislocaciones en función de la distancia a la intercara GaAs/Si permite determinar cuál es la distancia ( $Z_0$ ) a la que se creará la superred tensada-filtro de dislocaciones y por otro lado qué parámetro de red de equilibrio (y por tanto, qué deformación  $\epsilon_{SL}$ ) nos interesa que tenga la superred, ya sea para contrarrestar la tensión a la que está sometido el GaAs a esta distancia particular a la intercara o para potenciarla.

De esta forma podemos variar el parámetro  $\epsilon_{SL}$  en el diseño de la superred. De la figura 5.4 se desprende que si quisiéramos contrarrestar la tensión en el GaAs, deberíamos crecer una superred con un parámetro de red de equilibrio de 5.6419 Å (correspondiente a  $\epsilon_{SL} = - 0.2 \%$ ) si la creciéramos a una distancia a la intercara GaAs/Si en el rango 0-0.2  $\mu\text{m}$ . De igual manera deberíamos crecer una superred con parámetro de red de equilibrio de 5.6476 Å (correspondiente a  $\epsilon_{SL} = - 0.1 \%$ ) si creciéramos la superred a una distancia  $Z$  en el rango  $Z > 0.7 \mu\text{m}$ .

De las gráficas 5.5 y 5.7 sabemos qué densidad promedio de dislocaciones y qué longitud de coherencia habrá para cada distancia  $Z$ . Ha sido observado que en las superredes tensadas [5. ] existe una relación entre la tensión de las capas constituyentes de la superred y la densidad de dislocaciones que son capaces de filtrar. Por encima de cierta densidad de dislocaciones la superred no es efectiva como filtro de dislocaciones.

Hemos considerado que la estimación de la longitud de coherencia es un criterio mejor que la distancia promedio entre dislocaciones para determinar el parámetro  $Z_0$ . Para asegurar una mayor efectividad de la superred se puede sobredimensionar la distancia entre la intercara GaAs/Si y la superred acolchada, fijándose en un espesor cercano a  $1 \mu\text{m}$ .

## 5.6. PROPUESTA DE SUPERRED FILTRANTE

A partir de los estudios de espesores críticos de materiales tensados sobre GaAs (capítulo 3), de superredes tensadas (capítulo 4) y de la distribución de tensiones y dislocaciones en epitaxias de GaAs/Si hemos realizado una propuesta de superred tensada para frenar la propagación de dislocaciones.

Damos a continuación los valores de los diferentes parámetros estructurales de la superred (enunciados en el apartado 5. ):

$Z_0$  espesor de la precapa de GaAs (figura 5.3). Del estudio de la distribución de tensiones y dislocaciones en epitaxias GaAs/Si se concluye que su valor debe ser mayor que  $7000 \text{ \AA}$ . Para mayor seguridad consideramos que  $1 \mu\text{m}$  es un valor adecuado.

$\epsilon_1, \epsilon_2$  deformaciones de las capas que constituyen la superred (figura 5.3). Hemos optado por mantener  $\epsilon_1$  y  $\epsilon_2$  en el rango entre  $0.75\%$  y  $1.5\%$ . De

esta manera las capas tensadas pueden ser de espesor suficientemente grande a la vez que la tensión tiene un valor moderadamente alto.

$\epsilon_{SL}$  deformación correspondiente a la tensión neta de la superred (figura 5.3). Hemos optado por mantener  $\epsilon_{SL}=0$  como primera aproximación. En superredes posteriores podría darse un valor  $\epsilon_{SL} \neq 0$  y hacer uso de la "ingeniería de capas pretensadas".

$d_1, d_2$  espesores de las capas que constituyen la superred filtrante (figura 5.3). Consideramos que  $d_1, d_2$  deben estar en el rango de los 500 Å para que la superred sea efectiva. Espesores considerablemente menores harían "transparente" la superred a las dislocaciones y capas mayores obligarían a mantener las deformaciones en estas capas  $\epsilon_1, \epsilon_2$  en valores tan bajos que no serían efectivas.

D espesor total de la superred filtrante (figura 5.3). Consideramos que  $D=6000$  Å es un valor razonable que combina el espesor necesario para que la superred sea efectiva con la "economía" necesaria (en materiales, uso de equipos de crecimiento, etc.) para que la superred tensada sea una alternativa viable.

Los materiales constituyentes de la superred serían el GaAsP y el GaInAs. El GaAsP tiene un parámetro de red menor que el GaAs. La deformación de esta capa, relativa al GaAs, sería de  $\epsilon_1 = 0.75\%$  y su espesor de unos 500 Å. El GaInAs tiene un parámetro de red mayor que el GaAs. La deformación de esta capa, relativa al GaAs, sería de  $\epsilon_2 = 1.5\%$  y su espesor de unos 500 Å. Para obtener estas deformaciones, correspondiente a un parámetro de red de 5.6127 Å en el caso del GaAsP y de 5. Å en el caso de GaInAs, la x de la aleación tendría que ser de 0.2 (un 20%) en ambas capas tensadas.

Por lo tanto, para conseguir la deformación diseñada, la superred filtrante consistiría



en capas alternadas de  $\text{Ga}_{0.8}\text{In}_{0.2}\text{As}/\text{GaAs}_{0.8}\text{P}_{0.2}$  de 500 Å cada una de ellas.

Una alternativa al crecimiento de estas capas ternarias sería su sustitución por "aleaciones digitales", ó superredes de período corto con un contenido promedio equivalente al de las aleaciones ternarias. En concreto se trataría de sustituir la capa de  $\text{GaAs}_{0.8}\text{P}_{0.2}$  por una superred  $(\text{GaAs})_4 (\text{GaP})_1$  y la capa de  $\text{Ga}_{0.8}\text{In}_{0.2}\text{As}$  por una superred  $(\text{GaAs})_4 (\text{InAs})_1$ . Tanto los espesores de la capa de InAs como de la de GaP se mantiene por debajo de los espesores críticos, de acuerdo con los resultados expuestos en el capítulo 3 de esta memoria.

Debido a la dificultad de crecer controladamente capas con un pequeño contenido de fósforo (20%), la sustitución de la capa de aleación ternaria por una "aleación digital" de binarios parece ventajosa en el caso de GaAsP. Sin embargo, en el caso de GaInAs, el control de la composición es muy sencillo, y por tanto parece ventajoso crecer en este caso la aleación ternaria frente a la superred  $(\text{GaAs})_4 (\text{InAs})_1$  por lo que supone de ahorro en el trabajo de apertura y cierre de las pantallas de las células cada vez que se cambia de material.

Resumiendo, la estructura propuesta consta de:

1  $\mu\text{m}$  de precapa de GaAs,

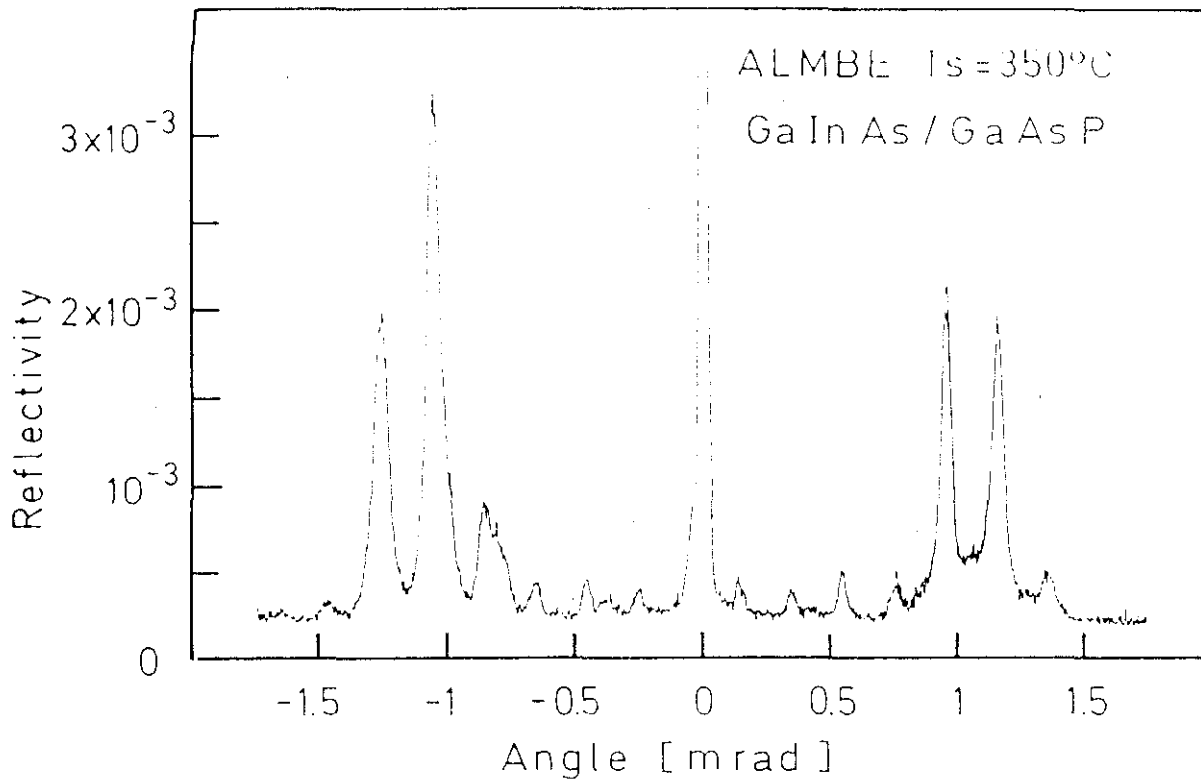
6 períodos de una superred de  $\text{GaAs}_{0.8}\text{P}_{0.2}$  500 Å /  $\text{Ga}_{0.8}\text{In}_{0.2}\text{As}$  500 Å

donde los 500 Å  $\text{GaAs}_{0.8}\text{P}_{0.2}$  podrían ser 35 períodos de una superred  $(\text{GaAs})_4 (\text{GaP})_1$ .

De acuerdo con esta propuesta se están realizando en la actualidad los experimentos para contrastar la validez de este diseño como filtro de dislocaciones.

Los únicos resultados que tenemos hasta el momento [5.72] se refieren al control del crecimiento de dichas superredes sobre sustratos de GaAs.

En la figura 5.9 se muestra el difractograma obtenido en el difractómetro de doble cristal correspondiente a la reflexión (004) de 12 períodos de  $\text{Ga}_{1-y}\text{In}_y\text{As}/\text{GaAs}_{1-x}\text{P}_x$  crecidos por ALMBE a temperatura del sustrato de 350°C. A partir de la posición angular de la envolvente de la intensidad de los picos satélites se puede obtener las composiciones x e y [5.73].



*Figura 5.9. Difractograma obtenido en el difractómetro de doble cristal correspondiente a la reflexión (004) de 12 períodos de  $Ga_{1-y}In_yAs/GaAs_{1-x}P_x$  crecidos por ALMBE a temperatura de substrato de  $350^\circ C$ .*

Para esta capa en particular hemos obtenido  $y = 0.13$  y  $x = 0.22$  con un período de la superred de  $455 \text{ \AA}$ .

Estos resultados preliminares son muy prometedores en el sentido de que se cuenta con una tecnología suficientemente desarrollada para abordar el crecimiento de superredes que pueden funcionar como filtro de dislocaciones.

En conclusión, podemos decir que se han desarrollado herramientas de diseño de superredes tensadas que pueden actuar como filtro de dislocaciones.

Para ello se ha contado con el conocimiento obtenido previamente sobre espesores críticos de diversos materiales en forma de capas delgadas (capítulo 3) y en forma de

superred (capítulo 4). También se han realizado experimentos para determinar el espesor de la capa epitaxial al cual la densidad de dislocaciones es suficientemente baja como para que la superred sea efectiva.

## 5.6. REFERENCIAS DEL CAPITULO 5

- 5.1. H. Morkoc, H. Unlu, H Zabel and N. Otsuka, Sol. State Technol. **1**, p. 71 (1988)
- 5.2. H. Kroemer, T. Y. Liu and P. M. Petroff, J. Cryst. Growth **95**, p. 96 (1989)
- 5.3. I. Ohbu, M. Ishi, J. Cryst. Growth. **77**, p. 534 (1986)..
- 5.4. K. Nozawa and Y. Horikoshi, Jpn. J. Appl. Phys. **28**, p. L1877 (1989)
- 5.5. R.Fischer, H.Morkoç, D.A.Neumann, H.Zabel, C.Choi, N.Otsuka, M.Longerbone and L.P.Erickson. J. Appl. Phys. **60**, p. 1640 (1986)..
- 5.6. Y. H. Lo, M.C. Wu, H. Lee, S. Wang and Z. L. Weber, Appl. Phys. Lett. **52**, p. 1386 (1988)
- 5.7. N. Otsuka, C. Choi, Y. Nakamura, S. Nagakura, R. Fisher, C. K. Peng and H. Morkoç, Appl. Phys. Lett. **49**, p. 277 (1986)
- 5.8. J. De Boek, K. Deneffe, J. Christen, D. J. Arent and G. Borghs, Appl. Phys. Lett. **55**, p. 365 (1989)
- 5.9. M. Yamaguchi, M. Tachikawa, M. Sugo, S. Kondo, Y. Itoh, Appl. Phys. Lett. **56**, p. 27 (1990)
- 5.10. T.Soga, S.Hattori, S.Sakai, M.Takeyasu and M.Umeno. J. Appl. Phys. **57**, p. 4578 (1985)
- 5.11. P.L.Gourley, R.M. Biefeld and L.R. Dawson. Appl. Phys. Lett. **47**, p. 482 (1985)
- 5.12. R.Fischer, D.Neuman, H.Zabel, H.Morkoç, C.Choi and N.Otsuka. Appl. Phys. Lett. **48**, p. 1223 (1986)
- 5.13. T.Soga, S.Hattori, S.Sakai and M.Umeno. J. Crys. Growth **77**, p. 498 (1986)
- 5.14. J.M.Olson, M.M.Al-Jasim, A.Kibbler and K.M.Jones. J. Crys. Growth **77**, p. 515 (1986)
- 5.15. R.Fischer, H.Morkoç, D.A.Neumann, H.Zabel, C.Choi, N.Otsuka, M.Longerbone and L.P.Erickson. J. Appl. Phys. **60**, p. 1640 (1986)

- 5.16. S.M.Bedair, T.P.Humphreys, N.A.El-Masry, Y.Lo, N.Hamaguchi, C.D.Lamp, A.A.Tuttle, D.L.Dreifus and P.Russell. *Appl. Phys. Lett.* **49**, p. 942 (1986).
- 5.17. R.D.Dupuis, J.C.Bean, J.M.Brown, A.T.Macrander, R.C.Miller and L.C.Hopkins. *J. Electronic Mat.* **16**, p. 69 (1987)
- 5.18. C.Choi, N.Otsuka, G.Munns, R.Houdre, H.Morkoç, S.L.Zhang, D.Levi and M.V.Klein. *Appl. Phys. Lett.* **50**, p. 992 (1987)
- 5.19. T.Nishimura, K.Mizuguchi, N.Hayafuji and T.Murotani. *Jpn. J. Appl. Phys.* **26**, p. L1141 (1987)
- 5.20. N.El-Masry, J.C.L.Tarn, T.P.Humphreys, N.Hamaguchi, N.H.Karam and S.M.Bedair. *Appl. Phys. Lett.* **51**, p. 1608 (1987)
- 5.21. H.Okamoto, Y.Watanabe, Y.Kadota and Y.Ohmachi. *Jpn. J. Appl. Phys.* **26**, p. L1950 (1987)
- 5.22. T.Soga, T.Imori, M.Ogawa, T.Jimbo and M.Umeno. *Int. Symp. GaAs and Rel. Com.*, 1987, Heraklion, Grecia
- 5.23. T.Soga, Ogawa, *J. Appl. Phys.* **63**, p.5609 (1988)..
- 5.24. D.C.Houghton *Com. congreso Córcega*, 1988, (Ge,GaAs and InSb heteroepitaxy on (100)Si.,)
- 5.25. Z.J.Radzimski, B.L.Jiang, G.A.Rozgonyi, T.H.Humphreys, N.Hamaguchi, C.Parker and S.M.Bedair. *Appl. Phys. Lett.* **52**, p. 1692 (1988)
- 5.26. N.A.El-Masry.. *J. Appl. Phys.* **64**, p. 3672 (1988)
- 5.27. T.Nishioka, Y.Itoh, M.Sugo, A.Yamamoto and M.Yamaguchi. *Jpn. J. Appl. Phys.* **27**, p. L2271 (1988)
- 5.28. Y.Watanabe, Y.Kadota, H.Okamoto, M.Seki and Y.Ohmachi. *J. Crys. Growth* **93**, p. 459 (1988)
- 5.29. N.Hayafuji, S.Ochi, M.Miyashita, M.Tsugami, T.Murotani and A.Kawagishi. *J. Crys. Growth* **93**, p. 494 (1988)
- 5.30. T.Soga, Y.Kohama, K.Uchida, M.Tajima, T.Jimbo and M.Umeno. *J. Crys. Growth* **93**, p. 499 (1988)
- 5.31. M.Yamaguchi, T.Nishioka and M.Sugo. *Appl. Phys. Lett.* **54**, p. 24 (1989)

- 5.32. Y.Watanabe, Y.Kadota, H.Okamoto and Y.Ohmachi. *Jpn. J. Appl. Phys.* **28**, p. 16 (1989)
- 5.33. M.Sugo and M.Yamaguchi. *Appl. Phys. Lett.* **54**, p. 1754 (1989)
- 5.34. M.Yamaguchi, M.Sugo and Y.Itoh. *Appl. Phys. Lett.* **54**, p. 2568 (1989)
- 5.35. E.A.Fiztgerald. *J. Vac. Sci. Technol. B* **7**, p. 782 (1989)
- 5.36. O.Ueda, T.Soga, T.Jimbo and M.Umeno. *Appl. Phys. Lett.* **55**, p. 445 (1989)
- 5.37. N.A.El-Nasry, J.C.L.Tarn, S.M.Bedair. *Appl. Phys. Lett.* **55**, p. 1442 (1989)
- 5.38. T.Morita, M.Furukawa, M.Shimizu, Y.Nakajima and T.Sakurai. *Appl. Phys. Lett.* **55**, p. 1567 (1989)
- 5.39. N.A.El-Masry, J.C.L.Tarn and S.Hussien. *Appl. Phys. Lett.* **55**, p. 2096 (1989)
- 5.40. S.Kondo, H.Nagai, Y.Itoh and M.Yamaguchi. *Appl. Phys. Lett.* **55**, p. 1981 (1989)
- 5.41. D.H.Mei, Y.W.Kim, D.Lubben, I.M.Robertson and J.E.Greene. *Appl. Phys. Lett.* **55**, p. 2649 (1989)
- 5.42. T.Soga, S.Nozaki, N.Noto, H.Nishikawa, T.Jimbo and M. Umeno. *Jpn. J. Appl.Phys.* **28**, p. 2441 (1989)
- 5.43. Y.Watanabe, M.Uneta, Y.Kadota and Y.Ohmachi. *J. Electronic Mat.* **19**, p. 219 (1990)
- 5.44. M.Yamaguchi, M.Tachikawa, M.Sugo, S.Kondo and Y.Itoh. *Appl. Phys. Lett.* **56** , p. 27 (1990)
- 5.45. T.Soga.. *Appl. Phys. Lett.* **56**, p. 14339 (1990)
- 5.46. P.Ribas, V.Krishnamoorthy and R.M.Park. *Appl. Phys. Lett.* **57**, p. 1040 (1990)
- 5.47. K.Nozawa.. *Jpn. J. Appl. Phys.* **30**, p. L668 (1991)
- 5.48. I.Sagiyama, A.Hobbs, O.Ueda, K.Shinohara and H.Takigawa. *Appl. Phys. Lett.* **58**, p. 2755 (1991)
- 5.49. M.K.Lee, R.H.Horng, D.S.Wuu and P.C.Chen. *Appl. Phys. Lett.* **59**, p. 207 (1991)

- 5.50. J.W.Matthews, S.Mader and T.B. Light, *J.Appl.Phys.*, **41**, p. 3800, (1970)
- 5.51. J. W. Matthews, A. E. Blakeslee, and S. Mader, *Thin Solid Films* **33**, p.253 (1976)
- 5.52. K. Nozawa and Y. Horikoshi, *Jpn. J. Appl. Phys.* **28**, p. L1877 (1989)
- 5.54. K. Maede, Y. Yamashita, S. Fukatsu, K. Fujita and Y. Shiraki, *Workbook of the VII Interna'l Conference on Molecular Beam Epitaxy, Schwäbisch Gmünd, Agosto 1992, Alemania.*
- 5.55. M.K.Lee, R.H.Horng, D.S.Wuu and P.C.Chen. *Appl. Phys. Lett.* **59**, p. 207 (1991)..
- 5.56. M. Mezzner, A. Carnera, A.V. Drigo, C. Ferrari. *J. Appl. Phys.* **68**, p. 531 (1990)
- 5.58. F. R. N. Nabarro, "The theory of crystal dislocations", ed. Oxford University Press (1967)
- 5.59. A.Mazuelas, A.Ruiz, F.Ponce and F.Briones, aceptado para publicación en: *J.Phys.D: Appl.Phys*
- 5.60. T.Morita, M.Furukawa, M.Shimizu, Y.Nakajima and T.Sakurai. *Appl. Phys. Lett.* **55**, p. 1567 (1989)..
- 5.61. N.A.El-Masry, J.C.L.Tarn and S.Hussien. *Appl. Phys. Lett.* **55**, p. 2096 (1989)..
- 5.62. S.Kondo, H.Nagai, Y.Itoh and M.Yamaguchi. *Appl. Phys. Lett.* **55**, p. 1981 (1989)..
- 5.63. D.H.Mei, Y.W.Kim, D.Lubben, I.M.Robertson and J.E.Greene. *Appl. Phys. Lett.* **55**, p. 2649 (1989)..
- 5.64. T.Soga, S.Nozaki, N.Noto, H.Nishikawa, T.Jimbo and M. Umeno. *Jpn. J. Appl.Phys.* **28**, p. 2441 (1989)..
- 5.65. Y. Gonzalez, A. Mazuelas, M. Recio, L. González, G. Armelles and F. Briones, *Appl. Phys. A* **53**, p. (1991)
- 5.66. Y. González, "Crecimiento y caracterización de GaAs sobre Si por epitaxia de haces moleculares". Tesis doctoral U.Complutense.1992.
- 5.67. A.T. Macrander, R.D. Dupuis, J.C. Bean and J.M. Brown. *Semiconductor*

based heterostructures. Interfacial structure and stability. Proceedings of the Northeast Regional Meeting of Metallurgical Society. ATT Bell Laboratories, Murray Hill, New Jersey 1-2 Mayo 1986.

- 5.68. W. Stolz, F. E. G. Guimaraes and K. Ploog, J. Appl. Phys. **63** p. 492 (1988)
- 5.69. L. V. Azaroff, "Elements of X-Ray Cristallography", Mc Graw-Hill, New York (1968).
- 5.70. M.K.Lee, R.H.Horng, D.S.Wuu and P.C.Chen. Appl. Phys. Lett. **59**, p. 207 (1991)..
- 5.71. L. Tapfer, J. R. Martínez and K. Ploog, Semicond. Sci. Technol. **4**, p. 617 (1989)
- 5.72. Y. González, L. González and F.Briones, presentado en VII International Conference on MBE, Schwäbisch Gmünd (Alemania), agosto 1992.
- 5.73. M. Quillec, L. Goldstein, G. Le Roux, J.Burgeat and J. Primot, J. Appl. Phys. **55**, p. 2904 (1984)



... el que se acordó cali-  
ficar el ... Doctoral  
con la ...

~~...~~

Madrid, a de ... 1992

V. H. rious

S. Salas

J. P. Piquero

...

...

J. P. Piquero

\_\_\_\_\_