

CARACTERIZACIÓN DE PELÍCULAS DELGADAS DE AlGaAs OBTENIDAS POR MAGNETRON SPUTTERING RF

CHARACTERIZATION OF AlGaAs THIN FILMS PREPARED BY RF MAGNETRON SPUTTERING

Juan D. Losada-Losada, Álvaro Pulzara-Mora

Laboratorio de Nanoestructuras Semiconductoras, Grupo de Investigación en Magnetismo y Materiales Avanzados, Universidad Nacional de Colombia, Sede Manizales. A.A.127.

(Recibido: 11/2017. Aceptado: 05/2018)

Resumen

Las películas de AlGaAs fueron depositadas por pulverización catódica asistida por campo magnético sobre sustratos de vidrio y Si (100). Se mantuvo constante la temperatura del sustrato y se varió la relación de la potencia de los blancos de Al y GaAs. Para disminuir los efectos del desacople del parámetro de red entre la capa de AlGaAs y los sustratos, se depositó una capa buffer de GaAs. Los espectros de difracción de rayos X muestran que las películas son policristalinas con orientación preferencial (111). Los espectros Raman evidencian un comportamiento de dos modos, correspondiente a modos vibracionales TO y LO de GaAs y de AlAs, respectivamente.

Palabras clave: Pulverización catódica, AlGaAs.

Abstract

AlGaAs layers were deposited by RF magnetron sputtering on glass and Si (100) substrates. The substrate temperature was kept constant and the power ratio of the Al and GaAs targets was varied. In order to decrease the effects of decoupling the lattice parameter between the AlGaAs layer and the Si substrate, a GaAs buffer layer was

deposited. The X-ray diffraction spectra show that the films are polycrystalline with preferential orientation (111). The Raman spectra show a behavior of two modes, corresponding to TO and LO vibrational modes of GaAs and AlAs, respectively.

Keywords: AlGaAs, Magnetron sputtering.

Introducción

En los últimos años las aleaciones semiconductoras de la familia III-V se han estudiado ampliamente debido a sus múltiples aplicaciones en la optoelectrónica moderna [1]. El arseniuro de galio dopado con aluminio ($\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$) ha generado un interés particular para aplicaciones en optoelectrónica, debido a que se puede variar el ancho de banda entre 1.42 eV para GaAs y 2.16 eV para AlAs, dependiendo de la concentración de Al. Por otra parte, dado que el parámetro de red de AlGaAs difiere solo en un 1% de la constante de red de GaAs, es ideal para la fabricación de pozos cuánticos, donde el AlGaAs se utiliza como barrera de potencial para confinar electrones en la capa activa de GaAs. Para concentraciones de Al menores al 4% la aleación ternaria de AlGaAs es un semiconductor de ancho de banda directo, cuyas propiedades semiconductoras se ven fuertemente modificadas en todas sus direcciones cristalográficas (Γ, X, L, Σ). El crecimiento de AlGaAs generalmente se hace mediante técnicas epitaxiales, por ejemplo, epitaxia en haces moleculares (MBE) y epitaxia en fase gaseosa utilizando métodos químicos (MOCVD) [2–4]. Sin embargo, estas técnicas son muy costosas y solo están disponibles en unos pocos laboratorios de investigación en el mundo. Magnetron sputtering (MS) es una técnica de bajo costo en comparación con las técnicas epitaxiales, y ofrece la ventaja de crecer capas gruesas ($\sim \mu\text{m}$) sobre sustratos aislantes (ej. vidrio) o semiconductores (ej. Si (100)) importantes para aplicaciones en celdas solares [5].

En este trabajo, nos enfocamos en preparar películas delgadas semiconductoras de AlGaAs sobre Si(100) y vidrio comercial. Con el fin de disminuir las tensiones durante el crecimiento de las películas de AlGaAs, se depositó una capa buffer de GaAs de

aproximadamente 300 nm. El análisis estructural se hizo mediante difracción de rayos X y espectroscopia Raman. El ancho de banda se obtuvo a partir de medidas de absorción en el visible-UV.

Arreglo Experimental

Las capas de AlGaAs se depositaron por medio de pulverización catódica asistida por campo magnético RF (magnetron sputtering) en una atmósfera de argón, sobre sustratos de vidrio y Si (100) - oblea de 500 micras de espesor y con una resistividad > 10000 ohm-cm. Las muestras se prepararon mediante Co-Sputtering a partir de blancos de GaAs y Al de alta pureza (99,95 %). Antes de introducir los sustratos a la cámara de deposición, los sustratos se sometieron a un tratamiento superficial en alcohol y acetona en una cubeta ultrasónica durante 15 minutos. Finalmente, los sustratos se secaron en un flujo de Nitrógeno gaseoso. Previo a la deposición de las capas de AlGaAs, la cámara de crecimiento fue evacuada hasta un vacío de 2×10^{-6} Torr. Posteriormente se introdujo gas argón de alta pureza, para generar plasma a una presión de 5×10^{-3} Torr. Luego, se depositó una capa buffer de GaAs durante 20 min (~ 300 nm) sobre vidrio o silicio (100) a una potencia de 30 Watts, y a una temperatura del sustrato de 580 °C. La velocidad de crecimiento fue de $\sim 1 \mu\text{m}$ /hora. Finalmente, se bajó la temperatura del sustrato hasta 550 °C, para depositar una capa de AlGaAs durante 40 min. Las condiciones experimentales se muestran en la tabla 1.

Parámetro	Capa Buffer de GaAs	Capa de AlGaAs
Temperatura (°C)	580	550
Presión (Torr)	5×10^{-3}	5×10^{-3}
Potencia (W)	30	30 (Al) - 50 (GaAs)
Tiempo (min.)	20	40

TABLA 1. Condiciones de depósito de las películas de AlGaAs preparadas por magnetron sputtering.

Los difractogramas de rayos X se midieron a temperatura ambiente utilizando un difractómetro marca Rigaku, modelo MiniFlex II, provisto con un tubo de rayos X con una fuente de cobre, radiación

$k\alpha$, $\lambda = 1.54\text{\AA}$. Los difractogramas se midieron entre 10° y 70° en 2θ con un paso de 0.02° y una velocidad de barrido de 5° por minuto. El análisis vibracional para las capas de AlGaAs se realizó a través de espectroscopia Raman, utilizando un microscopio confocal de alta resolución LabRamHR Horiba Jobin Yvon, y un láser como fuente de excitación con una potencia menor a 50 mW con el fin de no sobrecalentar la muestra y una longitud de onda de 473 nm. El láser se enfocó en la muestra utilizando un objetivo óptico x10. Las medidas de absorbancia se realizaron en un espectrofotómetro UV/VIS Pelkin Elmer 20, dotado con esfera integradora en el rango de 100 hasta 1100 nm ($\Delta\lambda = 1$ nm).

Resultados

Rayos X

En la figura 1 se muestra el patrón de difracción de las películas delgadas de AlGaAs. Se encontró que para las muestras de AlGaAs crecidas sobre Si (100) hay estructuras cubicas multifase reportadas como $Al_{0.95}Ga_{0.05}$ (tarjeta 98-010-7815), Al (tarjeta 98-015-0692), GaAs (tarjeta 98-061-0543), fases AlAs (tarjeta 98-065-6315) [6].

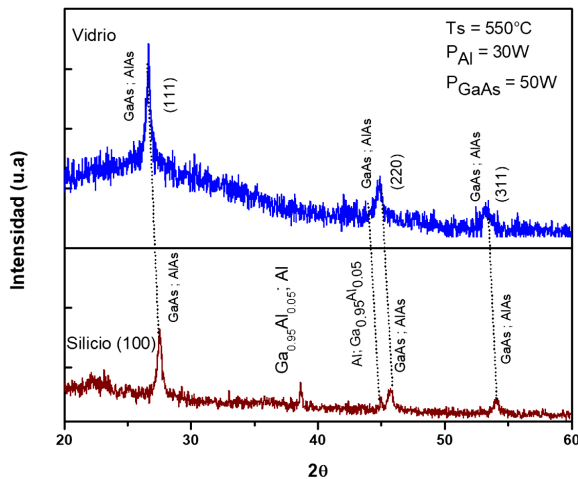


FIGURA 1. Difractogramas de rayos X de películas delgadas de AlGaAs depositadas a una temperatura de 550°C sobre una capa buffer de GaAs sobre vidrio y Si(100).

		Planos (hkl)		Planos (hkl) adicionales en este trabajo		
		reportadas en la referencia				
AlAs	(hkl)	(022)	(133)	(111)	(220)	(311)
	d(Å)	2.001	1.299	3.245	1.987	1.695
	$2\theta(^{\circ})$	45.271	72.758	27.49	45.66	54.13
GaAs	(hkl)	(022)	(133)	(111)	(220)	(311)
	d(Å)	2.001	1.298	3.246	1.988	1.6954
	$2\theta(^{\circ})$	45.280	72.773	27.47	45.63	54.09
AlGa	(hkl)	(100)	(002)			
	d(Å)	2.342	2.028			
	$2\theta(^{\circ})$	38.409	44.647			
Al	(hkl)	(111)	(002)			
	d(Å)	2.349	2.034			
	$2\theta(^{\circ})$	28.292	44.508			

TABLA 2. Planos cristalográficos asignados a las fases presentes en el material.

Otros planos cristalográficos asociados a GaAs (tarjeta 00-089-1885) y AlAs (tarjeta 00-080-0014) también están presentes en la muestra. Para la muestra crecida en sustratos de vidrio solo encontramos los planos cristalográficos asociados al GaAs y AlAs con orientación preferencial (111), y no se identifica claramente el plano cristalográfico asociado a AlGaAs. Los planos cristalográficos presentan un corrimiento en $2\theta \sim 1^{\circ}$, el cual se debe probablemente a esfuerzos generados en la interface entre la película y la capa buffer de GaAs, esto demuestra una clara influencia del tipo de sustrato en el crecimiento de la películas delgadas de AlGaAs. El difractograma de rayos X de la muestra de AlGaAs depositada sobre vidrio es más ruidoso comparado con el espectro depositado sobre Si(100); además los picos son más definidos.

Las posiciones de los picos asociados a los planos cristalográficos reportados en la literatura y los planos adicionales que se encontraron en este trabajo para el AlGaAs se resumen en la tabla 2.

Los esfuerzos generados durante el crecimiento de las muestras se deben a la diferencia en la constante de red entre AlGaAs (ec. 1) y la capa buffer de GaAs, y de aleación por el contenido de Al.

También ocurren por efectos térmicos debido a la diferencia entre los coeficientes de expansión térmica de GaAs (o AlGaAs) y el sustrato (ec. 2).

$$\Delta_a = \frac{a_{\text{AlGaAs}} - a_{\text{GaAs}}}{a_{\text{GaAs}}} \quad (1)$$

$$\Delta_T = [T_p - T_s] \Delta T \quad (2)$$

Donde a_{AlGaAs} es el parámetro de red de la película de AlGaAs para una concentración de Al, $x= 0.1$. a_{GaAs} es el parámetro de red de la capa buffer de GaAs, que es aproximadamente el parámetro de red GaAs en bulto. El desajuste en el valor de la constante de red (Δ_a) calculado para la muestra crecida sobre Si(100) es menor al 0.018 %, lo cual demuestra que no hay una diferencia significativa entre las constantes de red de la capa de AlGaAs y la capa buffer de GaAs, y por tanto el corrimiento observado en los espectros de rayos X se debe únicamente a efectos de aleación.

En la ecuación 2, T_p es el coeficiente de expansión térmica de la película de GaAs; T_s el coeficiente de expansión térmica del sustrato y ΔT es la diferencia entre la temperatura de crecimiento y la temperatura ambiente. Se obtuvo un valor de ΔT de 0.02 %.

Espectroscopia Raman

En la figura 3 se muestra el espectro Raman de las muestra de AlGaAs crecida sobre Si(100) - AlGaAs/GaAs/Si(100). En este espectro se pueden observar las frecuencias de los modos fonónicos LO y TO de GaAs centrados alrededor de 250 y 271 cm^{-1} y AlAs centrados en 349 y 388 cm^{-1} [7]. Este comportamiento de dos modos es típico de aleaciones semiconductoras III-V. Los modos fonónicos TO del cristal tanto para GaAs y AlAs son modos prohibidos en la geometría utilizada para la medida Ráman (backscattering). Sin embargo, dado que las muestras de AlGaAs son policristalinas estos modos vibracionales aparecen debido a la pérdida de simetría del cristal. El modo LA de AlGaAs en 191 cm^{-1} no es posible explicarlo teniendo en cuenta la simetría del cristal y se asocia a defectos y deformación de la red debido a la incorporación de Al en la matriz de GaAs en altas concentraciones.

Se observa también que la intensidad integrada (I_{TO}) del modo TO de GaAs y AlAs es mayor que la intensidad integrada (I_{LO}) del modo LO, lo cual es típico de cristales en la dirección (111), de acuerdo a las reglas de selección Raman. Además, la relación entre (I_{TO}/I_{LO}) es un indicativo de la calidad cristalina de la muestra de AlGaAs [8–10]. Los valores de I_{TO} y I_{LO} , se obtuvieron ajustando el espectro Raman mediante 2 Gaussianas, como se indica en el *inset* de la figura 2.

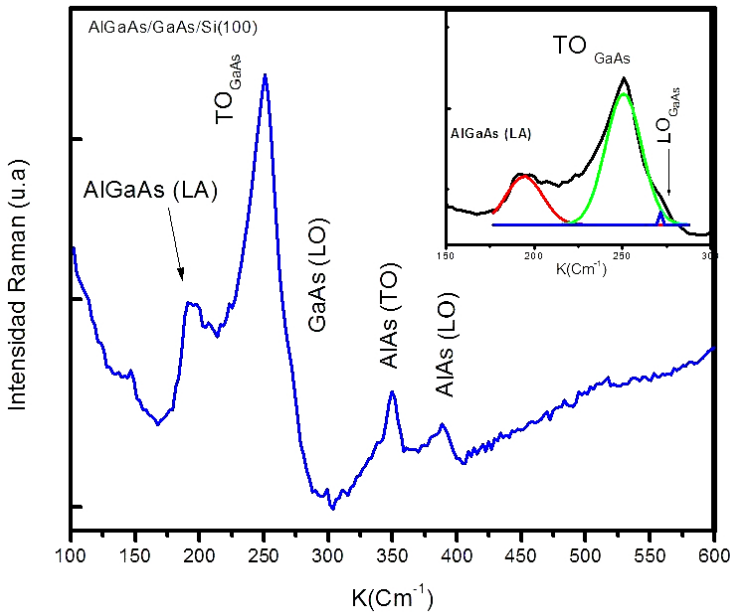


FIGURA 2. Espectro Raman de la película delgada de AlGaAs depositada sobre Si (100) por magnetron sputtering.

La presencia de estos modos de vibración TO y LO para GaAs y AlAs es un indicativo de la formación del ternario AlGaAs, tal como se muestra en los espectros de rayos X.

Espectroscopia UV-Vis

El espectro de absorción óptica de la muestra de AlGaAs depositada sobre un sustrato de vidrio en la región UV-Visible entre 100 hasta 1100 nm, se muestra en la figura 4. En este espectro, se

observa que por encima de $1.5eV$, $(ahv)^2$ varia linealmente con la energía de excitación ($E = hv$). Extrapolando la parte lineal a cero, calculamos el ancho de banda prohibido (E_g) del ternario, de esta forma, se obtuvo un valor de $1.54eV$, y que corresponde a la transición electrónica en la dirección cristalográfica del punto $\Gamma(000)$ de máxima simetría, para un semiconductor de ancho de banda directo.

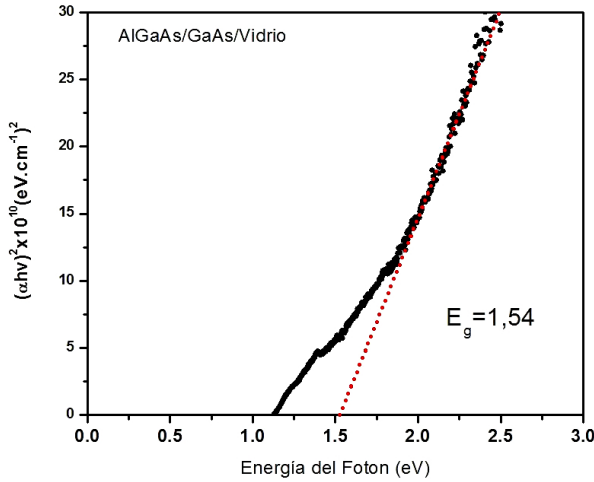


FIGURA 3. $(\alpha hv)^2$ en función de la energía ($E = hv$). La línea punteada es el ajuste en la parte lineal de la gráfica.

Utilizando la ley de relación entre el ancho de banda y el contenido de Al (Casey and Panish, 1978) [11], se estimó el contenido de Al en la muestra de AlGaAs, mediante la ecuación 3.

$$E_{g,\Gamma}^{AlGaAs} = 1.424 + 1.247x, \quad (0 \leq x \leq 0.45) \quad (3)$$

El valor obtenido fue de $Al = 0.1$, que corresponde a una muestra de AlGaAs con bajo contenido de Al.

Discusión: El espectro de absorción de la figura 4, corresponde al de un semiconductor ternario de ancho de banda directo, debido a que el valor de $(\alpha hv)^2$ es del orden de $10^{12} \text{ (eV}\cdot\text{cm}^{-1})^2$, característico de este tipo de semiconductores. La dispersión de los puntos en este espectro por encima $1.54eV$ posiblemente se debe a la presencia de defectos cristalinos en la matriz de GaAs por la incorporación de Al,

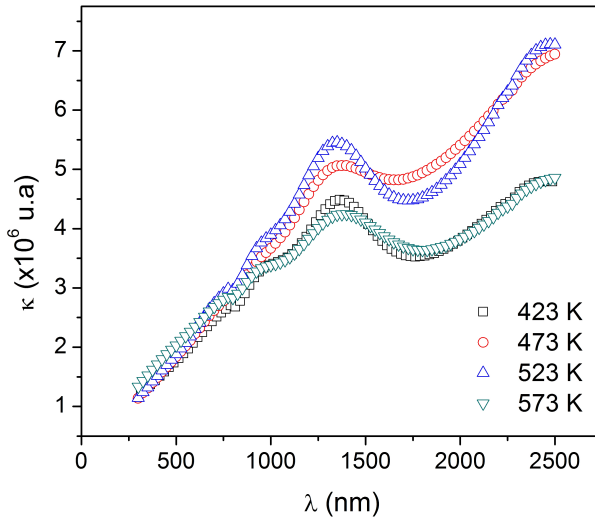


FIGURA 4. Espectro de absorción de un semiconductor ternario de ancho de banda directo.

que deforman el cristal como lo evidencia los modos vibracionales del espectro Raman en la región de valores de K entre 100 y 200 cm^{-1} . De igual manera en los difractogramas de rayos X se observa la presencia de planos cristalográficos asociados al GaAs y AlAs policristalino con orientación preferencial (100). Esto se debe a la generación de esfuerzos por efectos combinados de la diferencia en el parámetro de red y de aleación de GaAs y AlGaAs, que concuerdan con los resultados de microscopía Ráman en donde la intensidad del modo TO es mayor que LO. Esto es un indicativo de la degradación estructural de las muestras.

Conclusiones

Se encontraron las condiciones para depositar películas delgadas de AlGaAs por medio de pulverización catódica asistida por campo magnético sobre sustratos de Si (100) y vidrio. También se determinaron planos cristalográficos asociados a GaAs y AlGaAs presentes en las películas. Los modos vibracionales obtenidos en Raman correspondientes a GaAs y AlAs comprueban la formación del ternario. Mediante UV-Vis se encontró el ancho prohibido para

la muestra $E_g = 1,54eV$, correspondiente a un contenido de Al de 0.1.

Agradecimientos

Este proyecto fue financiado parcialmente por la DIMA, proyecto códigos 30384 y 38416. Juan David Losada Losada, agradece a “COLCIENCIAS” por la beca otorgada en el marco del programa “Jóvenes Investigadores e innovadores 2015”.

Referencias

- [1] A. P. Kirk, *So.l Energ. Mat. Sol. C* **94**, 2442 (2010).
- [2] T. Lee, H. Rho, J. D. Song, and W. J. Choi, *Curr. Appl. Phys.* **17**, 398 (2017).
- [3] P. V. Seredin, A. V. Glotov, E. P. Domashevskaya, I. N. Arsentyev, D. A. Vinokurov, and I. S. Tarasov, *Phys. Condens. Matter.* **405**, 2694 (2010).
- [4] Z. R. Wasilewski, M. M. Dion, D. J. Lockwood, P. Poole, R. W. Streater, and A. J. SpringThorpe, *J. Appl. Phys.* **81**, 1683 (1997).
- [5] G. Braüer, B. Szyszka, M. Vergohl, and R. Bandorf, *Vacuum* **84**, 1354 (2010).
- [6] S. Özen, V. Şenay, S. Pat, and Ş. Korkmaz, *Eur. Phys. J. Plus* **130**, 108 (2015).
- [7] D. Reyes, R. C. Ojeda, M. G. Arellano, and R. Sierra, *Superficies y Vacío*, 22 (2002).
- [8] R. S. Castillo-Ojeda, J. Díaz-Reyes, M. G. Arellano, M. d. l. C. Peralta-Clara, and J. S. Veloz-Rendón, *Mater. Res.* **20**, 1166 (2017).
- [9] E. Purón, G. Martínez-Criado, I. Riech, J. Almeida-García, and A. Cantarero, *J. Appl. Phys.* **86**, 418 (1999).
- [10] V. A. Volodin and M. P. Sinyukov, *JETP Letters* **99**, 396 (2014).
- [11] A. Chen and A. Sher, *Semiconductor Alloys: Physics and Materials Engineering*, Microdevices (Springer US, 2012).