

UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID

FACULTAD DE CIENCIAS FÍSICAS

Departamento de Física de Materiales



TESIS DOCTORAL

**Efectos de una cinética bidimensional de crecimiento
sobre la incorporación de impurezas y estructura de
semiconductores III-V epitaxiados por haces
moleculares**

TESIS DOCTORAL

MEMORIA PARA OPTAR AL GRADO DE DOCTOR

PRESENTADA POR

Juan Pedro Silveira Martín

Director:

José Luis Castaño Palazón

Madrid, 2002

ISBN: 978-84-669-0471-1



UNIVERSIDAD COMPLUTENSE



5314280867

71-1390-10

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

**EFFECTOS DE UNA CINETICA BIDIMENSIONAL DE
CRECIMIENTO SOBRE LA INCORPORACION DE
IMPUREZAS Y ESTRUCTURA DE
SEMICONDUCTORES III-V EPITAXIADOS
POR HACES MOLECULARES**

TESIS

**para optar al grado de
DOCTOR EN CIENCIAS FISICAS
presentada por
JUAN PEDRO SILVEIRA MARTIN
y dirigida por el Dr. Jose Luis Castaño Palazón**

13520

CENTRO NACIONAL DE MICROELECTRONICA (CSIC)

MADRID, 1992

*A mis padres
y hermanos*

Agradecimientos

El trabajo desarrollado en esta memoria ha sido realizado en el Centro Nacional de Microelectrónica de Madrid (CSIC), donde he convivido con numerosas personas que de una manera u otra han contribuido a la realización del mismo. Por ello desearía agradecerles:

Al Dr. José Luis Castaño por haber dirigido el trabajo que ahora se expone y con el que empecé mis primeros pasos en la investigación.

Al Prof. Fernando Briones por sus numerosas ideas y sugerencias, además de sus enseñanzas y consejos en el laboratorio.

A Lola y Luisa por su amistad y apoyo día a día, que me ha ayudado a superar todas las dificultades y finalizar esta tesis.

A mi amigo Manuel, quien no sólo ha participado en la obtención de muchas de las muestras utilizadas en este trabajo, sino que con su amistad y buen humor he disfrutado con alegría todo este tiempo.

A Yoly, Marisa, Juanan, David y Laura por su amistad. Con los que he pasado buenos momentos y me han apoyado incondicionalmente.

A los doctores Miguel Recio, José M^a Rodríguez y Gaspar Armelles por su ayuda y enseñanzas en el laboratorio de óptica.

A Angel Mazuelas y al Dr. Manuel Vázquez por su paciencia conmigo en el laboratorio de rayos-X.

A los doctores M. Ramsteiner y J. Wagner del Fraunhofer-Institut por las medidas de Raman y LVM.

Al resto de los becarios (Juan, Pablo S., Pedro H., Gerardo, Macarena, Pedro C., Juanjo, Ramón, Ana C....) y los doctores (Paloma, Ana, Miquel, Isabel,...) con los que he compartido buenos momentos y que siempre me han animado en mi trabajo.

A Juan Antonio Vela, Armando Martínez, Juanjo Sogues y Pablo por su gran ayuda, rapidez y paciencia en la automatización de los sistemas, reparaciones, montajes,....

A David Gómez que ha preparado con mucho cuidado las muestras que he necesitado.

A Miguel Cañas y Juan Carlos Gálvez por su rápida y eficaz ayuda en todo tipo de faenas.

Al personal de todos los servicios del "Torres" y CNM, que de una manera u otra han colaborado en la realización de esta tesis.

A Carlos Solís y Gerardo que han delineado las gráficas que se exponen en este trabajo.

A mi hermana Marian que ha mecanografiado esta memoria con gran paciencia.

A Lola, David, Yoly y Manuel que han ayudado en los últimos "toques" a esta memoria.

A la Dra. Eloisa López que como tutora me ha ayudado en todo momento.

A mis amigos Fernando, Juli, Rafa, Mandi, Matilde, Marcial, M^a José, Dolores, José,.... que me han alentado (y soportado) día a día durante la realización de esta tesis.

A mis compañeros del CIDA (Lucía, Maite, Ana, José Luis, Javi, Fernando, Alfonso, Jorge, Javi, Mila, Edu,....) y a mis "jefes" Acacio y Tomás que me han animado y ayudado en todo momento.

A mis padres y hermanos, Marci, Marian y Rosa Mari que con su cariño, y apoyo incondicional me han ayudado durante todo este tiempo.

A todos, gracias.

Indice

Introducción	4
Capítulo I: Técnicas experimentales	4
1. Epitaxia por Haces Moleculares (MBE)	4
1.1 Introducción	4
1.2 Descripción del sistema experimental	6
1.3 Cinética de crecimiento	10
1.4 Difracción de electrones rasantes de alta energía	11
1.5 Mecanismos de crecimiento	18
1.6 Crecimiento MBE con haces modulados.	
Epitaxia por Haces Moleculares de Capas Atómicas (ALMBE)	21
2. Espectroscopía de diferencia de reflectancia	24
3. Caracterización por efecto Hall y resistividad de las capas epitaxiadas	28
4. Caracterización mediante medidas de capacitancia-voltaje (C-V) con barrera electrolítica	32
5. Caracterización óptica por fotoluminiscencia	32
6. Bibliografía	35
Capítulo II. Impurificación del GaAs durante el crecimiento por MBE	38
1. Introducción	38
2. Impurezas incorporadas no intencionadamente	38
3. Impurezas incorporadas intencionadamente	40
3.1 Grupo IV	40
3.2 Grupo VI	43

4. Impurificación del GaAs con silicio	44
4.1 Influencia de las condiciones de crecimiento en la incorporación del silicio como impureza tipo n	45
5. Bibliografía	53
Capítulo III. Límite de impurificación con silicio en GaAs	57
1. Introducción	57
2. Crecimiento por ALMBE de GaAs:Si altamente impurificado	58
3. Resultados de la caracterización eléctrica de las muestras altamente impurificadas	66
4. Resultados de la caracterización por dispersión Raman de las muestras altamente impurificadas	73
5. Resultados	77
6. Bibliografía	81
Capítulo IV. Efectos producidos por la alta impurificación en GaAs con silicio	83
1. Introducción	83
2. Variación del parámetro de red con la impurificación	84
3. Variación de la estructura de bandas con la impurificación. (Renormalización)	85
4. Generación de defectos en GaAs con alta impurificación con silicio	88
4.1 Defectos nativos	88
4.2 Defectos cargados eléctricamente	89
4.3 El Nivel de Fermi y los defectos cargados eléctricamente	91
4.4 Defectos complejos cargados	

eléctricamente	93
4.5 Defectos en GaAs:Si	94
5. Movilidad de láminas altamente impurificadas	95
5.1 Dispersión de portadores por defectos nativos	97
5.2 Dispersión por impurezas ionizadas en láminas altamente impurificadas	99
5.3 Dependencia de la movilidad con la temperatura en GaAs altamente impurificado con silicio	104
6. Estudio por modos locales de vibración de los defectos asociados al silicio en GaAs	115
7. Emisión de fotoluminiscencia de GaAs:Si altamente impurificado	117
7.1 Asimetría de la emisión PL en GaAs:Si altamente impurificado	122
7.2 Modelo de Coordenadas Configuracionales	122
7.3 Banda de emisión en 1 eV	125
7.4 Banda de emisión en 1.3 eV	138
8. Conclusiones	138
9. Bibliografía	140
Capítulo V. Procesos de crecimiento	144
1. Introducción	144
2. Dependencia de la relación As/Ga en la superficie en la incorporación de las impurezas de silicio	145
3. Defectos superficiales. Escalones y esquinas	155
4. Procesos de crecimiento de GaAs:Si por ALMBE. Superficies: (001), (001) con escalones y (113)A	166
4.1 Crecimiento de GaAs:Si en superficies vecinales de la (001)	167

4.2 Incorporación de impurezas en superficies desorientadas de la dirección (001). (113)A	172
5. Conclusiones	178
6. Bibliografía	180
Capítulo VI. Crecimiento por ALMBE de materiales con distinto parámetro de red	183
1. Introducción	183
2. Epitaxias bajo tensión	185
2.1 Modelo de Franck-van der Merwe	188
2.2 Modelo de Matthews y Blakeslee	189
2.3 Modelo de People y Bean	190
3. Determinación experimental del espesor crítico	193
4. Crecimiento de estructuras tensadas por ALMBE	194
4.1 Crecimiento de estructuras InAs/AlAs por ALMBE	194
4.1.1 Crecimiento por ALMBE de InAs sobre AlAs	196
4.1.2 Crecimiento por ALMBE de AlAs sobre InAs	199
4.1.3 Crecimiento por ALMBE de superredes AlAs/InAs	204
5. Bibliografía	208
Capítulo VII. Conclusiones generales	211

0 Introducción

El desarrollo de la microelectrónica en los últimas décadas ha incidido de una manera importante en todos los campos de la actividad humana (industrial, científico, técnico, medio ambiente,...).

Los recientes avances en la fabricación de dispositivos basados en semiconductores compuestos, y mas concretamente en los formados por los grupos III y V del sistema periódico han ampliado la oferta de las prestaciones de la microelectrónica. Hasta ahora ésta se basaba fundamentalmente en la tecnología de silicio. Con la tecnología en semiconductores III-V se abren nuevos campos de aplicación, especialmente en dispositivos ópticos y de alta frecuencia.

Dentro de los semiconductores III-V el arseniuro de galio ha sufrido el desarrollo más importante, convirtiéndose en la punta de lanza del resto. Su estudio ha sido el centro de atención de numerosos laboratorios en todo el mundo. La aparición de nuevas técnicas de crecimiento entre las que destaca la Epitaxia por Haces Moleculares (MBE) ha permitido un gran avance en la obtención de capas epitaxiales de alta calidad, fabricación de nuevas estructuras artificiales (ingeniería de bandas) y la posibilidad de obtener dispositivos con modulación de impurezas.

Desde la aparición de esta técnica epitaxial (A.Y. Cho, J. Vac. Sci. Technol. **8**, 531 (1971)) la posibilidad de usar técnicas de caracterización superficial "in situ" durante el crecimiento ha contribuido enormemente a la comprensión y modelización del proceso de crecimiento. A su vez, la comprensión de los procesos de crecimiento ha permitido una rápida evolución y la aparición de nuevas técnicas epitaxiales a partir del MBE. Entre ellas destaca las que posibilitan el crecimiento epitaxial de muestras

de gran calidad estructural y óptica a bajas temperaturas de sustrato (300 °C) como la Epitaxia por Migración Favorecida ("Migration Enhanced Epitaxy", MEE) y la Epitaxia por Haces Moleculares de Capas Atómicas ("Atomic Layer Molecular Beam Epitaxy", ALMBE).

El ALMBE es una técnica epitaxial basada en una cinética de crecimiento bidimensional desarrollada en el Centro Nacional de Microelectrónica de Madrid (C.S.I.C.), que ha abierto la posibilidad de obtener nuevas estructuras con alta calidad (estructuras tensadas como AlAs/InAs, GaAs/GaP, GaAs/Si,...) así como obtener buenas propiedades morfológicas incluso en condiciones de una alta impurificación intencionada.

En esta memoria se describe la aplicación del ALMBE a la obtención de GaAs con alta impurificación con silicio para realizar contactos óhmicos de alta calidad sin necesidad de tratamientos térmicos para su difusión.

También se expone el crecimiento por ALMBE de heteroestructuras de AlAs sobre InAs y viceversa, materiales cuyas condiciones de crecimiento por MBE convencional son incompatibles. Este estudio se materializa en la obtención de superredes InAs/AlAs de período variable y en la determinación de sus propiedades ópticas y eléctricas.

La memoria ha sido dividida de la siguiente forma:

En el capítulo I se describen los sistemas experimentales utilizados para el crecimiento y caracterización de las muestras. En el capítulo II se muestra el estado del arte en la utilización del ALMBE en la obtención de GaAs altamente impurificado con silicio. En el capítulo III se estudia las características que limitan la obtención de una mayor densidad de portadores en GaAs. En el capítulo IV se estudiarán las variaciones que se producen en el GaAs con alta impurificación tanto en su estructura de bandas como en la densidades de defectos. El capítulo V aporta nuevas ideas sobre la incorporación del silicio durante el crecimiento del GaAs. Y por último en el capítulo

VI se presentan los resultados del crecimiento de las capas de InAs sobre AlAs y viceversa.

I Técnicas experimentales

Para la realización de los estudios que han dado lugar a esta memoria se han utilizado una serie de técnicas experimentales que se expondrán a continuación.

I.1 Epitaxia por Haces Moleculares (MBE)

Esta técnica es muy versátil para el crecimiento epitaxial de estructuras de semiconductores, metales o aislantes. Este proceso de cristalización se produce mediante la reacción de haces atómicos o moleculares térmicos de los elementos constituyentes y la superficie del substrato a temperatura elevada y en ultra-alto vacío (UHV) [1-3].

La composición de la epicapa y su nivel de impurificación dependen de la velocidad relativa de llegada de los distintos componentes como de su velocidad de reevaporación. Estos parámetros serán controlados por la evaporación de los mismos en sus fuentes.

La velocidad típica en esta técnica es de $1 \mu\text{m/h}$ que es lo suficientemente lenta para permitir un buen control durante el crecimiento y a la vez obtener una superficie muy plana durante el mismo.

El control de los distintos flujos para la obtención de multicapas o impurificación modulada se realiza mediante la utilización de pantallas mecánicas para interrumpir los haces de los elementos no deseados.

Una de las mayores ventajas de esta técnica frente a las otras existentes es la posibilidad de utilizar técnicas de análisis superficial durante el crecimiento de la epitaxia, con la difracción de electrones reflejados de alta energía (RHEED), espectroscopía de electrones Auger (AES), elipsometría o espectroscopía de diferencia de reflectancia (RDS).

En la figura I-1 se muestra un esquema durante el proceso MBE de

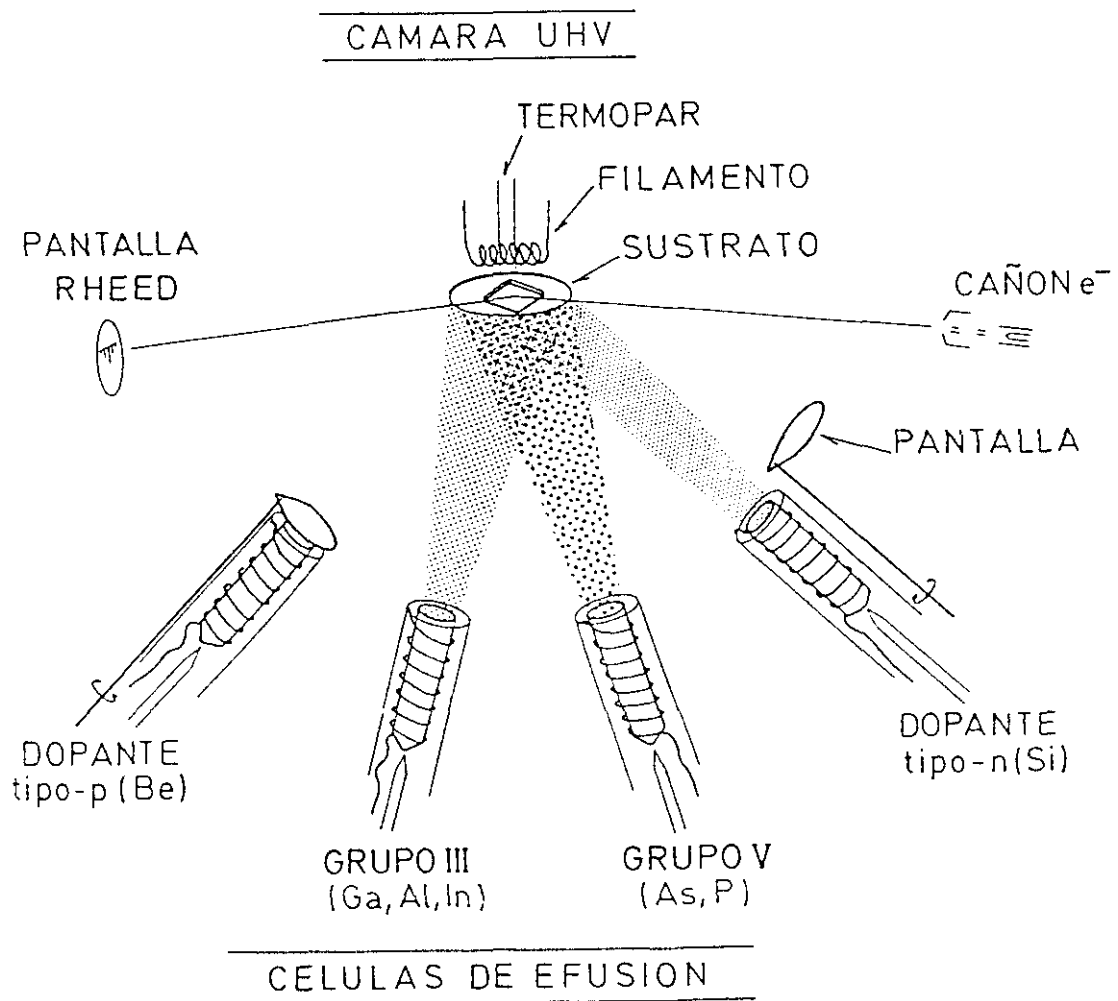


Figura I-1

Esquema del proceso del proceso MBE de compuestos III-V con impurezas activas y la distribución de los diferentes elementos dentro de la cámara de crecimiento.

compuestos III-V con impurezas eléctricamente activas. En ella se puede observar la célula de efusión (tipo Knudsen) con los distintos elementos y las pantallas de interrupción, así como el substrato con su calefacción y la técnica RHEED de análisis superficial.

La Epitaxia por Haces Moleculares (MBE) apareció como tal en 1970 [4], aunque las ideas fundamentales parten del "método de las tres temperaturas" desarrollado por Günter en 1958 [5] y de los trabajos de Arthur [6,7] sobre la cinética superficial y la interacción de haces de Ga y As₂.

A partir de entonces se fueron introduciendo mejoras en el sistema experimental, tan importantes como la conexión de una precámara para la introducción de los substratos (en 1978) sin llevar la cámara de crecimiento a presión atmosférica, evitando así la contaminación de las diferentes elementos. Otra mejora importante introducida (en 1979) fue la instalación de criopaneles alrededor de la zona del substrato por donde circula nitrógeno líquido además de los serpentines refrigerados que actúan como pantallas térmicas. De esta manera el criopanel minimiza la concentración de elementos residuales en esa zona.

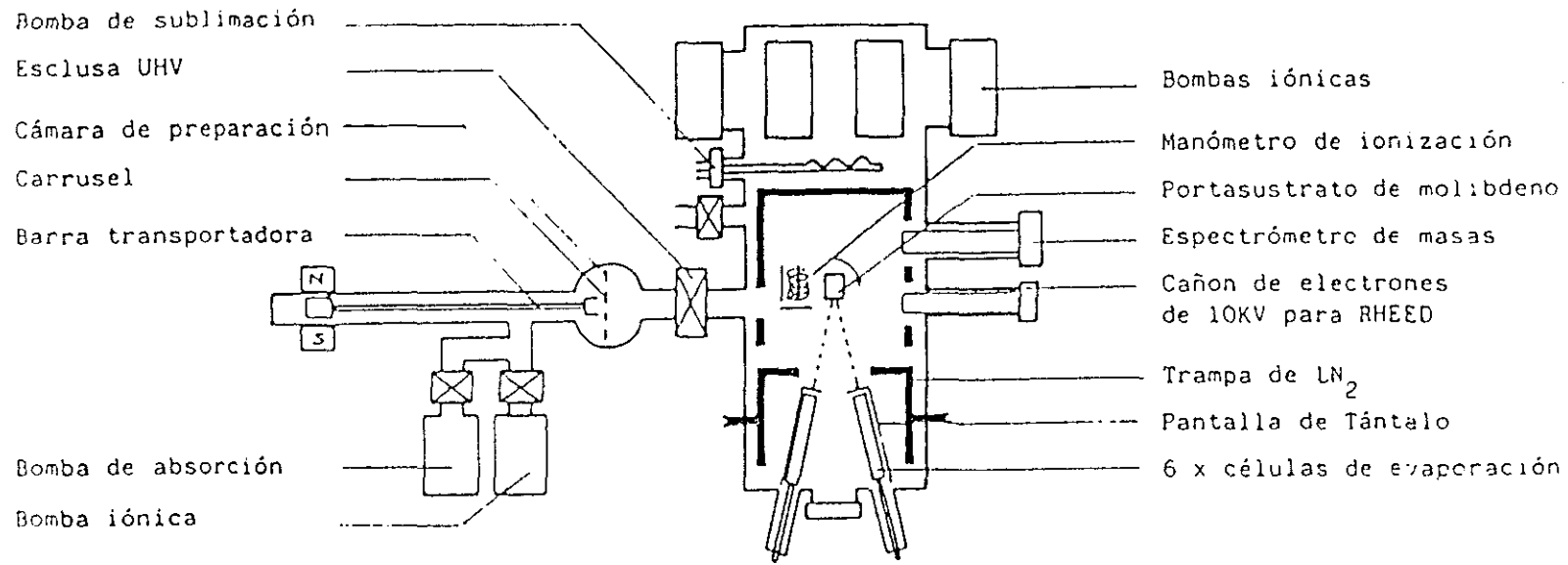
Con esta técnica se han obtenido no sólo muestras de alta pureza sino que también ofrece la posibilidad de obtener estructuras con diferentes materiales y con impurificación modulada.

En sus comienzo se obtuvieron principalmente estructuras basadas en GaAs y AlGaAs, pero actualmente se han ampliado a prácticamente todos los compuestos III-V, II-VI, IV-VI así como metales, aislantes y silicio [2].

I.1.2 Descripción del sistema experimental

Para la obtención de las muestras analizadas en esta memoria se han utilizado dos equipos MBE cuyo esquema se muestra en la figura I-2. Ambos están diseñados y construidos parcialmente en nuestro laboratorio.

El sistema I consta de una cámara de crecimiento con una serie de bombas



7

Figura I-2a

Esquema del sistema MBE-I donde se han obtenido las muestras.

iónicas VARIAN, una precámara con bomba iónica y una turbomolecular o ceolita para el vacío previo, y una barra de transferencia entre ambas, accionada magnéticamente. La cámara de crecimiento tiene dos serpentines que actúan como criopaneles, rodeando el conjunto de las células y la zona del sustrato. Otros serpentines refrigerados por agua rodean las células que alcanzarán mayor temperatura (grupo III e impurezas).

El horno porta-sustratos "cuelga" de un manipulador $XYZ\theta\phi$, con una resistencia de calefacción y un termopar abierto que se cierra en contacto con el portasustratos, que es un disco de molibdeno de 1" donde se fija el sustrato con indio.

Las células van montadas en disposición hexagonal alrededor del sustrato, a una distancia de 140 mm del mismo. Las células que alcanzan mayor temperatura llevan un crisol de nitruro de boro pirolítico rodeado de una resistencia de caldeo de tántalo y con varias camisas anti-radiación de chapa de tántalo. El termopar para el control de la temperatura va tocando el fondo del crisol. Las pantallas de las células del grupo III e impurezas van montadas en otra brida junto a cada célula y van accionadas magnéticamente o mediante pasaje rotatorio y control neumático. Las células de As ha sido diseñada especialmente de tal manera que se obtiene una relación del flujo apertura-cierre de 150 [8] frente al 20 que se obtiene con las convencionales.

Se han utilizado para la impurificación con silicio dos tipos de células, una convencional y otra llamada de caldeo directo, diseñada y fabricada en nuestro laboratorio para disminuir la incorporación de otras impurezas no deseadas [9].

La cámara está dotada de un sistema RHEED para análisis superficial y un espectrómetro de masas tipo cuadrupolo para el análisis de la composición del gas residual.

La precámara tiene un carrusel donde se pueden introducir cinco sustratos sin romper el vacío de la cámara de crecimiento.

El sistema de control y adquisición de datos está realizado mediante ordenadores personales [10].

6

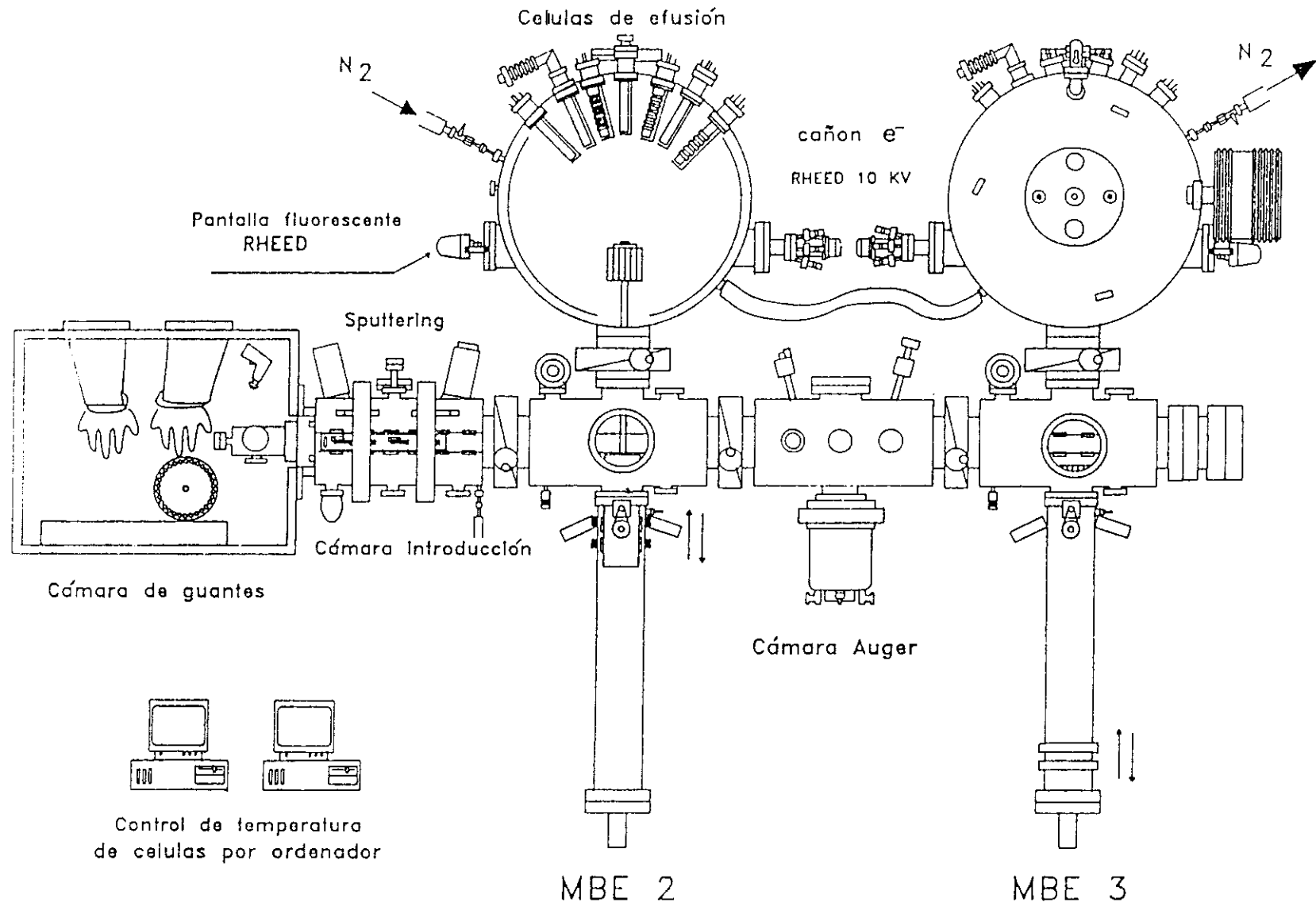


Figura I-2b

Esquema del sistema MBE con dos campanas de crecimiento utilizado para la obtención de las muestras.

El sistema II posee dos cámaras de crecimiento con cuatro cámaras auxiliares (esclusa y sputtering, precámara 1, cámara Auger y cámara 2) y un sistema de transferencia de muestras a la cámara de crecimiento.

La diferencia del sistema II respecto al sistema I son principalmente la posibilidad de usar sustratos de hasta 3" porta-sustrato giratorio y la cámara de introducción rápida de muestras (esclusa) que va acoplada a una cámara de guantes que se mantiene con sobre-presión de nitrógeno seco para reducir al mínimo la contaminación de la esclusa durante la carga de los sustratos (4 de 3"). Un sistema de raíles permite desplazar los porta-sustratos entre las diferentes cámaras.

El control de todo el sistema, incluido el giro del porta-sustrato se realiza por ordenadores PC compatibles independientes para cada cámara. Este sistema de control desarrollado en el laboratorio permite controlar la temperatura de cada célula con un error $\leq \pm 1^\circ\text{C}$ y una velocidad de la electro-válvula de control de las pantallas de 0.05 seg. aproximadamente. Obteniéndose un tiempo apertura-cierre o viceversa en todas las células en ≤ 0.1 segundo.

En ambos sistemas, mediante la utilización de programas informáticos, se puede obtener el crecimiento de las diferentes estructuras diseñadas [11].

I.1.3 Cinética de crecimiento

El crecimiento por MBE de compuestos III-V lleva consigo una serie de procesos en la superficie del sustrato. Los siguientes son los más importantes [12]:

- a) Adsorción de los átomos o moléculas de los elementos constituyentes en la superficie del sustrato.
- b) Migración superficial y disociación de las moléculas adsorbidas.
- c) Incorporación de los átomos constituyentes en la red cristalina del sustrato o la capa ya crecida.
- d) Desorción térmica de las especies no incorporadas en la red.

Los estudios cinéticos del crecimiento por MBE de los compuestos III-V, especialmente el GaAs, han dado lugar a una cinética de reacción ampliamente aceptada [13-15] basada en los procesos antes mencionados.

En la figura I-3 se muestra un esquema del modelo de crecimiento MBE a partir de Ga y As desarrollado por Foxon y Joyce [14]. Los átomos de galio que llegan a la superficie (001) del GaAs quedan adsorbidos en ella, con un coeficiente de incorporación 1 (relación entre átomos que llegan y los reevaporados) hasta 620 °C.

Por otro lado el arsénico tienen un coeficiente de incorporación menor, siendo más sensible a la temperatura y la cantidad de átomos de galio en la superficie. Este elemento llega a la superficie con una molécula, As_4 . La disociación de esta molécula depende de los átomos de galio existentes en la superficie. Dos moléculas de As_4 necesitan dos pares de átomos de galio para al dividirse cada una en dímeros (As_2), uno de cada molécula reaccione con ellos y luego dos dímeros forman otra vez una molécula (As_4) que se evapora.

Esta reacción es un proceso de segundo orden que conduce a un coeficiente de incorporación del $As_4 \leq 0.5$.

Esta cinética es aplicable directamente a la incorporación de otros elementos del grupo III para la formación de aleaciones, donde la relación entre los elementos del mismo grupo de la composición de dicha aleación. La incorporación de varios elementos del grupo V complica la reacción al competir entre ellos.

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

Esta técnica superficial nos permite la caracterización "in-situ" de las muestras durante el crecimiento.

El diagrama de difracción RHEED nos proporciona gran información de la superficie tanto antes como durante el crecimiento. Esta información es útil no sólo

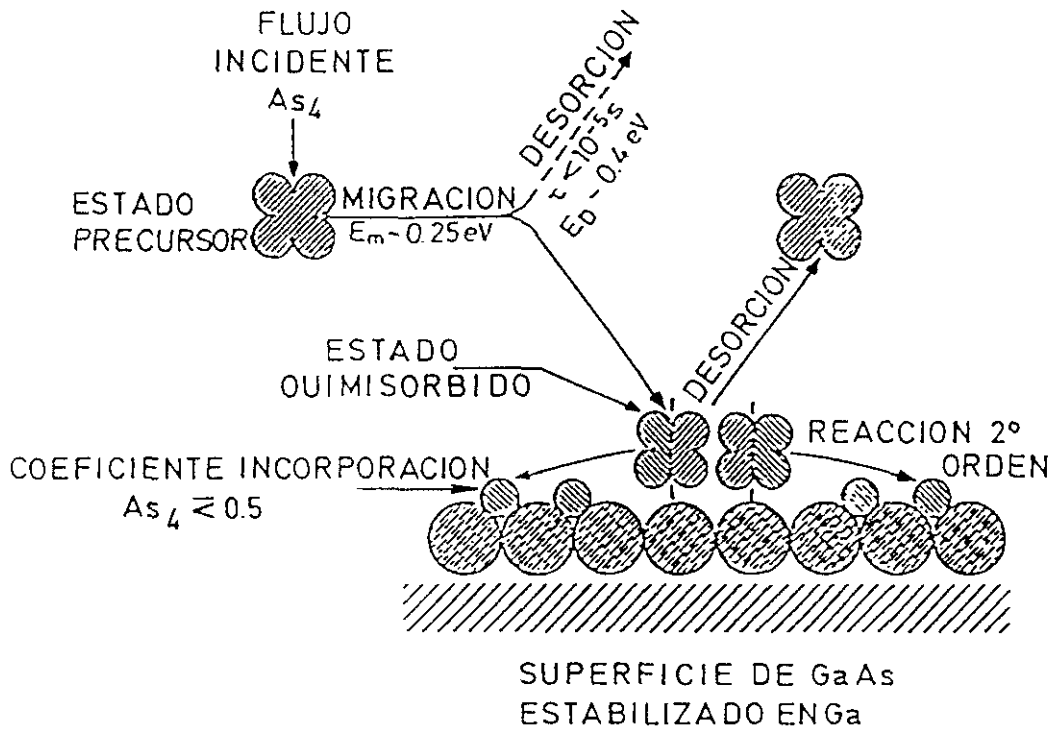


Figura I-3

Esquema del modelo de crecimiento por MBE a partir de Ga y As desarrollado por Foxon y Joyce [14].

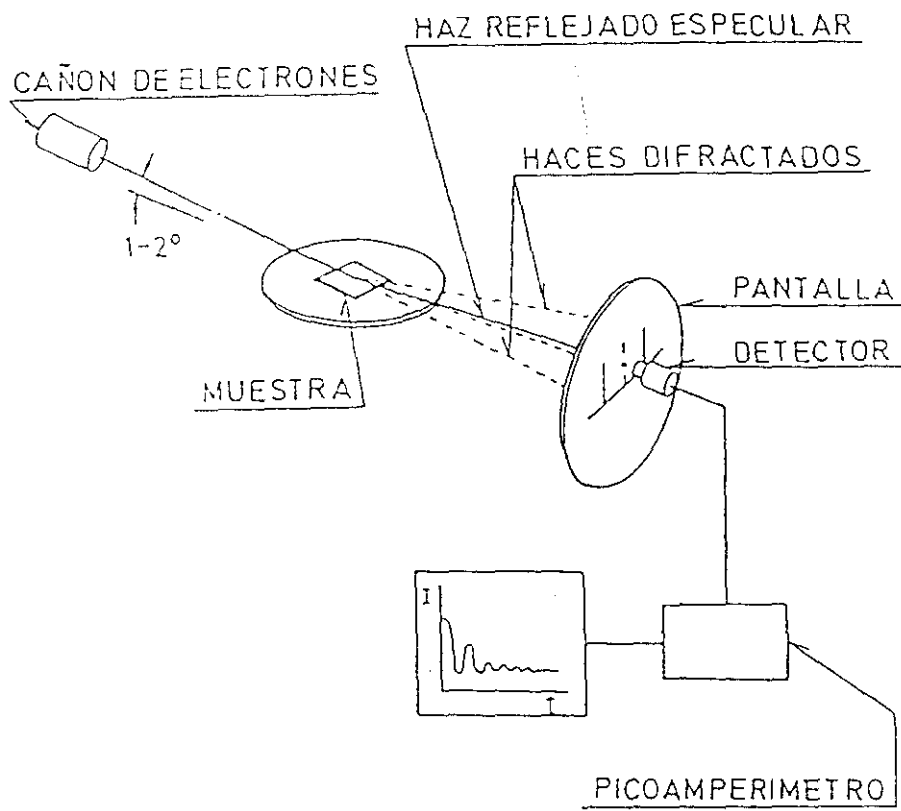


Figura I-4 Montaje experimental para la obtención del diagrama RHEED.

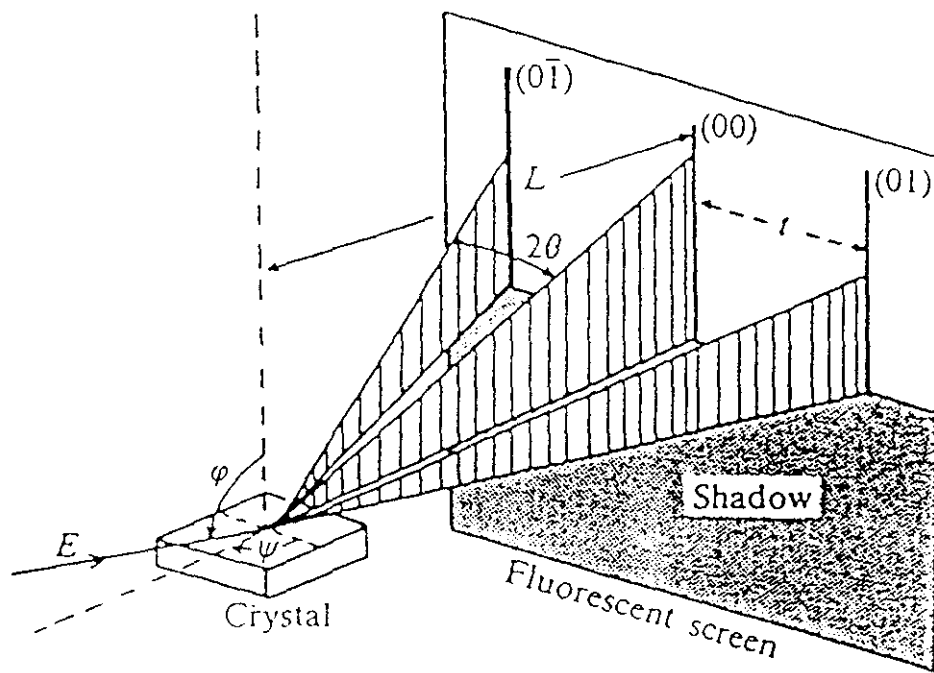


Figura I-5 Esquema donde se muestra la formación del diagrama RHEED.

como base para estudios de la cinética superficial, sino que nos permite optimizar el crecimiento.

El montaje experimental (Figura I-4) consiste en un cañón de electrones de energía variable entre 0 y 10 KeV. El ángulo de incidencia del haz en la muestra es de 1-2 grados, de tal manera que la información obtenida corresponde sólo a la superficie de la muestra.

Una pantalla fosforescente recubierta internamente con Al para evitar la evaporación al sistema del material fosforescente visualiza el diagrama de difracción de la superficie de la muestra.

Este diagrama es recogido por una cámara CCD de alta sensibilidad y grabado en un sistema de vídeo para su posterior estudio.

La red recíproca de una estructura bidimensional es una distribución periódica de barras en la dirección normal al plano que lo contiene (Figura I-5).

El diagrama RHEED de una superficie plana y perfecta estará formado por una distribución de puntos en arcos concéntricos que resultan de la intersección de la esfera de Ewald con las líneas de la red recíproca.

Sin embargo el diagrama observado de una superficie real está formado por barras perpendiculares al borde de sombra. Esta deformación es debida al ensanchamiento de los puntos en la dirección perpendicular a la superficie por la geometría de incidencia rasante utilizada en esta técnica.

Si la superficie es rugosa o presenta núcleos tridimensionales, varía la geometría de la incidencia, variando por tanto la forma e intensidad de los puntos de difracción [16]. Si la superficie tiene una ligera capa policristalina en la superficie aparece un diagrama con halos concéntricos, como ocurre con el óxido protector existente en la superficie de los substratos de GaAs antes de comenzar el crecimiento. Esta técnica permite entonces controlar la desorción de ese óxido para obtener una buena superficie de partida para el crecimiento.

La información que nos proporciona el RHEED proviene de unas pocas capas atómicas cercanas a la superficie, mostrándonos la red recíproca de la estructura atómica de ellas.

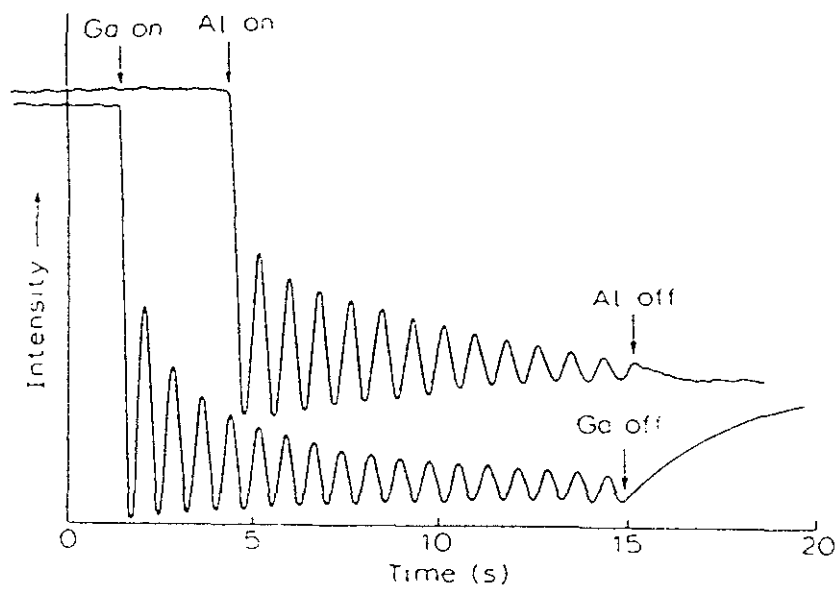


Figura I-6

Oscilaciones del haz especular, I_{00} , utilizadas para el calibrado de la velocidad de crecimiento de los distintos elementos.

Es conocido que la superficie no mantiene la misma disposición atómica al "faltarle" el plano superior. Este hecho provoca una reordenación de los átomos superficiales de tal manera que se minimiza la energía.

Dependiendo de la variación de la periodicidad de esta estructura respecto al volumen, la reconstrucción recibe una denominación (axb). Estos valores corresponden a los factores existentes entre la celda unidad del volumen y la celda unidad superficial. Así por ejemplo en una superficie de GaAs (001), se denomina reconstrucción (2x4) cuando existe un factor 2 y 4 entre la celda unidad en dos direcciones [110] ortogonales.

El aumento en la red real superficial lleva a una disminución en el espacio recíproco, apareciendo nuevas barras de difracción entre las existentes del volumen. Este hecho también será de utilidad para estudiar variaciones del parámetro de ser red durante el crecimiento de láminas bajo tensión (Cap. VI). Cada reconstrucción es característica dentro del mismo acimut de la estequiometría superficial. En función del recubrimiento de arsénico en la superficie (001) del GaAs y en el acimut [110] se tiene una c(4x4) para un recubrimiento, $\theta \geq 1$, (2x4) para $0.5 \leq \theta \leq 1$, llegando a la (4x2) para recubrimientos menores [16]. Han sido estudiadas otras reconstrucciones intermedias de intervalo de aparición más pequeña.

Otra gran utilidad de diagrama RHEED son las variaciones de intensidad que se producen en él durante el crecimiento [17,18]. Este hecho es más acusado en el haz reflejado (00) y se ha comprobado que el período de una oscilación corresponde al tiempo requerido para la formación de una monocapa (una capa de átomos de galio más una de arsénico, de un espesor $a/2$, siendo a el parámetro de red). A partir de la medida de esta oscilación podemos conocer la velocidad de crecimiento de cada epitaxia. Para calibrar estas velocidades, previamente al crecimiento y partiendo de una superficie estabilizada en arsénico, se abre la célula a calibrar y se observa una oscilación que se va amortiguando (figura I-6). A partir del período de esta oscilación se conoce la velocidad de crecimiento del material.

El modelo de Neave [19] explica como varía la intensidad dependiendo del

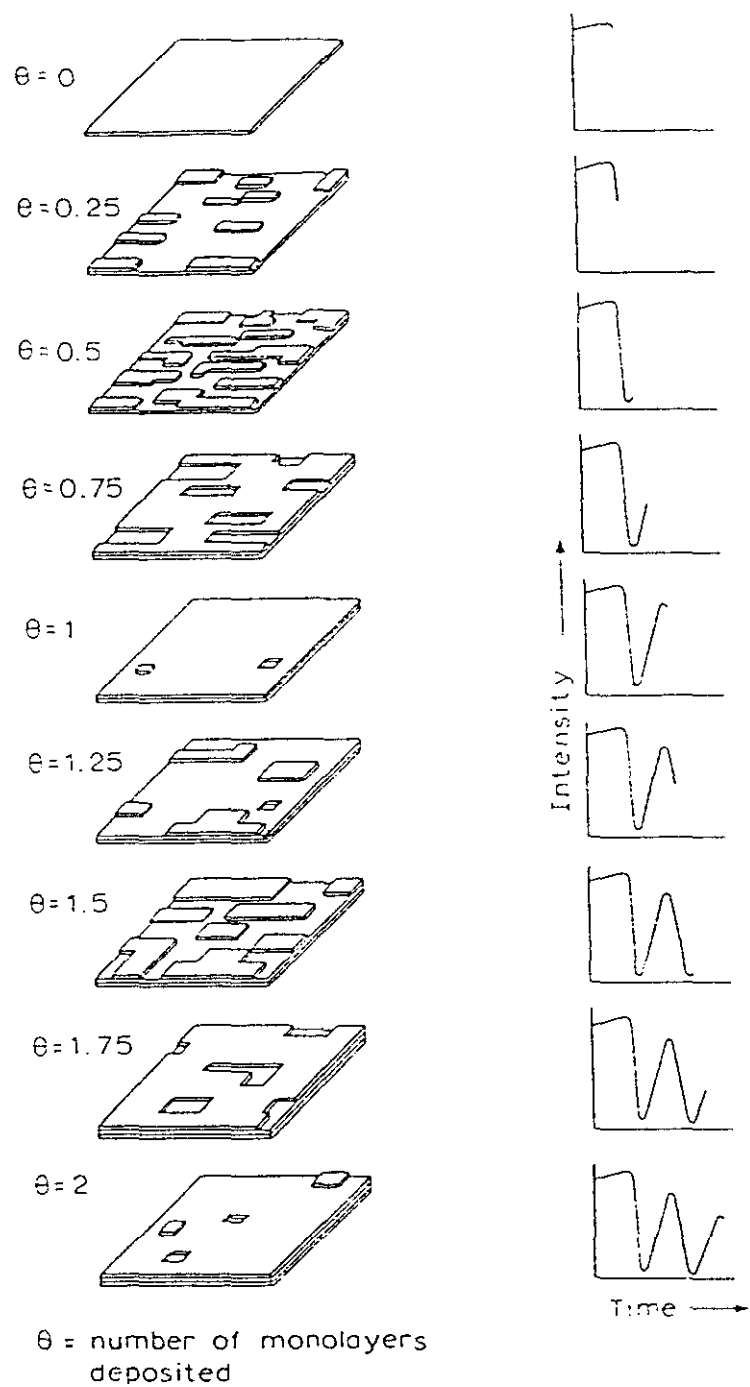


Figura I-7

Crecimiento de dos monocapas según el modelo de Neave [19] y la intensidad del haz I_{00} en función del recubrimiento.

recubrimiento en las sucesivas capas depositadas (Figura I-7). Cada máximo de intensidad se asocia a una mayor planitud superficial y cada mínimo a un máximo de rugosidad.

I.1.5 Mecanismos de crecimiento

El estudio de estas oscilaciones RHEED para distintas temperaturas de sustrato, diferente relación As/Ga y con distintas morfologías (existencia y densidad de escalones en la misma) ha servido para determinar el modo de crecimiento de un semiconductor por MBE [20-22].

Según estos estudios se pueden diferenciar tres tipos de mecanismos de crecimiento.

I.1.5.1 Crecimiento bidimensional o "capa a capa"

Este tipo de crecimiento se consigue cuando se parte de una superficie plana y libre de defectos y en las condiciones óptimas para el crecimiento por MBE.

Las condiciones de crecimiento deben ser tales que todos los átomos que se incorporan a la red lo hagan en la misma capa, no formando otra hasta que la anterior no esté completa. Para que esto se produzca, la temperatura debe ser lo suficientemente elevada para que los átomos del elemento del grupo III puedan moverse por la superficie y encontrar un sitio de fácil incorporación. Por otro lado se debe de suministrar un flujo adecuado del elemento del grupo V para mantener la estequiometría en la epitaxia, una vez compensando el flujo que se reevapora.

Las condiciones a las que esto ocurre son a una $T_s \approx 580$ °C y con una relación de flujos $\phi_{As4} / \phi_{Ga} \approx 10$.

Este tipo de crecimiento es como el que se muestra en la figura I-8, donde se observa primero una fase de nucleación sobre la superficie plana, con posterior aumento de estas islas hasta cubrir prácticamente toda la capa inferior y repitiéndose

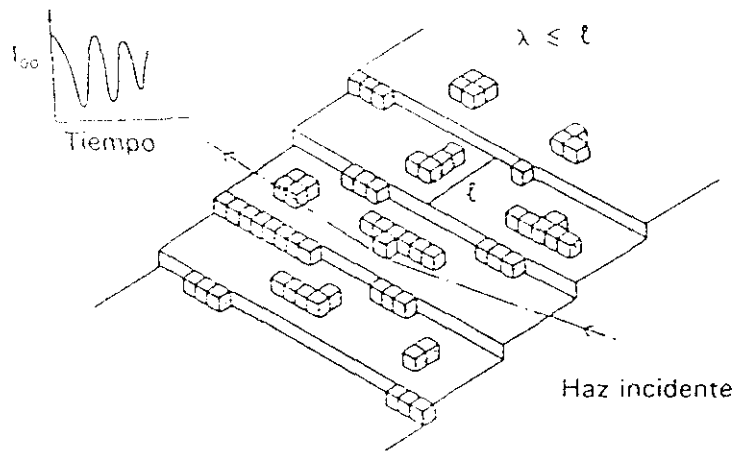


Figura I-8 Esquema del proceso de crecimiento capa a capa y su influencia en el haz reflejado, I_{00} .

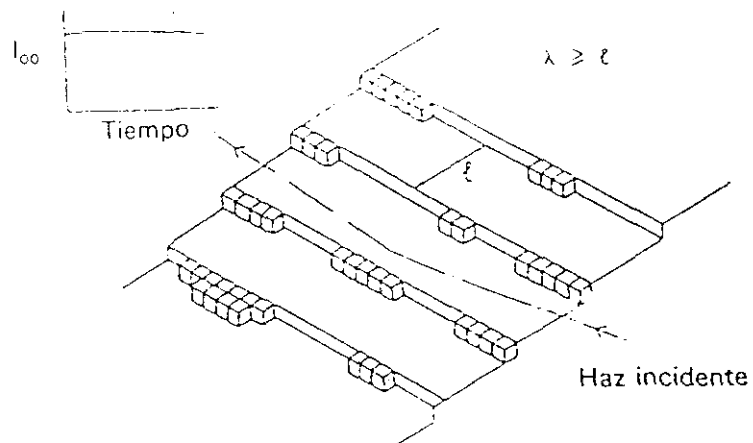


Figura I-9 Esquema del proceso de crecimiento por propagación de escalones y su influencia en el haz reflejado, I_{00} .

este proceso. También se puede observar la intensidad del haz especular oscilando durante este tipo de crecimiento.

I.1.5.2 Crecimiento por propagación de escalones

Como hemos visto anteriormente, las zonas de fácil incorporación son los escalones generados por la nucleación de los primeros átomos incorporados. El crecimiento en una superficie que posee estos escalones de partida (superficie cuya normal forma un pequeño ángulo con la dirección [001]) con las mismas condiciones que en el apartado anterior, se deberá a la propagación de dichos escalones.

También hay que tener en cuenta que si las terrazas son mayores que la longitud de difusión de los átomos del grupo III, el crecimiento será bidimensional [23] (Figura I-8). Durante el crecimiento por propagación de escalones la intensidad del haz especular no varía, al mantenerse la rugosidad superficial (Figura I-9).

I.1.5.3 Crecimiento tridimensional

Cuando no se cumplan las condiciones de crecimiento de los apartados anteriores o no se parte de una superficie plana o con defectos se produce el crecimiento tridimensional.

Una temperatura inferior llevará a una insuficiente movilidad superficial de los átomos del grupo III que nuclearían sin alcanzar las zonas de fácil incorporación, aumentando la rugosidad al estar formándose varias capas a la vez.

Este efecto también se produce cuando hay una relación ϕ_{As4} / ϕ_{Ga} demasiado alta, formándose la nucleación con átomos del grupo III antes de llegar a un escalón.

También se puede producir este tipo de crecimiento en superficies con alta densidad de defectos, morfología rugosa en otros desperfectos. La intensidad del

diagrama RHEED en este caso irá disminuyendo, apareciendo los puntos cada vez más difusos por la falta de coherencia del haz de electrones.

I.1.6 Crecimiento MBE con haces modulados. Epitaxia por Haces Moleculares de Capas Atómicas (ALMBE)

Según se ha visto en los apartados anteriores un buen crecimiento epitaxial será aquel que se realice de manera bidimensional o por propagación de escalones.

Si además se quiere obtener intercaras abruptas en heteroestructuras, sólo se podrá permitir un crecimiento tipo bidimensional.

Como se ha explicado, este tipo de crecimiento va ligado a unas condiciones iniciales de limpieza y planitud y a unos parámetros de crecimiento ($\phi_{As4} / \phi_{Ga} \approx 10$ y $T_s \approx 580^\circ\text{C}$).

La posibilidad de reducir la temperatura del sustrato permitiría obtener otras mejoras:

- Compatibilizar este crecimiento epitaxial con otros procesos, modificables a altas temperaturas (tecnología del silicio, etc.).
- Disminución de la difusión de impurezas.
- Disminución de la interdifusiones en heteroestructuras.
- Aumento en la concentración de impurezas...

La posibilidad de obtener estas ventajas ha llevado al estudio del crecimiento por MBE a baja temperatura.

Una manera de obtener epitaxias a baja temperatura de sustrato fue realizada por Heiblum [24], disminuyendo considerablemente la velocidad de crecimiento, hasta 0.1 monocapas/seg., para una temperatura de 500 °C. Con estas condiciones se obtuvieron láminas de GaAs con gran calidad cristalina. Disminuyendo la velocidad de crecimiento, los átomos de galio que llegan a la superficie (en menor

cantidad) tienen más tiempo de alcanzar sitios de fácil incorporación, además de disminuir la probabilidad de juntarse dos para comenzar una nucleación.

Para reducir más la temperatura sería necesario bajar más la velocidad y entonces tendríamos inconvenientes como la larga duración de una epitaxia o el aumento de la incorporación de impureza no deseadas.

Posteriormente Briones y colaboradores [25] desarrollaron un modelo en el que consideraban el crecimiento MBE como una competición entre un crecimiento bidimensional y de propagación de escalones, que depende de la morfología superficial, y por tanto local y variable en el tiempo. Teniendo en cuenta que los escalones son centros de fácil incorporación, una superficie escalonada tendrá una cinética rápida, mientras que una plana la tiene lenta.

Si se divide la superficie bajo el haz de electrones en pequeñas parcelas con cinética local propia, que además de depender de su morfología, depende de los dominios vecinos. Cada uno tendrá un comportamiento sinusoidal de período su velocidad local de crecimiento y con amplitud máxima igual para todos. Sumando todas estas intensidades parciales tendremos la intensidad total del haz especular. El aumento de la dispersión de fases en cada oscilación llevará a un amortiguamiento de intensidad total, sin llegar a un aumento en la rugosidad superficial.

Para lograr que no haya esta variación se tiene poner en fase a todos los dominios. Esto se puede conseguir forzando la estequiometría superficial. Si el flujo de arsénico se interrumpe durante un corto espacio de tiempo (figura I-10) toda la superficie alcanzará una estequiometría más rica en galio. Cuando el arsénico vuelve a llegar a la superficie, encontrará una alta reactividad por tener gran cantidad de átomos en la misma, nucleándose GaAs por toda la superficie y simultáneamente. Si se vuelve a cortar el suministro de arsénico al completarse una monocapa, el proceso se repetirá a cada corte de flujo, creciendo monocapa a monocapa o bidimensionalmente.

Este proceso hace que todos los dominios se encuentren en fase, haciendo que la intensidad total oscile con la misma intensidad a lo largo del tiempo.

ALMBE Operación de las pantallas

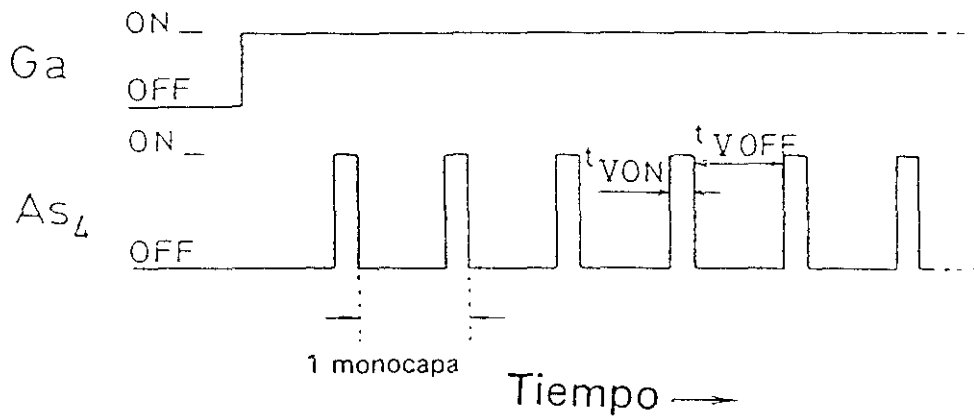


Figura I-10

Operación de las pantallas en un crecimiento por ALMBE pulsando únicamente el haz de As₄.

Este proceso fue puesto en práctica por Briones [26] y llamado ALMBE ("Atomic Layer Molecular Beam Epitaxy") por su similitud con la alternancia de reactivos en el crecimiento por MOCVD para obtener crecimiento capa a capa.

Otra posibilidad de variar la estequiometría superficial consiste en alternar los haces de los elementos III y V, de manera que se llega a rico en galio y rico en arsénico respectivamente. El comportamiento obtenido aquí es similar y las muestras que se obtuvieron no se diferencian de las obtenidas con el método anterior [27].

Para poder variar la estequiometría superficial hacia rica en galio, parece que debemos tener una temperatura de sustrato superior a la de desorción del arsénico (> 550 °C), de tal manera que desorba el excedente de la superficie.

Sin embargo observando el comportamiento de la intensidad del haz especular (I_{00}) se ve que el intervalo de temperaturas en el que se puede crecer por ALMBE es muy grande, llegando hasta temperaturas tan bajas como 200 °C [28].

En la figura I-11 se muestra la variación de la estequiometría superficial junto con la intensidad del haz reflejado, I_{00} , para diferentes temperaturas, observándose la variación existente entre exceso de galio o arsénico. Los diferentes cambios de pendiente observados en la intensidad I_{00} corresponden a cambios en la reconstrucción superficial, por la variación de la estequiometría.

El método de alternancia de haces de Ga y As ha sido empleado por Horikoshi y colaboradores [29] denominándolo "Migration Enhanced Epitaxy" (MEE), ya que atribuyen la posibilidad de crecer a baja temperatura a un aumento de la movilidad superficial del galio sobre galio sin la presencia de arsénico.

I.2 Espectroscopía de diferencia de reflectancia

Esta técnica óptica de caracterización de superficies fue desarrollada por Aspnes en 1985 [30]. Está basada en la diferencia de reflectancia existente entre dos direcciones perpendiculares de la superficie dependiendo de la composición química

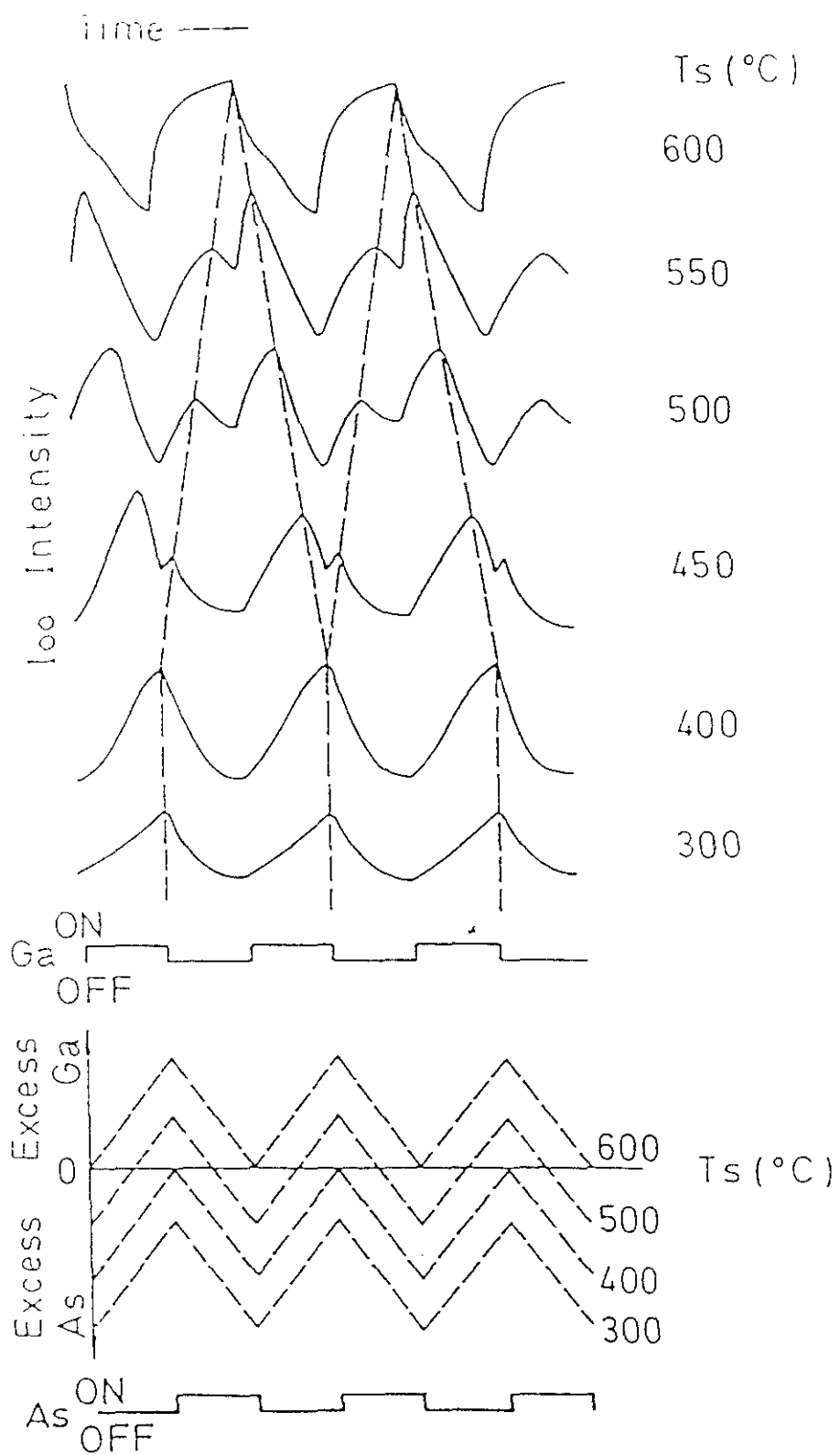


Figura I-11

Comportamiento de la intensidad del haz especular, I_{00} , durante el crecimiento por ALMBE, según la secuencia que se indica, a diferentes temperaturas de sustrato. En la parte inferior se presenta un diagrama esquemático de como evoluciona la estequiometría superficial en cada proceso.

de la misma.

En una superficie de GaAs (001) la variación de la estequiometría entre átomos de galio y arsénico produce variaciones en la reflectancia. En la superficie los átomos de galio están agrupados en parejas formando dímeros alineados en la dirección [110]. La reflectancia aumenta en la dirección [110] cuando existe una mayor densidad de dímeros de galio, siendo máxima para una energía fotónica entre 2 y 3 eV, no variando la reflectancia en este intervalo cuando la superficie está terminada en As. El estudio de esta anisotropía permite obtener un buen conocimiento de la estequiometría superficial.

Esta técnica, por su geometría y su carácter óptico es compatible con un sistema de ultra-alto vacío (UHV). Esto la hace ser utilizable como herramienta "in-situ", durante el crecimiento.

La distribución esquemática del sistema óptico se puede ver en la figura I-12. La utilización de un láser He-Ne ($h\nu \approx 2$ eV) como fuente de iluminación nos permite trabajar en la zona de máxima reflectancia de los dímeros de galio en la dirección [110], evitándose la utilización de un polarizador y un monocromador en el montaje. La emisión polarizada del láser se hace incidir casi perpendicularmente a la muestra con un ángulo del plano de polarización de 45° con las direcciones [110] y $[\bar{1}10]$. De esta forma se iluminan con la misma intensidad las dos direcciones. La luz reflejada es recogida por dos fotodiodos idénticos después de atravesar un prisma de Rochon que separa el haz en dos haces polarizados perpendicularmente y con una divergencia de 15° .

Si la superficie está terminada en arsénico, tendrá un carácter isótropo, por lo que la señal diferencia entre los dos fotodiodos será nula. La aparición de anisotropía en la superficie (dímeros de galio) generará una señal diferencia no nula.

Esta técnica junto con RHEED nos permite tener un mejor conocimiento de la superficie y su estequiometría [30].

La posibilidad de obtener directamente de la diferencia de reflectancia una señal proporcional a la densidad superficial de dímeros de galio en un amplio intervalo de estequiometría nos permite utilizar esta señal como realimentación en

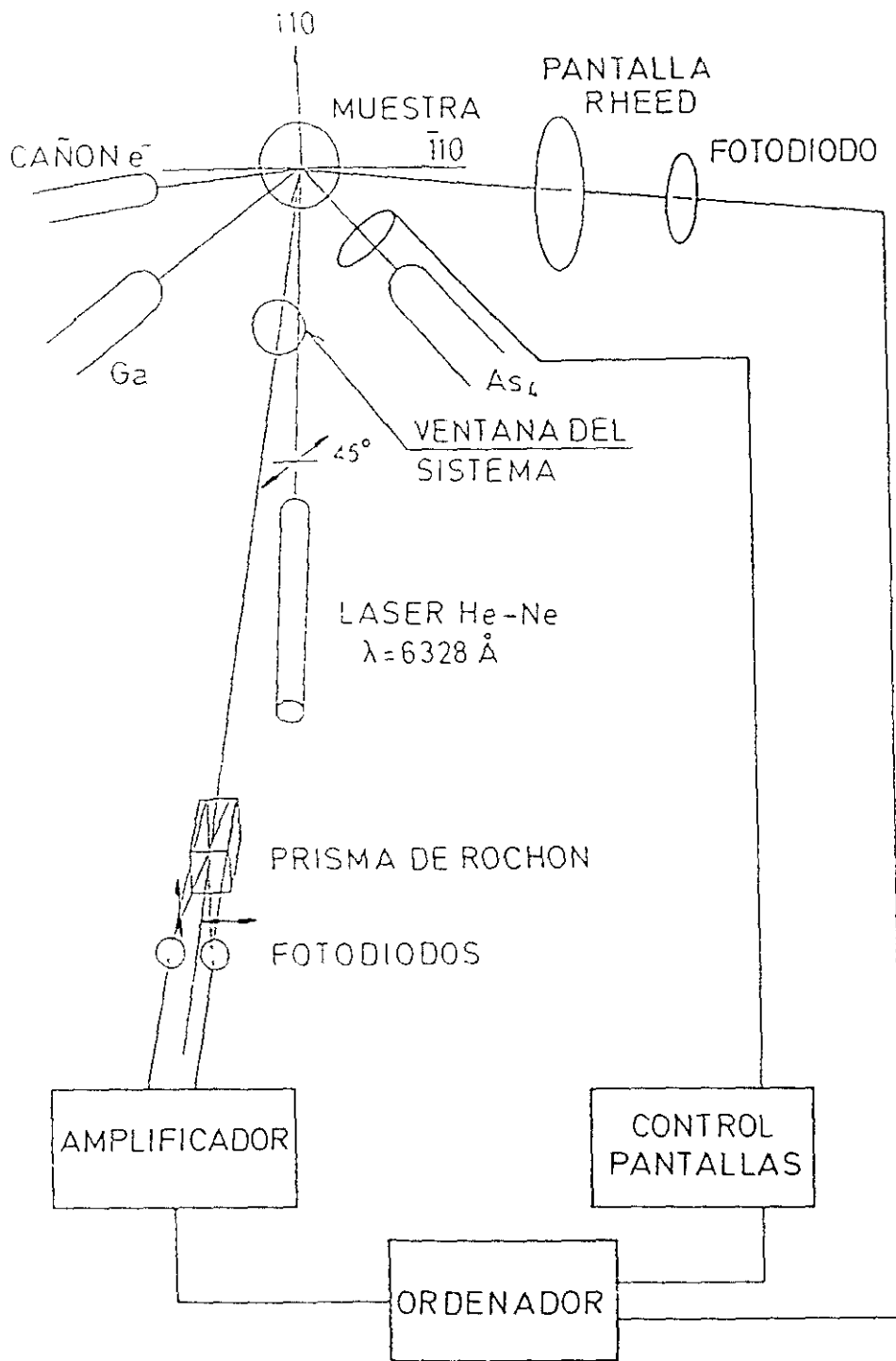


Figura I-12

Esquema del montaje experimental para la medida del RD y el sistema de realimentación en tiempo real.

tiempo real durante el crecimiento por ALMBE. De esta manera se puede mantener a partir de la RD unas condiciones determinadas durante el crecimiento de una muestra o variarlas durante el mismo.

El esquema del sistema experimental se puede ver en la figura I-12. Con un ordenador personal compatible se recoge la señal de los fotodiodos a través de un amplificador y se digitaliza. A partir de ella fijando niveles en la señal RD de apertura y cierre de la célula de arsénico se controlará el crecimiento.

Estos niveles además de tiempos de retardo sobre el punto de corte con el nivel fijado se pueden modificar en tiempo real desde el teclado del ordenador.

Con este sistema se pueden obtener muestras en condiciones extremas sin que se estropeen por pequeñas variaciones, ya que éstas son corregidas rápidamente por estar controlada la estequiometría superficial.

El registro de la señal de RHEED al mismo tiempo, permite un estudio más detallado de la relación entre las dos técnicas de análisis.

En la figura I-13 se muestra una gráfica obtenida con este sistema experimental para una condición extrema de crecimiento rica en galio.

I.3 Caracterización por efecto Hall y resistividad de las capas epitaxiadas

La caracterización eléctrica es fundamental para el conocimiento de las propiedades de un semiconductor [31]. Esta información es importante para la evaluación y control del crecimiento de los mismos y así obtener materiales de alta calidad para aplicaciones en dispositivos. También una caracterización detallada servirá para el mejor conocimiento de algunos procesos.

Estas dos técnicas ofrecen más información que el resto de las técnicas de caracterización eléctrica.

Con la realización conjunta de ambas técnicas obtenemos información de la

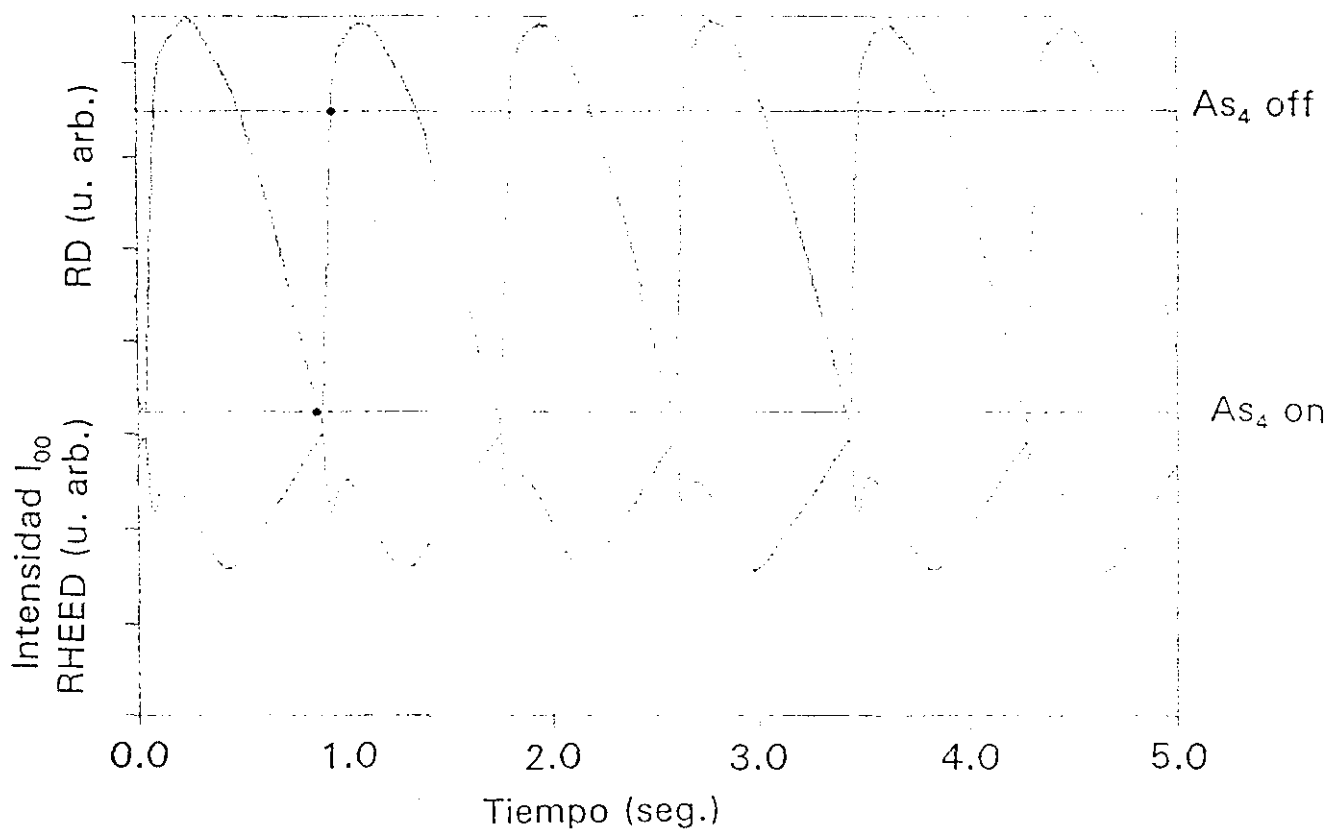


Figura I-13

Intensidad de la señal RD (parte superior) y del haz especular del RHEED, I_{00} (parte inferior) obtenidos durante el crecimiento de una muestra con realimentación en tiempo real a partir de la señal RD. Las líneas de la parte superior son los dos niveles a los que se acciona la pantalla de la célula de As, abriéndose (inferior) o cerrándose (superior) cuando son alcanzados por la señal RD.

densidad de portadores, de la resistividad y de la movilidad.

A partir del método desarrollado por Van der Pauw [32] la resistividad y el coeficiente Hall puede medirse en muestras con forma arbitraria. Sin embargo el error introducido por el tamaño de los electrodos o su desplazamiento de la periferia hace que se utilicen determinadas geometrías que los minimizan. Van der Pauw indicó que una geometría tipo trébol de cuatro hojas era apropiada para obtener un error mínimo. Sin embargo esta forma requiere una preparación de la muestra compleja (procesos fotolitográficos,...) que pueden afectar a su superficie. Chwang [33] estudió los errores cometidos al utilizar una geometría cuadrada (de fácil obtención) llegando a las relaciones [34]:

$$\frac{\rho}{\rho_{med}} \sim \frac{\delta}{l}$$
$$\frac{V_{Hall}}{V_{Hallmed}} \sim \left(\frac{\delta}{l}\right)^2$$

Entonces para nuestras muestras ($\delta=0.1$ mm y $l=3$ mm) obtenemos errores menores de 3% para la resistividad y 0.1% para el voltaje Hall.

Las muestras se cortaron en cuadrados, depositando los contactos de indio en las cuatro esquinas mediante una pluma de molibdeno conectada a un soldador. Posteriormente se procedió a someter a la muestra a una temperatura de 400 °C durante 3 minutos en una atmósfera reductora de hidrógeno para difundir el indio y obtener un buen contacto óhmico. En las muestras crecidas a temperaturas menores que la de difusión, se realizó ésta sin sobrepasar la de crecimiento.

Para evitar la conducción paralela, todas las muestras se han epitaxiado sobre substratos aislantes (impurificados con cromo o sin impurificar de alta resistividad).

En la medida del voltaje Hall aparecen otros efectos que pueden inducir errores en la medida del mismo, como lo son el Ettingshausen, Nerst y Righi-Le Duc de tipo termomagnéticos [35]. Para evitarlos adoptamos las configuraciones de la figura I-14 en la que estos se compensan [36].

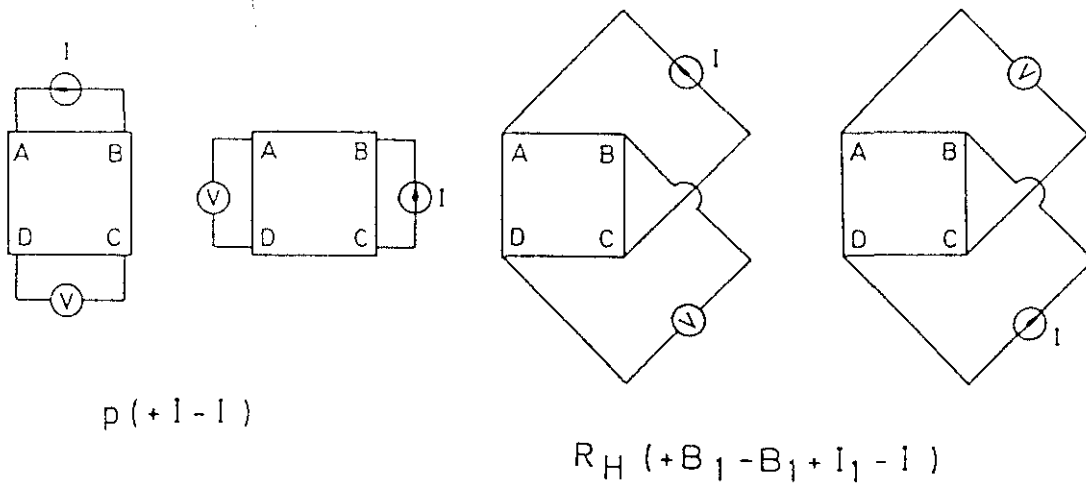


Figura I-14 Esquema de las diferentes posiciones en la medida del efecto Hall y la resistividad.

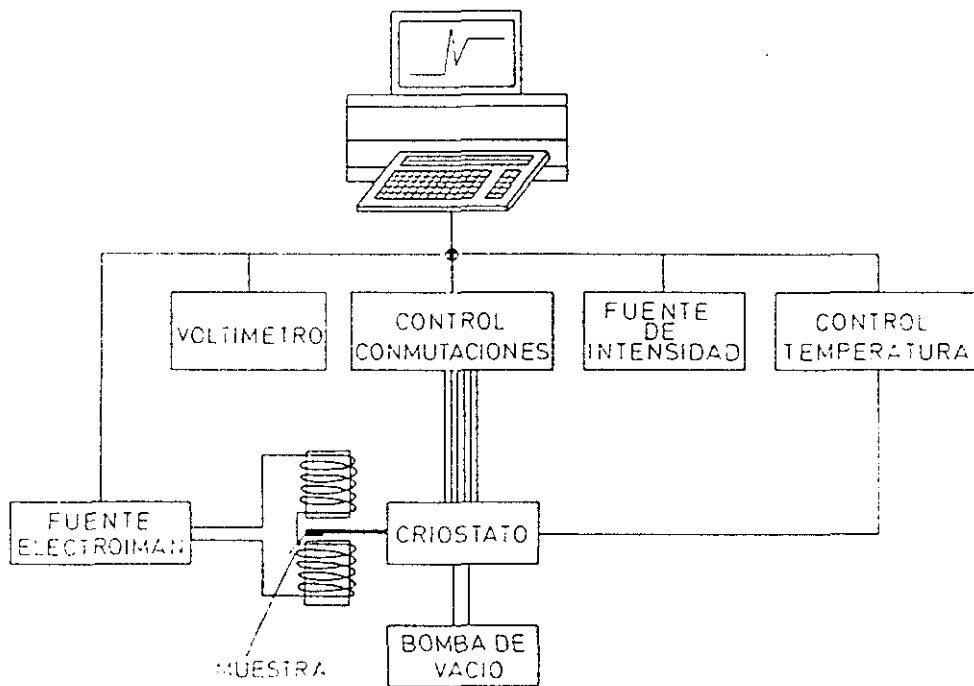


Figura I-15 Esquema del sistema de medida del efecto Hall y la resistividad.

Las configuraciones para la medida de la resistividad se han realizado para compensar inhomogeneidades en la muestra.

El sistema experimental (figura I-15) que ha sido totalmente automatizado, posee un criostato de ciclo cerrado de helio, que nos permite hacer medidas en función de la temperatura. Mediante las ventanas existentes en la cabeza del criostato se puede iluminar la muestra y con el control de la fuente del electroimán también permite hacer medidas en función del campo magnético.

I.4 Caracterización mediante medidas de capacitancia-voltaje (C-V) con barrera electrolítica

Estas medidas nos permiten a partir de la medida de la capacidad conocer la densidad de impurezas.

En esta configuración el electrolito sustituye el metal, formando una barrera que se comporta como una tipo Schottky, pudiéndose realizar el mismo tipo de medidas que en una unión metal-semiconductor. Sin embargo el electrolito además nos permite atacar al semiconductor, decapando controladamente y así poder realizar medidas en profundidad [37].

Este tipo de electrolitos suelen ser inocuos durante la medida, actuando como atacantes químicos al activar la reacción mediante iluminación.

Las medidas C-V se han realizado en un equipo comercial Polaron PN-4200.

I.5 Caracterización óptica por fotoluminiscencia

La fotoluminiscencia es la radiación óptica emitida por un sistema físico resultante de la excitación a un estado de no equilibrio por medio de radiación luminosa. Esta técnica respecto a otras basadas en la absorción tiene dos ventajas importantes. Una es la sensibilidad de la misma, que permite la observación de defectos en pequeñas concentraciones u otros efectos no observables con la otras

técnicas. La otra ventaja es la no necesidad de preparar la muestra para la medida, como puede ser necesario en absorción.

La información que se puede obtener de un espectro de fotoluminiscencia es muy amplia. Dependiendo del tipo de recombinación radiativa que se observa, se podrá estudiar la estructura de bandas, el llenado de las mismas, los niveles de impurezas, tanto donadores como aceptores, defectos sencillos y complejos, rugosidades de la intercara en las heteroestructuras, etc.[38].

El esquema del sistema experimental utilizado se puede ver en la figura I-16 está formado por un monocromador Mc-Pherson de una distancia focal de 30 cm, un láser de Argon para la excitación ($h\nu \sim 2.6$ eV) y un fotodiodo de germanio enfriado a nitrógeno líquido como detector. La señal se amplifica mediante un lock-in y posteriormente se transmite a un ordenador personal compatible que a su vez controla el barrido del monocromador mediante un motor paso a paso.

La muestra se sitúa en un criostato refrigerado con nitrógeno líquido y dotado de un controlador de temperatura.

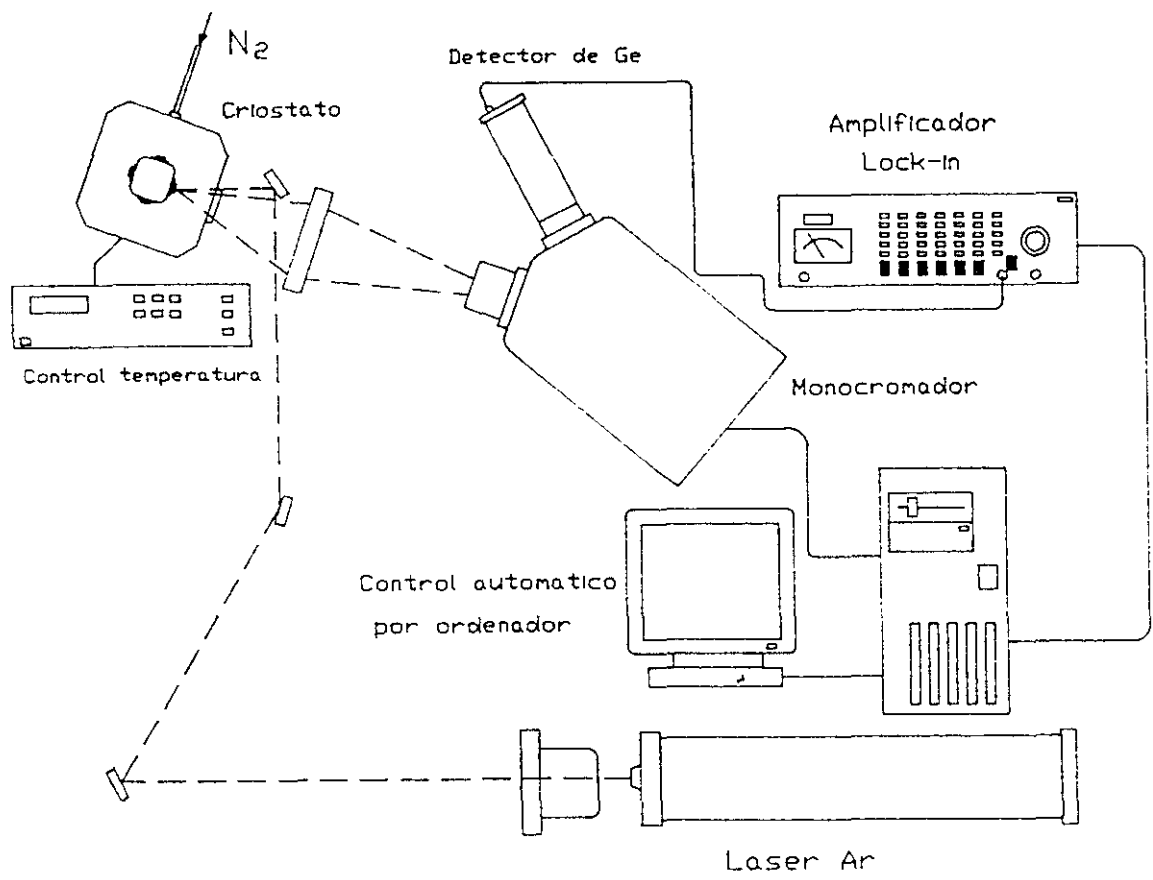


Figura I-16

Esquema experimental del sistema de medida de la emisión de fotoluminiscencia con criostato para medidas en función de la temperatura.

I.6 Bibliografía

- [1] M.A. Herman and H. Sitter, "Molecular Beam Epitaxy. Fundamentals and Current Status". Springer Series in Materials Science 7 (Springer-Verlag, Berlín 1989).
- [2] "The Technology and Physics of Molecular Beam Epitaxy" E.H.C. Parker ed. (Plenum PreSurf. Sci., New York 1985).
- [3] "Molecular Beam Epitaxy and Structures". NATO Asi Series. E: Applied Sciences 87. L.L. Chang and K. Ploog, eds. (Martinus Nishoff Publiser, 1985).
- [4] A.Y. Cho. J. Vac. Sci. Technol. 8,531 (1971).
- [5] K.G. Günter. Z. Naturforschg. 13a, 1081 (1958).
- [6] J.R. Arthur. J. Chem. Solids. 28, 2257 (1967).
- [7] J.R. Arthur. J. Appl. Phys. 34, 4032 (1968).
- [8] A. Ruiz. Tesis doctoral (Universidad Complutense de Madrid, 1989).
- [9] M. Vázquez. Tesis doctoral (Universidad Complutense de Madrid, 1989).
- [10] J.C. Martín. Proyecto fin de carrera (EIUTT, Madrid 1985).
- [11] J.J. Sogues y J.A. Vela. Documentación interna del CNM (1991).
- [12] A. Madhukar. Surf. Sci. 132, 344 (1983).
- [13] C.T. Foxon, M.R. Boundry and B.A. Joyce. Surf. Sci. 44, 69 (1974).
- [14] C.T. Foxon and B.A. Joyce. Surf. Sci. 51, 434 (1975).
- [15] C.T. Foxon and B.A. Joyce. Surf. Sci. 64, 293 (1977).
- [16] M.G. Lagally, D.E. Savage and H.G. Tringides. "Reflection High Energy Electron Diffraction and Reflection Electron Imaging Surfaces". NATO Asi Series B, vol. 188. P.K. Larsen and D.J. Dobson, eds. (Plenum Press, 1988), p. 139.

- [17] C.E.C. Wood. *Surf. Sci.* **108**, L441 (1981).
- [18] J.J. Harris, B.A. Joyce and D.J. Dobson, *Surf. Sci.* **103**, L90 (1981).
- [19] J.H. Neave, B.A. Joyce, D.J. Dobson and N. Norton. *Appl. Phys. A*, **31**, 1 (1983).
- [20] J.M. van Hove, C.S. Lent, P.R. Pukike and P.I. Cohen. *J. Vac. Sci. Technol. B*, **1**, 741 (1983).
- [21] J.M. van Hove, P.R. Pukike and P.I. Cohen. *J. Vac. Sci. Technol. B*, **3**, 563 (1985).
- [22] J.H. Neave, D.J. Dobson and B.A. Joyce, *Appl. Phys. Lett.* **47**, 100 (1985).
- [23] S.V. Ghaisas and A. Madhukar. *Phys. Rev. Lett.* **56**, 1066 (1986).
- [24] M. Heiblum. *J. Vac. Sci. Technol. B* **3**, 820 (1985).
- [25] F. Briones, D. Golmayo, L. González and A. Ruiz. *J. Crystal Growth* **81**, 19 (1987).
- [26] F. Briones, L. González and J.A. Vela. "Reflection High Energy Electron Diffraction and Reflection Electron Imaging Surfaces". NATO Asi Series B, vol. **188**. P.K. Larsen and D.J. Dobson, eds. (Plenum Press, 1988), p. 419.
- [27] F. Briones, L. González, M. Recio and M. Vázquez. *Jpn. J. Appl. Phys.* **26**, L1125 (1987).
- [28] F. Briones, D. Golmayo, L. González, M. Recio, A. Ruiz and J.P. Silveira. *Int. Phys. Conf. Ser.* **91**, 165 (1987).
- [29] Y. Horikoshi, M. Kawashima and H. Yamaguchi. *Jpn. J. Appl. Phys.* **25**, L868 (1988).
- [30] D.E. Aspnes. *J. Vac. Sci. Technol. B* **3**, 1138 (1985).
- [31] F. Briones and Y. Horikoshi. *Jpn. J. Appl. Phys.* **29**, 1014 (1990).
- [31] G.E. Stillman and C.M. Wolfe. *Thin Solid Films* **31**, 69 (1976).
- [32] L.J. van der Pauw. *Philips Res. Rep.* **13**, 1 (1958).
- [33] R. Chwang, B.J. Smith and C.R. Crowell. *Solid-State Electron.* **17**, 1217 (1974).

- [34] N.H. Wieder. *Thin Solid Films* **31**, 123 (1976).
- [35] K. Seeger. "Semiconductor Physics. An Introduction". *Solid-State Sciences* **40** (Springer-Verlag, Berlin 1985) p. 91.
- [36] J.L. de Miguel. Tesina de grado (Facultad de CC. Físicas, Universidad Complutense de Madrid, 1982).
- [37] P. Blood. *Semicond. Sci. Technol.* **1**, 7 (1986).
- [38] E.W. Williams and H.B. Bebb. *Semicon. and Semimetals* vol. **8**, cap.5, p. 359, Academic Press (1972).

II Impurificación del GaAs durante el crecimiento por MBE

II.1 Introducción

La Epitaxia por Haces Moleculares permite la incorporación de impurezas durante el crecimiento de las capas semiconductoras. Esta posibilidad ofrece una serie de ventajas para la realización de estructuras y dispositivos semiconductores. La incorporación de las impurezas durante la epitaxia evita la incorporación de otras impurezas no deseadas con posterioridad (dañado, tratamiento térmico,...) o modificaciones introducidas en la película por otras técnicas de impurificación como la implantación o la difusión. Por otro lado esta técnica permite la impurificación modulada localizada a determinadas profundidades durante la epitaxia, además de permitir una variación en la densidad de impurezas. Estas características hacen de la Epitaxia por Haces Moleculares una técnica idónea para la fabricación de dispositivos semiconductores como láseres de heteroestructura, transistores de efecto campo de alta movilidad, detectores, moduladores, etc.

II.2 Impurezas incorporadas no intencionadamente

Hay una serie de impurezas que se incorporan no intencionadamente. Estas proceden del gas residual dentro de la cámara, generadas principalmente por las zonas calientes del sistema (células, horno, manómetro, etc.) o de los materiales de partida (Ga, Al, As, etc.). La concentración de estas impurezas no intencionadas es generalmente pequeña ($1 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$), aunque sistemas con especial cuidado y

tratamientos térmicos adecuados pueden alcanzar valores inferiores [1-3]. Estos valores se minimizan utilizando para el interior de la cámara y las células, materiales de alta pureza y baja presión vapor, incluso a alta temperatura. Así la introducción del nitruro de boro para los crisoles y el tántalo fundido en vacío para las resistencias calefactoras y las pantallas térmicas ha llevado a bajar ese límite de impurificación no intencionado.

Por otro lado los elementos a evaporar deberán ser de alta pureza, para evitar la incorporación de esas impurezas en las películas durante el crecimiento. Esto es especialmente importante en estructuras de baja impurificación residual, como lo son los transistores de alta movilidad de efecto campo. La alta movilidad en estas estructuras se basa entre otros parámetros en la baja densidad de impurezas residual en el canal. Los grupos de trabajo, que realizan este tipo de estructuras, utilizan elementos de muy alta pureza, siendo usual puridades mayores de 7 N [4,5].

Otro factor importante en la minimización de las impurezas residuales es el horneado de la campana de vacío. Si este es suficientemente prolongado se consigue la desgasificación de todos los componentes de la misma y por tanto una disminución de las impurezas no deseadas en el gas residual [1,4-6].

El carbono es la impureza no deseada más común en los sistemas de MBE [7]. Este procede principalmente de la reacción de CO y CO₂ con el As ó Ga superficial, generándose óxido de arsénico ó de galio, que son volátiles y el carbono se incorpora en la red cristalina [8]. Otras impurezas que se incorporan no intencionadamente y en menor cuantía son silicio [9], manganeso y azufre.

En otros compuestos III-V pueden incorporarse otras impurezas, dependiendo de la reactividad de los componentes del gas residual con ellos. Un buen ejemplo de ello es el oxígeno en las aleaciones de AlGaAs, por la alta reactividad del aluminio con el oxígeno [10].

II.3 Impurezas incorporadas intencionadamente

Una de las grandes ventajas del MBE, además de su baja densidad de impurezas residuales, es el control que se puede realizar de la introducción de impurezas en la película, tanto espacial como en la concentración de las mismas. Los átomos que se utilizan como impurezas activadas eléctricamente, aportando electrones o huecos, pertenecen a los grupos IV y VI de la tabla periódica. Estos se introducen en la red de GaAs mayoritariamente en forma sustitucional. La impureza del grupo IV se comporta como aceptor sustituyendo al arsénico y como donador cuando lo hace al galio. Por otro lado, el grupo VI sustituyendo al arsénico se comporta como donador.

Vamos a hacer ahora una breve descripción de las más importantes.

II.3.1 Grupo IV

Carbono

Este elemento, que es inevitable como impureza no intencionada, ha sido muy difícil de incorporar controladamente debido a la alta temperatura necesaria para obtener una presión de vapor adecuada para la impurificación. Es una buena impureza tipo p por su pequeña energía de ionización (20 meV), su alta solubilidad (hasta $1 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$) y poseer una constante de difusión muy pequeña ($2 \times 10^{-16} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ a 800 °C) [11]. Recientemente se han utilizado diferentes métodos para conseguir evaporar u obtener carbono en concentraciones del mismo de hasta $3.5 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$. Mediante la utilización de fuentes gaseosas en el MBE (Metal-Organic Molecular Beam Epitaxy, MOMBE), más concretamente el trimetil-galio (TMG) [12,13] se ha conseguido impurificar en un intervalo muy amplio abarcando así las concentraciones de impurezas más usuales [14-16]. Con fuente sólida el problema era obtener carbono de gran pureza sin introducir otras impurezas, ya que para conseguir una presión de carbono para

impurificar por MBE se necesita alcanzar temperaturas del orden de 1500 a 2000 °C. Esto hace imposible obtener un sistema de calefacción que no sea por calentamiento resistivo del propio grafito. Esto fue realizado por Malik y colaboradores [17], alcanzando densidades de huecos de hasta $5 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$. Otros experimentos similares han sido realizados recientemente abarcando un mayor intervalo de concentraciones de huecos, 10^{15} - 10^{19} cm^{-3} [18,19].

La utilización de otros gases para obtener impurificación con carbono se han obtenido con éxito mediante CCl_4 , CHCl_3 [20] y CH_4 [11].

Silicio

Desde la aparición del MBE, el silicio fue considerado como un buen donador [21]. Sin embargo las altas temperaturas que se requieren para alcanzar la presión de vapor de trabajo ($\sim 1000 \text{ °C}$), propician la introducción de otras impurezas no deseadas por desorción de CO del tántalo caliente. Este problema ha sido parcialmente superado con la utilización de nuevos diseños de células, como la desarrollada en el Centro Nacional de Microelectrónica de Madrid [22]. También se han obtenido impurificaciones sin calentamiento mediante la utilización de gas silano (SiH_4) [23].

Otro problema que plantea el silicio es su comportamiento anfotérico [24].

Por el contrario ofrece unas ventajas importantes como su coeficiente de incorporación, $K_i=1$ [25] y su baja difusividad [21]. Estas cualidades han hecho del silicio la impureza donora más utilizada en MBE, explotando así las ventajas de esta técnica de crecimiento (impurificación modulada sin segregación y amplio intervalo de densidad de portadores obtenible).

Germanio

Este elemento presenta un carácter anfotérico muy alto [26,27], siendo a veces utilizado para obtener uniones p-n [28], variando las condiciones de crecimiento (T_s ,

y J_{As_4}/J_{Ga}). Esta misma ventaja se convierte en problema cuando se quieren obtener epitaxias con distintas condiciones de crecimiento. Este elemento no se usa actualmente.

Estaño

El estaño no presenta un comportamiento anfotérico y con él se puede alcanzar una alta densidad de electrones libres. Fue empleado por ello para realizar contactos óhmicos sin necesidad de alear la metalización [29,30], alcanzando alta densidad de portadores (hasta $6 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$). Esto sólo es posible en capas muy delgadas ($\sim 100 \text{ \AA}$) y con temperatura de sustrato muy baja. Para temperaturas mayores de $200 \text{ }^\circ\text{C}$ el estaño se deposita en forma de islas tridimensionales sin apenas reaccionar con el As_2 , As_4 o Ga de la superficie. A temperaturas menores el crecimiento es del tipo Stranski-Krastanov, con capas bidimensionales de estaño junto con islas tridimensionales de estaño, produciéndose la incorporación de la impureza vía estado bidimensional a partir de las zonas periféricas de la isla tridimensional [31].

Más recientemente otro estudio de la incorporación del estaño con la temperatura de sustrato ha revelado una mayor densidad de portadores libres, alcanzando $1 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ a $600 \text{ }^\circ\text{C}$ y $2 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ a $400 \text{ }^\circ\text{C}$. Si se introduce una densidad de impurezas mayor de $3 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$, se forman islas tridimensionales ricas en estaño [32]. A pesar de alcanzarse estos niveles de portadores, su gran segregación superficial le convierte en poco apropiado para películas con impurificación selectiva.

Plomo

No se ha logrado producir portadores en GaAs a partir de la impurificación con plomo. Se ha observado que este elemento desorbe a temperaturas superiores a $250 \text{ }^\circ\text{C}$ de la superficie de GaAs [33], por lo que no se incorpora a las temperaturas típicas del crecimiento por MBE.

II.3.2 Grupo VI

Azufre, selenio y telurio

Se ha intentado introducir S ó Se sólidos como fuente elemental de impurezas. El Te ha sido utilizado como aceptor en GaSb, pero sólo se ha obtenido un valor mayor de $1 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$.

La no incorporación del plomo ha servido como base para impurificar mediante compuestos de éste con los elementos del grupo VI. Así se ha utilizado diferentes compuestos con plomo como fuente portadora, como por ejemplo, PbS [33], PbSe [33] y PbTe [34], para obtener impurezas de S, Se y Te respectivamente consiguiéndose películas con un nivel de impurificación de $8 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$, degradándose la superficie para valores mayores.

Otros compuestos utilizados han sido como el H_2S en forma gaseosa [35]. También se ha utilizado como fuente de S y Se una célula electroquímica, con Ag_2S y Ag_2Se como electrolitos respectivamente [36,37].

Por último se han usado otros compuestos del tipo IV-VI, para obtener una doble impureza. Así por ejemplo se ha probado con SnTe [38,39] y con SnSe_2 [40], obteniéndose una concentración de portadores entre 10^{15} y 10^{18} cm^{-3} . Superando éste límite el telurio se segrega en la superficie.

Como se puede comprobar de los resultados anteriores cada elemento como impureza plantea diferentes ventajas e inconvenientes. El silicio es el más prometedor para concentraciones inferiores a 10^{18} cm^{-3} , ya que añade a las cualidades de otros elementos su baja difusividad. Esto le hace ser la única impureza apropiada para estructuras de impurificación modulada.

El problema aparece cuando se quiere conseguir una mayor concentración de portadores, ya que su carácter anfótero hace que a partir de aproximadamente $6 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ todo el silicio introducido en las películas se incorpore como aceptor o forme

agregados [24].

Este límite se asocia al carácter anfótero del silicio, como se había observado anteriormente en germanio [41,42]. También algunos autores pensaban en un límite de solubilidad del silicio en GaAs [43].

En el apartado siguiente se estudiará la naturaleza de este límite en la concentración de portadores libres y los métodos empleados para superarlo.

II.4 Impurificación del GaAs con silicio

Después de examinar las diferentes impurezas activas eléctricamente tipo n para el GaAs, se ha puesto en evidencia que el silicio es la más adecuada para la mayoría de las aplicaciones en dispositivos electrónicos y electro-ópticos.

En este tipo de dispositivos se valoran principalmente cuatro propiedades:

- Energía de activación eléctrica baja ($< KT_{i,a}$)
- Control de la densidad de impurezas.
- Amplio intervalo de densidades obtenible, con especial atención en la zona de alta densidad.
- Baja difusión en la matriz del semiconductor.

Una impureza que cumpla estas características es adecuada para cualquier tipo de dispositivo. La pérdida de alguna de ellas la limita a un uso más restrictivo, pudiendo llegar a ser inservible.

El silicio y el estaño incorporado por MBE cumplen estas cuatro condiciones, que la baja difusión en la red de GaAs hace del silicio la más indicada para la impurificación por MBE de GaAs, donde tienen gran importancia las estructuras con impurificación selectiva.

Para la obtención de una impurificación es de gran importancia las condiciones

de crecimiento de la película, ya que estas influyen de una manera importante en la cualidad y cantidad de la misma [21].

Vamos a estudiar la influencia de los distintos parámetros de crecimiento en la obtención de películas impurificadas de GaAs con silicio.

II.4.1 Influencia de las condiciones de crecimiento en la incorporación del silicio como impureza tipo n

La obtención de alta impurificación con silicio en GaAs ha sido una meta muy importante por las aplicaciones que esta posibilidad ofrece. Con este tipo de películas se pueden obtener zonas n^+ que son de utilidad en todos los dispositivos electrónicos (Transistores HEMT, HBT), electro-ópticos (láser, led, moduladores,..) y en conexiones eléctricas metal-semiconductor para obtener un buen contacto óhmico.

Hasta 1983 la máxima densidad de electrones libres conseguida por MBE en este tipo de películas era de $6 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ [21]. Heiblum y colaboradores [44] logran aumentar considerablemente este límite hasta $1 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$. Este valor lo obtienen reduciendo la velocidad de crecimiento hasta 0.1 micra / hora, y aumentando la relación de flujos As_4/Ga hasta 5, para evitar la formación de aglomerados de silicio en la superficie.

Siguiendo este método se podrían obtener capas superficiales para los contactos eléctricos, ya que estos sólo tienen entre 100 y 2000 Å (esto supondría entre 0.1 y 2 horas de crecimiento). Pero no sería nada práctico utilizarlo para capas más gruesas (por ejemplo capas amortiguadoras 5000 Å aproximadamente).

Años más tarde Sacks [45] introdujo otra modificación en los parámetros de crecimiento para obtener alto nivel de impurificación en GaAs con Si. Aumentando la relación de flujos de arsénico y galio, $J_{\text{As}_4} / J_{\text{Ga}}$, hasta un valor de 11, obtiene una concentración de portadores de $1.8 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$, a una velocidad de crecimiento de

0.79 micras / hora.

Neave y colaboradores realizaron un estudio de cómo afectaba la temperatura de crecimiento a la eficiencia en la impurificación [46]. Observaron cómo disminuyendo la temperatura de 600 °C a 477 °C , obtenían mayor nivel de impurificación, aunque sólo lograron obtener $7 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$. Ellos atribuyeron este valor a la máxima solubilidad del Si en el GaAs.

Posteriormente Ogawa y Baba [47] han hecho un estudio similar pero disminuyendo la temperatura hasta 350 °C. Con esta temperatura , a una velocidad de crecimiento de .5 micras / hora y con una relación entre flujos $J_{\text{As4}} / J_{\text{Ga}}$ entre 2 y 4, obtuvieron una densidad de portadores de $1.8 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$.

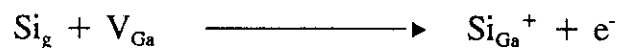
Por otro lado Ito e Ishibashi [32] observaron un efecto similar en GaAs impurificado con estaño, alcanzando $2 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ a una temperatura de 400 °C.

Nosotros basándonos en el crecimiento por ALMBE logramos resultados ligeramente superiores a los citados anteriormente y que se expondrán posteriormente.

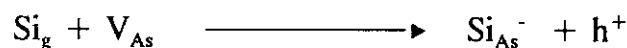
II.4.1.1 Incorporación de las impurezas durante el crecimiento

En la superficie de la película, cuando se introduce una impureza se debe producir una reacción química para que dicha impureza se incorpore a la red cristalina.

Para el silicio, las dos reacciones más favorables son las siguientes [48]:



donde el silicio se comporta como donador al ocupar una vacante de galio, y



donde el silicio en una vacante de arsénico se comporta como aceptor.

Un estudio termodinámico de ambas ecuaciones en el equilibrio, revela que la primera es más favorable. Este resultado se observa en películas crecidas por MBE en condiciones normales, donde el silicio se incorpora preferentemente en vacantes de galio.

Para densidades de impurezas del orden de $1 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$, se empieza a observar una saturación en el número de portadores libres obtenidos (figura II-1). Esto hace pensar en la compensación generada por diferentes defectos o impurezas. Por tanto la densidad de portadores libres obtenidos es menor a pesar de introducir una mayor densidad de impurezas. Esto es debido a que en esas condiciones el silicio empieza a incorporarse también en vacantes de arsénico, generando aceptores que compensan los electrones de los donadores ó generándose pares de silicio como vecinos próximos [49-51]. Otra posibilidad es la generación de defectos en la red eléctricamente activos.

II.4.1.2 Influencia de la presión de arsénico en la incorporación del silicio como impureza tipo n durante el crecimiento por MBE

La variación de las condiciones de crecimiento nos llevará a una variación en la incorporación de la impureza en la red cristalina.

De las reacciones anteriores obtenemos en el equilibrio

$$K_1 = \frac{[Si_{Ga}^*]^n}{[V_{Ga}] * [Si_{(g)}]}$$

Para un nivel bajo de impurezas, y relacionando la concentración de silicio gas

$$K_2 = \frac{[Si_{As}^-] * p}{[V_{As}^-] * [Si_{(g)}]}$$

con su presión

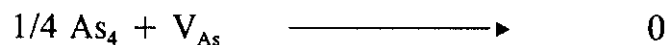
$$n = [Si_{Ga}^+] = \sqrt{K * [V_{Ga}] * \sqrt{P_{Si}}}$$

Esta relación nos indica que el aumento de la concentración de vacantes de galio ó de la presión de silicio nos aumentará la concentración de Si_{Ga} y por tanto de n . Como ya se ha mostrado la relación con la presión de Si_g no es válida para valores superiores de $6 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$. La otra posibilidad que se muestra es el aumento de la concentración de vacantes de galio. Para ver esto, nos remitiremos a otra ecuación de equilibrio, en este caso a la relación entre las vacantes de galio y las de arsénico.

La presión de galio no es utilizable para disminuir la concentración de las vacantes de galio, porque al aumentarla lo único que hacemos es aumentar la velocidad de crecimiento (el coeficiente de incorporación en la superficie del galio es la unidad).

Por el contrario el coeficiente de incorporación del arsénico es menor que la unidad y dependiente de la temperatura en el rango de las utilizadas en el crecimiento por MBE. Esto hace que la cantidad de arsénico que llegue a la superficie de la película sea un parámetro importante a tener en cuenta.

Basándonos en la ecuación



obtenemos que la constante de equilibrio es,

$$K' = [V_{As}] * (P_{As4})^{1/4}$$

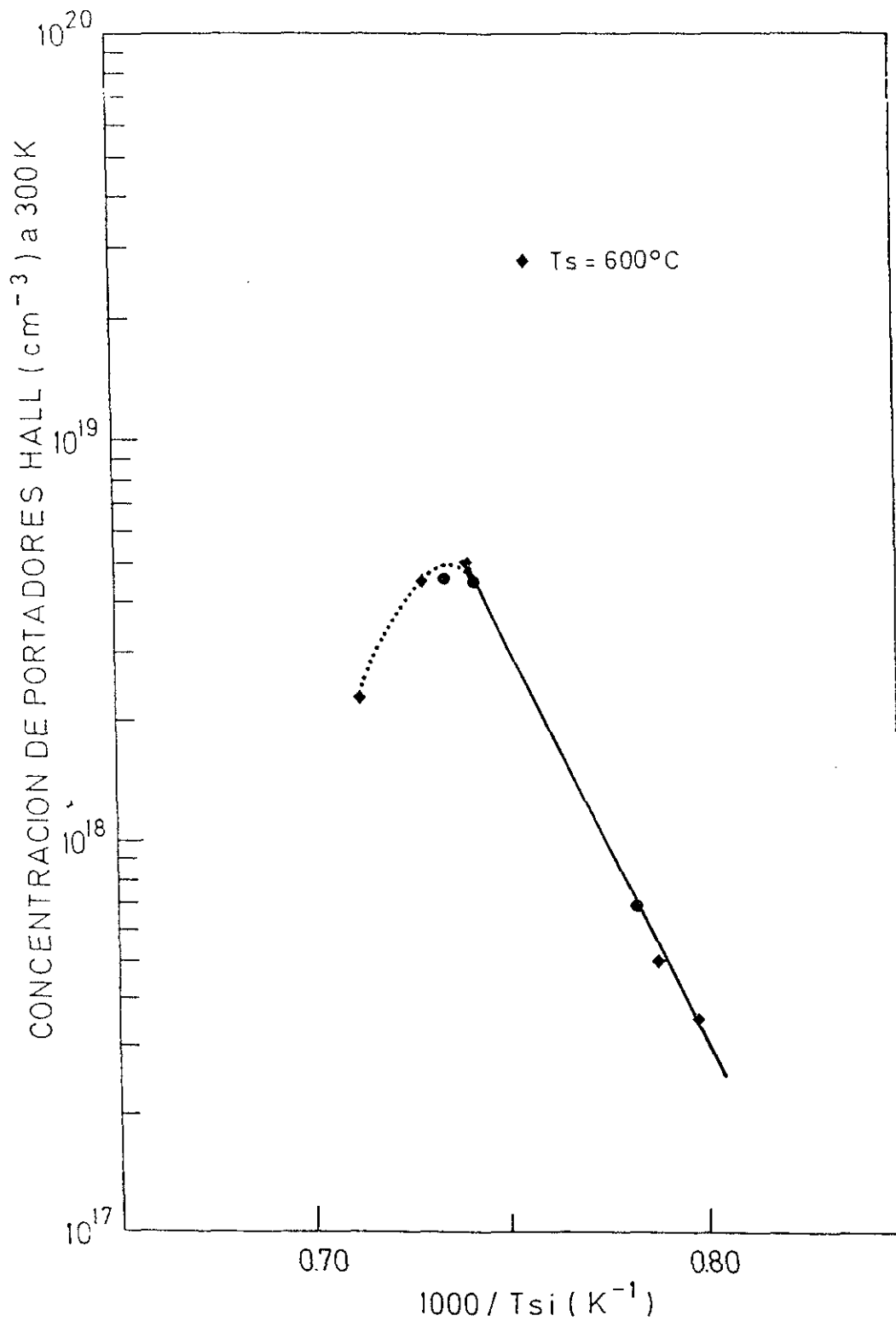


Figura II-1

Concentración de portadores Hall a 300 K en función de la temperatura de la célula de silicio para muestras crecidas a 600 °C por MBE.

y junto con la ecuación (2) nos da la relación

$$[\text{Si}_{\text{As}}^+] = K * (\text{P}_{\text{Si}})^{1/2} / (\text{P}_{\text{As4}})^{1/4}$$

Por lo tanto un aumento en la presión de arsénico favorece la incorporación del silicio en vacantes de galio, al disminuir las de arsénico.

Esto se ha demostrado experimentalmente para silicio [45,52,53] y germanio [54], que presenta un carácter anfótero mayor.

II.4.1.3 Influencia de la temperatura en la incorporación del silicio como impureza tipo n durante el crecimiento por MBE

Una aproximación termodinámica, donde se obtiene la distribución en equilibrio, nos da la variación de $[\text{Si}_{\text{As}}]$ y $[\text{Si}_{\text{Ga}}]$ cuando se varía la temperatura de crecimiento. Los resultados de Teramoto [55] para un crecimiento epitaxial en fase líquida (LPE), donde ha tenido en cuenta las energías de enlace y formación, cuando un átomo de Si se introduce en la red de GaAs, muestra una expresión del tipo:

$$\log \frac{[\text{Si}_{\text{Ga}}]}{[\text{Si}_{\text{As}}]} = \log \gamma + \frac{1.4 * 10^3}{T_s}$$

Para las condiciones de MBE, el parámetro γ , que en LPE está relacionado con las fracciones molares de As y Ga de la solución, sería la relación entre las V_{As} y V_{Ga} en la superficie de crecimiento. T_s es la temperatura de crecimiento [53].

Ambos parámetros no son independientes, porque γ es función de la P_{As4} como

ya hemos visto (ecuación 5). Para conseguir un crecimiento epitaxial óptimo se tendrá que epitaxiar a una determinada T_s . De la relación (7) se puede obtener, que una disminución en la T_s nos lleva a una mayor incorporación de silicio en las V_{Ga} , para una presión de arsénico fija.

Las muestras crecidas epitaxialmente por MBE a baja temperatura son de baja calidad, ya que se generan gran cantidad de defectos. Esto es debido a la baja migración superficial de los átomos, que los impide incorporarse en los sitios de menor energía. Estos hacen que películas de GaAs tengan alta resistividad ($> 1 \times 10^4 \Omega \text{ cm}$ para $T_s = 400^\circ\text{C}$) y baja calidad cristalina. Este tipo de películas se han utilizado como capas aislantes en dispositivos [56-58]. Metzger y colaboradores [59] resuelven este problema disminuyendo la velocidad de crecimiento, hasta dos órdenes de magnitud (0.02 micras/h). Así obtuvieron muestras de mejor calidad eléctrica, comprobando una disminución en la generación de defectos y por tanto una menor compensación. Este tipo de crecimiento favorece la migración de los átomos en la superficie para encontrar las posiciones de menor energía, mediante el aumento del tiempo de vida en el frente de crecimiento antes de la incorporación en la red cristalina.

Se puede decir que en el límite de la velocidad de crecimiento, r_g , sería como dar un tratamiento térmico después de la incorporación de las distintas especies en la superficie.

Hasta aquí hemos visto las soluciones que se han aportado para obtener alta impurificación con silicio en GaAs. Básicamente se pueden dividir en dos: aumentar la relación de flujos de arsénico y galio, manteniendo la temperatura de crecimiento o bajar la temperatura de crecimiento, disminuyendo la velocidad de crecimiento.

La limitación de la velocidad en esta segunda solución viene fijada por el propio crecimiento de la película, que a baja temperatura es de baja calidad estructural y por tanto eléctrico. Este problema puede ser resuelto mediante técnica de crecimiento ALMBE, desarrollada en el Centro Nacional de Microelectrónica de Madrid.

Esta técnica permite la obtención de epitaxias de compuestos III-V a baja temperatura pero a velocidades de crecimiento similares al MBE estándar con una gran calidad estructural, óptica y eléctrica [60,61].

Esta técnica se basa fundamentalmente en el pulsado del elemento V, mientras se mantiene constante el flujo del elemento III. Este proceso hace que se produzca un crecimiento capa a capa, favorecido por el aumento de la reactividad superficial generada por el pulsado del grupo V.

En capítulos sucesivos se analizará la influencia de la temperatura de crecimiento y de la relación de flujos de As_4/Ga , con esta técnica epitaxial en la incorporación de las impurezas de silicio en GaAs.

II.5. Bibliografía

- [1] M. Shayegan, V.J. Goldman, C. Jiang, T. Sajoto and M. Santos. Appl. Phys. Lett. **52**, 1086 (1988).
- [2] J.E. Cunningham, T.H. Chiu, G. Timp, E. Agyekum and W.T. Tsang. Appl. Phys. Lett. **53**, 1285 (1988).
- [3] E.C. Larkins, E.S. Hellman, D.G. Schlom, J.S. Harris Jr., M.H. Kim and G.E. Stillman. Appl. Phys. Lett. **49**, 391 (1986).
- [4] J.H. English, A.C. Gossard, H.L. Störmer and K.W. Baldwin. Appl. Phys. Lett., **50**, 1826 (1987).
- [5] M.R. Melloch, D.C. Miller and B. Das. Appl. Phys. Lett. **54**, 943 (1989).
- [6] L. Pfeiffer, K.W. West, H.L. Stormer and K.W. Baldwin. Appl. Phys. Lett., **55**, 1888 (1989).
- [7] R.N. Sacks and R.A. Pastorello. Appl. Phys. Lett., **52**, 996 (1988).
- [8] G.B. Stringfellow, R. Stall, W. Koschel. Appl. Phys. Lett., **38**, 156 (1981).
- [9] C. Chaix, A. Radisson, J-P. Contour and G. New. Pap. J. Appl. Phys **29**, 1908 (1990).
- [10] H.C. Casey, Jr., A.Y. Cho and E.H. Nicollian. Appl. Phys. Lett. **32**, 678 (1987).
- [11] G. Liu, D. Mui, S. Fang, G. Gao and H. Morkoc. Electron. Lett. **27**, 465 (1991).
- [12] K. Saito, E. Tokumitsu, T. Akatsuka, M. Miyanchi, T. Yamada, M. Konagai and K. Takahashi. J. Appl. Phys. **64**, 3975 (1988).
- [13] C.R. Abernathy, S.J. Pearton, R. Caruso, F. Ren and J. Kovalchik. Appl. Phys. Lett. **55**, 1750 (1989).
- [14] T.J. de Lyon, J.M. Woodall, M.S. Goorsky and P.D. Kirchner.

- Appl. Phys. Lett. **56**, 1154 (1990).
- [15] B.J. Aitchison, N.M. Haegel, C.R. Abernathy and S.J. Pearton. Appl. Phys. Lett. **56**, 1154 (1990).
- [16] I. Fujimoto, S. Nishine, T. Yamada, M. Konagai and Takahashi. Jpn. J. Appl. Phys. **31**, L296 (1992).
- [17] R.J. Malik, R.N. Nottenberg, E.F. Schubert, J.F. Walker and R.W. Ryan. Appl. Phys. Lett. **53**, 2661 (1988).
- [18] W.E. Hoke, P.J. Lemonias, P.S. Lyman, H.T. Hendriks, D. Wier and P. Colombo. J. Crystal Growth **111**, 269 (1991).
- [19] J. Nagle, R.J. Malik and D. Gershoni. J. Crystal Growth **111**, 264 (1991).
- [20] T.J. de Lyon, N.I. Buchan, P.D. Kirchner, J.M. Woodall, D.T. McInturff, G. J. Scilla and F. Cardone, J. Crystal Growth **111**, 564 (1991).
- [21] K.H. Lee, D.A. Stevenson and M.D. Deal. J Appl. Phys. **68**, 4008 (1990).
- [22] M. Vázquez. Tesis (Universidad Complutense de Madrid, 1991).
- [23] F. Briones, D. Golmayo, L. González and J.L. de Miguel J. Vac. Sci. Technol. **B3**, 568 (1985).
- [24] Y.G. Chai, R. Chow and C.E.C. Wood. Appl. Phys. Lett. **39**, 800 (1981).
- [25] "The Technology and Physics of Molecular Beam Epitaxy". E.H.C.Parker ed. (Plenum PreSurf. Sci., New York 1985).
- [26] G.M. Metze, R.A. Stall, C.E.C. Wood and L.F. Eastman Appl. Phys. Lett. **37**, 165 (1980).
- [27] R.A. Stall, C.E.C. Wood, K. Board, N. Dandekar, L.F. Eastman and J. Devlin. J. Appl. Phys. **52**, 4062 (1981).
- [28] A.Y. Cho and I. Hayashi. J. Appl. Phys. **42**, 4422 (1971).
- [29] P.A. Barnes and A.Y. Cho. Appl. Phys. Lett. **33**, 651 (1978).
- [30] W.T. Tsang. Appl. Phys. Lett. **33**,1022 (1978).

- [31] J.J. Harris, B.A. Joyce, J.P. Gowers and J.H. Neave. *Appl. Phys. A* **28**, 63 (1982).
- [32] H. Ito and T. Ishibashi. *Jpn. J. Appl. Phys.* **26**, L1760 (1987).
- [33] C.E.C. Wood. *Appl. Phys. Lett.* **33**, 770 (1978).
- [34] J.De-Sheng, Y. Makita, K. Ploog and H.J. Queisser. *J. Appl. Phys.* **53**, 999 (1982).
- [35] F. Briones, D. Golmayo, L. González and J.L. de Miguel. *Appl. Phys A* **36**, 147 (1985).
- [36] G.J. Davies, D.A. Andrews and R. Heckingbotton *J. Appl. Phys.* **52**, 7214 (1981).
- [37] D.A. Andrews, M.Y. Kong, R. Heckingbotton and G.I. Davies *J. Appl. Phys.* **55**, 841 (1984).
- [38] D.M. Collins. *Appl. Phys. Lett.* **35**, 67 (1979).
- [39] D.M. Collins, J.N. Miller, Y.G. Chai and R. Chow. *J. Appl. Phys.* **53**, 3010 (1982).
- [40] R.S. Smith, P.M. Ganser and H. Ennen. *J. Appl. Phys.* **53**, 9210 (1982).
- [41] k. Kobayashi, N. Kamata, I. Fujimoto, M. Okada and T. Suzuki. *J. Vac. Sci. Technol.* **B3**, 753 (1985).
- [42] K. Akimoto, M. Dohsen, M. Arai and N. Watanabe. *Appl. Phys. Lett.* **43**, 1062 (1983).
- [43] M.E. Greiner and J.F. Gibbons. *Appl. Phys. Lett.* **44**, 751 (1984).
- [44] M. Heiblum, W.I. Wang, L.E. Osterling and V. Deline *J. Appl. Phys.* **54**, 6751 (1983).
- [45] R. Sacks and H. Shen. *Appl. Phys. Lett.* **47**, 374 (1985).
- [46] J.H. Neave, P.J. Dobson, J.J. Harris, P. Dawson and B.A. Joyce. *Appl. Phys A* **32**, 195 (1983).
- [47] M.Ogawa and T. Baba. *Jpn.J. Appl. Phys.* **24**, L572 (1985).
- [48] R. Heckingbottom, G.J. Davies and K.A. Prior. *Surf.Sci.* **132**, 375 (1983).

- [49] J. Maguire, R. Murray, R.C. Newman, R.B. Beall and J.J. Harris. *Appl. Phys. Lett.* **50**, 516 (1987).
- [50] M. Uematsu and K. Maezawa. *Jap. J. Appl. Phys.* **29**, L257 (1990).
- [51] W.M. Theis and W.G. Spitzer. *J. Appl. Phys.* **56**, 80 (1984).
- [52] P.D. Kinchner, T.N. Jackson, G.D. Pettit and J.M. Woodall. *Appl. Phys. Lett.* **47**, 26 (1985).
- [53] J.M. Ballingall, B.J. Monis, D.J. Leopold and D.L. Rode,. *J. Appl. Phys.* **59**, 3571 (1986).
- [54] C.E.C. Wood, G. Metze, J. Beny and L.F. Eastman. *J. Appl. Phys.* **51**, 383 (1980).
- [55] I. Teramoto. *J. Phys. Chem. Sólids* **33**, 2089 (1982).
- [56] T. Murotani, T. Shimaroe and S. Mitsui. *J. Crystal Growth* **45**, 302 (1978).
- [57] M. Kaminska, Z. Liliental-Webe, E.R. Weber, T. George, J.B. Kortright, F.W. Smith, B-Y. Tsaur and A.R. Calawa. *Appl. Phys. Lett.* **54**, 1881 (1989).
- [58] M. Kaminska, E.R. Weber, Z. Liliental-Weber, R. León and A.U. Rek. *J. Vac. Sci. Technol.* **B7**, 710 (1989).
- [59] G.M. Metze and A.R. Calawa. *Appl. Phys. Lett.* **42**, 818 (1983).
- [60] F. Briones, D. Golmayo, L. González, M. Recio, A. Ruiz and J.P. Silveira. *Int. Phys. Conf. Ser.* **91**, 165 (1987).
- [61] F. Briones, L. González and A. Ruiz. *Appl. Phys. A* **49**, 729 (1989).

III Límite de impurificación con silicio en GaAs

III.1 Introducción

En el capítulo anterior se ha expuesto un modo de crecimiento para obtener láminas de GaAs altamente impurificadas con Si. De esta manera se puede superar el límite de $6 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ obtenido en las muestras crecidas por MBE en condiciones estándar, impuesto por las condiciones de crecimiento. La existencia de técnicas de crecimiento para superar esta densidad de portadores libres, plantea de nuevo la idea de seguir incorporando más silicio para obtener láminas altamente impurificadas.

Es conocida la existencia de un estado localizado tipo donador en GaAs, que es resonante con la banda de conducción, llamado centro DX [1]. Cuando introducimos un átomo de silicio en un sitio de galio, se generan dos estados. Uno, el más conocido es un estado donador hidrogenoide poco profundo. El otro es el centro DX, que es un estado localizado, asociado al valle L de la estructura de bandas del GaAs [2,3]. Este nivel es resonante con el valle Γ donde se encuentran los electrones libres generados por los donores poco profundos. Este nivel es de gran importancia en el AlGaAs, porque actúa como trampa, capturando electrones. La existencia de este centro es muy clara para concentraciones de aluminio en AlGaAs superiores a 0.2. En aleaciones de este tipo el nivel de energía del centro DX está dentro de la banda prohibida, actuando como una trampa. Para concentraciones de aluminio menores este centro es resonante con la banda de conducción, no siendo "activo" para densidades de portadores del orden de $1 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$, en los que prácticamente todos los electrones libres están en el fondo de la banda de conducción.

En el GaAs el nivel DX está situado a una energía superior al mínimo de la

banda de conducción, como puede verse en la figura III-1. Esto hace que para una concentración de portadores libres del orden de $1 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ no se observe la presencia de este nivel. Pero cuando se aumenta suficientemente el número de portadores libres en el mínimo Γ , llegará un momento en el que el nivel de Fermi alcance el nivel de la trampa y ésta actúe capturando portadores libres. La captura de electrones por este centro profundo es un proceso activado térmicamente.

La existencia de esta trampa puede ser la causa del límite en la concentración de electrones libres observado en GaAs. Este centro DX no es un estado específico ni del GaAs y AlGaAs, sino que también aparece en otros compuestos III-V [3]. Tampoco es exclusivo de la impureza silicio, ya que aparece también con otras impurezas donoras como S, Sn [2], Te [4], Se [5] y Ge [6].

Para estudiar el efecto de esta trampa cuando se impurifica altamente el GaAs con silicio, se ha crecido una serie de muestras de GaAs en las que se ha variado la densidad de impurezas de silicio que se ha introducido, intentando alcanzar el límite de la densidad de electrones libres. Las condiciones de crecimiento se han mantenido dentro de la zona óptima para favorecer la incorporación de los átomos de silicio en los sitios de galio, de manera que actúen como donores. También se ha procurado obtener una gran calidad en las epitaxias con el menor número posible de defectos de crecimiento.

Las epitaxias así obtenidas han sido caracterizadas por efecto Hall y resistividad mediante el método Van der Pauw y por dispersión Raman con el fin de conocer las características eléctricas, además de la distribución de los átomos de silicio en las distintas posiciones de la red.

III.2 Crecimiento por ALMBE de GaAs:Si altamente impurificado

Previamente al crecimiento de estas muestras se epitaxiaron otras para realizar un calibrado de la célula de silicio. Estas muestras fueron GaAs

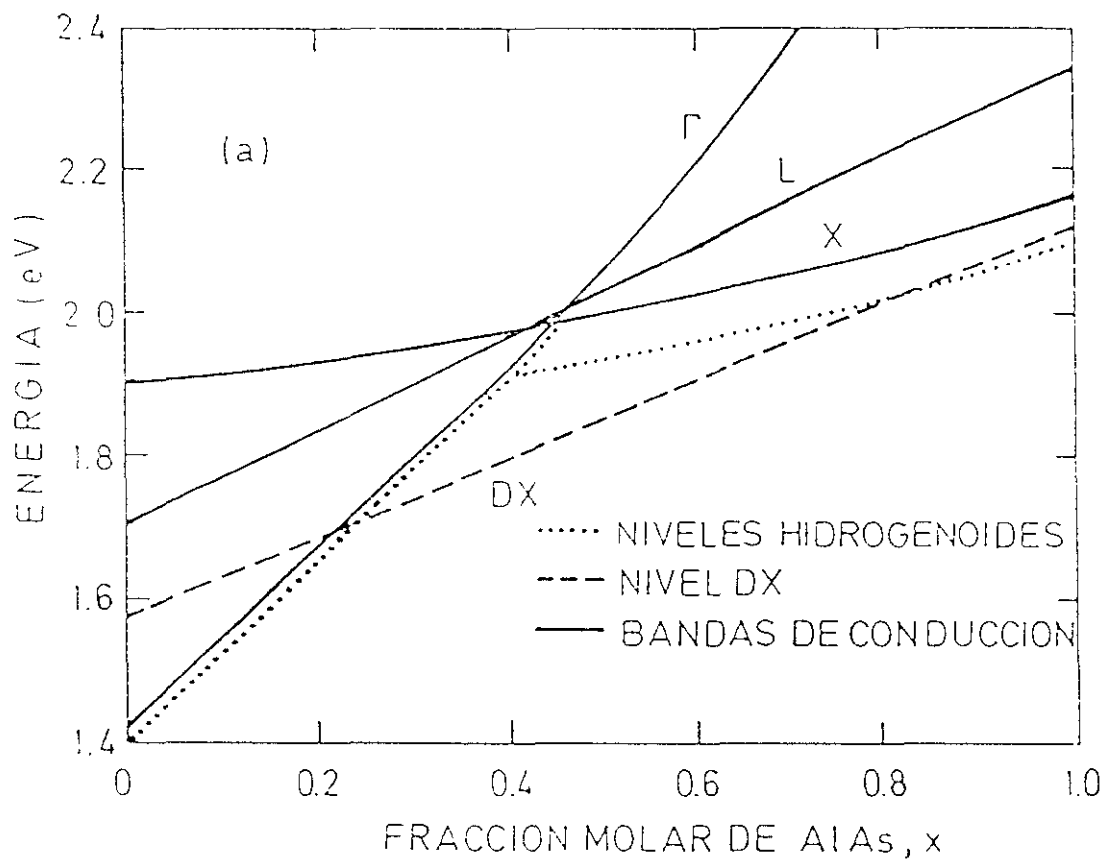


Figura III-1 Posición energética del nivel DX y los niveles hidrogenoides frente a la composición de AlGaAs

impurificadas con silicio crecidas en condiciones estándar por MBE. El nivel de impurificación se mantuvo por debajo del límite de concentración de portadores obtenido por este modo de crecimiento, evitando así la compensación en las muestras y por tanto un calibrado falso. Se realizaron dos tipos de láminas. Unas sobre sustratos aislantes para la posterior caracterización por efecto Hall y otras sobre sustratos conductores para su posterior caracterización por C-V. Este tipo de medidas nos permiten la caracterización de diferentes niveles de impurificación en una misma lámina, evitándose así la epitaxia de múltiples muestras.

Estas muestras fueron caracterizadas por efecto Hall y C-V con barrera electrolítica, para conocer la concentración de portadores (figuras III-2 y III-3). Con estos datos y la medida de la resistividad conocemos la movilidad. A partir de los resultados teóricos y experimentales de la literatura podemos conocer el factor de compensación de las láminas. En la figura III-4 se muestra una gráfica con las curvas teóricas de compensación para el GaAs a 300 K. En ella se incluye puntos experimentales para diferentes impurezas.

Situando los datos obtenidos de las láminas de calibrado podemos apreciar que se encuentran en la banda formada por los datos experimentales y cercanos a la curva de factor de compensación igual a la unidad. De este resultado se desprende que podemos considerar que la densidad de portadores medida es igual a la densidad de impurezas introducida.

Partiendo de este resultado, podemos ver en la figura la curva de calibrado de la célula de silicio, en la que se relaciona la temperatura de la misma con la densidad de impureza incorporada en la lámina para la misma velocidad de crecimiento. Esta relación es del tipo

$$N_{Si} = N e^{-\frac{E_{Si}}{KT}} \quad (1)$$

La entalpía de evaporación del silicio se puede hallar a partir de la pendiente de la curva semilogarítmica en la zona de menor temperatura de la célula de

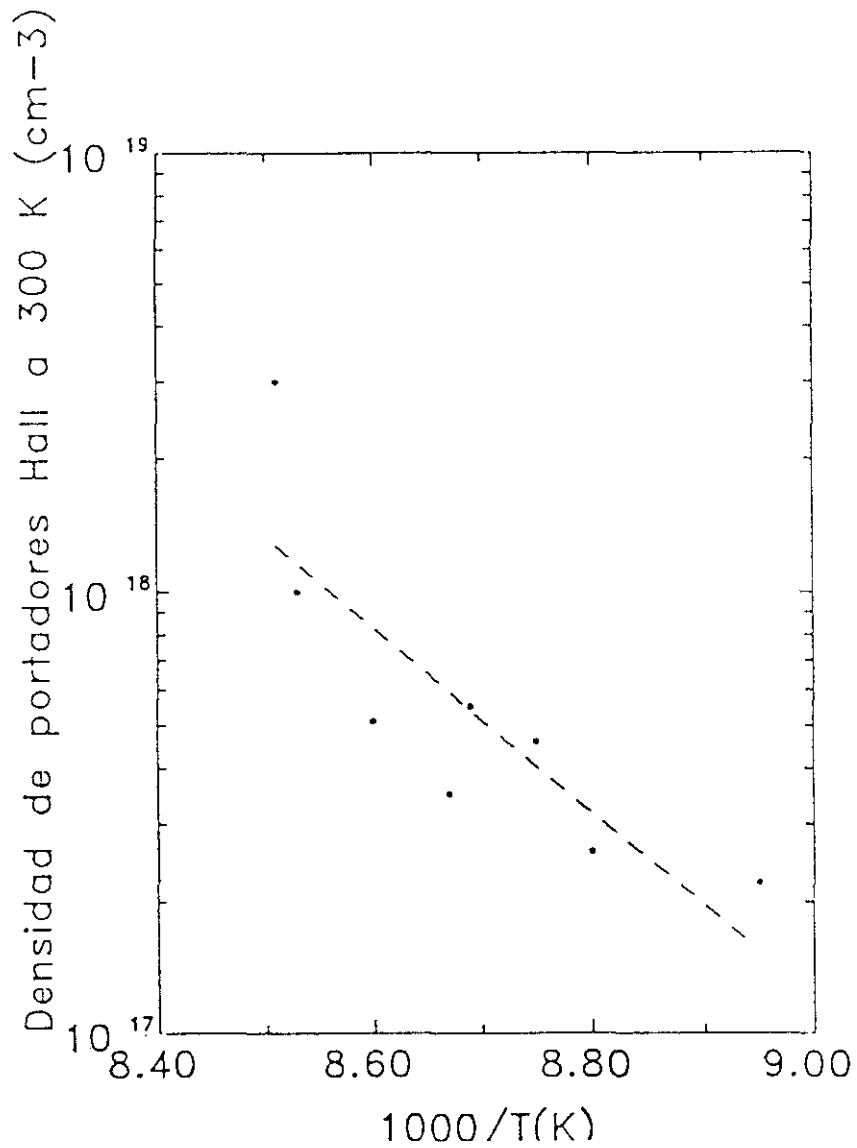


Figura III-2

Densidad de electrones libres a 300 K en función del inverso de la temperatura de la célula de silicio. La línea corresponde a un ajuste lineal de la curva semilogarítmica para obtener la energía de activación, $E_{Si}=4.12$ eV.

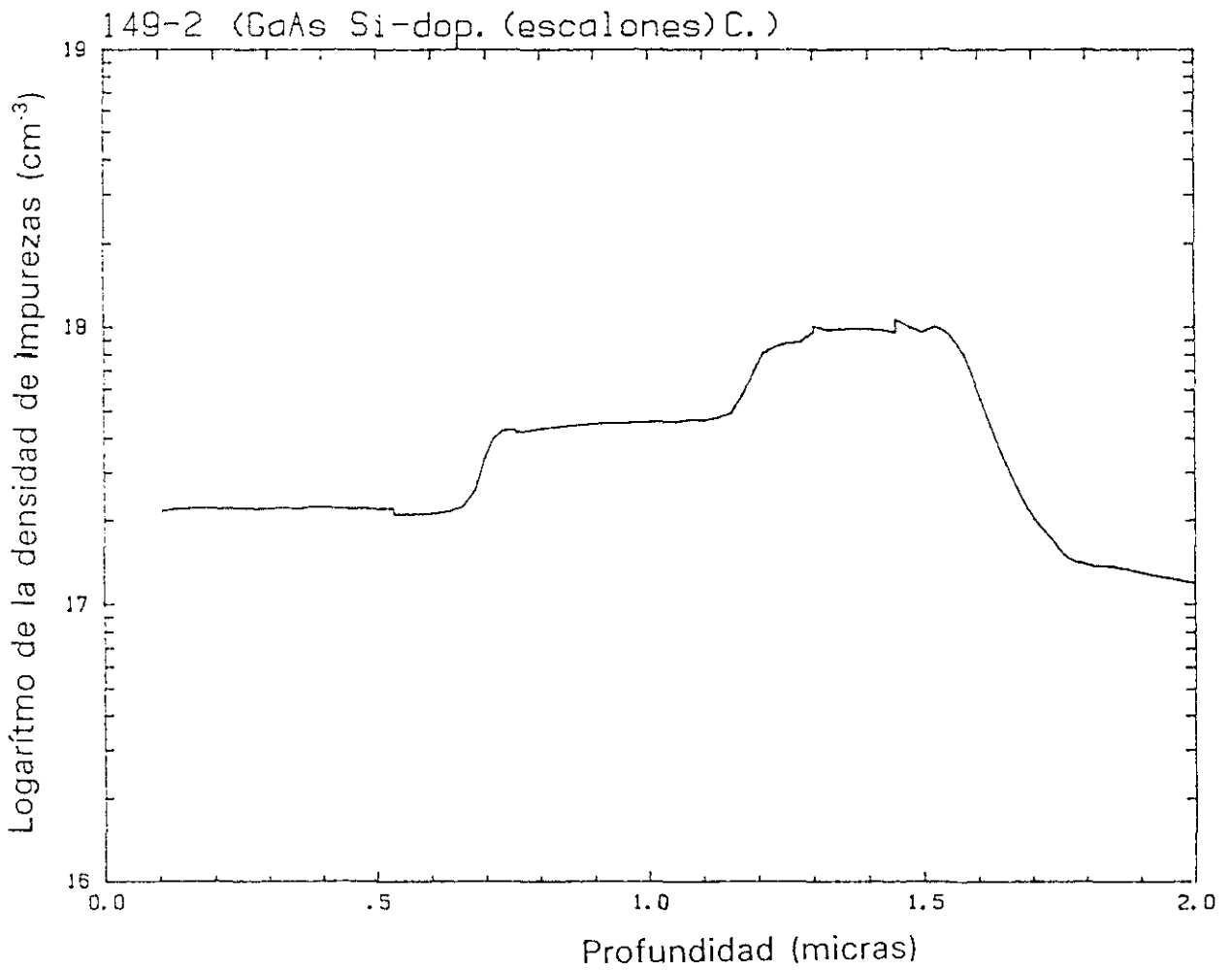


Figura III-3

Logaritmo de la densidad de cargas en función de la distancia a la superficie en GaAs epitaxiado con tres niveles diferentes de impurezas, obtenido mediante medidas C-V con barrera electrolítica.

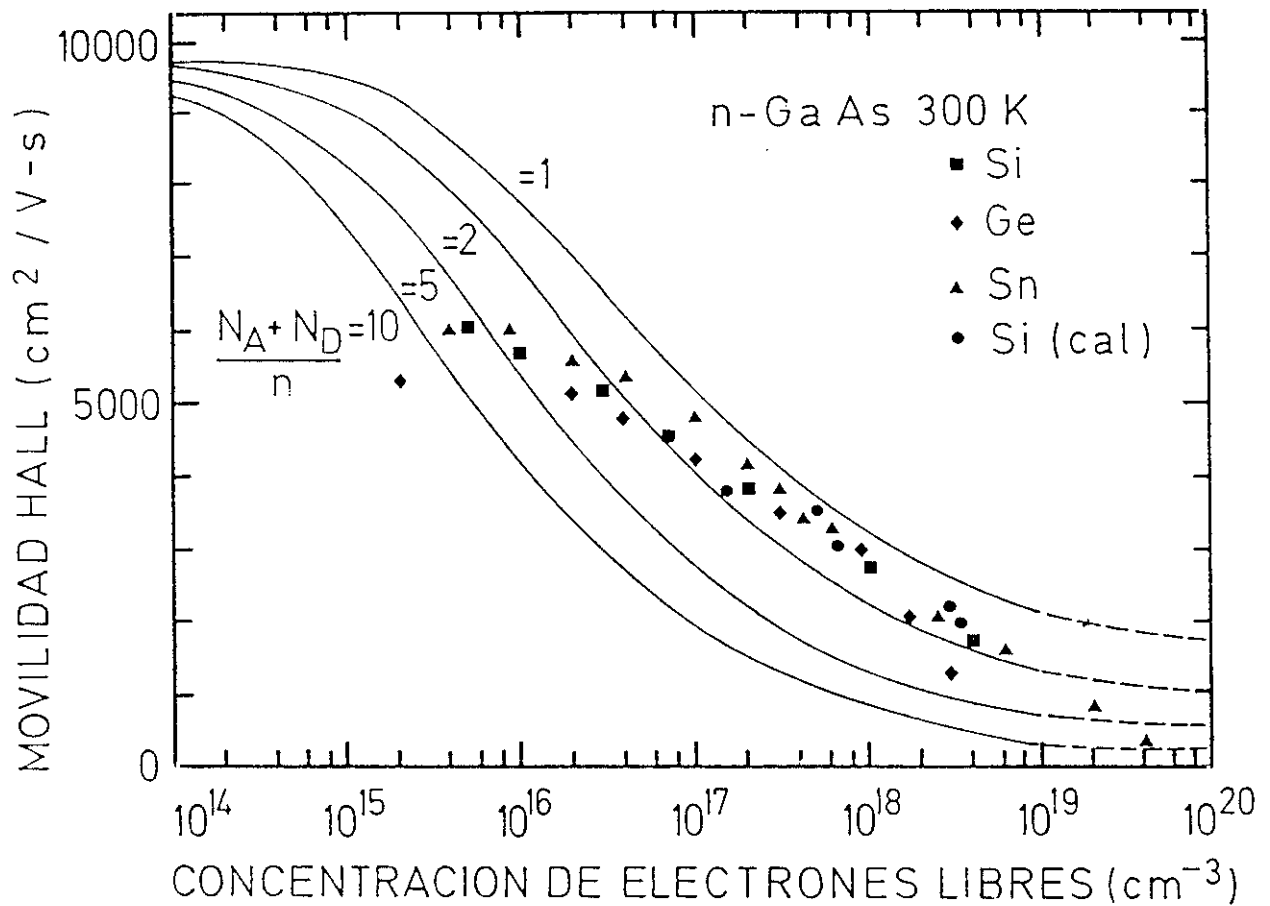


Figura III-4

Movilidad Hall en función de la concentración de electrones libres a 300 K de GaAs tipo n. Las curvas del factor de compensación corresponden a los valores indicados.

silicio. El valor que se obtiene ajustando estos valores es $E_{si} = 4.12 \text{ eV}$, que concuerda perfectamente con los valores reportados en la literatura [7,8].

Utilizando este ajuste podemos extrapolar para ir aumentando la densidad de impurezas en las láminas epitaxiadas, variando la temperatura de la célula de silicio.

A partir de una determinada temperatura de la célula o concentración de impurezas de silicio se observa una pérdida de linealidad en la curva (figura III-5). Es un efecto de saturación en la densidad de portadores libres para alta densidad de impurezas. Esta saturación depende de las condiciones de crecimiento, más concretamente de la temperatura [9]. Como ya se ha comentado en el capítulo anterior hay una estrecha dependencia entre los distintos parámetros de crecimiento, entre ellos entre T_s y la relación de flujos de galio y arsénico.

Para conocer el límite de impurificación en GaAs con silicio, se crecieron muestras variando las condiciones de crecimiento, en este caso la temperatura de crecimiento. Las muestras así crecidas se caracterizaron mediante efecto Hall y resistividad para conocer su densidad de portadores libres y su movilidad.

Se han epitaxiado por ALMBE una serie de láminas variando dos parámetros. Por un lado la temperatura del sustrato durante el crecimiento, que nos dará información de su influencia en la incorporación de las impurezas en la red y de su comportamiento eléctrico. Por otro lado se variará la densidad de impurezas introducidas con el fin de obtener la máxima densidad de portadores libres en GaAs:Si por epitaxia por haces moleculares.

Se han crecido las películas sobre sustratos (100) de GaAs semiaislante (impurificado con Cr ó sin impurezas). Antes de crecer la película impurificada, se epitaxió una capa intermedia ("buffer") de GaAs con el fin de mejorar las condiciones iniciales de la superficie de crecimiento de la película impurificada y evitar las impurezas existentes en la superficie del sustrato tras la preparación de los mismos. Para evitarlas, después de hacer un decapado superficial con ácidos se realiza una oxidación térmica de protección superficial. Saito y colaboradores demostraron que una oxidación superficial menor aumentaba la existencia de impurezas en la intercara [10]. Estas impurezas, generalmente carbono, se

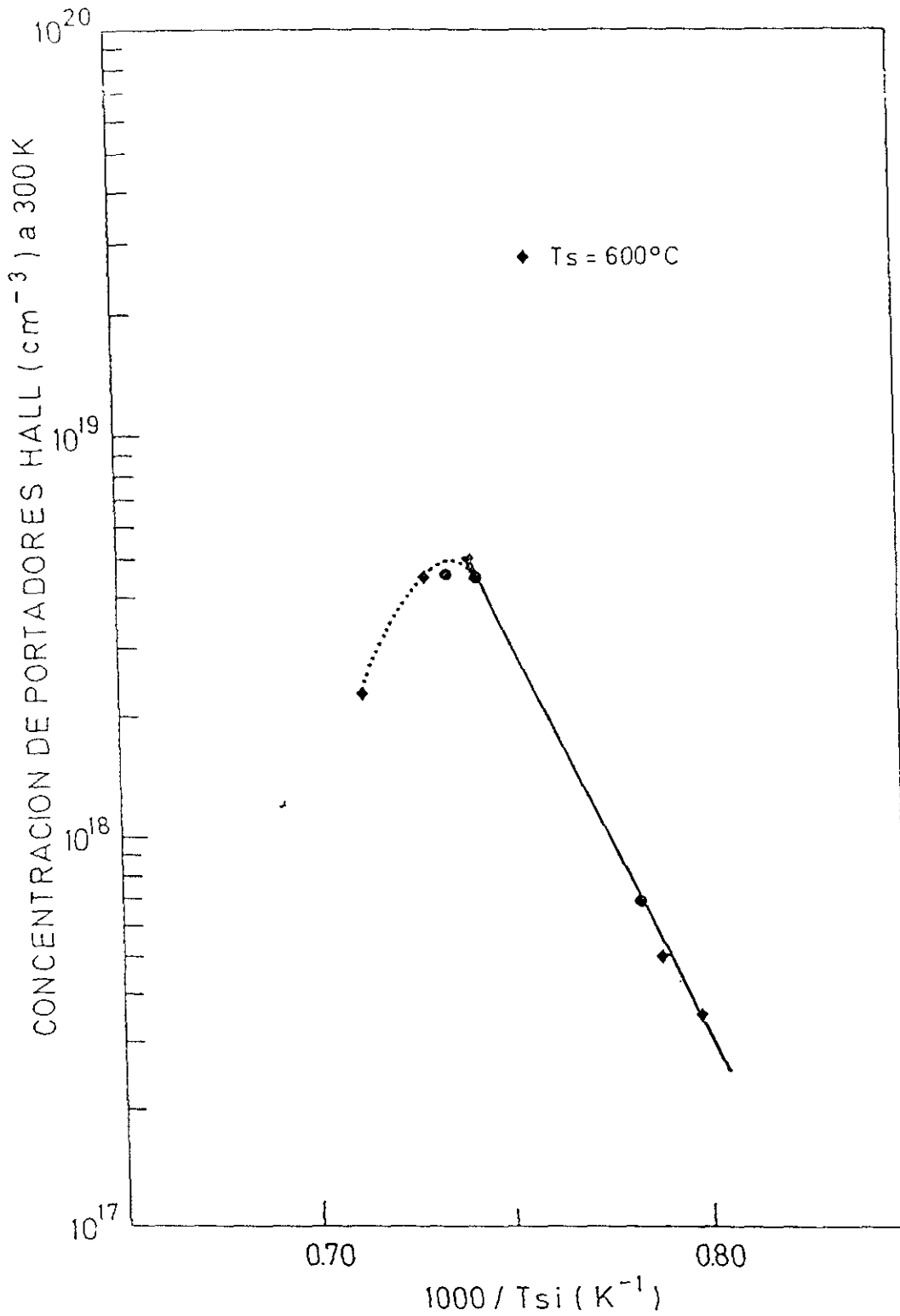


Figura III-5

Concentración de portadores Hall a 300 K en función del inverso de la temperatura de la célula de silicio. Se observa la pérdida de la linealidad para temperaturas elevadas (alta densidad de impurezas de silicio).

comportan como aceptores, provocando una zona compensada en la zona próxima al sustrato (figura III-3). Para evitar esto, las capas "buffer" tienen un espesor de 2000 Å. Estas capas se obtienen por MBE a una temperatura de sustrato de 600 °C. Una vez terminadas, se interrumpe el crecimiento y se baja la temperatura del sustrato, cerrando la célula de arsénico, para no perder intensidad el haz especular del diagrama RHEED. Esto ocurre cuando el As se deposita en la superficie (a baja temperatura el coeficiente de incorporación del arsénico aumenta).

Las películas impurificadas se crecieron mediante ALMBE a una temperatura de sustrato entre 200 y 400 °C. Las velocidades de crecimiento se calibraron mediante las oscilaciones del haz especular del diagrama de RHEED a 600 °C. Las relaciones de flujos J_{As4} / J_{Ga} nunca superaron el valor de 3.

La dosis de átomos de silicio se aumentó hasta observarse una saturación para cada una de las temperaturas de crecimiento utilizadas.

III.3 Resultados de la caracterización eléctrica de las muestras altamente impurificadas

Las láminas fueron caracterizadas eléctricamente por efecto Hall por el método de Van der Pauw. Se realizaron medidas en función de la temperatura y la iluminación para estudiar efectos de captura por los centros DX.

En la figura III-6 se muestra cómo varía la densidad de portadores frente a la temperatura de la célula de silicio o lo que es lo mismo, a la densidad de impurezas de silicio introducidas (N_{Si}). Las curvas representadas sirven únicamente para facilitar el seguimiento de la evolución con las distintas temperaturas.

Se observa como al disminuir la temperatura de crecimiento aumenta la densidad de portadores a la que satura. Hay que remarcar, que la diferencia entre las temperaturas más bajas es muy pequeña, siendo sólo apreciable entre 600 °C y el resto de las muestras.

En la figura III-7 se muestra la concentración de portadores Hall (n_H) de las

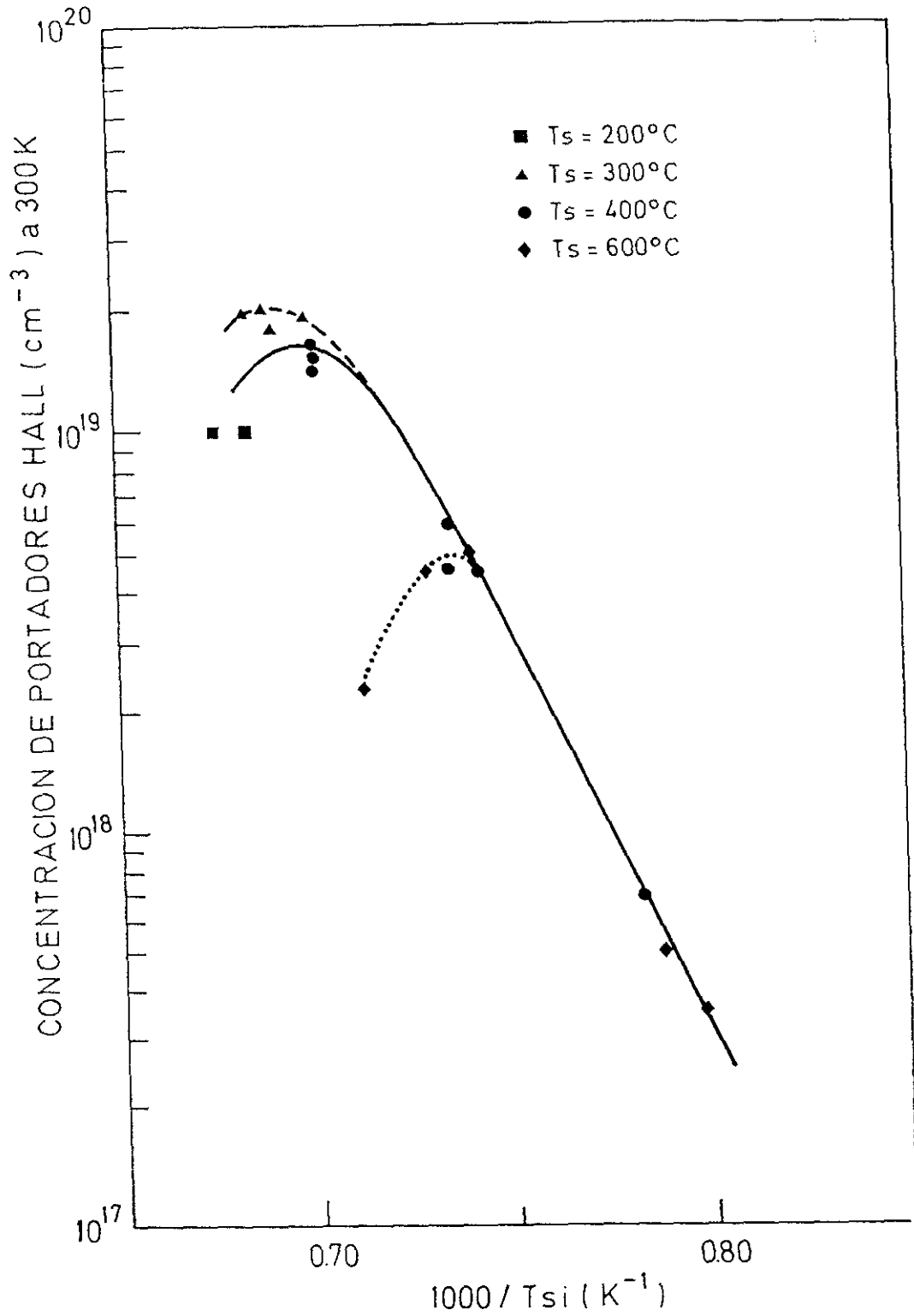


Figura III-6

Concentración de portadores Hall a 300 K en función del inverso de la temperatura de la célula de silicio de muestras crecidas por ALMBE a varias temperaturas. Se observa la pérdida de la linealidad para temperaturas elevadas (alta densidad de impurezas de silicio).

diferentes muestras en función de la temperatura. Los valores obtenidos en medidas con la muestra en la oscuridad no dependen de la temperatura apreciablemente, teniendo una variación que es aproximadamente del orden del error de la medida. Sin embargo los resultados obtenidos cuando la muestra se ilumina con una lámpara de wolframio, presentan un aumento, entre el 10 y el 30%, para temperaturas menores de 150 K. Esta concentración de portadores es persistente, incluso después de dejar la muestra en la oscuridad durante varias horas a bajas temperaturas.

Este comportamiento con la iluminación y la temperatura se puede justificar por un aumento en la concentración de portadores libres debido a la fotoionización de los centros DX [3]. A temperaturas por encima de 150 K, la recaptura de portadores procedentes de la banda de conducción en los centros DX se produce rápidamente, alcanzándose un equilibrio entre ionización y captura. Cuando un centro DX se fotoioniza a temperaturas inferiores, la velocidad de recaptura es mucho menor, permaneciendo los electrones en la banda de conducción durante horas o incluso días produciéndose la llamada fotoconducción persistente.

Por otro lado Theis y colaboradores [11] observan una ligera disminución de la densidad de portadores libres cuando la temperatura aumenta en una muestra con una densidad electrónica de $1 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$, tanto si la muestra es iluminada o no. Esto es debido a la mayor captura térmica de los electrones de la banda de conducción por el centro DX. En muestras obtenidas por nosotros con una concentración de electrones libres entre 1.2 y $2 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$, este efecto es mucho menor llegando incluso llega a ser una variación en sentido contrario. Así por ejemplo en la muestra 159-3/5 como se muestra en la figura III-8 se observa un ligero aumento de la densidad de electrones libres al aumentar la temperatura. Este efecto es visible tanto si la muestra se ilumina o no, aunque bajo iluminación hay una concentración de electrones hasta un 3% mayor. Este resultado nos lleva a pensar en el anclaje del nivel de Fermi por el centro DX cuando la concentración de portadores libres supera el valor de $2 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ [12].

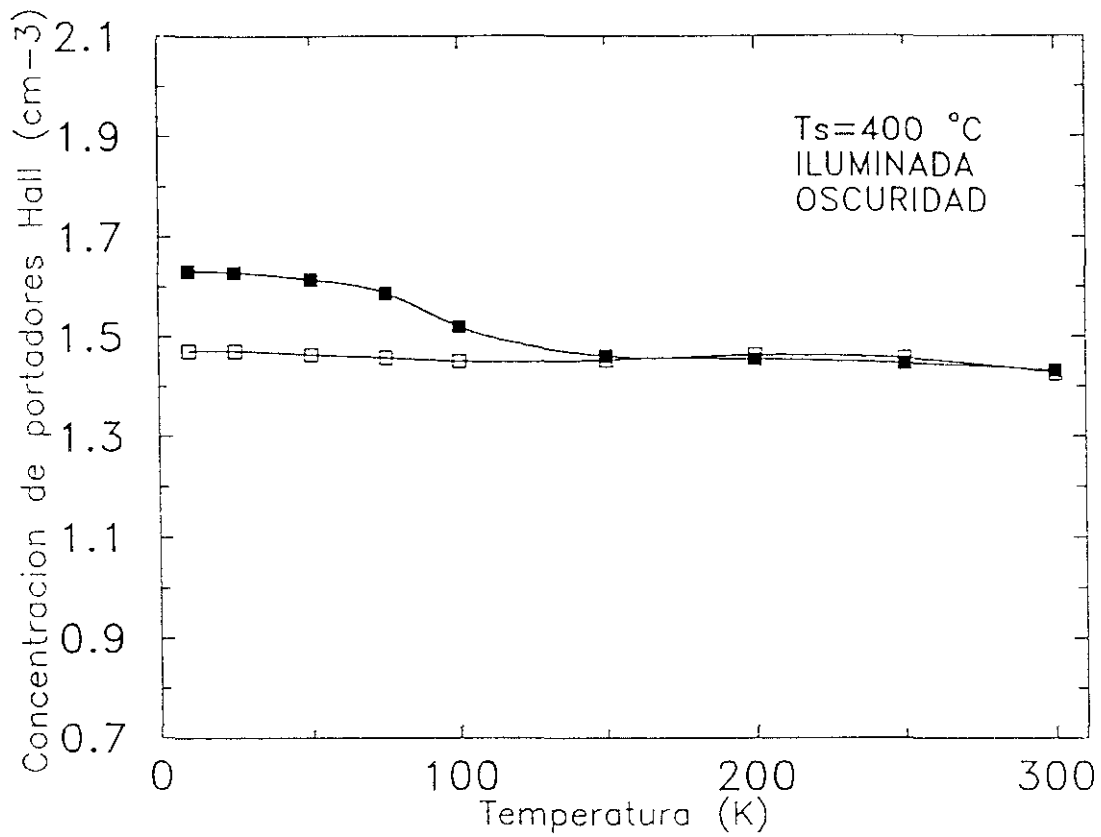


Figura III-7a

Concentración de portadores Hall en función de la temperatura y la iluminación para una epitaxia altamente impurificada crecida a $400\text{ }^\circ\text{C}$.

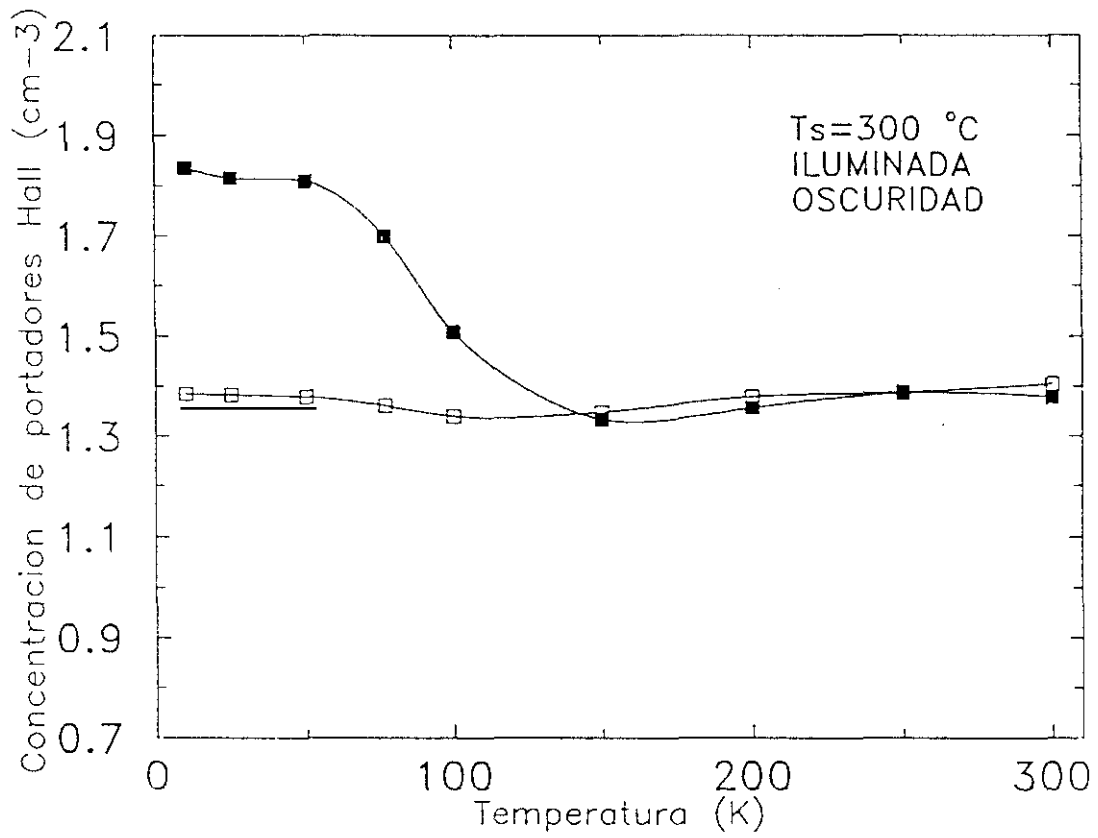


Figura III-7b

Concentración de portadores Hall en función de la temperatura y la iluminación para una epitaxia altamente impurificada crecida a 300 °C.

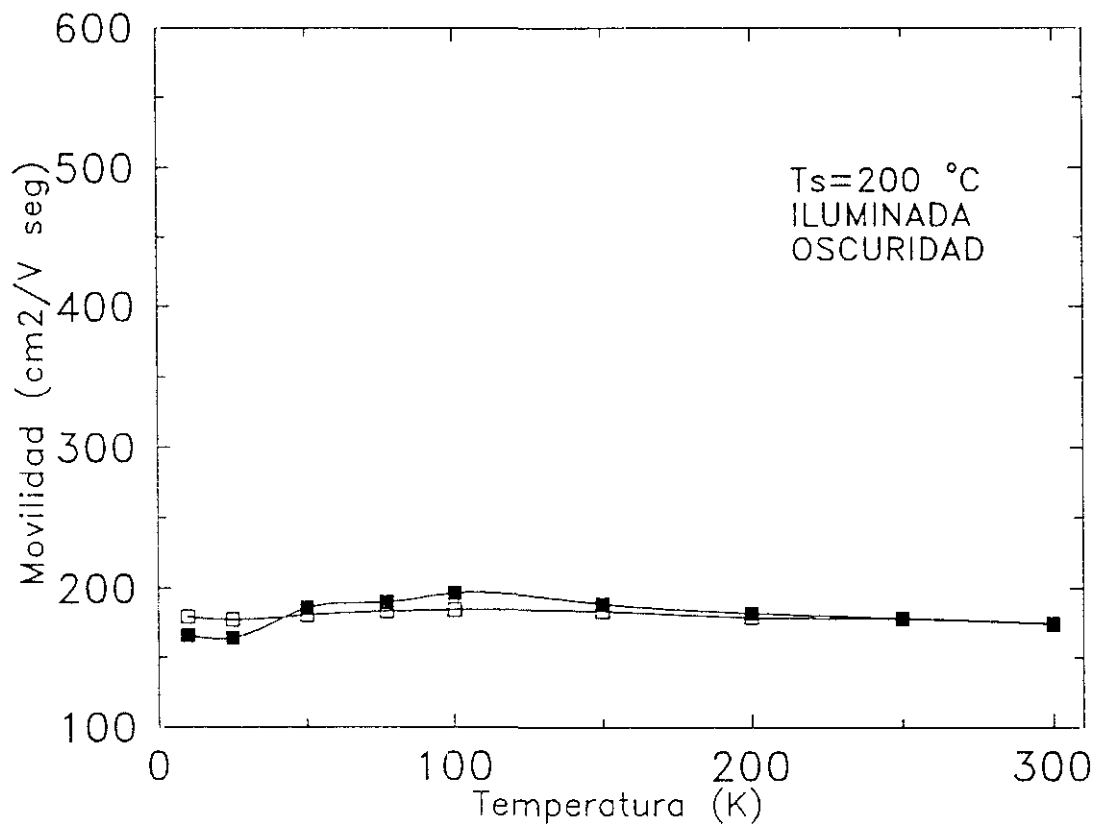


Figura III-7c

Concentración de portadores Hall en función de la temperatura y la iluminación para una epitaxia altamente impurificada crecida a 200 °C.

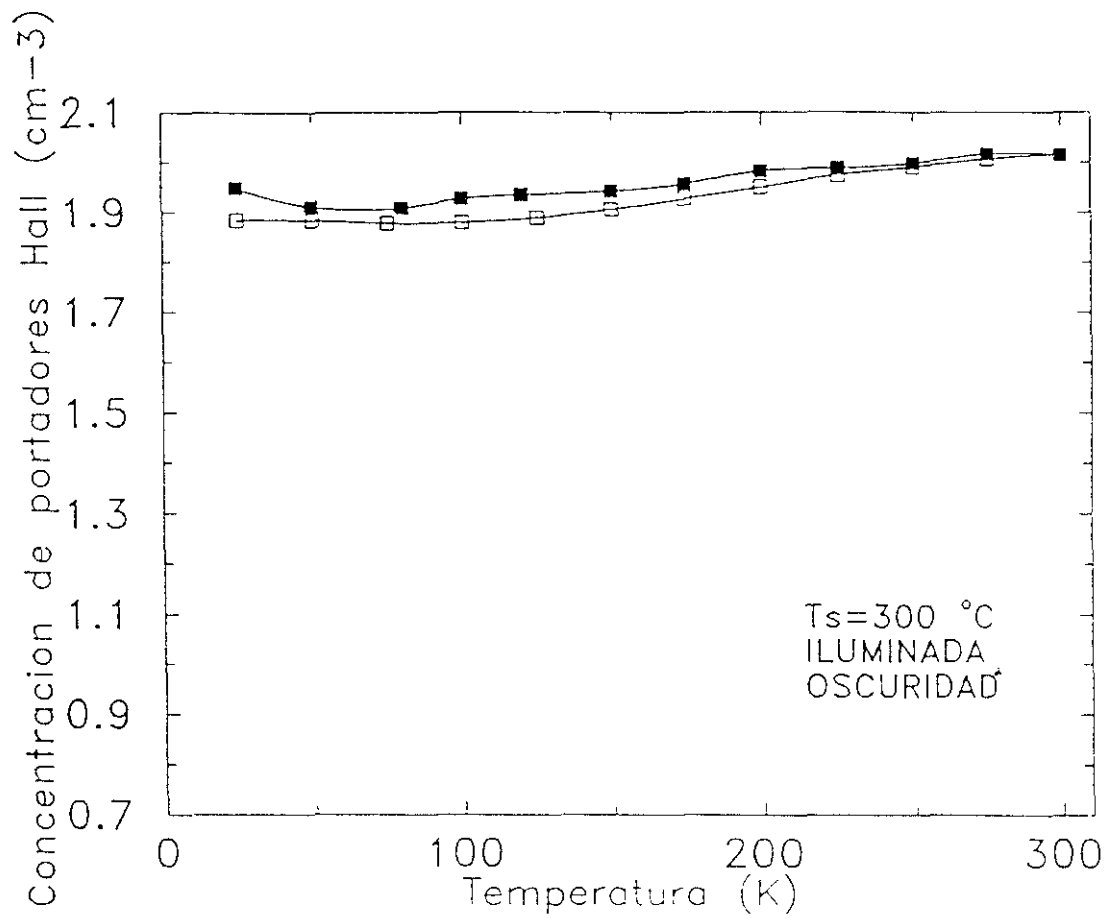


Figura III-8

Concentración de portadores Hall en función de la temperatura y la iluminación en la muestra 159-3/5.

III.4 Resultados de la caracterización por dispersión Raman de las muestras altamente impurificadas

A partir de los modos acoplados plasmón-fonón en la dispersión Raman se han obtenido la densidad de portadores en las muestras, su movilidad y el nivel de Fermi [13].

Las concentraciones de los portadores libres fueron obtenidas a partir de la posición del modo plasmón en dispersión Raman. En la figura III-9 se muestran los espectros de las distintas muestras estudiadas.

La concentración de electrones libres fue deducida a partir de la dependencia de la posición del pico plasmón ($\approx \omega_p$), de la masa efectiva (m^*) y del vector de onda \bar{q} [14]:

$$\omega_p^2(q) = \frac{ne^2}{\epsilon_0 km^*} + \frac{3}{5} (v_F q)^2 \quad (2)$$

donde e es la carga del electrón, $k=12.9$ es la constante dieléctrica óptica y v_F la velocidad de Fermi:

$$v_F = \frac{\hbar}{m} (3\pi^2 n)^{\frac{1}{3}} \quad (3)$$

Estas medidas del desplazamiento Raman se realizaron a una temperatura de 10 K. Los resultados se muestran en la tabla III-A. En ella además se incluyen los datos obtenidos por efecto Hall a la misma temperatura con y sin iluminación.

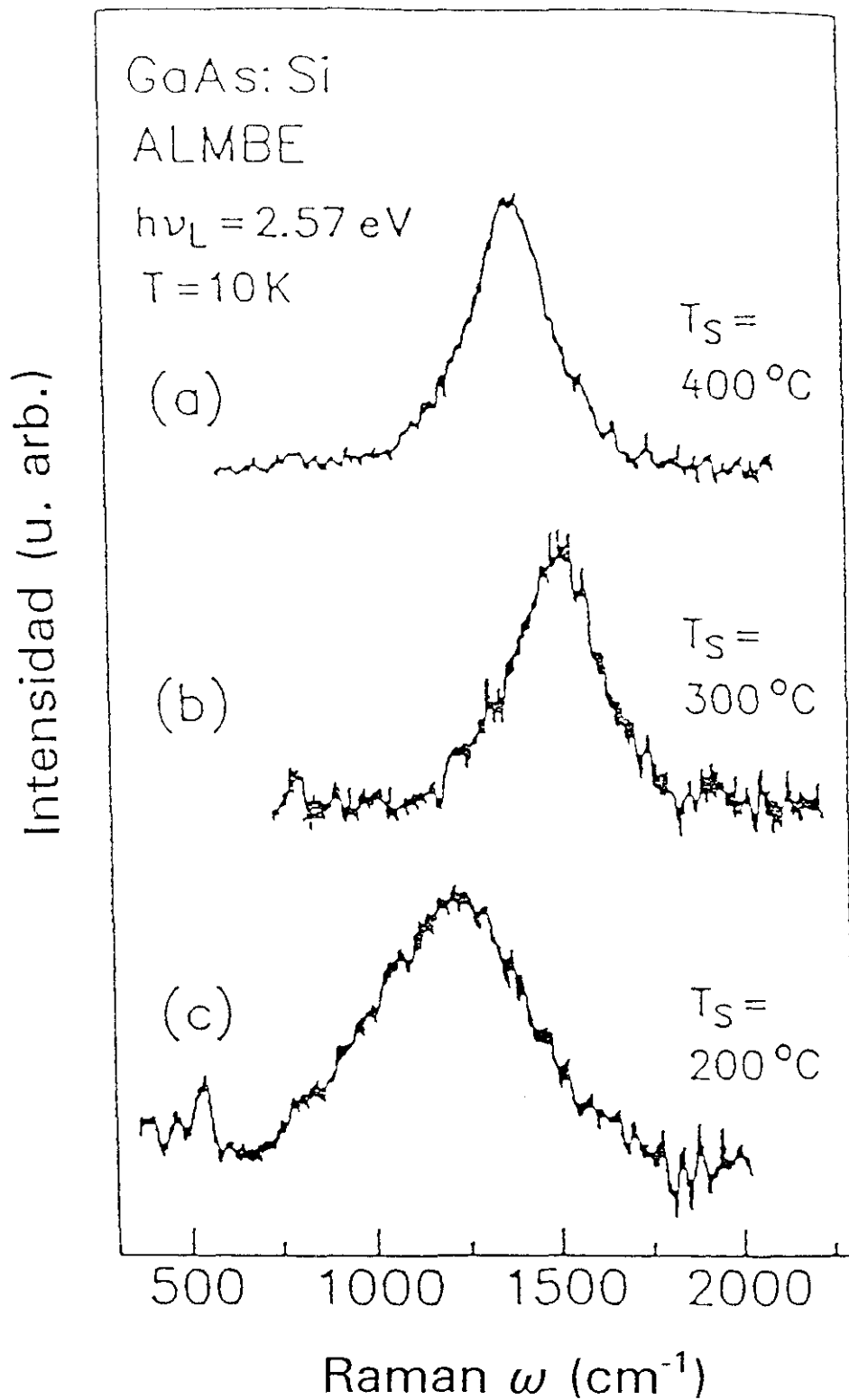


Figura III-9

Espectro Raman a 10 K de muestras de GaAs:Si crecidas por ALMBE a diferentes temperaturas de sustrato, T_S . La excitación se realizó con luz de 2.54 eV.

T_s (°C)	E_F (meV)	n_{Raman} ($\times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$)	n_{Hall} (oscuridad) ($\times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$)	n_{Hall} (iluminada) ($\times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$)
400	310	1.85	1.45	1.65
300	350	2.20	1.40	1.85
200	265	1.40	0.80	1.10

Tabla III-A. *Nivel de Fermi y densidad de electrones libres obtenidos de las medidas Raman y efecto Hall a 10 K.*

Los valores obtenidos de la concentración de electrones difieren según la técnica empleada para obtenerlos. Una posible justificación sería el error experimental. La dispersión de los resultados de las medidas de efecto Hall es del orden de un 10%, lo que no justifica la discrepancia existente. Por otro lado los datos Raman se han obtenido a partir de las expresiones anteriores utilizando los parámetros del GaAs correspondientes a bajo nivel de impurificación sin tener en cuenta los efectos de la renormalización de la estructura de bandas por la alta densidad de electrones existente, por lo que la discrepancia era de esperar.

También se han realizado espectros Raman de las muestras de GaAs impurificadas con silicio a baja temperatura (77 K) (figura III-10). Los espectros se realizaron, utilizando como fuente luminosa un haz láser de 3.00 eV de energía, para resonar con el nivel E_1 del GaAs, mostrando los modos de vibración del silicio en distintos sitios de la red de GaAs [15].

En la figura III-10 se puede observar el LVM del Si_{Ga} en 384 cm^{-1} . El Si_{As} tiene mucha menos intensidad que el anterior en las tres muestras y aparece en 399 cm^{-1} . No se observan otros defectos complejos [16,17].

Las concentraciones de los átomos de silicio en las dos posiciones se muestran en la tabla III-B. En ella se puede observar un aumento de la

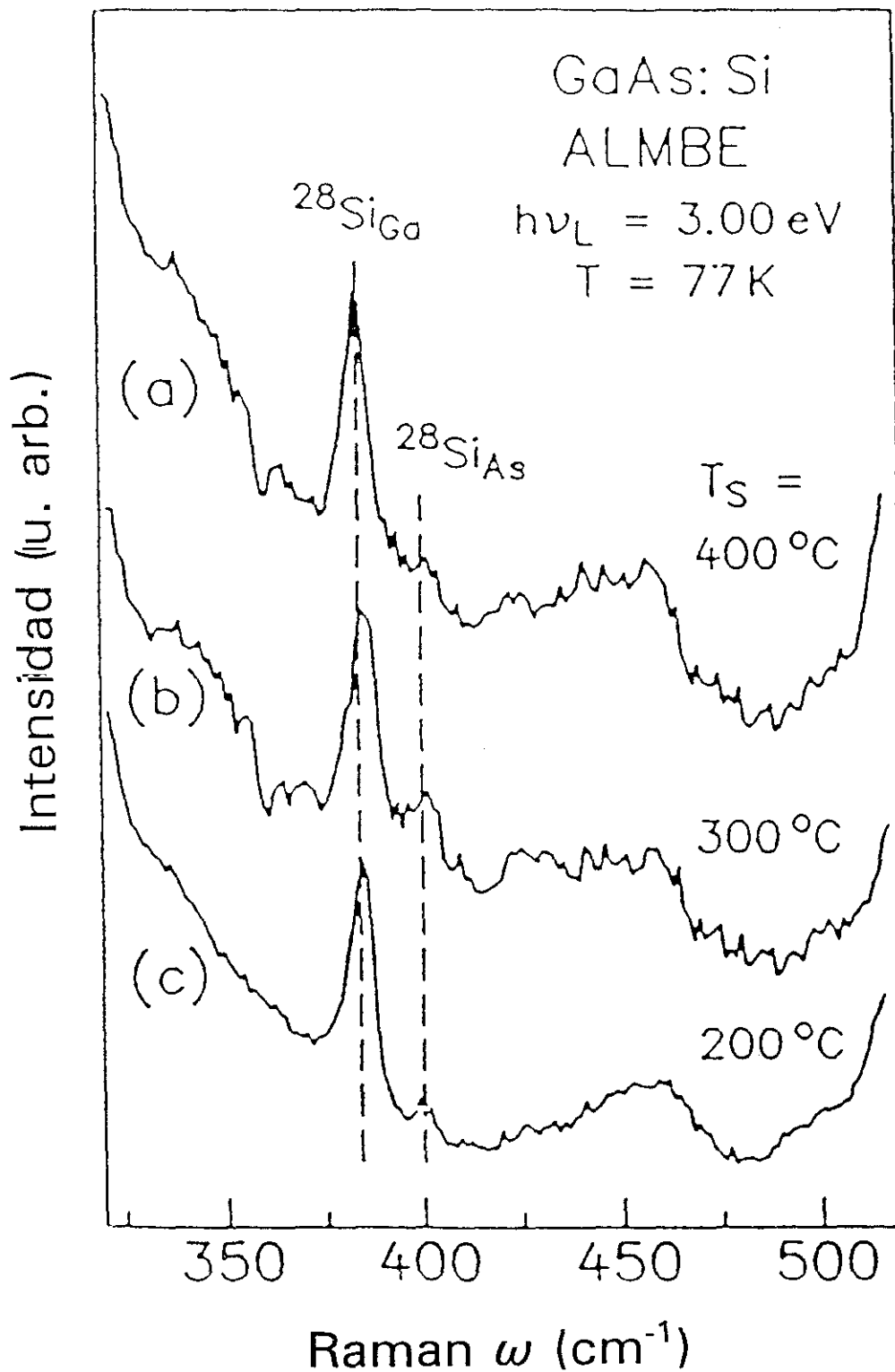


Figura III-10

Espectro Raman a 77 K de muestras de GaAs:Si crecidas por ALMBE a diferentes temperaturas de sustrato, T_s . La excitación se realizó con luz de 3.0 eV y una resolución espectral de 5 cm^{-1} .

concentración de Si_{Ga} al disminuir la temperatura de crecimiento.

Tabla III-II. *Concentración de impurezas de silicio en distintas posiciones a partir de las medidas de LVM a 77 K.*

$T_{\text{Substrato}}$ (°C)	$[\text{Si}_{\text{Ga}}]$ ($\times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$)	$[\text{Si}_{\text{As}}]$ ($\times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$)	$[\text{Si}_{\text{Ga}}]-[\text{Si}_{\text{As}}]$ ($\times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$)	n_{Hall} (oscuridad) ($\times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$)
400	1.4 ± 0.3	≈ 0.1	1.3 ± 0.3	1.4 ± 0.15
300	1.7 ± 0.3	≈ 0.4	1.3 ± 0.3	1.4 ± 0.15
200	2.1 ± 0.4	≈ 0.3	1.8 ± 0.1	0.8 ± 0.1

La concentración de Si_{As} sólo se ha podido estimar, debido a la baja intensidad de la señal asociada, a partir de la relación de intensidad [18].

La diferencia entre ambas concentraciones debería ser igual a la densidad de portadores medida en las mismas condiciones de temperatura e iluminación. Esto se verifica para las muestras crecidas a las temperaturas de 300 y 400 °C, pero no ocurre lo mismo con las crecidas a menor temperatura, es decir a 200 °C.

III.5 Resultados

A partir de los datos de la energía del nivel de Fermi obtenidos por dispersión Raman, podemos ver variaciones en la energía de las bandas de conducción de nuestras muestras.

En la lámina que presenta una densidad de electrones libres de $2.2 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ a 10 K le corresponde una energía del nivel de Fermi de 350 meV. Este valor es mayor que la separación entre la banda de conducción Γ y L, que para GaAs impurificado ligeramente es de $330 \pm 10 \text{ meV}$ [19]. Este valor no podría alcanzarse

con esa densidad de portadores porque el nivel de Fermi alcanzaría el mínimo L. Si esto se produce se necesitarían más electrones para llenar esta banda hasta alcanzar dicha energía.

La explicación puede venir de la variación en la distancia entre los mínimos Γ y L por efectos de renormalización [20]. La existencia de una gran densidad de portadores en la banda de los semiconductores provoca una variación en las posiciones de las distintas bandas. Esto significaría un aumento de la separación entre los mínimos Γ y L de al menos 20 meV. Este efecto ha sido observado en muestras altamente impurificadas mediante estudios de fotoluminiscencia.

En las muestra crecidas a 300 y 400 °C la diferencia entre las concentraciones de átomos de silicio en sitios de galio y arsénico coincide con la densidad de portadores medida por efecto Hall en las mismas condiciones de temperatura e iluminación. Esto indica que todos los Si_{Ga} están activados eléctricamente actuando como donadores. Lo mismo se puede decir de los Si_{As} , que actúan como aceptores compensando parcialmente a los donadores. Además nos indica la no existencia de otros defectos que actúen como trampas de electrones en un nivel superior a $1 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$.

Esta relación no se verifica para muestras crecidas a menor temperatura, 200°C. En este caso la densidad de portadores medidos por efecto Hall es menor que la diferencia entre las concentraciones del silicio en los dos sitios de la red (Ga y As).

Esto hace pensar en la no activación de parte de los Si_{Ga} o en la existencia de otros defectos tipo aceptor que compensen parcialmente a los donadores.

En la tabla III-C se muestra la relación entre la concentración de portadores Hall y la movilidad de los mismos. Este tipo de representaciones ponen en evidencia la calidad eléctrica de las láminas al ser la movilidad un parámetro dependiente de las imperfecciones de la red.

$T_{\text{substrato}}$ (°C)	n_{Hall} (80 K) (cm ⁻³)	ν_{Hall} (80K) (cm ² /V s)
400	1.59x10 ¹⁹	456
300	1.70x10 ¹⁹	273
200	1.08x10 ¹⁹	190

Tabla III-C. *Concentración de portadores y movilidad Hall a 80 K de las muestras crecidas por ALMBE a diferentes temperaturas*

En este caso, las muestras crecidas a 300 y 400 °C presentan un comportamiento similar a muestras impurificadas con Sn [21] y con una movilidad muy parecida. Esto indica un nivel bajo en compensación, o lo que es lo mismo, una densidad baja de impurezas no activas o compensadas que son el principal factor de dispersión de los electrones libres. Por el contrario la muestra epitaxiada a 200 °C presenta una movilidad muy baja para la densidad de portadores libres que posee. Esto indica una alta compensación, que no es debida sólo a los Si_{As} sino a otros defectos generados por un crecimiento no óptimo.

En epitaxias obtenidas a muy baja temperatura hay una gran densidad de defectos, que hacen que estas láminas sean altamente resistivas [22]. Estudios realizados en este tipo de láminas revelan la existencia de una gran concentración de defectos As_{Ga} [23]. Una estimación de la concentración de estos defectos lo sitúan en 5x10¹⁸ cm⁻³, que es mucho mayor que la existente en GaAs volumen (8-2x10¹⁶ cm⁻³).

Además de este tipo de defectos también hay que considerar los de tipo anfotérico, generados en materiales con alta impurificación o con el nivel de Fermi próximo a las bandas de conducción o de valencia. Como veremos más adelante estos serán principalmente el silicio en sitio de arsénico, Si_{As} o la vacante de galio, V_{Ga}.

La existencia de estos defectos con carga puede justificar la disminución de la movilidad.

III.7 Bibliografía

- [1] J.C. Bourgoin "Physics of DX Center in GaAs Alloys".(Sci-Tech. Publications, Paris 1990).
- [2] D.K. Maude, J.C. Portal, L. Dmowski, T. Foster, L. Eaves, M. Nathan, M. Heiblum, J.J. Harris and R.B. Beall. Phys. Rev. Lett **59**, 815 (1987).
- [3] P.M. Mooney. J. Appl. Phys. **67**, R1 (1990).
- [4] P. Seguy, P.Y. Yu, M. Li, R. Leon and K.T. Chan. Appl. Phys. Lett. **57**, 2469 (1990).
- [5] T. Ishikawa, T. Maeda an K. Kondo. J. Appl. Phys. **68**, 3343 (1990).
- [6] T. Fujisawa, J. Yoshino and Kukimoto. Jpn. J. Appl. Phys. **29** L388 (1990).
- [7] J.L. de Miguel "Movilidad y compensación en GaAs epitaxiado por MBE". Tesina de grado .Universidad Complutense de Madrid (1982).
- [8] J.M. Ballingall, B.J. Monis, D.J. Leopold and D.L. Rode,. J. Appl. Phys. **59**, 3571 (1986).
- [9] M. Ogawa and T. Baba. Jpn. J. Appl. Phys. **24**, L572 (1985).
- [10] J. Saito, K. Nanbu, T. Ishikawa and K. Kondo. J. Vac. Sci. Technol. B **6**, 731 (1988).
- [11] T.N. Theis, T.N. Morgan, B.D. Parker and S.L. Wright Materiales Science Forum 38-41, 1073 (1989).
- [12] M. Ramsteiner, J. Wagner, J.P. Silveira and F. Briones. Proc. 17 th Int. Symp. on Gallium Arsenide and Related Compounds (Jersey, September 1990).
- [13] G. Abstreiter, A. Pinczuk and M. Cardona " Light Scattering in Solids IV" eds. M. Cardona and G. Güntherodt (Springer, Berlin, 1984) P.5.

- [14] W. Richter, U. Nowak, H. Jürgensen and U. Rössler solid state commun. **67**, 199 (1988).
- [15] W.M. Theis and W.G. Spitzer. J. Appl. Phys. **56**, 890 (1984).

- [16] R.C. Newman. Mat. Res. Sump. Proc. **46**, 459 (1985).
- [17] H. Ohno and R.C. Newman. J. Appl. Phys. **66**, 141 (1989).
- [18] R. Murray, R.C. Newman, M.J.L. Sangster, R.B. Beall, J.J. Harris, P.J. Wright, J. Wagner and M. Ramsteiner. J. Appl. Phys. **66**, 2589 (1989).

- [19] W. Hackenberg and G. Fasol. Appl. Phys. Lett. **57**, 174 (1990).
- [20] H. Yao and A. Compaan. Appl. Phys. Lett. **57**, 147 (1990).
- [21] H. Ito and T. Ishibashi. Jpn. J. Appl. Phys. **26**, L1760 (1987).
- [22] T. Murotani, T. Shimaroe and S. Mitsui. J. Crystal Growth **45**, 302 (1978).

- [23] M. Kaminska, Z. Liliental-Webe, E.R. Weber, T. George, J.B. Kortright, F.W. Smith, B-Y. Tsaur and A.R. Calawa. Appl. Phys. Lett. **54**, 1881 (1989).

IV Efectos producidos por la alta impurificación en GaAs con silicio

IV.1 Introducción

La introducción de impurezas en un semiconductor genera la aparición de nuevos estados electrónicos. Si la densidad de las mismas se aumenta hasta niveles superiores a 10^{18} cm^{-3} , comienzan a aparecer otros efectos debidos a la inclusión de una alta densidad de átomos con distinto tamaño y configuración electrónica [1,2]. Estas diferentes características provocan la variación del parámetro de red y de la estructura de bandas y la aparición de defectos propios. Estas modificaciones han sido estudiadas desde hace varias décadas en silicio [3-5] y más recientemente en arseniuro de galio [6-8] y fosforo de indio [9].

La introducción de alta densidad de impurezas en una red cristalina puede generar una variación apreciable del parámetro de red de la misma [10]. Este efecto se puede observar sólo en impurezas que tengan una solubilidad elevada como es el caso del carbono en arseniuro de galio.

Otro efecto de la alta impurificación se produce si las impurezas introducidas son activas eléctricamente. Cuando las impurezas se ionizan, generando portadores, las fuerzas existentes entre las cargas modifican los potenciales en la red, variando por tanto su estructura de bandas. Las fuerzas de Coulomb y las de canje son las responsables de tales variaciones [1,2].

Un semiconductor con densidades de electrones por encima de 10^{18} cm^{-3} tiene modificaciones apreciables en su estructura de bandas, siendo la más importante la variación de la anchura de la banda prohibida.

El aumento en la densidad de portadores produce una disminución de la anchura de la banda prohibida. Estas variaciones han sido estudiadas en silicio,

germanio, arseniuro de galio y fosforo de indio.

Resultados experimentales han evidenciado estos efectos en la anchura de la banda prohibida. Se han realizado estudios por caracterización eléctrica en uniones p-n [11], en estructuras HBT [12,13] y en pozos cuánticos [14] para ver las variaciones producidas en la banda prohibida. También y de una manera más directa se han obtenido resultados a partir de las medidas de fotoluminiscencia para observar este efecto [15-18].

Por último, la alta impurificación genera variaciones en los estados asociados a esa impureza y la aparición de otros defectos. Cuando un semiconductor es impurificado, aparecen estados en la banda prohibida asociados a las impurezas. Estos tendrán diferente energía dependiendo de la impureza. Un aumento considerable en la densidad de estos defectos nos lleva a la degeneración del nivel de la impureza, apareciendo una minibanda. Si se tiene una densidad mayor de impurezas, esta minibanda se confundirá con la banda del semiconductor, formándose la llamada cola de la banda [19].

Además como se ha comentado en secciones anteriores, la alta impurificación puede provocar la aparición de otros defectos, que en otras condiciones son de difícil generación. Así una mayor densidad de impurezas aumenta la probabilidad de interacción entre defectos, generándose otros de carácter complejo, formados entre impurezas y defectos nativos principalmente.

Para estudiar estos defectos en láminas altamente impurificadas, se han relacionado medidas de fotoluminiscencia (PL), movilidad y modos locales de vibración (LVM) en muestras de GaAs crecidas por ALMBE con alta impurificación de silicio.

IV.2 Variación del parámetro de red con la impurificación

La diferencia entre el radio de covalencia de la impureza de carbono (0.77

Å) frente a los de los átomos de la red, galio y arsénico (1.26 y 1.20 Å respectivamente) [20], provoca una variación en las distancias interatómicas. Si la densidad de impurezas es suficientemente elevada, se puede llegar a modificar de manera apreciable el parámetro de red.

Medidas experimentales revelan variaciones de hasta un 0.7% en el parámetro de red de GaAs impurificado con $4.5 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ átomos de carbono [21]. También se ha visto variaciones en el parámetro de red con impurificación de berilio [22].

Esta variación disminuye considerablemente al bajar la densidad de impurezas introducidas. Ya en el nivel máximo que nosotros consideraremos, estos efectos son prácticamente inobservables.

IV.3 Variación de la estructura de bandas con la impurificación.(Renormalización)

Cuando la concentración de impurezas aumenta en un semiconductor, los efectos de la fluctuación del potencial generada por su distribución al azar llega a ser apreciable. Por otro lado la proximidad entre impurezas hace que se forme una banda de impurezas por el solapamiento de la función de onda de cada impureza con las vecinas. A mayores densidades, la banda de impurezas se confundirá con la banda de conducción, apareciendo una cola en esta banda [19].

Además, incluso en ausencia de este potencial de las impurezas aleatorio, los portadores, existentes en alta concentración, cambian la estructura de bandas. La energía de canje con estos portadores y el apantallamiento de la energía de canje de los electrones de valencia, reduce la energía de la banda prohibida y varía las masas efectivas del extremo de la banda.

La emisión y absorción óptica en este tipo de láminas se verá involucrada por los efectos anteriores, variando la distribución espectral. Esto nos podrá servir como información sobre estos cambios. La variación en la distribución de los estados en

energía modifica el espectro de las transiciones ópticas interbandas. También se produce una variación en la probabilidad de transición por el cambio en la función de onda. Hay que tener en cuenta que el vector de onda, k , ya no es un buen número cuántico, al relajarse las reglas de selección por el aumento de desorden en la red cristalina.

También se pierde la suposición clásica de baja ocupación de los estados de las bandas, particularmente en bandas con baja masa efectiva, dando lugar a variaciones en el espectro de absorción [23,24].

Todos estos efectos pueden hacer variar las características de los dispositivos que los incluyen. Así por ejemplo, la respuesta dieléctrica del plasma de portadores puede afectar al índice de refracción [25], consiguiendo así aplicaciones a guías de ondas y láseres, donde el guiado puede ser determinado por variaciones locales de la concentración de portadores.

La variación en la densidad de estados puede modificar la concentración de minoritarios y por tanto la característica I-V de diodos de unión p-n de otras estructuras, variando también las relaciones de inyección de huecos y electrones en estas uniones, de las que dependen de una manera importante los transistores bipolares, láseres y diodos emisores de luz.

Desde hace varias décadas se han realizado numerosos cálculos para obtener las variaciones de la banda prohibida, dependiendo de la concentración de impurezas [2-8].

Cada uno de estos trabajos ha dado diferentes resultados, siendo el de Bennett el que más se ajusta a los resultados experimentales obtenidos de fotoluminiscencia [18] como puede verse en la figura IV-1.

Tomaremos estos resultados como base de nuestro estudio. Por lo que para una densidad de portadores de $2 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ tenemos una disminución en la anchura de la banda prohibida de 180 meV aproximadamente.

Con este valor, la energía de dicha banda a 80K sería de 1.33 eV aproximadamente.

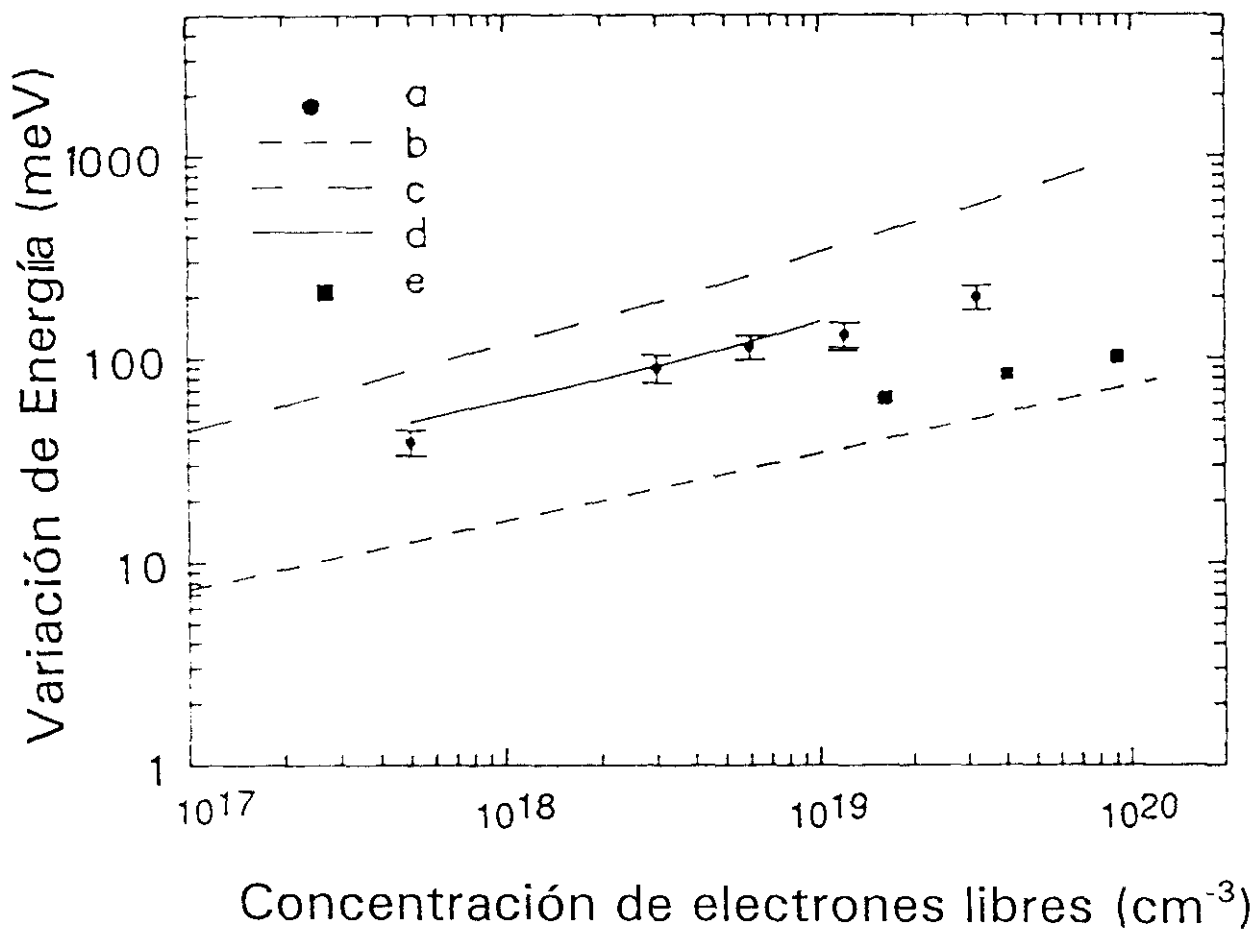


Figura IV-1

Reducción de la energía de la banda prohibida por efecto de la renormalización en GaAs tipo n. (a) Experimento de Yao y Compaan [18], (d) cálculos de Bennet y Lowney [8] y (c) Sernelius [18]. Para comparación también se muestra GaAs tipo p, (b) cálculos de Casey y Stern [18] y (e) datos de Olego y Cardona [15].

IV.4 Generación de defectos en GaAs con alta impurificación con silicio

Vamos a estudiar los posibles defectos que limitan la movilidad y producen compensación en láminas con alta densidad de impurezas. Se han utilizado diferentes técnicas para este fin. Por un lado el estudio de la movilidad frente a la densidad de portadores nos dará información de la existencia de centros dispersores que limitan la movilidad a altas densidades de portadores, donde ya no se verifica la relación de Rode [26].

Las medidas de la movilidad frente a la temperatura nos permitirá delimitar los mecanismos de dispersión y aportar los primeros modelos.

Una segunda técnica de medida, la dispersión Raman, mediante el estudio de los modos vibracionales locales (LVM), nos llevará a ver los posibles defectos asociados a las impurezas.

Por último, mediante la emisión de fotoluminiscencia (PL) se tratará de localizar otros posibles defectos existentes en las láminas con alta impurificación de silicio (en este caso radiativos).

IV.4.1 Defectos nativos

La existencia de defectos en los semiconductores hace que varíe las características de éstos. Es de gran importancia por tanto el estudio de los defectos que se generan en un semiconductor durante su fabricación y procesado.

Los defectos juegan un papel muy importante en las propiedades electrónicas y ópticas de los semiconductores, ya que interaccionan con los portadores libres. Hay diferentes caminos para la interacción entre ambos, actuando los defectos como centros de dispersión, trampas o centros de recombinación.

Una densidad baja de defectos comparada con la concentración de portadores libres, hace que el efecto de los defectos no sea apreciable. Por el contrario una alta

densidad de los mismos, aumentará el efecto producido por su existencia.

Esto hace que la identificación y caracterización de defectos en los semiconductores sea de gran importancia para su posterior aplicación en diferentes dispositivos electrónicos y ópticos.

En el caso del GaAs, su comportamiento en un dispositivo en forma de lámina delgada lo hace muy sensible a diferentes tipos de defectos.

La formación de los diferentes defectos en un semiconductor depende de los procesos tecnológicos a los que se vea sometido durante la fabricación del dispositivo, pero es de gran importancia la presencia de impurezas o defectos nativos desde su crecimiento. Es conocido que cada modo de epitaxia de GaAs provoca la generación de diferentes defectos nativos. La densidad de los mismos dependerá de las diferentes condiciones de crecimiento utilizadas. Así por ejemplo GaAs semi-aislante obtenido por LEC, presenta principalmente impurezas de carbono y centros EL2, asociados al antisitio As_{Ga} [27]. El GaAs obtenido por Epitaxia en Fase Líquida, LPE, presenta una baja densidad de trampas, siendo los tipo aceptor A y B los más abundantes. Al igual que en LEC, el centro profundo EL2 es el defecto más abundante en las técnicas de Epitaxia en Fase Vapor, VPE y MOVPE. Por último en MBE aparecen unas familias denominadas M y EL.

Hay que añadir que la introducción de impurezas generará además del nivel propio de la impureza otros como el centro DX asociado a los donores en el GaAs.

Si tenemos impurezas, podrán aparecer además de los defectos nativos y los asociados a la incorporación sustitucional de ellos, la aparición de defectos complejos formados por ellos.

IV.4.2 Defectos cargados eléctricamente

Walukiewicz [28] ha mostrado que los defectos nativos en determinadas circunstancias pueden ser el proceso de dispersión electrónica más importante, limitando la movilidad en los semiconductores. Obtiene la concentración de defectos

nativos a partir del modelo de los defectos nativos anfóteros [29]. Este modelo se basa en que la energía de formación de un defecto en la red cristalina es la suma de la distribución estructural de la red, E_{est} , y de la energía electrónica, E_{el} , requerida para la transferencia de carga del defecto al mar de Fermi (huecos a/o de la banda de valencia, electrones a/o de la banda de conducción). De aquí se desprende que la energía electrónica está determinada por la posición del nivel de Fermi con respecto a los niveles de energía introducidos por el defecto [30]. El valor de E_{el} puede ser importante si el defecto es de carga múltiple o si el nivel de Fermi está distante del nivel del defecto, como ocurre en el caso de materiales altamente impurificados. En estos casos la posición del nivel de Fermi afectará la probabilidad de generación de estos defectos. La parte electrónica de la energía de formación del defecto es por tanto responsable del efecto de autocompensación.

Se han realizado numerosos cálculos para conocer las energías de cada defecto de manera que esto nos lleve a las concentraciones de dichos defectos. Wager [31] obtiene las energías de formación de los diferentes defectos puntuales aislados a partir del modelo de la cavidad microscópica.

Si ahora se añade la contribución electrónica a la energía de formación obtenemos las entalpías de formación de los diferentes defectos cargados. En esta contribución hay que tener en cuenta dos partes. Una son las energías de ionización, que dependen del estado de carga del defecto. La segunda es el nivel de Fermi.

En este punto ya se pueden hacer estimaciones de la abundancia relativa entre los diferentes defectos. Esto lo ha realizado Baraff [32] para GaAs, teniendo en cuenta que un parámetro muy importante a tener en consideración son las condiciones en que se encuentra el semiconductor o las de crecimiento.

Así por ejemplo, bajo un exceso de arsénico, la concentración de defectos que acomodan el exceso de galio será muy pequeña, incluso podrá ser ignorada. En este caso sólo habrá que considerar los que acomoden exceso de arsénico.

En una segunda fase veremos que los defectos más abundantes serán aquellos que compensen a los portadores en exceso. Es decir, la dependencia con el nivel de Fermi. Si nuestras láminas son tipo n, tenderán a aparecer más defectos tipo aceptor

para compensar y así minimizar la energía.

En arseniuro de galio los defectos más comunes serán del tipo V_{As} , V_{Ga} , As_{Ga} y Ga_{As} . Estos podrán ser neutros o estar cargados, dependiendo de la posición del nivel de Fermi.

IV.4.3 El nivel de Fermi y los defectos cargados eléctricamente

Si tenemos una lámina de GaAs tipo n, podemos considerar la existencia de dos defectos principalmente, la vacante de galio y la ocupación de un sitio de arsénico por un galio, dependiendo de las condiciones de crecimiento, ya que son los más numerosos [32].

Estos dos defectos son tipo aceptor, por lo tanto si consideramos un cristal fuertemente impurificado tipo n, de tal manera que el nivel de Fermi esté a energías muy por encima del nivel aceptor de las vacantes, la mayoría de estas vacantes de galio estarán ionizadas, según se puede ver en la figura IV-2. A pesar del coste de energía para la formación de una vacante (U_{vac}), el cristal puede perder energía ($E_F - E_A$), al capturar un electrón de la banda de conducción la vacante, situada a una energía E_A . Si se verifica

$$U_{vac} - (E_F - E_A) < 0$$

este proceso será favorable energéticamente.

Esta relación hace que el coste total de energía para las vacantes ionizadas en un cristal dependa del nivel de Fermi [33].

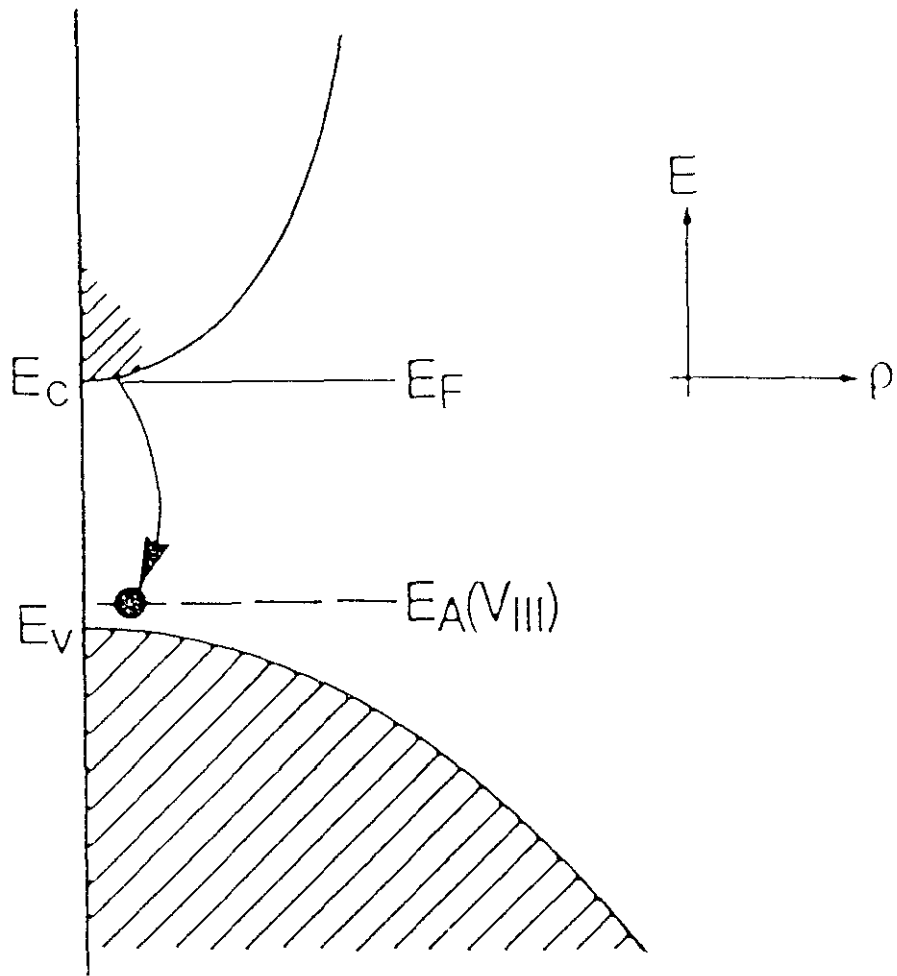


Figura IV-2

Diagrama de bandas de un semiconductor III-V donde se muestra la captura de un electrón de la banda de conducción por el nivel aceptor de una vacante del grupo III.

La concentración en el equilibrio de vacantes ionizadas es [34]:

$$[V_{III}^-] \approx [V_{III}] e^{\frac{E_F - E_A}{k_B T}}$$

donde puede observarse que cuando el nivel de Fermi aumenta, es decir una mayor concentración de impurezas, el cristal tendrá una mayor solubilidad para las vacantes ionizadas de galio.

Esto queda reflejado en las entalpías de formación de defectos calculados por Wager [31] dependiendo de la posición del nivel de Fermi.

Así por ejemplo la entalpías de formación de una vacante de galio no cargada es independiente de la energía de Fermi, pero al considerarla cargada (después de capturar un electrón) disminuye considerablemente para niveles de Fermi cercanos a la banda de conducción. Así varía de 2.31 eV cuando es neutra a 0.8 eV cuando está triplemente cargada.

En el caso de arsénico en sitio de galio, la entalpía de formación varía desde 1.62 eV en el caso neutro a 0.87 eV cuando el nivel de Fermi está próximo o en la banda de valencia.

Como se puede observar los valores de ambos defectos son similares. Tampoco se diferencian por las condiciones de crecimiento, ya que una mayor cantidad de arsénico en la superficie favorece la aparición de los dos tipos.

Con estos resultados tenemos dos candidatos para los defectos generados en nuestras muestras, V_{Ga} y As_{Ga} .

IV.4.4 Defectos complejos cargados eléctricamente

Ya hemos visto que la generación de defectos cargados dependerá de la energía de formación estructural y del nivel de Fermi. Pero también hay que considerar la posible existencia de defectos complejos. Este tipo de defectos es

posible debido a la disminución de la energía cuando se trata de defectos con carga contraria, gracias a la energía de ligadura coulombiana.

La existencia de este tipo de defectos depende de la concentración de cada uno en el material y de la facilidad para la migración, de tal manera que sea muy probable la existencia de ambos como vecinos próximos.

Los más comunes en arseniuro de galio son las divacantes, $V_{As}^+ - V_{Ga}^-$ [31,35] y las vacantes asociadas a impurezas [36].

IV.4.5 Defectos en GaAs:Si

A los defectos ya mencionados tenemos que añadir los que introduce la impureza. Si consideramos el silicio que es una impureza con carácter anfótero, podrá incorporarse en la red en sitios de galio o de arsénico, ya que como intersticial es poco probable.

La posición más favorable energéticamente del silicio como impureza en el volumen es en sitios de galio. Pero si consideramos el efecto del nivel de Fermi, en un momento determinado será más favorable la incorporación en sitios de arsénico.

De la misma manera que con los otros defectos, habrá una fuerte dependencia de las condiciones de crecimiento.

Por otro lado habremos de considerar también la interacción y competición con los otros defectos de la red. Esto lleva a tener en cuenta la posibilidad de formación de defectos complejos entre el silicio y el resto de defectos de la red.

Partiendo de los defectos posibles que se han mencionado se van a estudiar láminas de GaAs altamente impurificadas, con silicio utilizando diferentes técnicas experimentales.

El estudio de la movilidad frente a la densidad de portadores, nos dará información de la existencia de mecanismos de dispersión que limitan la movilidad a altas densidades de portadores, donde ya no se verifica la relación de Rode [26].

Las medidas de la movilidad frente a la temperatura nos permitirá delimitar los mecanismos de dispersión y aportar los primeros modelos.

Una segunda técnica de medida, la dispersión Raman, mediante el estudio de los LVM, nos llevará a estudiar los posibles defectos existentes en las muestras asociados a las impurezas.

Por último con la emisión de fotoluminiscencia se tratará de observar otros posibles defectos, en este caso los radiativos existentes en las láminas con alta impurificación con silicio.

IV.5 Movilidad de láminas altamente impurificadas

En este tipo de láminas la movilidad no es consistente con las predicciones teóricas de los modelos de Rode y Knight [26] o Walukiewicz y colaboradores [37]. A partir de una densidad de portadores superior a 10^{18} cm^{-3} , la movilidad observada es mucho menor que el valor predicho para GaAs no compensado.

La discrepancia aumenta con la concentración de portadores, llegando a alcanzarse un factor 2 para $1 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$.

Este hecho se justifica comúnmente por la autocompensación debido a la incorporación de silicio en sitio de arsénico que actúa como aceptor en condiciones de alta impurificación. Sin embargo Poth y colaboradores [38] y Knech y su grupo [39] observaron una movilidad menor en n^+ -GaAs, obtenido por diferentes técnicas e impurificado con distintas especies, que las predichas para material no compensado. Ellos sugieren que la teoría de la movilidad entonces existente no era correcta en la zona de alta impurificación, donde se tendrían que tener en cuenta las modificaciones que esto supone.

Desde entonces numerosos modelos han ido apareciendo acercándose más a los valores experimentales. Actualmente existen dos modelos diferentes que justifican esta zona de alta impurificación. Un modelo muestra que el proceso más importante en la limitación de la movilidad en este tipo de materiales y bajo

circunstancias, es la dispersión por defectos nativos [28].

Se tiene en cuenta en este modelo la abundancia de defectos anfóteros generados por la posición del nivel de Fermi cerca de las bandas de conducción (tipo n) o de la valencia (tipo p).

El defecto anfótero dominante en láminas con esta impurificación tipo n en GaAs es la vacante de galio. Esta genera un nivel aceptor, siendo susceptible de atrapar electrones, ya que el nivel de Fermi está situado por encima de su energía.

Cálculos del nivel de este defecto [29,40] establecen que dependiendo del estado de carga tendrá una energía diferente, pero siempre dentro de la banda prohibida. El nivel de menor energía, y por tanto con un mayor carácter aceptor es V_{Ga}^{3+} , muy próximo a la banda de valencia. Dependiendo del nivel de Fermi este nivel podrá ser ocupado por electrones, que harán variar la energía del nivel.

En una lámina tipo n, como son las que nosotros obtenemos, el defecto tendrá un estado de carga V_{Ga}^{3-} , con una energía cerca del medio de la banda prohibida. Por lo tanto, todas las vacantes de galio que se generen en las láminas de GaAs altamente impurificadas tipo n tendrán un estado de carga 3-.

Este defecto aislado o formando parte de un complejo con Si_{Ga} , contribuirá a la disminución de la movilidad por la dispersión electrónica por su campo coulombiano.

Teniendo esto en cuenta, Walukiewicz [28] realizó un cálculo de la movilidad para láminas de GaAs: Si, altamente impurificadas.

El otro modelo está basado en la no compensación del material, pero toma en cuenta los efectos de la existencia de una alta densidad de electrones, que es la degeneración y las modificaciones en las bandas (renormalización) [41].

Este modelo básicamente introduce un aumento en la masa efectiva debido a la no parabolicidad de las bandas modificada por la gran densidad de impurezas. Por otro lado bajo degeneración, la parte de la movilidad debida a impurezas ionizadas es inversamente proporcional a la raíz cuadrada de la masa efectiva en la energía de Fermi.

IV.5.1 Dispersión de portadores por defectos nativos

La existencia de defectos cargados, generados durante el crecimiento del material, aumenta la densidad de cargas en el semiconductor.

Según la teoría de Brooks-Herring [42] la movilidad límite debido a impurezas ionizadas viene dada por la siguiente expresión :

$$\mu_l = \frac{128\sqrt{2\pi}\epsilon^2(kT)^{\frac{3}{2}}}{e^3 N_I (m_0^*)^{\frac{1}{2}}} (\ln(1 + \beta_{BH}^2) - \frac{\beta_{BH}^2}{1 + \beta_{BH}^2})^{-1}$$

$$\beta_{BH}^2 = \frac{24m_0^* \epsilon (kT)^2}{e^2 \hbar^2 n}$$

Esta ecuación ha sido deducida para un semiconductor no degenerado, con una ocupación electrónica en el fondo de la banda de conducción.

La estadística utilizada ha sido la de Boltzmann y no ha sido considerada la no parabolicidad de dicha banda.

Como se puede observar la dependencia de la movilidad límite por dispersión con impurezas ionizadas es inversamente proporcional a la densidad de las mismas. Esto nos dice que un aumento en los defectos cargados lleva una disminución de la movilidad. Además hay una dependencia implícita en el factor de apantallamiento de la densidad de portadores.

Sin embargo la modificación de la banda con un exceso de portadores lleva a una modificación de la movilidad límite. Estas variaciones deberán ajustar la disminución de la movilidad en lámina con alta impurificación que se aparta del comportamiento descrito por la relación de Brooks-Herring.

Walukiewicz [28] ha tenido en cuenta estas variaciones en el semiconductor haciendo un modelo para la zona de alta impurificación. Por un lado ha tenido en cuenta la variación en la anchura de la banda prohibida debido a las interacciones entre portadores y entre estos y las impurezas ionizadas. Por otro lado, este autor ha considerado la existencia de los defectos complejos asociados a vacantes de galio. Esto lo introduce en la densidad de cargas como centros dispersores con tres cargas. De esta manera la densidad de estos centros queda

$$N_{CC} = N_{D^+} + 3[V_{Ga}]$$

La concentración de vacantes de galio triplemente ionizadas se puede obtener de la expresión

$$[V_{Ga}] = C_0 \text{EXP}\left(\frac{3(E_F - E_C)}{kT}\right)$$

donde C_0 es una constante, E_F la energía del nivel de Fermi y E_C la energía del fondo de la banda de conducción. Entonces para GaAs tipo n altamente impurificado con N_D donores, la concentración de portadores, teniendo en cuenta que las vacantes de galio es el defecto de tipo aceptor dominante, viene dado por la expresión:

$$n = N_{D^+} - 3[V_{Ga}]$$

Para todos estos cálculos se ha mantenido la modificación en la anchura de la banda prohibida por la alta densidad de portadores.

Según esto la movilidad de los electrones dispersados por impurezas ionizadas viene dada por

$$\mu_I = \frac{3\pi}{2} \frac{\epsilon_0^2 \hbar^3}{e^3} \frac{n}{N_A (m^*)^2 F_I}$$

La no parabolicidad de la banda de conducción se ha incorporado en los cálculos mediante una masa efectiva dependiente de la energía.

Según estos resultados, ahora hay una menor dependencia de las impurezas ya que ahora la movilidad es proporcional a n/N_{CC} .

Los resultados de estos cálculos se muestran en la figura IV-3. En ella se observa un ajuste bastante bueno de los resultados experimentales.

IV.5.2 Dispersión por impurezas ionizadas en láminas altamente impurificadas

Existe otro modelo para la zona de alta impurificación en GaAs de la dispersión de las impurezas ionizadas. Como ya se ha comentado, en este tipo de láminas es el proceso que limita la movilidad.

Este modelo, desarrollado por Szmyd y colaboradores [41], no tiene en cuenta la existencia de una mayor densidad de defectos nativos cargados. Pero si tiene en cuenta las modificaciones producidas por la alta impurificación en el semiconductor.

Parte de una expresión general para este tipo de colisiones basada en la ecuación de transporte de Boltzmann con la aproximación del tiempo de relajación para un electrón en un campo eléctrico uniforme. Para una simetría esférica en la banda de conducción la expresión que resulta es:

$$\mu_I = \frac{e \int_0^\infty \tau_m(p) \frac{df_0}{dE} v^2 p^2 dp}{3 \int_0^\infty f_0 p^2 dp}$$

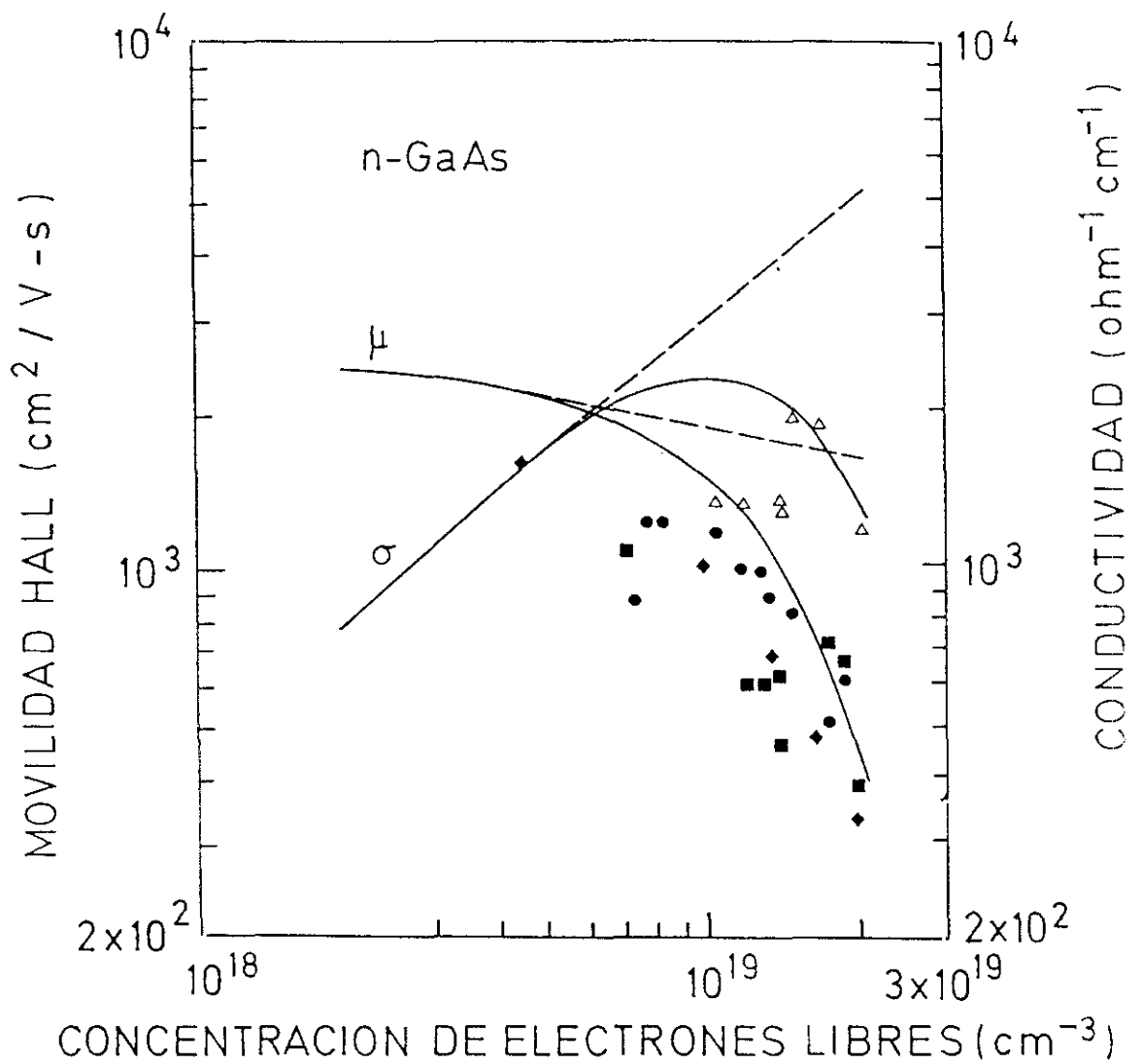


Figura IV-3

Movilidad y conductividad frente a la concentración de electrones libres a 300 K para epitaxias altamente impurificadas:

donde $\tau_m(p)$ es la constante de tiempo de relajación del momento, v y p la velocidad y el momento del electrón, respectivamente y f_0 la función de distribución de Fermi-Dirac.

Las modificaciones que introduce este autor las hace en las distintas funciones de la ecuación. Así la no-parabolicidad de la banda de conducción viene dada por la expresión

$$E = \frac{\hbar^2 k^2}{2m_0^*} - \frac{\alpha}{E_g} \left(\frac{\hbar^2 k^2}{2m_0^*} \right)^2$$

donde α es el coeficiente de no-parabolicidad y E_g la energía de la banda prohibida. El valor que introduce aquí Szmyd no está renormalizado, pero esos efectos los introducirá en otros parámetros. Considera el apantallamiento de las impurezas por los electrones. Este será muy efectivo, haciendo disminuir la dispersión por este potencial. De esta manera simplifica la ecuación de Poisson, linealizándola y obteniendo un potencial de la forma de Yukawa. A partir de este obtiene el tiempo de relajación.

Otro dato importante es la utilización de la masa de curvatura de la banda en lugar de la óptica o de pendiente de la banda. Esto lleva a una expresión para la masa efectiva:

$$m^* = \hbar^2 \left(\frac{d^2 E}{dk^2} \right)^{-1} \approx m_0^*(n) \left(1 + 6 \frac{\alpha}{E_g} E \right)$$

Así se obtiene una expresión general para la movilidad límite por dispersión con impurezas ionizadas. Teniendo en cuenta que las láminas con alta impurificación son fuertemente degeneradas, llega a la siguiente expresión:

$$\mu_I = 3\epsilon^2 \left(\frac{\hbar}{e}\right)^3 \left(\frac{n}{N_I}\right) \left(\frac{1}{m_F^*}\right)^2 (\ln(1 + \beta_F^2) - \frac{\beta_F^2}{1 + \beta_F^2})^{-1}$$

$$\beta_F^2 = \frac{16m_0^* \epsilon E_F^2}{3e^2 \hbar^2 n}$$

donde m_F es m y β_F es β en el nivel de Fermi.

Esta expresión, al igual que la obtenida por Walukiewicz [28] no poseen una dependencia con $T^{3/2}$ y la influencia del nivel de impurificación es menor al variar de $1/N$ a n/N en estos dos modelos.

También hay que tener en cuenta la dependencia más fuerte de la masa efectiva, m_F^{*2} en lugar de $m^{*1/2}$ y con el valor en el nivel de Fermi. Esto hace que el valor de m_F^* sea mucho mayor que m^* , provocando una importante reducción en la movilidad.

Comparando los valores de μ_I frente a μ_{RED} , se observa que la interacción con impurezas de los electrones es mucho mayor que con la red. Esto nos permite utilizar la regla de Mattiessen para el cálculo de la movilidad total:

$$\frac{1}{\mu} = \frac{1}{\mu_I} + \frac{1}{\mu_{red}}$$

Estos resultados se observan en la figura IV-4 donde además se muestran datos experimentales.

Este modelo obtiene también un resultado próximo a los datos experimentales obtenidos, pero con un valor inferior para algunos puntos experimentales, suponiendo incluso una compensación nula.

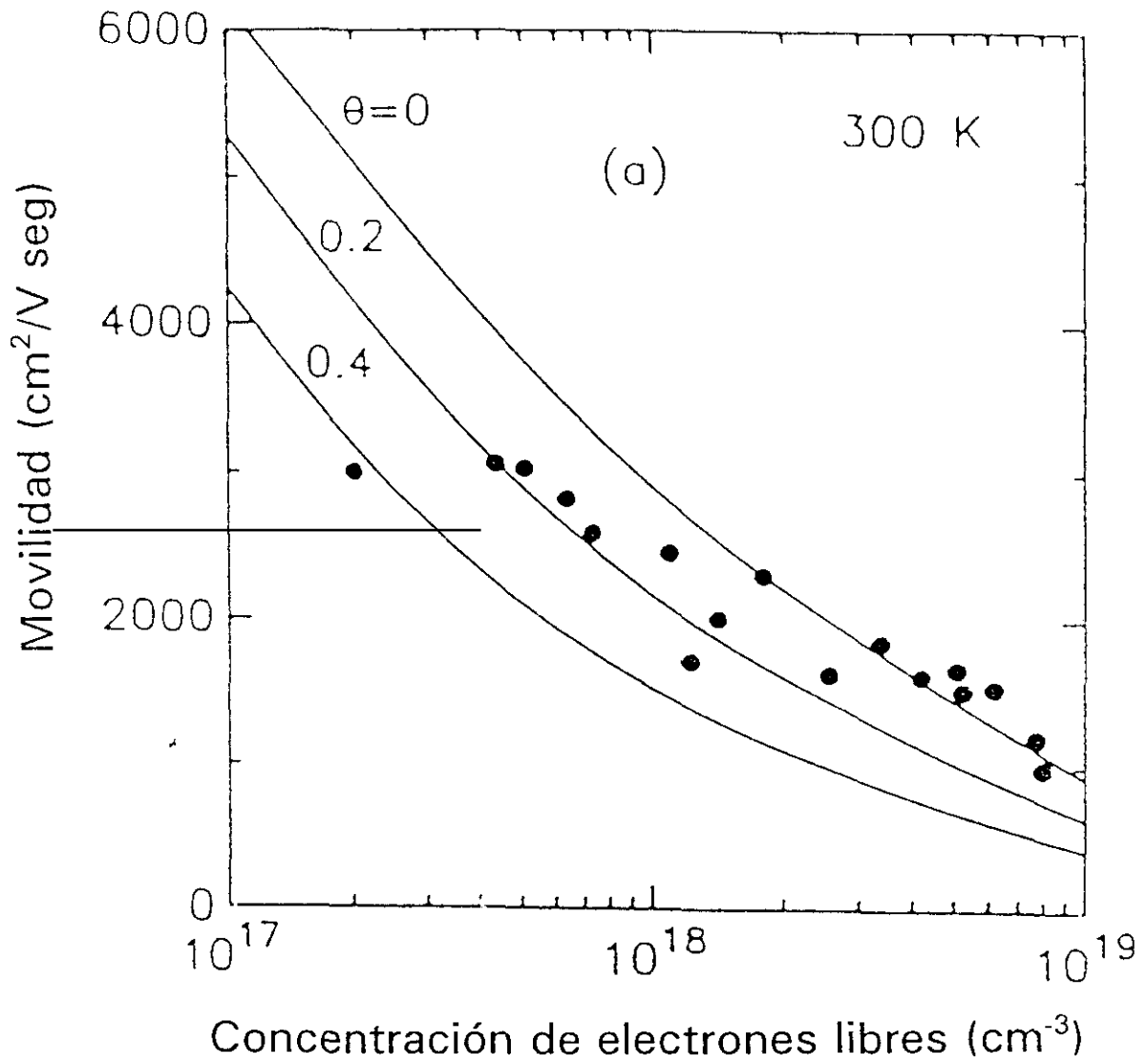


Figura IV-4

Movilidad en función de la concentración de electrones libres a 300 K para epitaxias altamente impurificadas.

IV.5.3 Dependencia de la movilidad con la temperatura en GaAs altamente impurificado con silicio

La movilidad de los electrones en GaAs, dependiendo del intervalo de temperatura, está limitada por diferentes procesos [43].

A temperaturas entre ambiente y 50 K, la existencia de fonones limita la movilidad por la interacción de los electrones con ellos. En la zona de mayor temperatura, el proceso dominante será la dispersión electrónica por los fonones ópticos [37,44]. Esta interacción hace que la movilidad a temperatura ambiente sea muy reducida.

Si disminuimos la temperatura hasta la zona entre 50 y 100K, será la dispersión debida a los fonones acústicos la que limitará la movilidad electrónica. Esta interacción es algo más débil que la anteriormente mencionada, aumentando por tanto la movilidad límite.

En la zona de menor temperatura ($\leq 50K$), la interacción entre electrones y cargas fijas (impurezas y otros defectos ionizados) es la responsable del límite en la movilidad.

En la figura IV-5 se muestra la dependencia de las diferentes contribuciones a la limitación de la movilidad en función de la temperatura.

En la tabla IV-A se exponen las dependencias de la movilidad con la temperatura para las diferentes contribuciones.

A pesar de su dependencia con la temperatura, cuando se introduce alta densidad de impurezas en GaAs, la movilidad disminuye incluso a temperatura ambiente, donde el límite viene fijado por la dispersión con fonones ópticos. Esto podría indicar que las impurezas ionizadas limitan la movilidad total desde temperatura ambiente. Por lo tanto es de esperar que al disminuir la temperatura la movilidad límite disminuya, debido a su dependencia con $T^{3/2}$.

La movilidad electrónica frente a la temperatura de una lámina de GaAs altamente impurificada con silicio se muestra en la figura IV-6. Esta lámina tiene

Mecanismo de dispersión	Dependencia de la temperatura
*Fonón acústico	
-Potencial deformación	$T^{-3/2}$
-Piezoeléctrico	$T^{-1/2}$
*Fonón óptico no polar	$T^{-3/2}$
*Impureza o defecto	
-Ionizado	$T^{3/2}$
-Neutro	T^0

Tabla IV-A. *Dependencia de la temperatura de los diferentes mecanismos de dispersión en semiconductores*

una densidad de portadores de $1.4 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$, que apenas varía en todo el intervalo de temperatura (figura IV-7). La movilidad en la zona de mayor temperatura va aumentando a medida que esta disminuye. Esto parece un comportamiento con limitación de la movilidad por los fonones ópticos, que actúan como proceso dispersor más importante hasta 100 K. A menor temperatura la movilidad no varía.

Este comportamiento se ha observado en todas nuestras muestras, con diferentes niveles de impurificación y movilidad electrónica (1 a $2 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$) (figuras IV-8 a 11).

La no dependencia de la temperatura en el intervalo de temperaturas bajas puede ser debido a dos hechos, la existencia de una interacción importante con impurezas neutras, que no tiene dependencia con la temperatura o la variación de la relación entre dispersión con impurezas ionizadas y la temperatura.

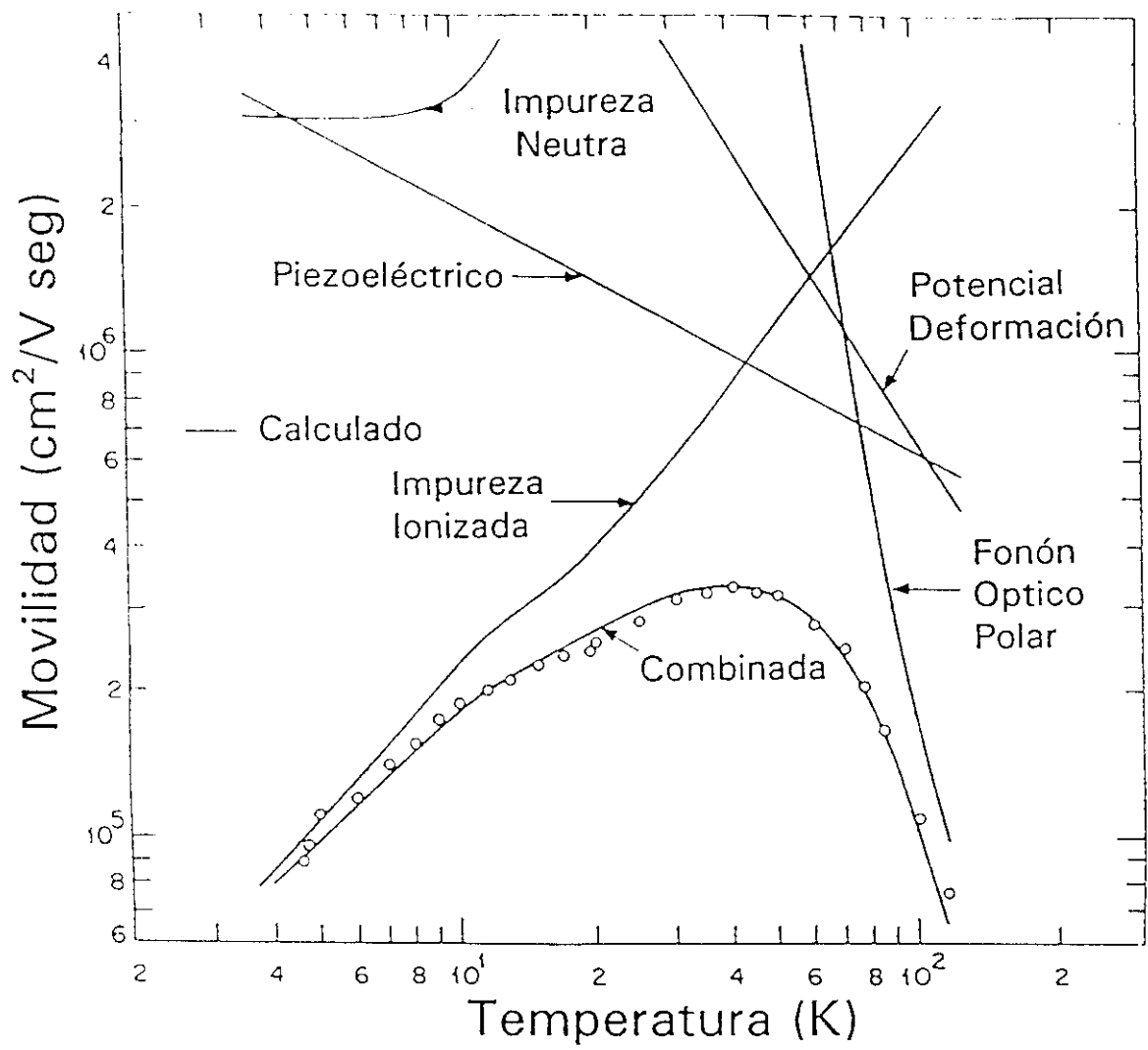


Figura IV-5

Dependencia con la temperatura de la movilidad para una muestra de alta pureza de GaAs. Se pueden observar las curvas calculadas para cada proceso de dispersión, la curva de la movilidad total y puntos experimentales [].

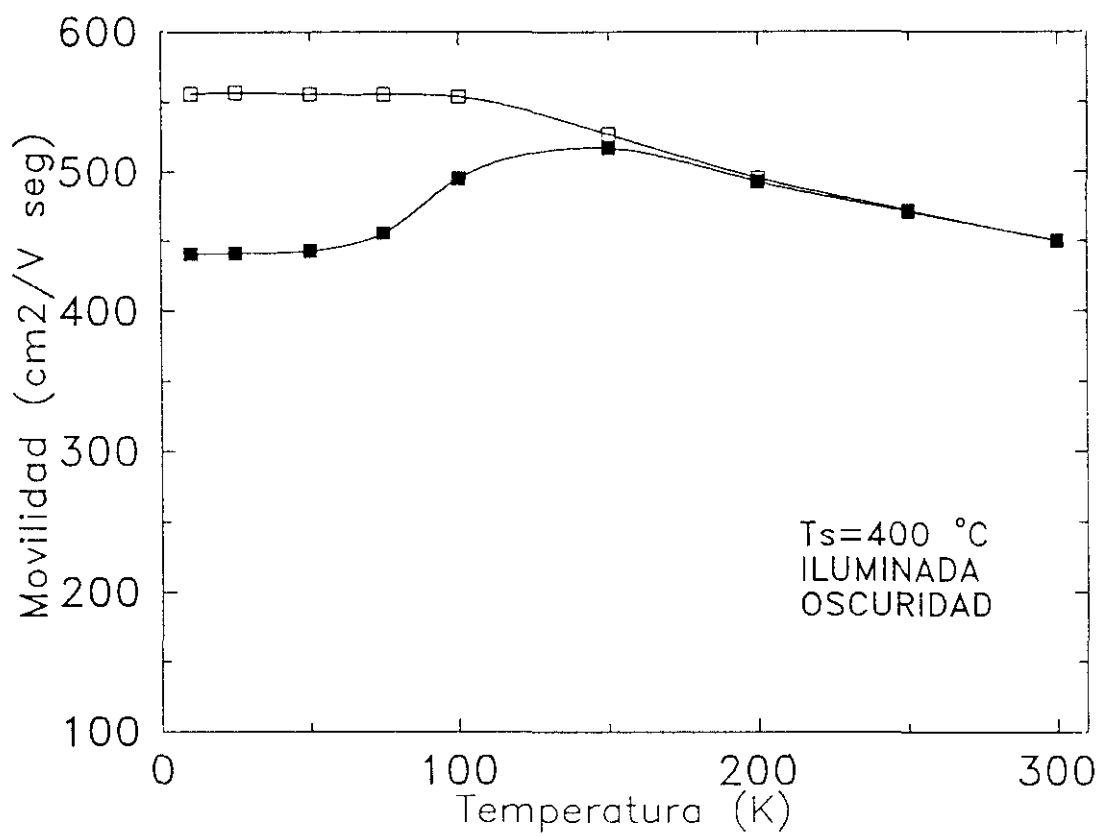


Figura IV-6 Movilidad en función de la temperatura y de la iluminación de la muestra 155-1.

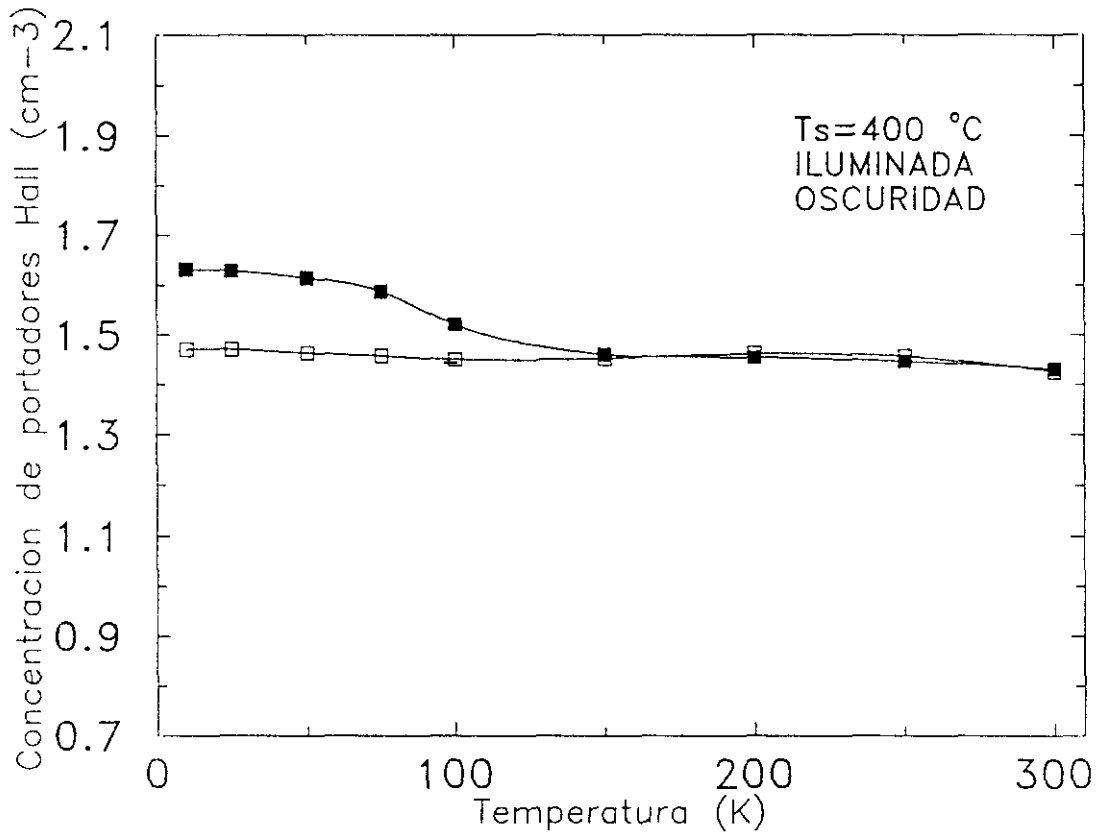


Figura IV-7

Variación de la concentración de electrones libres con la temperatura y la iluminación para la muestra 155-1.

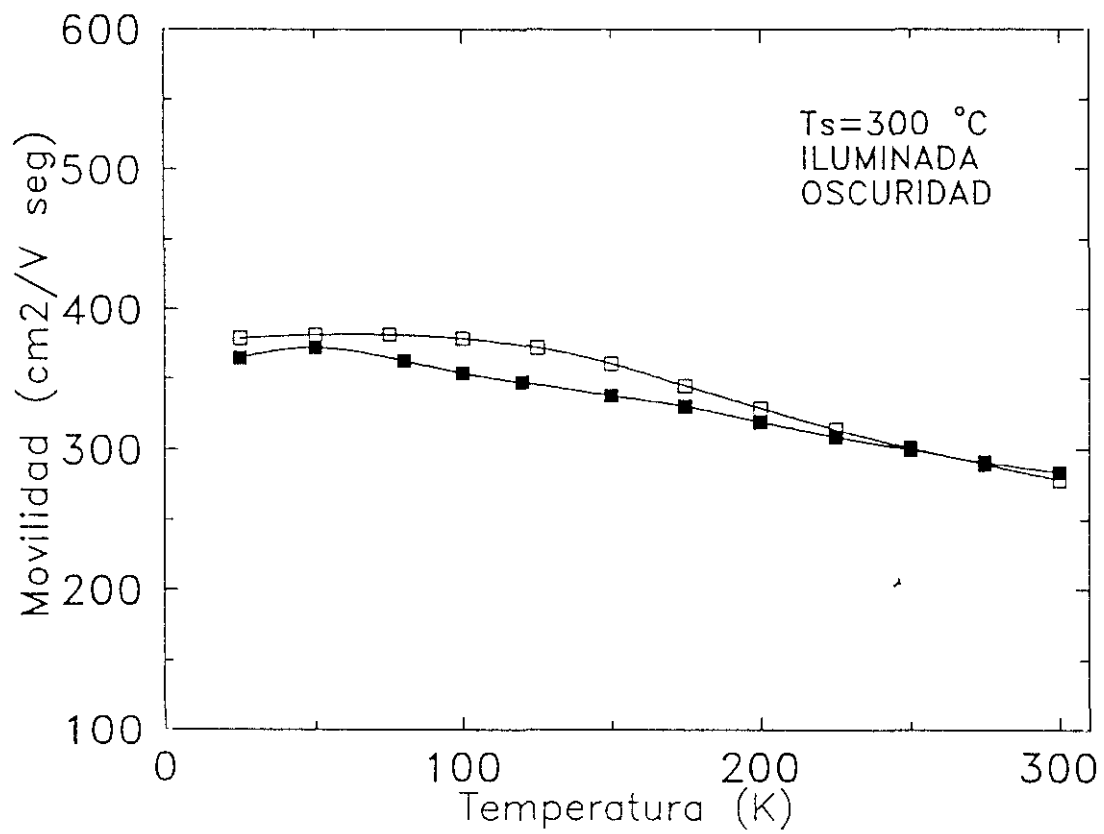


Figura IV-8

Movilidad en función de la temperatura y de la iluminación de la muestra 159-3.

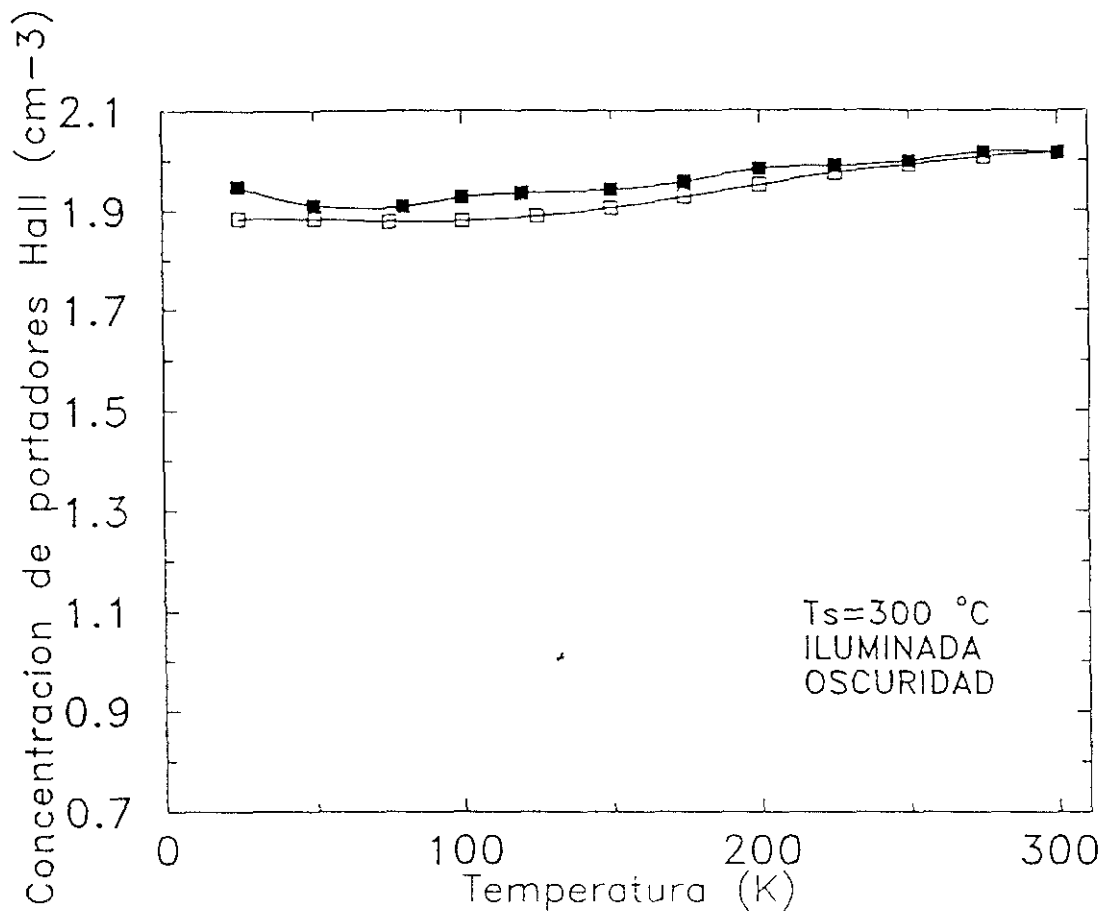


Figura IV-9

Variación de la concentración de electrones libres con la temperatura y la iluminación para la muestra 159-3.

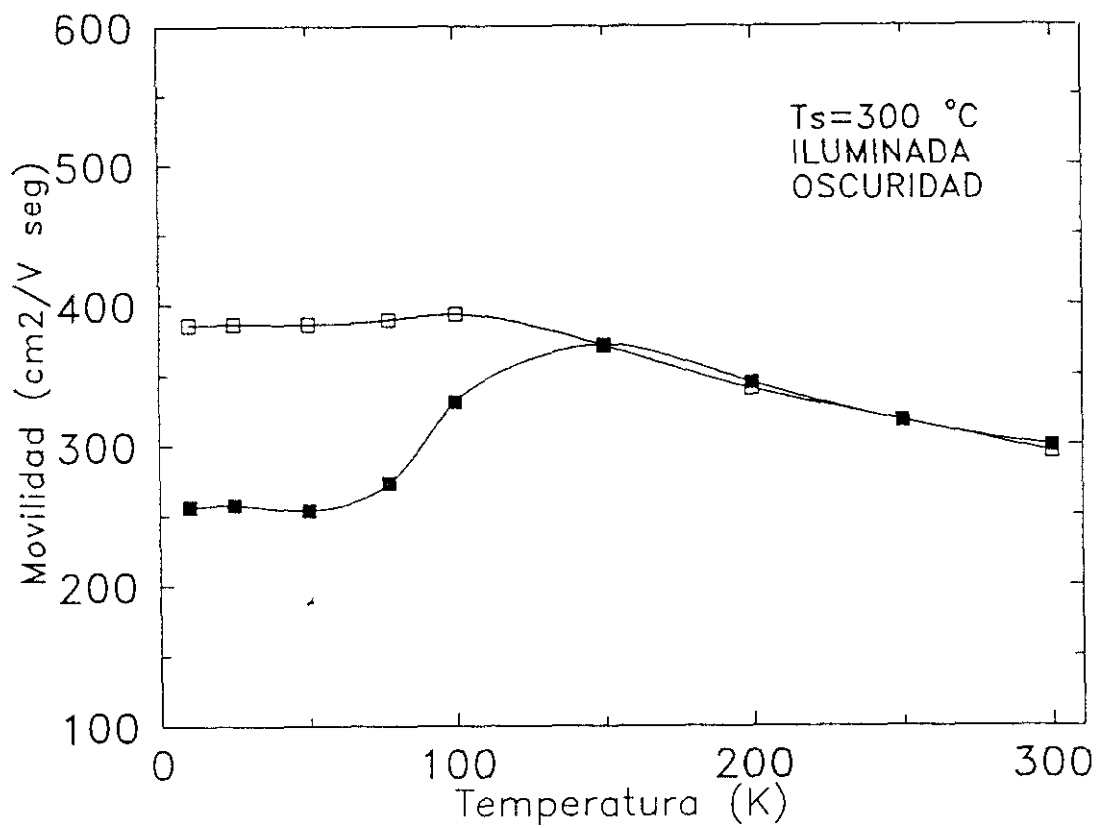


Figura IV-10 Movilidad en función de la temperatura y de la iluminación de la muestra 159-1.

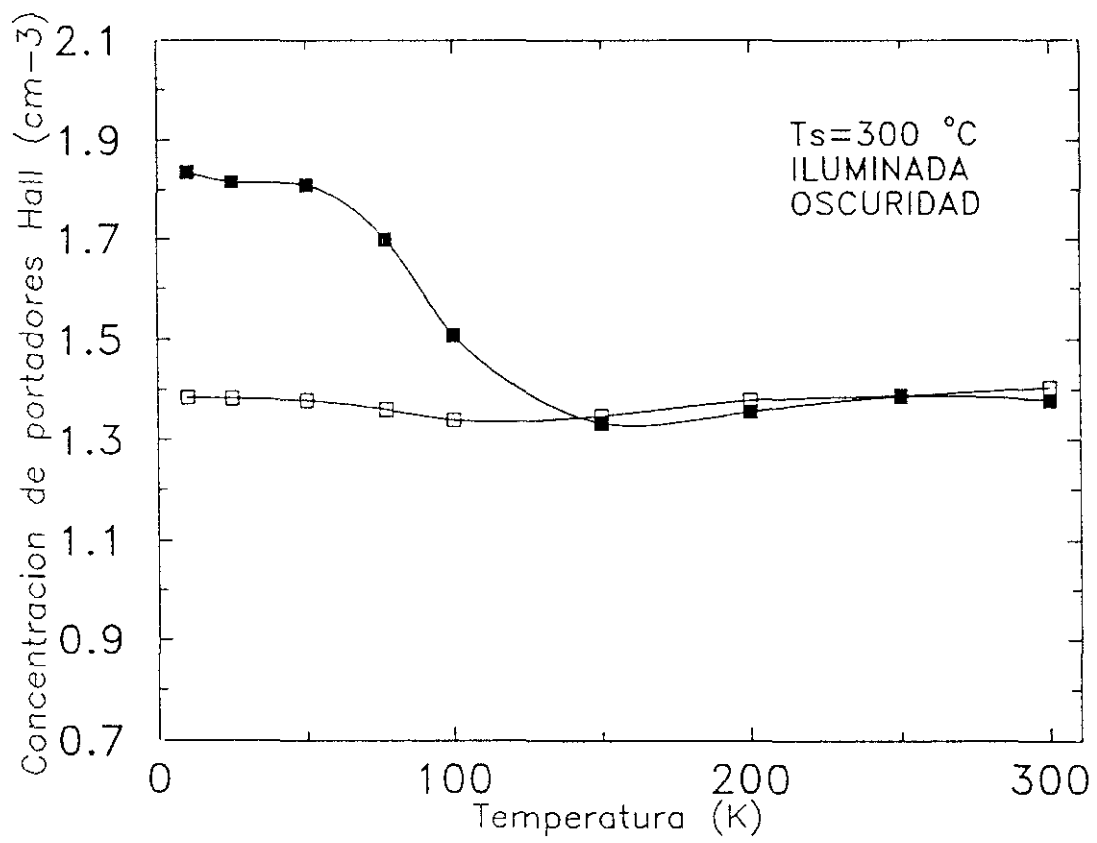


Figura IV-11

Variación de la concentración de electrones libres con la temperatura y la iluminación para la muestra 159-1.

La existencia de una densidad alta de defectos o impurezas neutras, justificaría la independencia de la temperatura de la movilidad en el intervalo < 100 K.

Esto conlleva la existencia de una densidad tal de este tipo de impurezas o defectos en todas estas láminas. Un defecto de este tipo podría ser pares $\text{Si}_{\text{As}} - \text{Si}_{\text{Ga}}$, que son neutros eléctricamente al actuar el silicio en una posición como donador y en la otra como aceptor.

Para tener idea de la densidad de estos defectos necesaria para tener una movilidad límite en el nivel que exhiben nuestras muestras, vamos a utilizar la expresión que relaciona a ambas [43,45].

$$\mu_n = \frac{|e|}{20N_n \hbar a_0}$$

donde a_0 es el radio de Bohr.

Si introducimos los datos de nuestra muestra ($\mu_n = 535 \text{ cm}^2/\text{V seg}$) obtenemos una densidad de impurezas neutras de $2 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$.

Este valor, aunque muy elevado, es razonable comparado con la densidad de impurezas que se introduce en estas láminas. Esta posibilidad no puede ser corroborada por técnicas como LVM, debido a la dificultad de detectar densidades tan "pequeñas" de este defecto. Aunque éste es un defecto que se genera en láminas de GaAs con alta impurificación [46-48].

La otra posibilidad que tenemos para justificar este comportamiento de la movilidad a baja temperatura, es la posible menor dependencia de la movilidad al aumentar la impurificación.

Este hecho es el observado por Szmyd [41] en sus láminas de GaAs:Se que obtiene por MOCVD. Los resultados son expuestos en la figura IV-12, donde se aprecia una menor dependencia de la movilidad con la temperatura al aumentar la densidad de portadores, siendo prácticamente nula para valores de la concentración

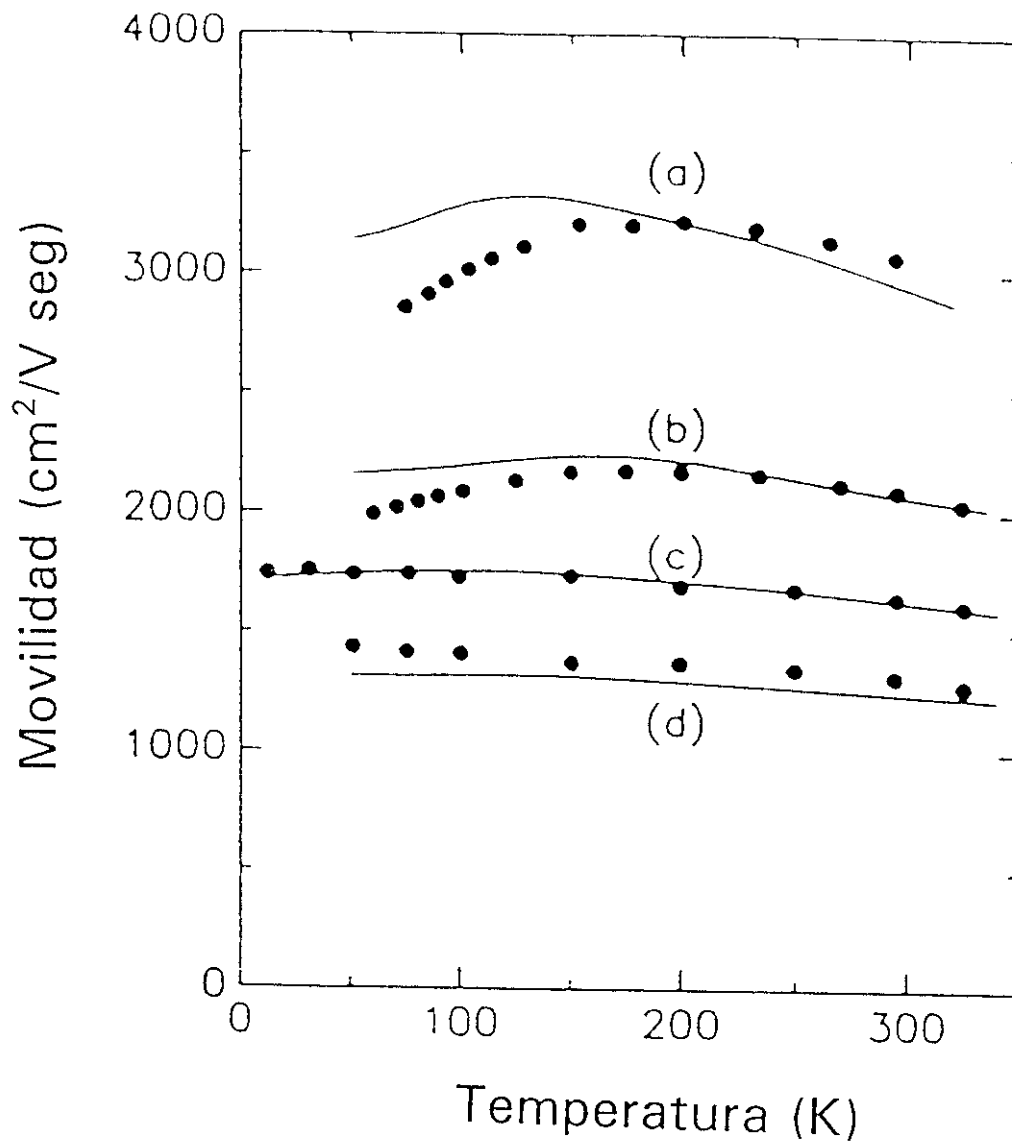


Figura IV-12

Dependencia observada y calculada según el modelo de Szmyd [41].

de portadores de $6.5 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$.

A partir del modelo de Szmyd comentado en la sección anterior para la movilidad límite por impurezas ionizadas, se tiene que no existe una relación directa con la temperatura. Se observa que los valores del factor de compensación, θ , son pequeños, con lo que al igual que la dependencia de la movilidad con la densidad de portadores, este modelo ajusta la movilidad sin la existencia de autocompensación.

Hay también que expresar que el modelo de defectos de Walnkiewicz también obtiene una movilidad límite por impurezas ionizadas sin una dependencia directa de la temperatura.

IV.6 Estudio por modos locales de vibración de los defectos asociados al silicio en GaAs

Se han realizado medidas de los modos locales vibracionales ("Local Vibrational Modes", LVM), asociados a impurezas de silicio. En el capítulo III se han expuesto las condiciones de medida.

En la figura IV-13 se muestran los espectros de tres láminas de GaAs, epitaxiadas por ALMBE a distintas temperaturas, con una densidad de impurezas de $2 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$. En ella se observa un pico con un desplazamiento de 382 cm^{-1} , que es el de mayor intensidad. Este pico se asigna al silicio en sitio de galio [47].

Otra emisión, pero con mucha menos intensidad aparece en 398 cm^{-1} , que corresponde a átomos de silicio como sustitucionales en una posición de arsénico.

No se observa claramente ninguna otra emisión en energías de otros defectos asociados a impurezas de silicio.

Sin embargo, una pequeña señal se puede ver en la zona de 367 cm^{-1} , que se considera asociada al defecto complejo $\text{Si}_{\text{Ga}} - \text{V}_{\text{Ga}}$. Este tipo de defecto estará por tanto presente en una densidad muy baja.

En 392 cm^{-1} , que es la zona asociada al pico del par $\text{Si}_{\text{Ga}} - \text{Si}_{\text{As}}$ no se observa

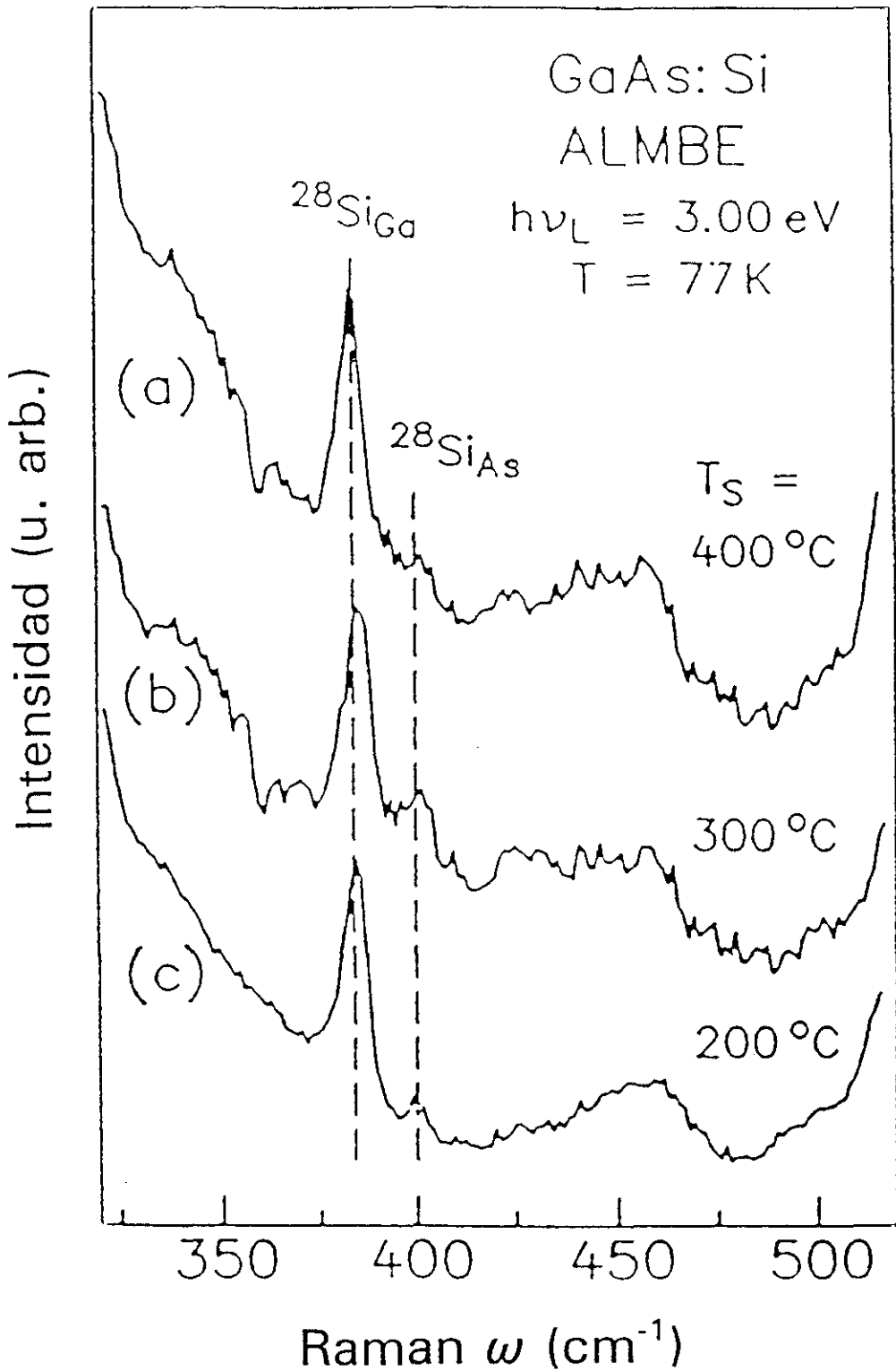


Figura IV-13

Espectro Raman a 77 K de muestras de GaAs:Si crecidas por ALMBE a diferentes temperaturas de sustrato, T_s . La excitación se realizó con luz de 3.0 eV y una resolución espectral de 5 cm^{-1} .

nada por encima del ruido de la medida.

A partir de estos resultados se han obtenido las concentraciones del sustitucional Si_{Ga} y una estimación aproximada del otro Si_{As} , que son los defectos en mayor concentración asociados a las impurezas de silicio [49].

Por lo que respecta a el defecto complejo $\text{Si}_{\text{Ga}}-\text{V}_{\text{Ga}}$, no se puede obtener ningún resultado concluyente, aunque su densidad será inferior a $1 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$, ya que no son detectados claramente.

La misma conclusión puede utilizarse para el defecto complejo neutro $\text{Si}_{\text{As}}-\text{Si}_{\text{Ga}}$, que no es detectado, obteniendo sólo una cota superior para la concentración de los mismos.

IV.7 Emisión de fotoluminiscencia de GaAs:Si altamente impurificado

Estas medidas se han realizado a partir de la emisión recogida tras la iluminación de las muestras con luz de un láser de argón. Se utilizó la línea verde de 514.2 nm de longitud de onda (2.4 eV).

La emisión se ha recogido con un detector de germanio enfriado a nitrógeno líquido, después de ser dispersada por un monocromador de 0.3 m de distancia focal.

Se han estudiado varias muestras con diferente concentración de impurezas, pero siempre con una densidad de portadores por encima de $1 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$.

En la figura IV-14 se muestran los espectros de dos de ellas, realizados a 80K.

La emisión que se observa está caracterizada por una banda, centrada alrededor de 1.1 eV con una anchura a mitad de altura de 370 meV aproximadamente.

En GaAs con niveles de impurificación no muy elevados, esta emisión la asignaríamos directamente a niveles de defectos, sin embargo, en láminas con alta

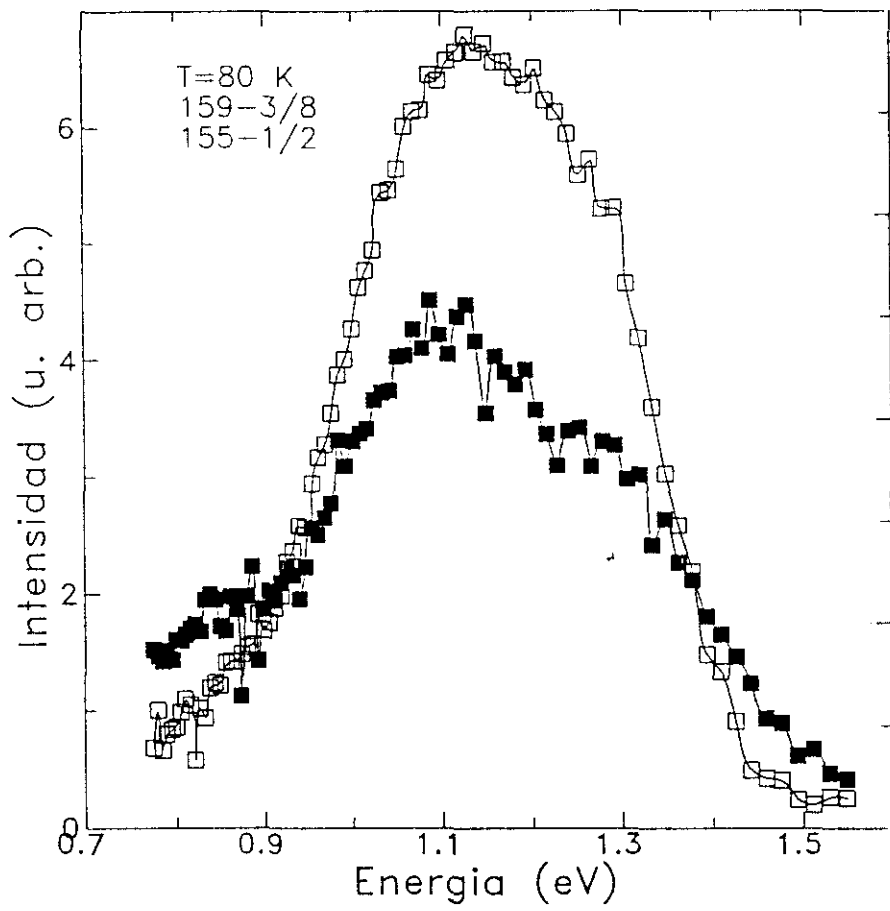


Figura IV-14 Espectro de fotoluminiscencia de muestras altamente impurificadas con silicio ($> 1.5 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$).

densidad de portadores, en las que existen fenómenos de renormalización de la estructura de bandas, primero debemos asegurarnos de que esta emisión no está relacionada con dichas bandas.

Según se obtuvo en la sección IV.3 la energía de la banda prohibida a 80 K es de 1.33 eV aproximadamente [18]. En la zona de mayor energía se observa emisión que puede proceder de una transición banda-banda o de la cola de la banda asociada a las impurezas. Para distinguir entre las dos posibilidades se varió la potencia de iluminación en las láminas para observar la dependencia de la intensidad de la emisión de fotoluminiscencia frente a ella (figura IV-15).

En los espectros obtenidos se observa un aumento de la intensidad de emisión cuando se excita con mayor potencia. Esta mayor intensidad es generalizada para las diferentes bandas, pero de una manera más importante en la zona de mayor energía. Cuando la potencia de excitación es alta, la emisión en esta zona presenta una estructura con un máximo y una joroba en la parte de mayor energía. Este efecto puede ser el observado por Szmyd y colaboradores [50] en láminas altamente impurificadas. La renormalización en las bandas del GaAs con alta densidad de silicio hace que su emisión, que es isotrópica, a menor energía se transmita a través del sustrato de arseniuro de galio sobre el que ha sido epitaxiada la lámina. Si la parte inferior del sustrato presenta una superficie pulida ópticamente, la emisión será reflejada, sumándose a la emitida por la cara superior y recogida por el sistema de medida.

En nuestras láminas este hecho se produce porque las muestras poseen durante la medida una capa de indio que ha servido como sujeción al porta-muestras durante el crecimiento de la misma. Esta superficie es reflectante, por lo que parte de la emisión a alta energía es debida a esta reflexión.

Para evitar este problema se pulió la parte inferior del sustrato para quitar la capa de indio depositada. La superficie posterior quedó limpia y con rugosidad para evitar la reflexión en la cara interna de esta superficie. La emisión obtenida después de este proceso era menor en esta zona de mayor energía del espectro (figura IV-16).

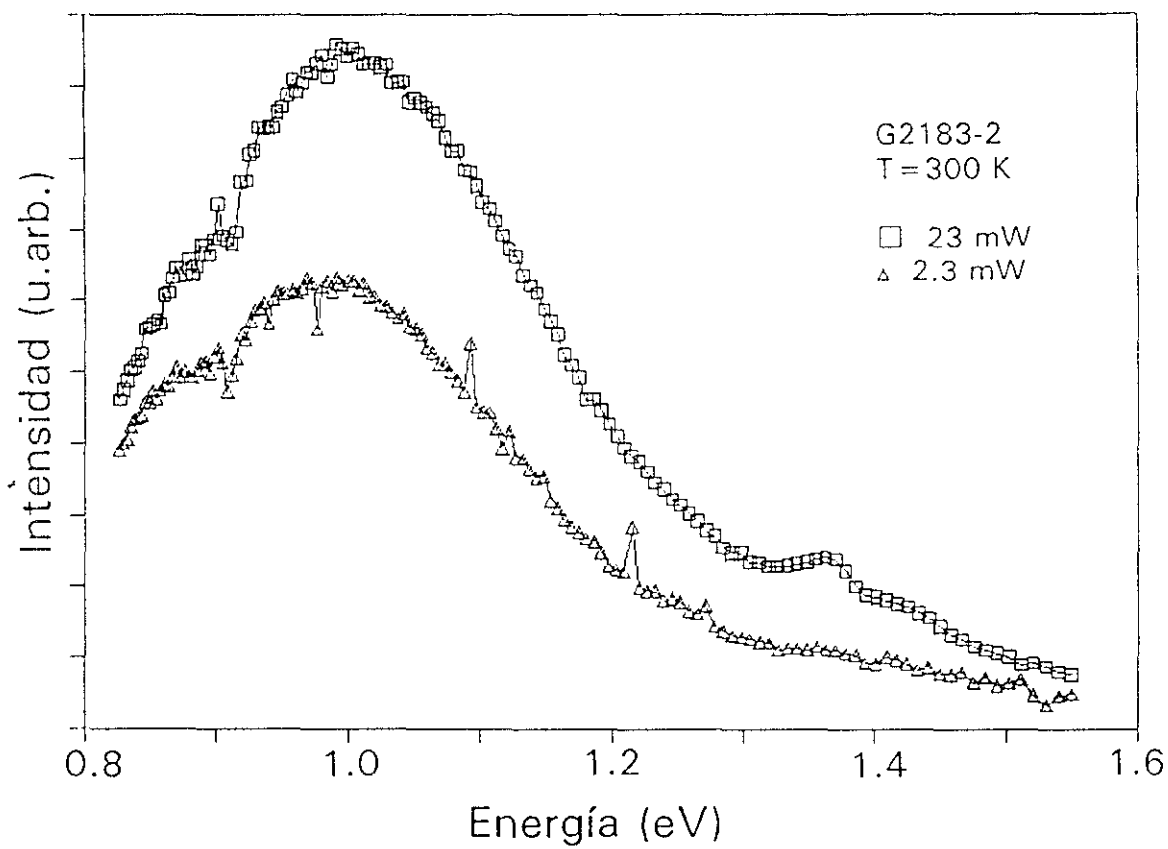


Figura IV-15

Emisión de fotoluminiscencia de una muestra con $1.8 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ portadores libres para dos potencias de excitación diferentes. (a) 2.3 mW, (b) 23 mW.

La emisión observada ahora tiene dos características que destacan: la gran anchura y su baja energía. Por tanto estos niveles no son debido a defectos de tipo hidrogenoide, que posee una emisión más localizada, sino que serán los denominados complejos.

En GaAs impurificado tipo n, el centro más común de este tipo está a 1.2 eV y tiene una anchura de 200 meV a 80K [36]. En GaAs tipo p, este tipo de niveles es más raro, aunque se han observado algunas características.

Otra estructura de emisión de fotoluminiscencia similar a la nuestra, es la obtenida por Kung y Spitzer [51] en GaAs:Si altamente impurificado, obtenido de cristales crecidos por las técnicas Bridgman horizontal o Czochralski. Estas láminas tenían una densidad de portadores de aproximadamente $4 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$. En la figura IV-17 se muestran los espectros obtenidos para la lámina según se ha crecido y con diferentes tratamientos térmicos.

La emisión en 1.2 eV ha sido asociada a un defecto complejo formado por una vacante de galio asociada a un donador. Puede haber dos tipos de complejos, unos asociando la vacante de galio a un donador del grupo VI, con lo que son vecinos próximos, ya que este donador ocupa un sitio de arsénico, y el otro asociándole a un donador del grupo IV, donde ya son vecinos de segundo orden, ya que este grupo ocupa sitios de galio como donador (figura IV-18).

Se considera que la vacante de galio es un aceptor y que está simplemente cargado. De esta manera la fuerza de Coulomb los mantendrá unidos, formando un par donador-aceptor localizado. Estos defectos tienen unas características de fotoluminiscencia con su emisión centrada alrededor de 1.17 a 1.20 eV y una anchura a mitad de altura de 165 a 205 meV dependiendo de la impureza y de la concentración de las mismas.

La forma de la emisión es similar en todas y no tiene estructura fina. Existe una buena simetría alrededor del máximo de emisión.

Comparando estos datos de defectos complejos asociados a vacantes de galio con los espectros de nuestras muestras con alta impurificación, vemos cierto parecido, pero también se observan algunas diferencias.

Las emisiones de las láminas tienen el pico en 1.1. eV, unos 100 meV por debajo del existente en la literatura. La anchura a mitad de altura (FWHM) observadas son aproximadamente el doble que las referenciadas por Williams [52]. Por último la forma de la emisión presenta una asimetría evidente.

Estas diferencias que parecen descartar la posibilidad de asociar las emisiones a defectos complejos, pueden ser justificadas.

IV.7.1 Asimetría de la emisión PL en GaAs:Si altamente impurificado

La asimetría puede ser debida a la existencia de dos bandas de emisión superpuestas, quedando la emisión total mucho más ancha y con un desplazamiento en la energía del pico.

Esta idea nos abre de nuevo a la idea del defecto complejo, pero para poder conocer realmente las dos emisiones tenemos que separar las contribuciones de cada una. Para ello, suponemos que la emisión de baja energía es debida a un defecto complejo. Esto supone que esa emisión posee las características que ya hemos mencionado.

Una información muy importante para la separación de las diferentes contribuciones es la forma de la emisión. Experimentalmente se ha visto que es simétrica, pero a partir del modelo de coordenadas configuracionales (CC) se tiene una forma de tipo gaussiana.

IV.7.2 Modelo de Coordenadas Configuracionales

Este modelo utilizado para justificar la emisión de PL en ZnS de este tipo de defectos [53] ha sido aplicado a GaAs tipo n por la similitud entre los centros en ambos compuestos.

El centro localizado tiene un estado fundamental derivado del nivel aceptor

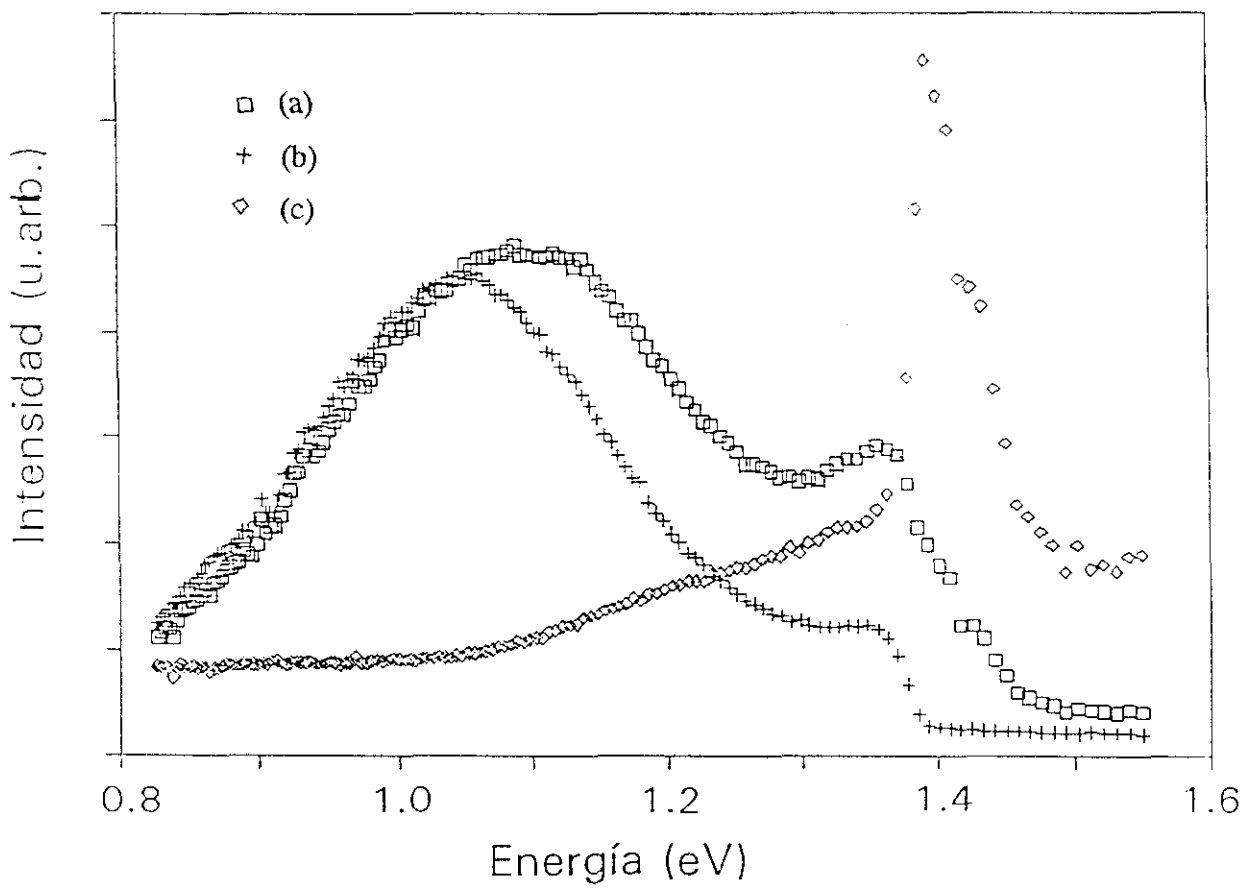


Figura IV-16

Emisión de fotoluminiscencia de una muestra con alta impurificación ($1 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$). (a) Sin proceso después del crecimiento, (b) después de pulir la parte posterior del sustrato, (c) diferencia entre (a) y (b).

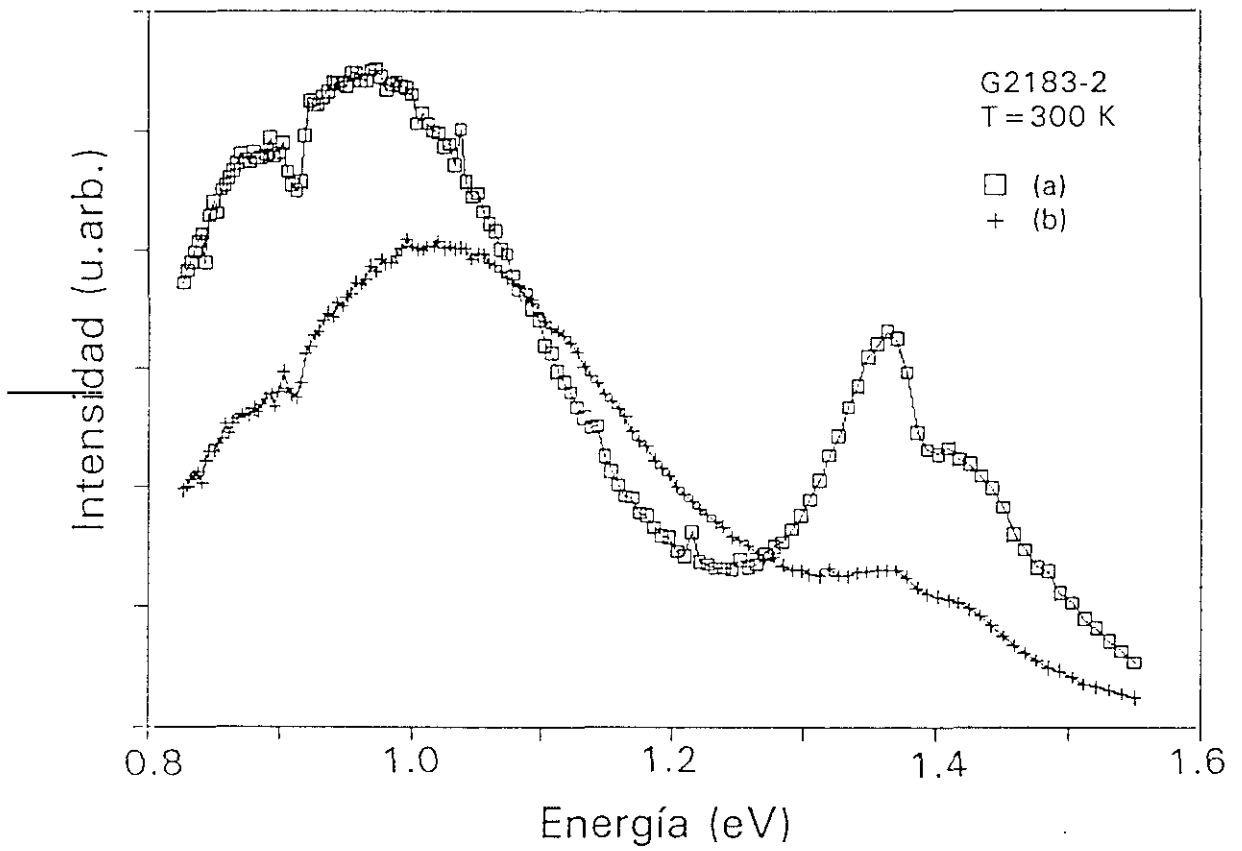


Figura IV-17

Espectros de fotoluminiscencia de una muestra altamente impurificada. (a) Sin tratamiento ($1.2 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$) y (b) después de 1 hora a $600 \text{ }^\circ\text{C}$ ($9.6 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$).

de la vacante de galio y un estado excitado originado por el donador (figura IV-19).

La separación de estos dos estados será diferente a la de cada estado (donador y aceptor) aislado, a causa de la interacción coulombiana entre ambos.

Puede aceptarse en el modelo CC clásico que la densidad electrónica en el continuo entre el estado fundamental y excitado está dada por una distribución de Boltzmann. Esto significa que la forma de la emisión y de la absorción será tipo gaussiana. Esto fue comprobado experimentalmente en GaAs por Williams [36].

Ahora ya podemos intentar separar las diferentes contribuciones de la banda emitida. En la figura IV-20 se pueden observar diferentes espectros con su descomposición en las distintas contribuciones.

Se ha realizado este proceso en tres muestras con emisiones tomadas a diferentes temperaturas entre 80 y 300K. En esta descomposición de las diferentes bandas se observa una primera banda alrededor de 1.1-1.09 eV con una anchura a mitad de altura entre 120 y 200 meV. Esta dispersión es debida a las diferentes características de las muestras.

Aparece una segunda banda a mayor energía, entre 1.27 y 1.33 eV dependiendo de la muestra. Esta segunda banda es de mayor intensidad en la lámina 155-1, siendo en algunos casos del mismo orden que la primera banda. Sin embargo esta segunda emisión tiene un comportamiento similar a la primera, aunque varían la energía de emisión y algún otro parámetro.

Considerando esta banda como asociada a un defecto complejo y por tanto con una forma tipo gaussiana, la podemos extraer de la emisión total.

Restando las dos bandas anteriores queda una tercera banda con energía a partir de 1.3 eV que corresponde a la emisión banda-banda considerada la reducción de la energía de la banda prohibida por los efectos de renormalización.

IV.7.3 Banda de emisión en 1 eV

Esta banda parece ser debida a la llamada luminiscencia auto-activada de un

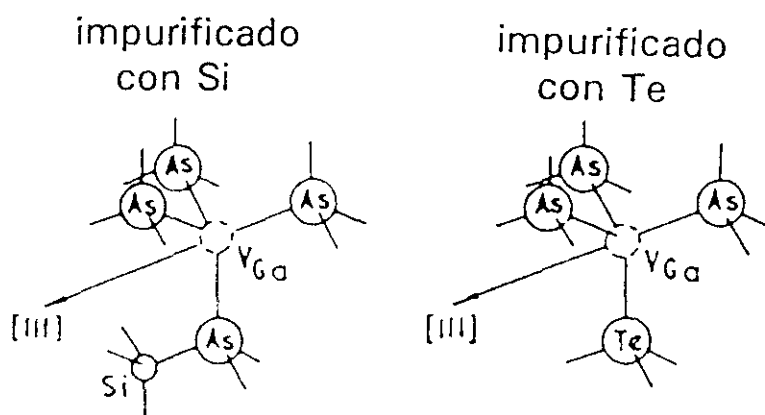


Figura IV-18

Distribución atómica en el modelo de luminiscencia auto-activada de los dos tipos diferentes de centros, (a) para un átomo de impurezas del grupo IV y (b) para los del grupo VI, ligados a una vacante de galio en la red cinc-blenda.

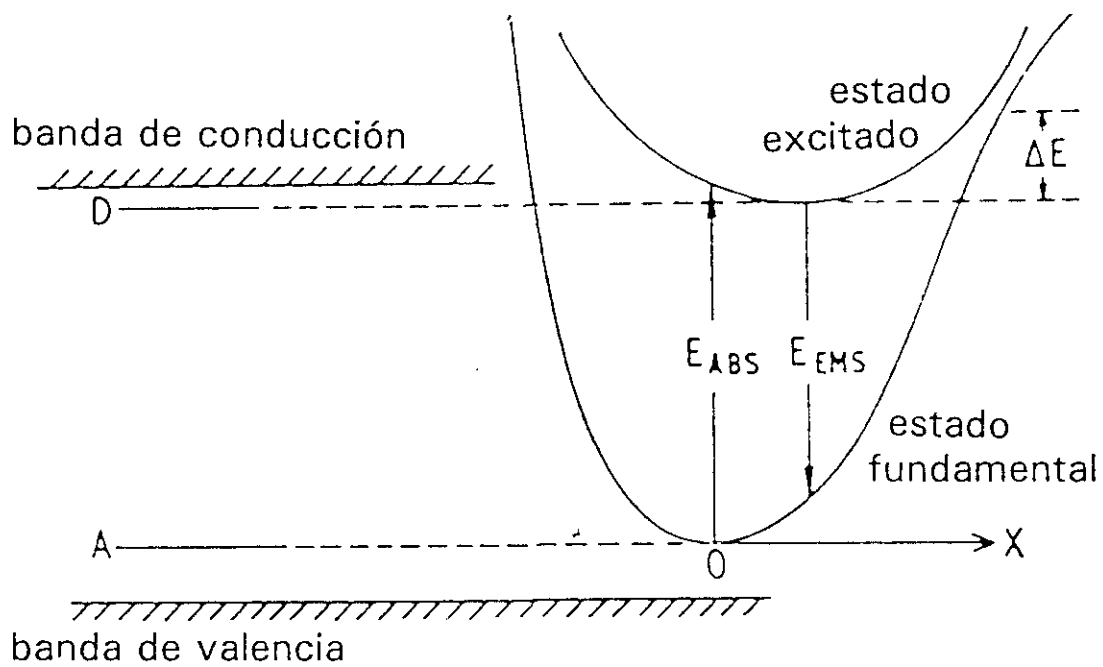


Figura IV-19

Modelo de las Coordenadas Configuracionales para la fotoluminiscencia auto-activada en GaAs [36]. Se muestran dos niveles, tipo donador y tipo aceptor, que corresponden al mínimo de energía del nivel fundamental y excitado respectivamente.

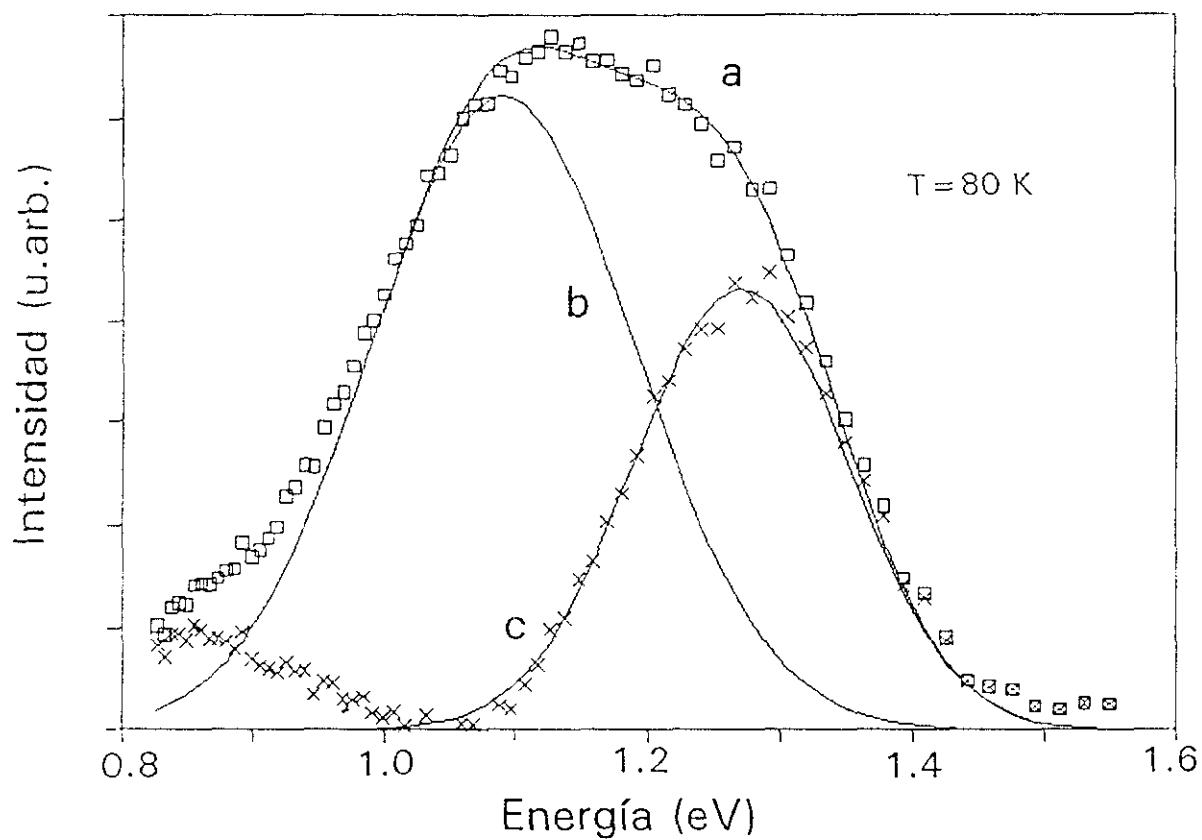


Figura IV-20a

Espectro de la emisión de fotoluminiscencia de la muestra 155-1/2 a 80 K.

Líneas continuas:

- (a) ajuste por suma de dos gaussianas,
- (b) gaussiana de la emisión en 1 eV,
- (c) gaussiana de la emisión de 1.3 eV.

(□) Puntos experimentales.

(x) diferencia entre (□) y (c).

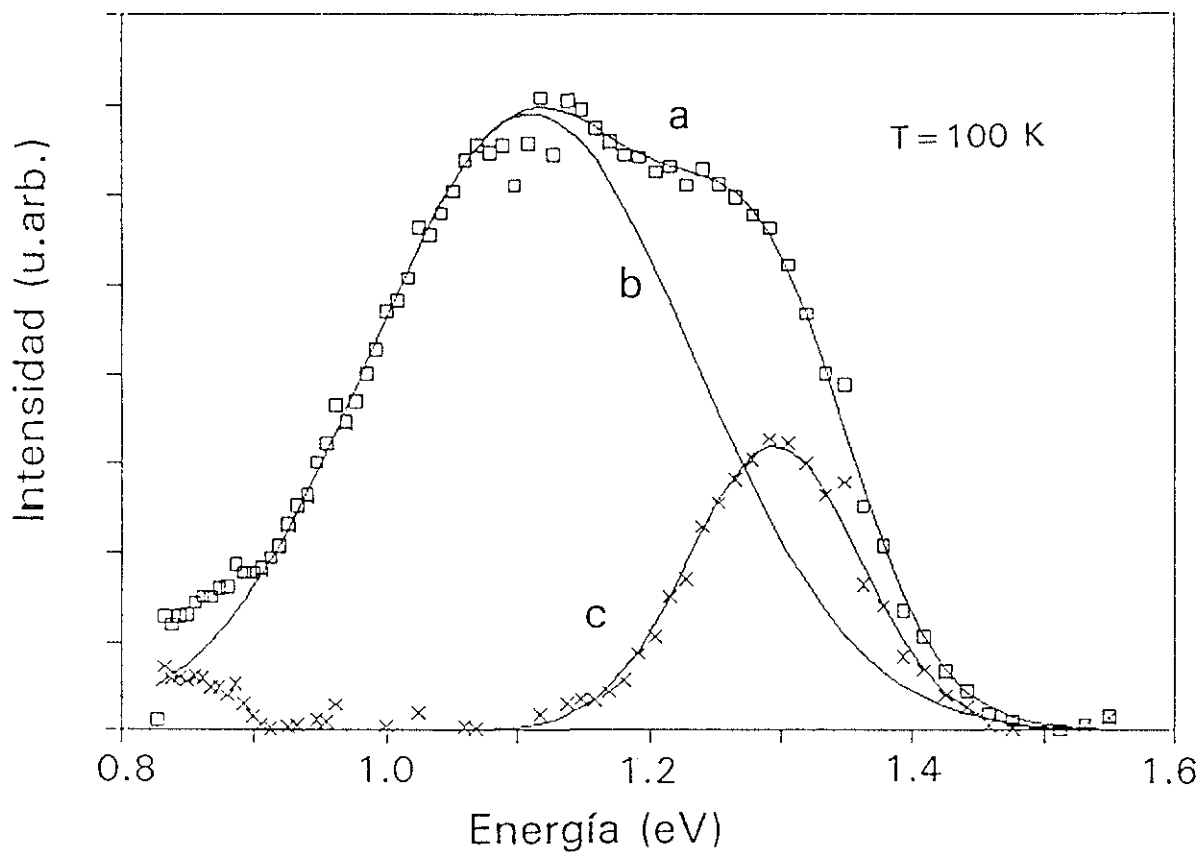


Figura IV-20b

Espectro de la emisión de fotoluminiscencia de la muestra 155-1/2 a 100 K.

Líneas continuas:

(a) ajuste por suma de dos gaussianas,

(b) gaussiana de la emisión en 1 eV,

(c) gaussiana de la emisión de 1.3 eV.

(□) Puntos experimentales.

(x) diferencia entre (□) y (c).

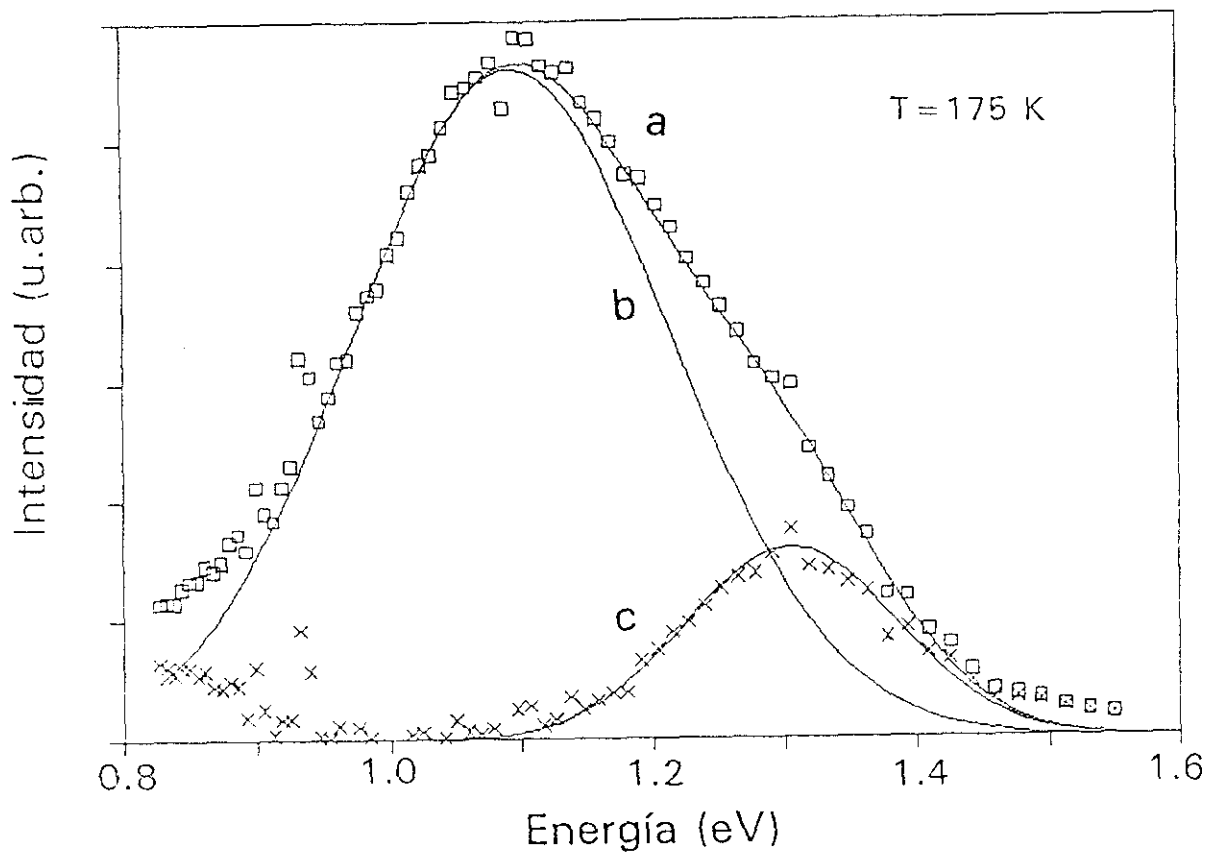


Figura IV-20c

Espectro de la emisión de fotoluminiscencia de la muestra 155-1/2 a 175 K.

Líneas continuas:

(a) ajuste por suma de dos gaussianas,

(b) gaussiana de la emisión en 1 eV,

(c) gaussiana de la emisión de 1.3 eV.

(□) Puntos experimentales.

(x) diferencia entre (□) y (c).

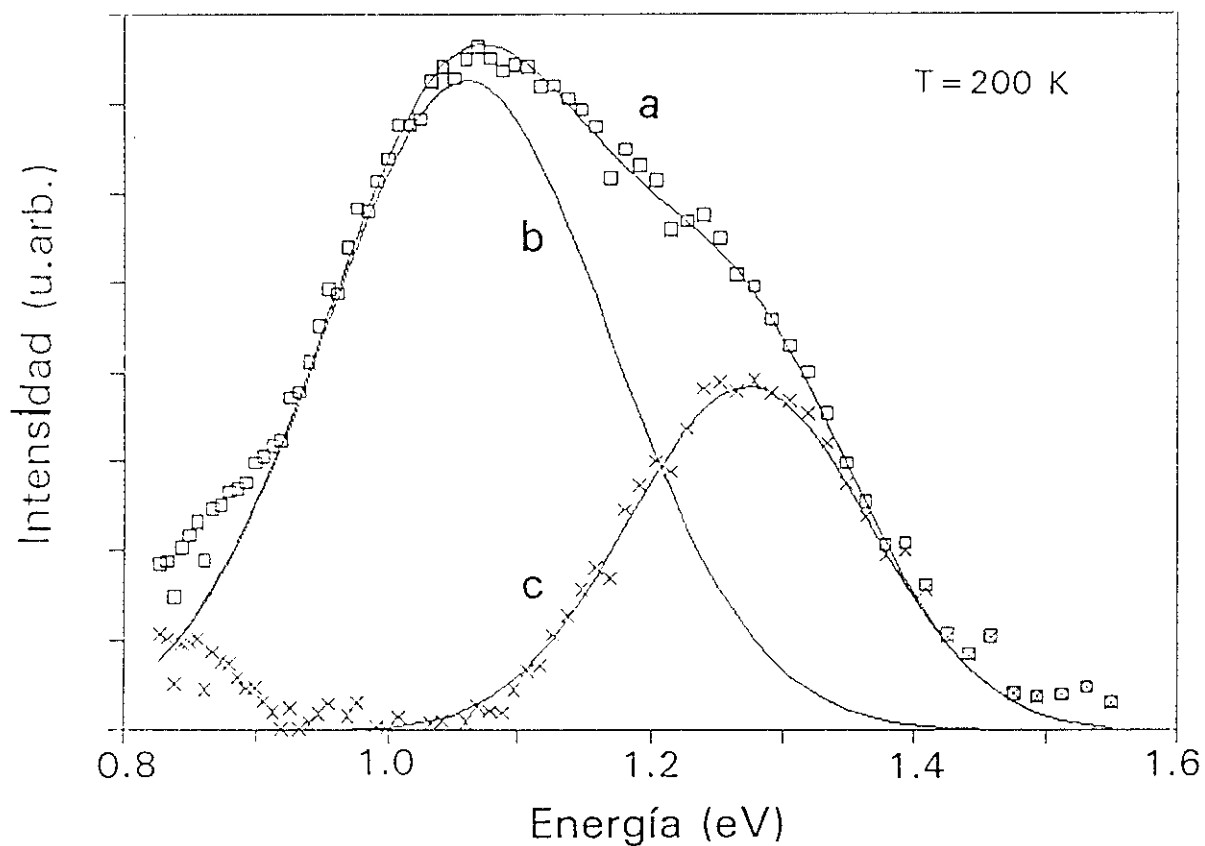


Figura IV-20d

Espectro de la emisión de fotoluminiscencia de la muestra 155-1/2 a 200 K.

Líneas continuas:

(a) ajuste por suma de dos gaussianas,

(b) gaussiana de la emisión en 1 eV,

(c) gaussiana de la emisión de 1.3 eV.

(□) Puntos experimentales.

(x) diferencia entre (□) y (c).

defecto complejo formado por una vacante de galio y un silicio donador.

Según el modelo de las coordenadas configuracionales (CC) esta emisión tiene una dependencia de la temperatura característica. La intensidad, la anchura y la energía del pico obedecen a un comportamiento con la temperatura muy particular.

Estudiaremos a continuación las características de la fotoluminiscencia de nuestras láminas.

Según el modelo de C.C., la dependencia de la anchura de emisión con la temperatura sigue una relación de la forma:

$$W=A(\coth(\frac{\hbar\omega}{2kT}))^{\frac{1}{2}}$$

donde A es una constante, cuyo valor es igual a la anchura de la emisión cuando la temperatura tiende a 0 K, y $\hbar\omega$ es la energía del modo vibracional del estado excitado.

En la figura IV-21 se muestra la variación de la anchura de la emisión frente a la raíz cuadrada de la temperatura para dos muestras, junto con las obtenidas por Williams [52] en GaAs impurificado con estaño. En ella se observa un comportamiento similar, aunque el error cometido en la obtención de la anchura, no permite conseguir una buena precisión en los parámetros A y $\hbar\omega$.

Otra característica de este centro complejo es la dependencia de la intensidad con la temperatura.

En la variación de la intensidad en nuestras muestras con la temperatura (figura IV-22) se observa una disminución de la misma al aumentar la temperatura. En el modelo de C.C. la variación es del tipo

$$I=Kexp(\frac{\Delta E}{kT})$$

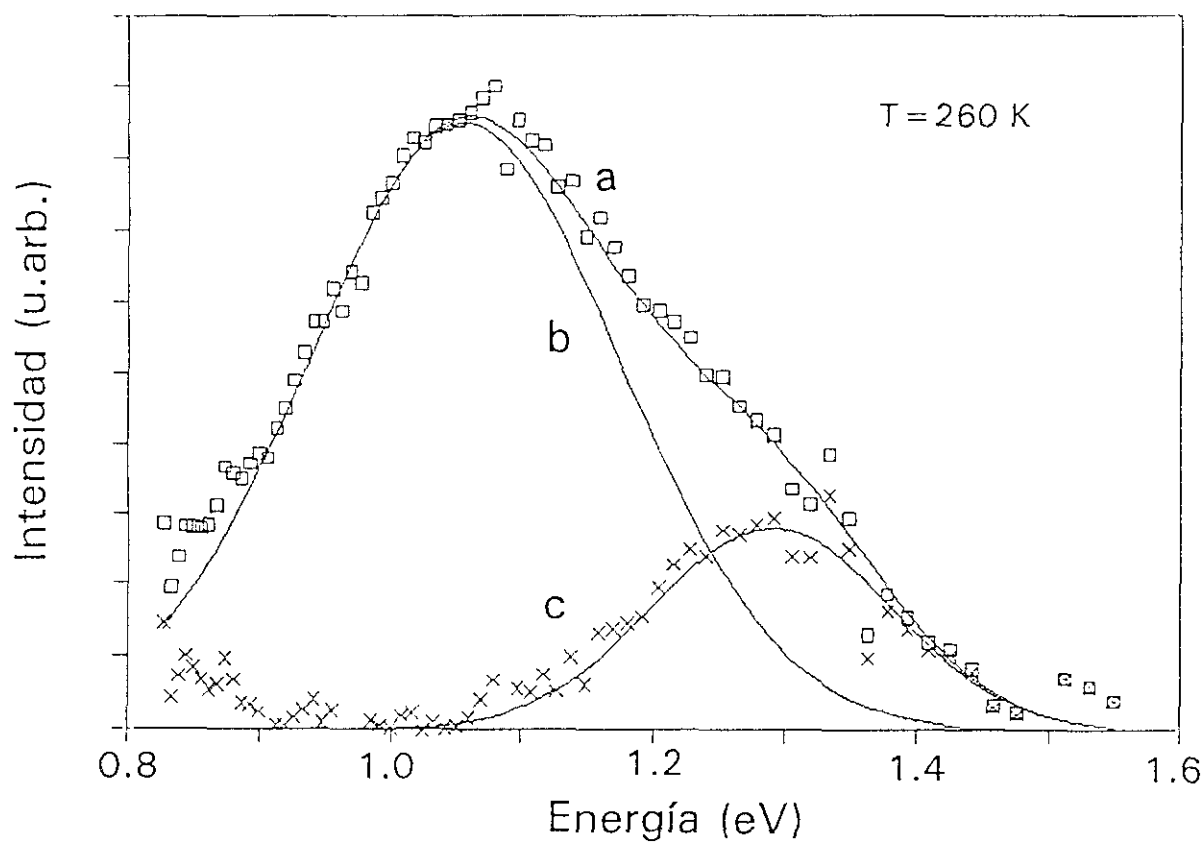


Figura IV-20e

Espectro de la emisión de fotoluminiscencia de la muestra 155-1/2 a 260 K.

Líneas continuas:

- (a) ajuste por suma de dos gaussianas,
- (b) gaussiana de la emisión en 1 eV,
- (c) gaussiana de la emisión de 1.3 eV.

(□) Puntos experimentales.

(x) diferencia entre (□) y (c).

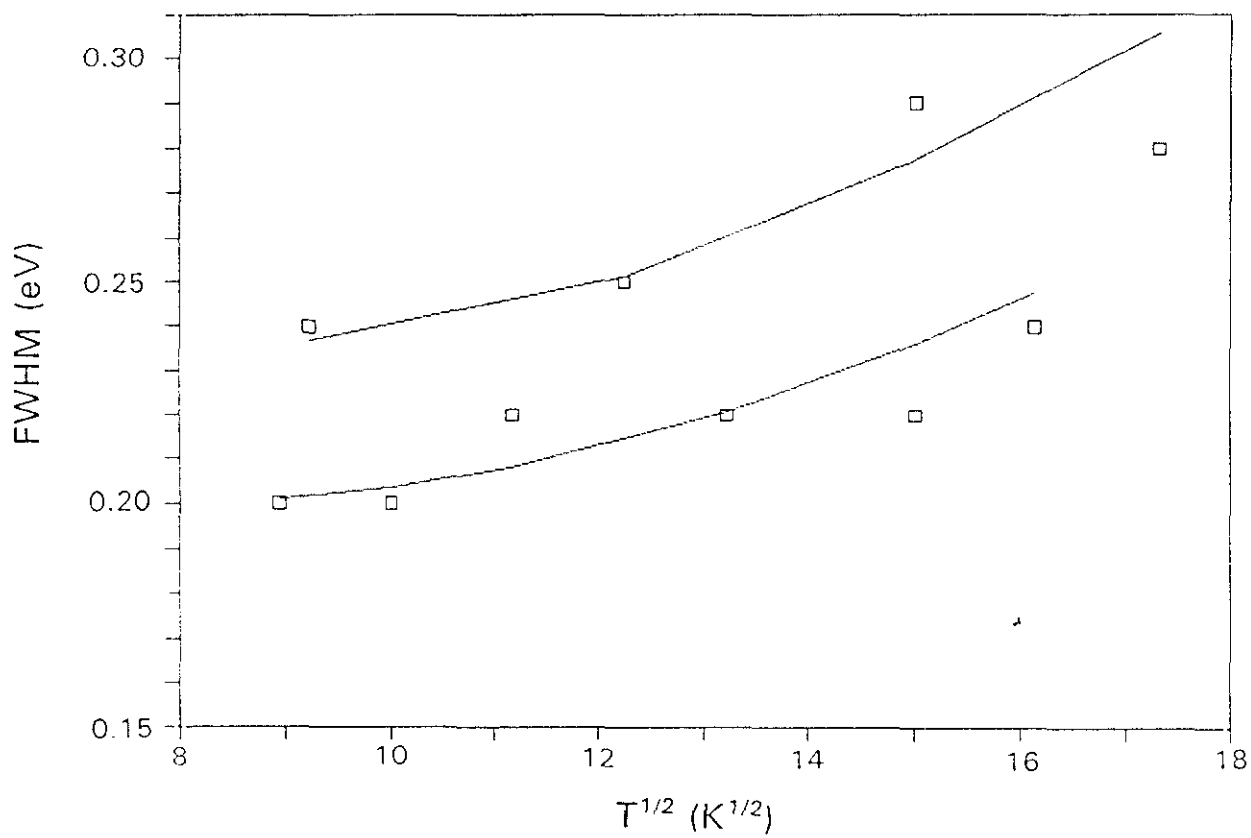


Figura IV-21a Anchura a mitad de altura (FWHM) de la emisión de dos muestras de GaAs impurificado con silicio en función de la temperatura. (a) 155-1/2, (b) g2183-1.

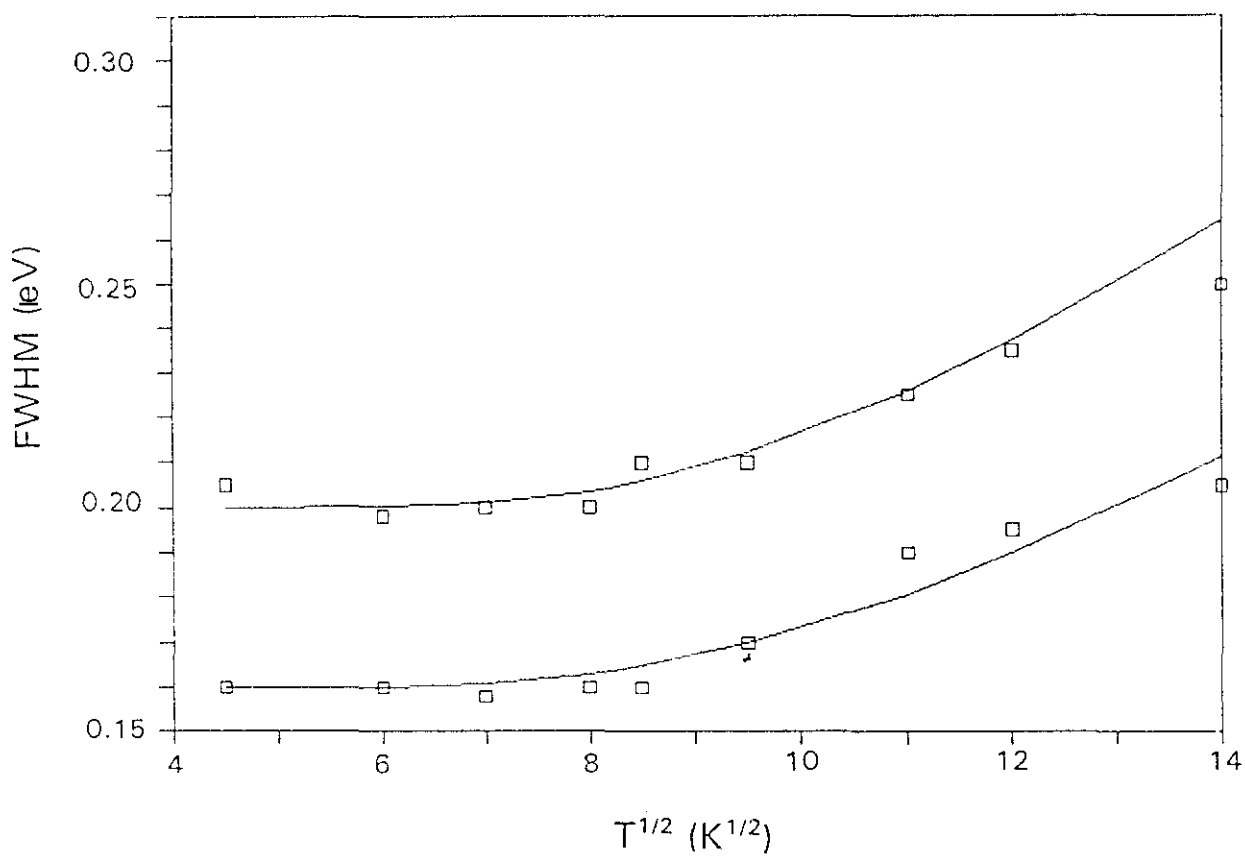


Figura IV-21b Anchura a mitad de altura (FWHM) de la emisión de dos muestras de GaAs impurificado con estaño en función de la temperatura, obtenidas por Williams [52].

donde K es una constante.

La fuerte caída en este modelo se justifica por la existencia a cierta temperatura de electrones con una energía ΔE por encima del nivel excitado y el fundamental (figura IV-19). Estos electrones van directamente al estado fundamental termalizándose sin emitir radiación alguna.

Con este modelo Williams obtiene una $\Delta E = 0.18$ eV con diferentes impurezas (Sn, C y Te), haciéndose prácticamente nula la intensidad por encima de 200 K. Sin embargo en nuestras láminas seguimos observando intensidad a temperatura ambiente. La diferencia de densidad de impurezas y portadores de nuestras láminas con las de Williams en un factor 5-10 nos hace pensar en la variación de la energía de este defecto, variando también esta barrera térmica.

Por último la variación de la energía del pico con la temperatura (figura IV-23) se comporta como la de la banda prohibida, es decir con una disminución al aumentar la temperatura. Sin embargo como se puede observar en la figura, esta variación es en sentido contrario en el trabajo de Williams [52]. El también observa una variación negativa para el carbono en GaAs. Esto podría justificarse con una diferencia en la estructura de defectos complejos del modelo C.C., como ya se ha comentado en las otras magnitudes.

Si ahora consideramos que esta emisión es debida a complejos vacante de galio-donador, tenemos todavía una discrepancia en la energía del pico. En la literatura se refleja la energía del complejo $V_{Ga} - Si_{Ga}$ en 1.2 eV [36,54,55] a una temperatura de 80 K. Nosotros obtenemos la emisión a esta temperatura entre 1.01 y 1.09 eV dependiendo de la muestra. Esta disminución entre 0.1 y 0.2 eV puede ser asociada a los efectos de alta impurificación.

Ya hemos visto que uno de los efectos de la renormalización de las bandas es la disminución de la energía de la banda prohibida. Este hecho afecta a la diferencia de energía entre un nivel donador y otro aceptor, ligados cada uno a una banda distinta. Por lo tanto la variación de la energía entre los distintos niveles hace que la energía de emisión del centro complejo también cambie.

En nuestro caso la variación de la energía de la banda prohibida se sitúa

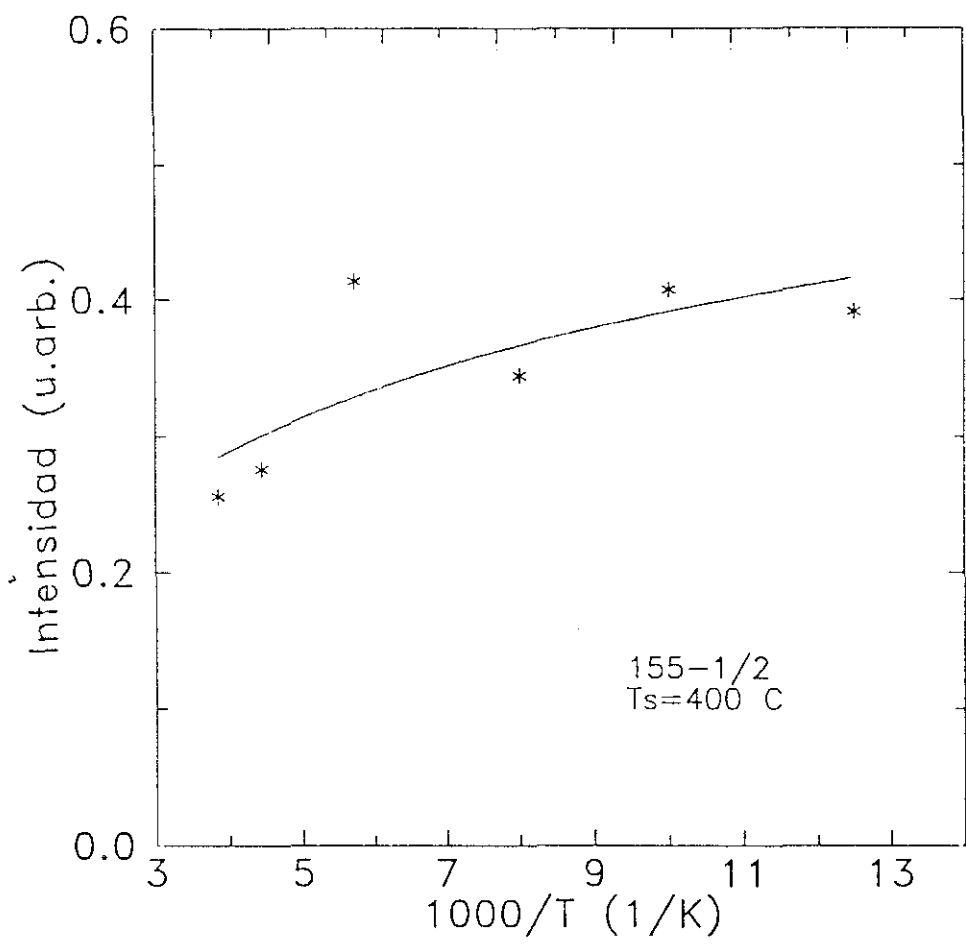


Figura IV-22

Dependencia de la intensidad de emisión de fotoluminiscencia del inverso de la temperatura.

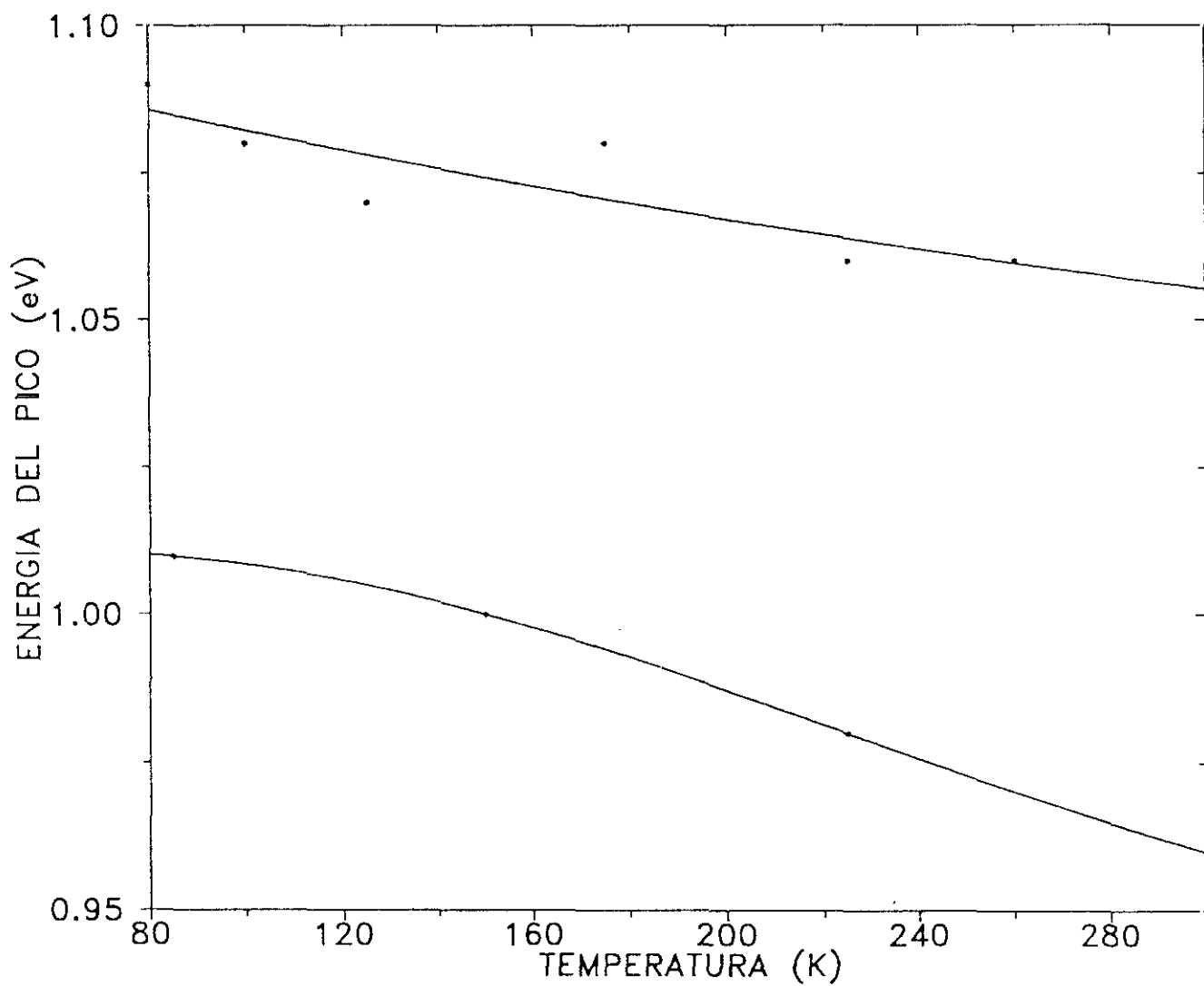


Figura IV-23

Variación de la energía (a) del pico de emisión en 1 eV con la temperatura de la muestra 155-1/2 y (b) banda prohibida.

entorno a 0.18 eV (sección IV.3), luego es de esperar un valor del mismo orden en la variación de la energía del pico de la emisión del defecto complejo.

Con esto tenemos que la banda de menor energía es debida al defecto $V_{Ga}^- Si_{Ga}^+$.

Además de esta banda, tenemos otra a mayor energía, que estudiaremos a continuación.

IV.7.4 Banda de emisión en 1.3 eV

Esta banda es muy similar en comportamiento a la emitida en 1 eV. Tiene una anchura de banda más pequeña, entre 140 y 160 meV dependiendo de la muestra. Por otro lado el pico de emisión no depende de la temperatura, variando entre 1.27 y 1.33 eV según la muestra estudiada.

Por la similitud con la otra banda, ésta también debe estar asociada a un defecto complejo. En la literatura se encuentra otro defecto que emite en esa zona, es el formado por Si_{As} con una vacante de arsénico [27,36,56]. El defecto es formalmente igual al anterior, pero aquí el Si es un aceptor y la vacante de arsénico el donador.

Los valores aportados por Williams [36] para concentraciones de $1 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ huecos con impurificación de silicio es 1.417 eV y 0.11 eV para la energía del pico y la anchura respectivamente, a 20 K. Comparando estos datos con la variación de 30 meV que sufre el defecto complejo del germanio cuando varía de 20 a 80 K, tenemos que el complejo del silicio emite en 1.38 eV.

Al igual que ocurre con la banda de 1 eV esta estaría desplazada por el efecto de renormalización de la estructura de bandas menores energías.

IV.8. Conclusiones

Para el nivel de impurificación que hemos utilizado ($2 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$) no se ha

observado variación del parámetro de red de la epitaxia.

La alta densidad de portadores e impurezas han provocado efectos de renormalización que se han detectado como una disminución de la anchura de la banda prohibida.

Estos efectos también han modificado la movilidad límite, disminuyendo la debida a impurezas ionizadas. Esta variación se debe principalmente al aumento de la masa efectiva de los electrones. Otro efecto que se ha observado ha sido la débil dependencia de la movilidad con la temperatura de las láminas altamente impurificadas.

Estas muestras tienen una emisión de fotoluminiscencia en forma de una banda centrada entorno a 1.1 eV y con una anchura de 370 meV. Esta emisión se ha asociado a dos tipos de defecto complejo. La emisión a menor energía es debida al defecto formado por una vacante de galio y un silicio donador. Y la de mayor energía que es menos intensa se ha asociado a $\text{Si}_{\text{As}}-\text{V}_{\text{As}}$. Además de estas dos emisiones, habría una de menor intensidad entorno a 1.3 eV. Esta sería la asociada a la recombinación banda-banda.

Otros defectos como los pares $\text{Si}_{\text{Ga}}-\text{Si}_{\text{As}}$ no han sido detectados en concentraciones superiores a $1 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$.

IV.9. Bibliografía

- [1] V.L. Bronch - Bruevich. Semiconductors and Semimetals vol. 1 cap. 4. Academic Press (1966).
- [2] R.A. Abram, G.J. Rees and B.L.H. Wilson. Adv. in Phys **27**, 799 (1978).
- [3] K.-F. Berggren and B.E. Sernelius Phys. Rev. B **24**, 1971 (1981).
- [4] A. Selloni and S.T. Pantelides Phys. Rev. Lett. **49**, 586 (1982).
- [5] S.T. Pantelides, A. Selloni and R.Car. Solid-State Electron. **28**, 17 (1985).
- [6] H.S. Bennett. J. Appl. Phys. **60**, 2866 (1986).
- [7] J.R. Lowney. J. Appl. Phys. **60**, 2824 (1986).
- [8] H.S. Bennett and J.R. Lowney. J. Appl. Phys. **62**, 521 (1987).
- [9] S. Bendapudi and D:N. Bose. Appl. Phys. Lett. **42**, 287 (1983).
- [10] C.R. Abernathy, S.J. Pearton, R. Caruso, F. Ren and J. Kovalchik. Appl. Phys. Lett. **55**, 1750 (1989).
- [11] M.E. Klausmeier-Brown, M.R. Melloch and M.S. Lundstrom. J.Electron. Mat. **19**, 7 (1990).
- [12] K. Saito, T. Yamada, T. Akatsuka, T. Fukamachi, E. Tokumitsu, M. Konagai and K. Takahashu. J. Appl. Phys. **28**, L2081 (1989).
- [13] M.S. Lundstrom, M.E. Klausmeier-Brown, M.R. Melloch, R.K. Ahrenkiel and B.M. Keyes. Solid State Electron. **33**, 693 (1990).
- [14] U. Bockelmann, P. Hiergeist, G. Abstreiter, G. Weimann and W. Schlapp. **229**, 398 (1990).
- [15] D. Olego and M. Cardona. Phys. Rev. B **22**, 886 (1980). Phys. Rev. B **23**, 6592 (1981).
- [16] R. Vier, H.G.M. Locks and L.J. Giling. J. Appl. Phys. **68**, 5819 (1990).

- [17] D.M. Szmyd, P. Porro, A. Majerfeld and S. Lagomarsino. *J. Appl. Phys.* **68**, 2367 (1990).
- [18] H. Yao and A. Compaan. *Appl. Phys. Lett.* **57**, 147 (1990).
- [19] E.O. Kane. *Solid State Electron.* **28**, 3 (1985).
- [20] T.J. de Lyon, J.M. Woodall, M.S. Goorsky and P.D. Kirchner. *Appl. Phys. Lett.* **56**, 1040 (1990).
- [21] I. Fujimoto, S. Nishine, T. Yamada, M. Konagai and K. Takahashi. *Jpn. J. Appl. Phys.* **31**, L296 (1992).
- [22] J.L. Lievin, C. Dubon-Chevalier, G. Leroux, J. Dangla, F. Alexandre and D. Ankri. *Proc. of the 11th Int. Symp. on GaAs and Related Compounds, Karuizawa, Japan, 1985, Inst. Phys. Conf. Ser. No 79*, p. 595.
- [23] E. Burstein. *Phys. Rev.* **93**, 632 (1954).
- [24] R. Braunstein, J.I. Pankove and H. Nelson. *Appl. Phys. Lett.* **3**,31 (1963).
- [25] B.R. Bennett, R.A. Soreff and J.A. del Alamo. *IEEE J. Quantum Electron.* **QE26**,113 (1990).
- [26] D.L. Rode and S. Knight. *Phys. Rev. B* **3**,2534 (1971).
- [27] M.R. Brozel, A.R. Peaker, J. Nicholas, H.V. Winston, S. Yasuami and W. Potz. "Phys. Rev. operties of Gallium Arsenide". *EMIS datareviews series N°2.(INSPEC, 1986) cap. 13.*
- [28] W. Walukiewicz. *Phys. Rev. B* **41**, 10218 (1990).
- [29] W. Walukiewicz. *J. Vac. Sci. Technol.* **B6**, 1257 (1988).
- [30] R.L. Longini and R.F. Greene. *Phys. Rev.* **102**, 992 (1956).
- [31] J.F. Wager. *J. Appl. Phys.* **69**, 3022 (1991).
- [32] G.A. Baraff and M. Schlüter. *Phys. Rev. Lett.* **55**, 1327 (1985).
- [33] J.L. Lee, L. Wei, S. Tanigawa and M. Kawabe. *Appl. Phys. Lett.* **58**, 1524 (1991).
- [34] D.G. Deppe and N. Holonyak Jr. *J. Appl. Phys.* **64**, R93 (1988).
- [35] R.A. Morrow. *J. Appl. Phys.* **69**, 3396 (1991).

- [36] E.W. Williams and H.B. Bebb. *Semicon. and Semimetals* vol. **8**, cap.5, p. 359, Academic Press (1972).
- [37] W. Walukiewicz, L. Lagowski, L. Jastrzebski, M. Lichtensteiger and H.C. Gatos. *J. Appl. Phys.* **50**, 899 (1979).
- [38] H. Poth, H. Bruch, M. Heyen and P. Balk. *J. Appl. Phys.* **49**, 285 (1978).
- [39] T.F. Kuech, B.S. Meyerson and E. Venhoff. *Appl. Phys. Lett.* **44**,986 (1984).
- [40] H. Xu and U. Lindefelt. *Phys. Rev. B* **41**,5979 (1990).
- [41] D.M. Szmyd, M.C. Hanna and A. Majerfeld. *J. Appl. Phys.* **68**, 2376 (1990).
- [42] D. Chattopadhyay and H.J. Queier. *Rev. Mod. Phys.* **53**,745 (1981).
- [43] B.R. Nag. "Electron Transport in Compound Semiconductors". *Solid-State Sciences* **11**, SPhys. Rev.inger-Verlag (1980).
- [44] C.M. Wolfe, G.E. Stillman and W.T. Lindley. *J. Appl. Phys.* **41**, 3088 (1970).
- [45] C. Erginsoy. *Phys. Rev.* **79**, 1013 (1950).
- [46] J. Maguire, R. Murray, R.C. Newman, R.B. Beall and J.J. Harris. *Appl. Phys. Lett.* **50**, 516 (1987).
- [47] R. Murray, R.C. Newman, M.J.L. Sangster, R.B. Beal, J.J. Harris, P.J. Wright, J. Wagner and M. Ramsteiner. *J. Appl. Phys.* **66**, 2589 (1989).
- [48] M. Uematsu and K. Maezawa. *Jpn. J. Appl. Phys.* **29**, L527 (1990).
- [49] M. Ramsteiner, J. Wagner, J.P. Silveira and F. Briones. *Proc. of 17th Int. Symp. on Gallium Arsenide and Related Compounds*, Jersey (1990).
- [50] D.M. Szmyd and A. Majerfeld. *J. Appl. Phys.* **65**, 1788 (1989).
- [51] J.K. Kung and W.G. Spitzer. *J. Appl. Phys.* **45**, 4477 (1974).
- [52] E.W. Williams. *Phys. Rev.* **168**, 922 (1968).
- [53] J.S. Prener and F.E. Williams. *J. Chem. Phys.* **25**, 261 (1956).

- [54] N.H. Ky, L. Pavesi, D. Araújo, J.D. Ganière and F.K. Reinhart. *J. Appl. Phys.* **70**, 3887 (1991).
- [55] Y.J. Chan, M.S. Lin and T.P. Chen. *J. Appl. Phys.* **45**, 4477 (1974).
- [56] N.H. Ky, L. Pavesi, D. Araújo, J.D. Ganière and F.K. Reinhart. *J. Appl. Phys.* **69**, 7585 (1991).

V Proceso de crecimiento

V.1 Introducción

En el capítulo anterior hemos estudiado la existencia de defectos nativos en láminas semiconductoras con alta impurificación. A partir de nuestros resultados se ha llegado a la conclusión de la existencia de complejos $V_{Ga}-Si_{Ga}$, pero en concentraciones inferiores a $2 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$. También se deduce la existencia de Si_{As} , que es otro aceptor, a partir de las medidas de LVM y Hall, y también en densidades inferiores a $2 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$. Estos defectos existen en concentraciones muy pequeñas frente a la impureza mayoritaria, el sustitucional Si_{Ga} .

Por tanto, en láminas de GaAs altamente impurificadas con silicio, crecidas por ALMBE, la autocompensación parcial por complejos $V_{Ga}-Si_{Ga}$ y Si_{As} es muy pequeña, siendo comparable porcentualmente a la compensación de las láminas de GaAs con menor densidad de impurezas. Este hecho iguala la incorporación de silicio como sustitucional en GaAs en todo el intervalo de concentraciones, hasta llegar a un límite de concentración de portadores provocado por la existencia del centro DX.

El aumento de incorporación del silicio en GaAs como donador por ALMBE es favorecido de tal manera que prácticamente todo el silicio se incorpora en sitios de galio. Este aumento, como se ha comentado, podría justificarse termodinámicamente por un aumento de la relación de flujos de As_4/Ga o por una disminución de la temperatura.

La dificultad del estudio de la cinética de crecimiento ha sido una barrera insalvable hasta el momento, para el conocimiento de la incorporación de las impurezas en GaAs. Para aportar claridad a este problema, se han realizado una serie de muestras con alta impurificación, en condiciones de crecimiento muy diferentes. Con ello pretendemos poder observar diferencias en la incorporación del

silicio, como veremos a continuación.

V.2 Dependencia de la relación As/Ga en la superficie en la incorporación de las impurezas de silicio.

Hasta ahora se ha visto la dependencia de la temperatura y de la técnica de crecimiento en la obtención de alta impurificación con silicio en GaAs. En este capítulo vamos a estudiar la dependencia de la relación de los átomos de arsénico y galio en la superficie, manteniendo la temperatura de crecimiento.

En el crecimiento de GaAs impurificado con silicio por MBE en condiciones estándar se observan cambios en el diagrama RHEED de la superficie al suministrar densidades de impurezas mayores de $3 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$. Heiblum y colaboradores [1] creciendo GaAs a una velocidad de 1000 Å/hora, observaron que para una densidad de impurezas de $6 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ la reconstrucción superficial estabilizada en arsénico (2x4), se convertía rápidamente en una (3x2) y después de 200 Å de epitaxia pasaba a una c(8x2) estabilizada en galio. Para evitar esta variación superficial inducida por la presencia de alta impurificación con silicio, dichos autores tuvieron que aumentar el flujo de As_4 por lo menos en un factor 5. En estas condiciones la superficie se mantiene estabilizada en arsénico y con buena morfología superficial.

Basándose en este resultado se han obtenido altas densidades de portadores con condiciones de crecimiento con alta relación de flujos As_4/Ga . Así por ejemplo, Sacks y colaboradores [2] obtuvieron una densidad de portadores de $1.8 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ creciendo por MBE a una temperatura de 580 °C y con una relación de flujos de 11.5.

Por otro lado Neave y colaboradores [3] no observaron dependencia en la incorporación del silicio con la utilización de As_4 o As_2 , pero sí una mejor incorporación cuando la temperatura del substrato se reduce. Esta idea fue utilizada por Ogawa y colaboradores [4] para observar una mayor densidad de portadores

obtenible con silicio cuando se disminuye la temperatura del sustrato, llegando a $1.6 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ a $420 \text{ }^\circ\text{C}$ con una relación de flujos As_4/Ga entre 2 y 4.

Para examinar cómo afecta esta relación de flujos a la alta densidad de portadores libres en el GaAs cuando se crece por ALMBE, se van a epitaxiar una serie de láminas en dos condiciones extremas. En una, las muestras se obtendrán con gran cantidad de arsénico en la superficie durante el crecimiento, en la otra se suministrará la cantidad suficiente de arsénico para evitar la aparición de "gotas" de galio en la superficie.

Esta serie de muestras se ha epitaxiado por ALMBE a una temperatura de $360 \text{ }^\circ\text{C}$. La velocidad de crecimiento varió entre 0.8 y 1.0 monocapas por segundo dependiendo de las diferentes muestras. La presión de arsénico utilizada se situó entre 3 y 5×10^{-6} torr.

Para obtener las diferentes condiciones en la superficie del GaAs se variaron los tiempos de apertura y cierre de la célula de arsénico, aumentando o disminuyendo la cantidad de elemento del grupo V suministrada.

Estos tiempos de control sobre el flujo de arsénico se determinaron a partir de la información suministrada por las medidas de reflectancia diferencial (RD) *in-situ*. Esta técnica de análisis superficial, junto con RHEED nos da cuenta de la cantidad relativa de dímeros de arsénico y de galio que hay en la superficie de la capa epitaxial [5,6].

En la figura V-1 se muestra la señal de RD obtenida. La amplitud de esta señal es proporcional a la cantidad de dímeros de galio existentes en la superficie. Por tanto una mayor amplitud indica un crecimiento con menor cantidad de arsénico. En esta figura se puede observar la amplitud máxima de señal obtenida forzando el cierre de la célula de arsénico durante el pulso de una monocapa que indicaría la mayor cantidad de dímeros de galio en la superficie. Una prolongación en este estado sin suministro de arsénico genera una saturación de galio, formándose "gotas" de dicho metal sobre la superficie. Este hecho se ve reflejado en la señal RD, que aparece saturada .

De la relación entre la amplitud de la señal RD durante el crecimiento y la

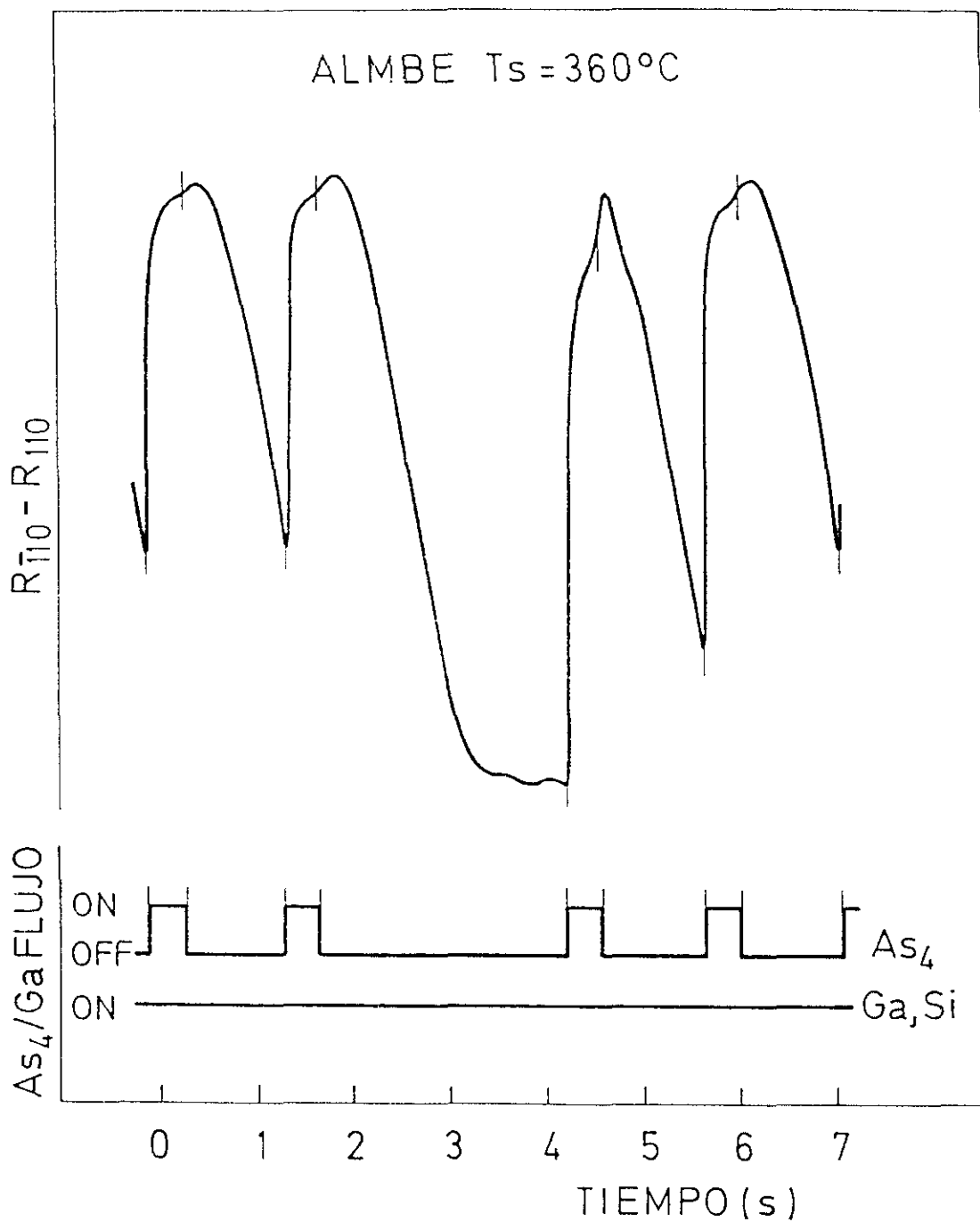


Figura V-1

Intensidad diferencia entre la reflectancia en la dirección $[1\bar{1}0]$ y $[110]$ de una muestra crecida por ALMBE a 360°C . Se observa como se satura la señal cuando se salta una apertura de As , mostrando la amplitud máxima en estas condiciones de medida.

máxima obtenible se tienen las diferentes distribuciones de arsénico y galio en la superficie. Partiendo de esta información se han crecido muestras con la mayor amplitud de señal RD posible, sin llegar a saturar, que serían las epitaxias que llamaremos "ricas en galio" por tener menor cantidad de arsénico en la superficie durante el crecimiento. Por otro lado se obtuvieron otras láminas con menor amplitud de señal RD, que llamaremos "ricas en arsénico" por crecer con mayor densidad de este elemento en la superficie.

Según el diagrama RHEED, todas las muestras crecieron la mayor parte del tiempo con una reconstrucción (2x4) o estabilizada en arsénico. En las muestras "ricas en galio" hay un pequeño intervalo de tiempo en el que poseen una reconstrucción (3x1), incluso en algunas se llega a la (4x2), característica de una superficie estabilizada en galio.

En la figura V-2 se muestran las señales de RD de dos de las muestras crecidas en condiciones diferentes. Según Briones y colaboradores [5] podemos obtener de ellas la cantidad de dímeros de galio en la superficie a partir de la relación entre las amplitudes de la señal durante el crecimiento.

Observando la figura se puede decir que la lámina crecida en condiciones "rica en galio" prácticamente alcanza la saturación de dímeros de galio en superficie, llegando ligeramente a una reconstrucción (4x2), que corresponde a una superficie estabilizada en galio. Por el contrario la lámina obtenida en condiciones "rica en arsénico" presenta una relación entre intensidades < 0.6 , no llegando a una reconstrucción de estabilizada en galio. Esto indica una mayor cantidad de arsénico en la superficie.

De esta manera hemos obtenido muestras en condiciones superficiales diferentes.

Estas láminas fueron impurificadas con silicio, variando la densidad de $5 \times 10^{18} \text{cm}^{-3}$ a $2 \times 10^{19} \text{cm}^{-3}$ para observar la saturación en algunas de ellas si las condiciones de crecimiento no eran favorables a la incorporación de alta densidad de átomos de silicio en sitios de galio.

Después del crecimiento las muestras poseían una superficie especular y sin

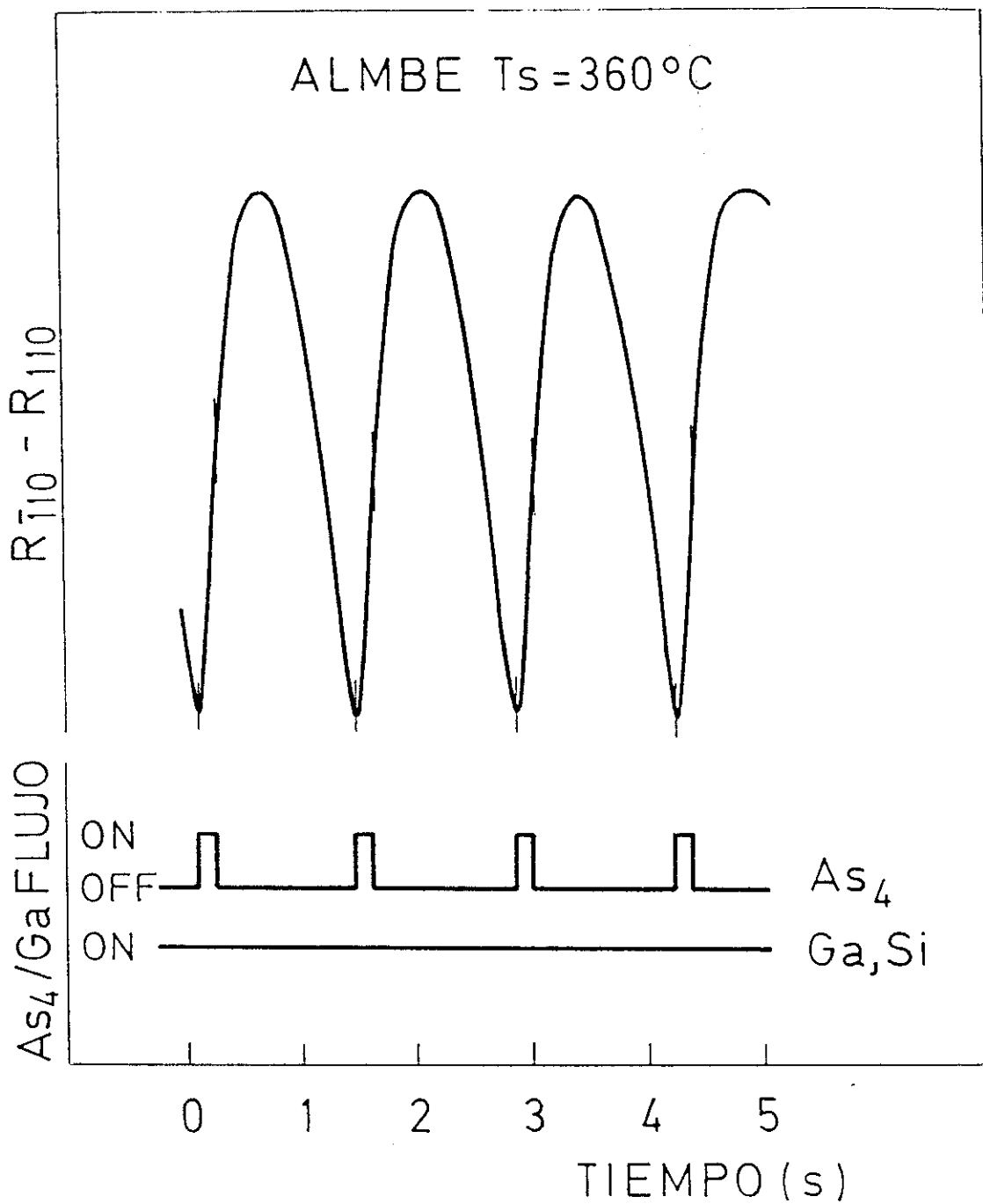


Figura V-2a

Intensidad diferencia entre la reflectancia en la dirección $[110]$ y $[\bar{1}\bar{1}0]$ de una muestra crecida por ALMBE a 360°C en condiciones "rica en galio".

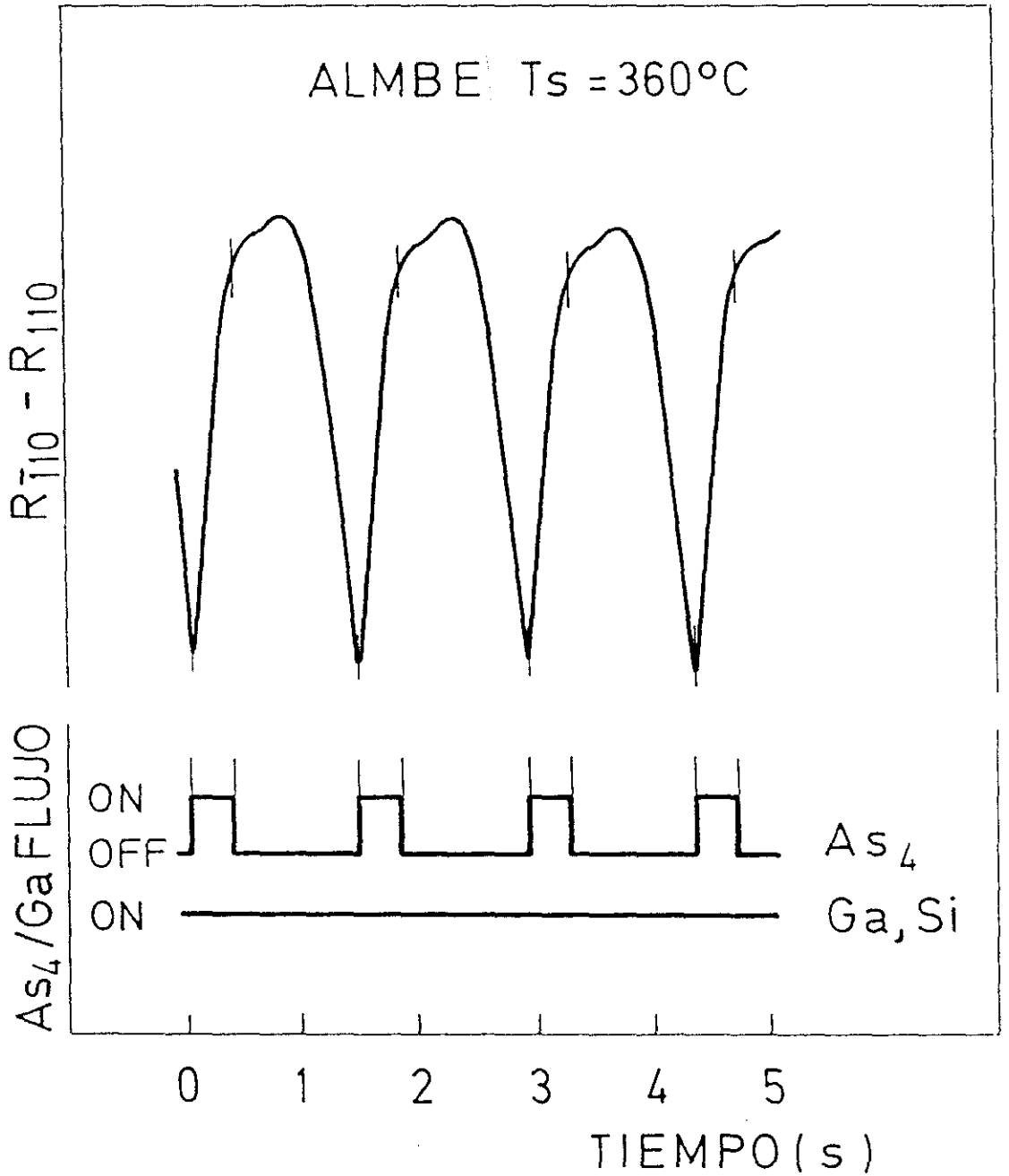


Figura V-2b

Intensidad diferencia entre la reflectancia en la dirección $[110]$ y $[\bar{1}10]$ de una muestra crecida por ALMBE a 360°C en condiciones "rica en arsénico".

ningún tipo de defecto morfológico generando durante el crecimiento.

Mediante la medida del efecto Hall y de la resistividad por el método de van der Pauw se caracterizaron eléctricamente estas muestras. Los resultados se pueden observar en la tabla V-A.

Tabla V-A. *Densidad de portadores y movilidad Hall de diferentes láminas obtenidas en condiciones extremas.*

MUESTRA	n (cm ⁻³)	MOVILIDAD (cm ² V ⁻¹ s ⁻¹)
G2178-1	3.5x10 ¹⁸	343
G2178-2	6.2x10 ¹⁸	514
G2178-3	3.2x10 ¹⁸	566
G2183-1	1.3x10 ¹⁹	600
G2183-2	1.9x10 ¹⁹	653

La muestra G2178-1, obtenida en condiciones de "rica en arsénico" con una relación de intensidad de RD de 0.25, tiene un nivel de compensación alto, ya que sólo posee una densidad de portadores de 3.5x10¹⁸ cm⁻³ con una densidad de 6x10¹⁸ cm⁻³ impurezas de silicio. Este efecto de compensación también se ve en su baja movilidad. A partir de las gráficas de movilidad frente a concentraciones de electrones se conoce el factor de compensación. El valor que se obtiene para esta muestra es de aproximadamente 10 (figura V-3). Como se ha obtenido la mitad de portadores que de impurezas suministradas, este factor de compensación nos da cuenta de la existencia de otro tipo de defectos de carácter estructural.

Esta condición de crecimiento tan extrema con gran cantidad de arsénico se puede asemejar a crecer a baja temperatura por MBE. En estas condiciones de

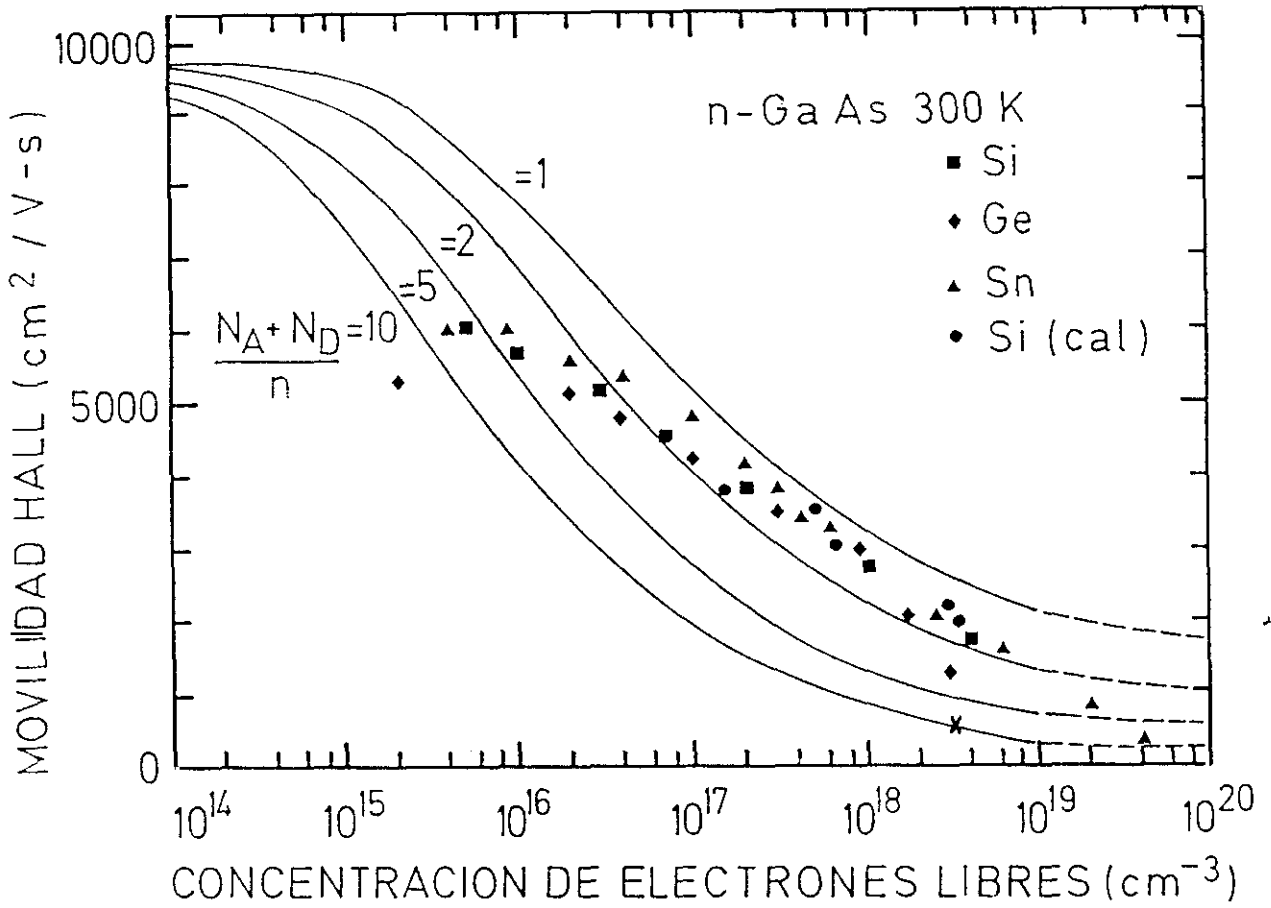


Figura V-3

Movilidad Hall en función de la concentración de electrones libres a 300 K de GaAs tipo n. Las curvas del factor de compensación corresponden a los valores indicados.

crecimiento a baja temperatura por MBE [7-9] se generan una gran cantidad de defectos que hacen que las muestras obtenidas a 200 °C sean semi-aislantes. Estudios de este tipo de muestras llegan a la conclusión que este efecto se produce por la desviación en la estequiometría del compuesto. Hay una mayor cantidad de átomos de arsénico en sitios de galio, incorporándose generalmente como un defecto. Este defecto está asociado al nivel profundo EL2 y es muy común en GaAs obtenido a partir de soluciones líquidas [10,11].

Sin embargo en nuestras muestras crecidas por ALMBE a baja temperatura se observan muchos menos defectos de este tipo. Este resultado se puede entender si tenemos en cuenta que el ALMBE (ver capítulo I) consiste en potenciar la nucleación del material en todos los puntos de la superficie al mismo tiempo, permitiendo un crecimiento ordenado, capa a capa, incluso a bajas temperaturas.

A la vista de estos resultados se redujo la cantidad de arsénico suministrada, utilizando relaciones de señal RD del orden de 0.6. Con estas condiciones ya se han obtenido densidades de portadores de hasta $1.9 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$.

En condiciones de "rica en galio" también se han obtenido densidades de portadores de ese orden con una relación de señal RD de 0.95.

De estos resultados se deduce que en ambas condiciones de crecimiento se puede obtener alta concentración de portadores, muy próxima al máximo posible. Esto indica que la cantidad de arsénico suministrada durante el crecimiento por ALMBE no es tan crítica como por MBE para obtener alta densidad de electrones libres con silicio.

Sin embargo, examinando los valores de la densidad de portadores obtenida, se observa que la muestra crecida con una mayor concentración de arsénico tiene un 30% más de densidad electrónica para una misma densidad de impurezas. Esta diferencia puede ser debida a la generación de una mayor cantidad de defectos en la lámina obtenida con condiciones "rica en galio" que compensan parte de las impurezas introducidas.

La dispersión de las impurezas ionizadas depende de N_D . A partir de los valores de la movilidad para muestras con distinta densidad de impurezas se puede

decir que la dispersión por impurezas ionizadas no es la limitación de la movilidad ya que es independiente de ellas. Esto demuestra que otra dispersión es la que limita la movilidad de estas muestras.

En muestras típicas de GaAs crecidas por MBE en condiciones estándar con alta concentración de impurezas, la movilidad a 300 K está limitada por ellas, siendo el valor de la movilidad de 1000 a 3000 $\text{cm}^2/\text{V s}$ para densidades de portadores entre 2×10^{19} y $1 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ respectivamente.

La movilidad de estas láminas obtenidas por ALMBE con condiciones extremas es menor que la obtenida por MBE con densidades de portadores de $1 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$. Las muestras crecidas en condiciones de "rica en galio" poseen aproximadamente el mismo valor, independientemente de la densidad de impurezas o portadores de las mismas. Este valor a su vez es inferior al valor típico esperado para las concentraciones que poseen. Al igual que se ha considerado antes en las láminas crecidas en condiciones de "rica en arsénico", ahora también deben existir defectos de tipo estructural.

Como ya se ha mostrado en el crecimiento por ALMBE hay dependencia de las condiciones de crecimiento en la obtención de una buena movilidad electrónica, pero no tanto para conseguir una alta densidad de portadores. Estos resultados diferencian la técnica de crecimiento por MBE de la ALMBE en lo que respecta a la incorporación de las impurezas de silicio en concentraciones por encima de $6 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$. Esta diferencia parece *a priori* dependiente de la diferente cinética superficial de ambas técnicas.

Aunque los valores obtenidos para la densidad de portadores son similares en las dos muestras, es un poco mayor en la "rica en arsénico", acercándose al valor nominal de la densidad de impurezas.

La limitación puede ser debida a defectos o impurezas tipo aceptor. Esta segunda posibilidad no es factible para la mayoría de las muestras, porque la densidad de portadores libres concuerda aproximadamente con las impurezas introducidas ($2 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$).

Por otro lado sabemos que en las dos condiciones de crecimiento

extremas se puede obtener una alta densidad de portadores libres. Esta afirmación es muy importante y nos indica que la incorporación de Si en sitios de Ga y su posterior ionización para generar electrones libres no tiene una fuerte dependencia de las otras condiciones (relación As/Ga), como sí lo tienen otras técnicas de crecimiento (MBE a mayor temperatura...).

Estos resultados vienen a separar las distintas "cinéticas" de incorporación del silicio en una V_{Ga} . Por un lado están las técnicas de crecimiento por MBE, donde logran un desplazamiento en la incorporación relativa Si_{Ga}/Si_{As} , mediante el aumento de la concentración de As en la superficie. Esto fue justificado termodinámicamente por Teramoto [12] y Heckinbotom [13] y verificado experimentalmente por Ogawa [4].

La utilización de baja temperatura de substrato para aumentar la incorporación de los átomos de Si en las posiciones de Ga, era también evidente a partir de los resultados termodinámicos de Teramoto y Heckinbotom, como puede verse en la relación:

$$\log \left(\frac{Si_{Ga}}{Si_{As}} \right) = \log \left(\frac{X_{As}}{X_{Ga}} \right) + \frac{1.4 \times 10^3}{T}$$

Además el coeficiente de incorporación de los átomos de arsénico en la superficie aumenta considerablemente al disminuir la temperatura, siendo necesaria menor flujo de arsénico para el crecimiento. Estas ideas podrían justificar la mayor incorporación de átomos de Si en V_{Ga} cuando crecemos a menor temperatura.

Pero los resultados obtenidos para crecimientos con condiciones extremas de epitaxia ("rica en galio y arsénico"), nos hacen pensar en otras causas además de las ya mencionadas.

V.3 Defectos superficiales. Escalones y esquinas

Como ya hemos visto hay otro parámetro que influye en la incorporación de átomos de Si en la red de GaAs. En láminas con alta impurificación aumenta la densidad de defectos nativos tipo V_{Ga} que son responsables de una compensación parcial. El aumento en la densidad de impurezas se ve acompañado por una mayor concentración de vacantes de galio [15], de manera que se verifique la relación entre donadores y aceptores que viene dada por la expresión [16]:

$$\frac{N_D}{N_A} = K(T) \frac{D}{\Omega} P_{As}$$

Aquí se observa una relación entre p y n en la incorporación del Si en distintos lugares de la red.

En GaAs intrínseco la relación $p/n \approx 1$. En GaAs crecido por MBE, generalmente en condiciones de exceso de arsénico (reconstrucción $c(2 \times 4)$), el nivel de Fermi está en $E_C - E_F \approx 0.8$ eV [17].

Esta medida concuerda con los modelos de Chadi [18], Farrell [19] y Pashley [20], según los cuales una superficie con una reconstrucción $(2 \times 4)/c(2 \times 8)$ de material no impurificado, que es una superficie estabilizada en arsénico, tiene todos los enlaces libres del elemento del grupo V compartiendo electrones, formando dímeros, y por tanto es una estructura estable y no genera estados en la banda prohibida. De esta manera el nivel de Fermi está situado en el medio de la banda prohibida.

Si en esta estructura comenzamos a introducir impurezas donoras (átomos de silicio) el nivel de Fermi variará de posición acercándose a la banda de conducción. La introducción de una alta densidad de impurezas (a partir de 10^{18} cm^{-3}) produce por tanto una variación en la superficie. Observaciones con microscopía de barrido de efecto túnel ("Scanning tunneling microscopy", STM) muestran la superficie (001) como una distribución de dímeros de arsénico en diferentes disposiciones según la reconstrucción superficial [21,22]. Pashley y colaboradores [23] han

observado una superficie con reconstrucción (2x4) con STM y con una impurificación de silicio de $7 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$. En ella se observa un alineamiento de las vacantes de dímeros de arsénico, formando largas filas.

A mayor densidad de impurificación, se observan variaciones significativas en el orden de las celdas unidad (2x4). En una imagen de STM con una muestra con $N_{\text{Si}} = 1 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ y $n = 2.2 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$, se observa que las filas de vacantes de dímeros de arsénico ya son muy cortos, apareciendo muchas "esquinas" (kinks) al no estar perfectamente alineadas las diferentes celdas unidad (2x4).

Esta nueva distribución de las vacantes de dímeros no modifica la reconstrucción (2x4) observada por RHEED ya que las celdas unidad permanecen, pero sí varía la estructura electrónica de la superficie.

Ya se ha comentado que la reconstrucción (2x4) se ha observado mayoritariamente dos dímeros de arsénico por celda unidad. Existen dos modelos para esta estructura con dos dímeros de arsénico con reconstrucción (2x4), en los que se tiene el número correcto de electrones por celda unidad para todos los enlaces libres del arsénico y de galio. Esta estructura no tendrá por lo tanto estados en la banda prohibida.

Con la aparición de las esquinas o "kinks" en las filas de las celdas unidad, ya no se verifica el modelo del conteo de electrones, apareciendo enlaces libres de arsénico sin llenar completamente. Estas esquinas introducen nuevos estados electrónicos en la superficie.

En la Figura V-4 se puede observar esquemáticamente la estructura superficial en esta muestra altamente impurificada.

La densidad de "kinks" en la superficie varía con la densidad de impurezas de silicio introducidos. Además coincide la relación entre dos densidades de impurezas y las correspondientes densidades de "kinks" que aparecen en la superficie.

A la vista de estos resultados Pashley y colaboradores [23] elaboraron un modelo simple, que se explica a continuación.

En una superficie con reconstrucción (2x4) sin impurificación, no existen

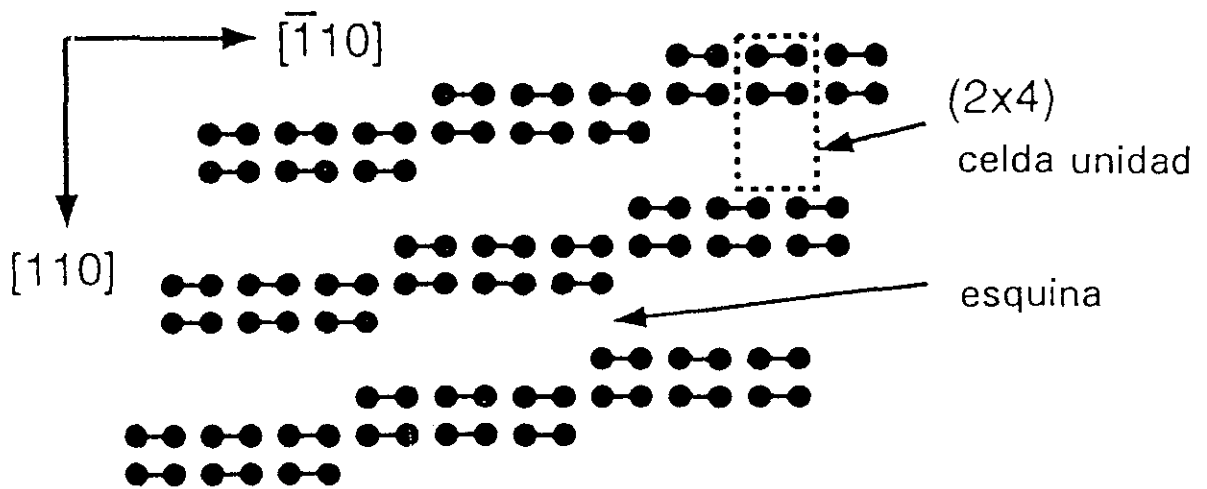


Figura V-4

Esquema de la reconstrucción (2x4) de la superficie (001) de GaAs, mostrando la celda unidad con dos dímeros de arsénico cada una y la situación de las "esquinas" en las filas de las vacantes de ellos. Se muestran por simplicidad sólo los átomos de arsénico de la superficie.

niveles dentro de la banda prohibida y todos los enlaces libres están llenos o vacíos. Cuando la lámina está altamente impurificada, el nivel de Fermi estará cerca o dentro de la banda de conducción. En una superficie como la citada, que no tiene estados en la banda prohibida, los electrones ocuparán estados hasta el nivel de Fermi, pero la formación de "kinks" lleva la aparición de estos estados de carácter aceptor que serán ocupados por los electrones, disminuyendo la energía del sistema.

Este modelo parte de la base de la aparición de los "kinks" paralelamente a las impurezas introducidas. De esta forma se obtiene una compensación superficial de las impurezas introducidas, quedando el nivel de Fermi anclado en el medio de la banda prohibida como había observado Kirchner [16].

En este modelo se supone que todo el silicio se incorporará en la superficie como donador, independientemente de la densidad de portadores, a la vez que se forma un "kink" para compensarlo.

Cuando el frente de crecimiento avanza, los "kinks" superficiales ya no compensarán a las impurezas que han quedado en capas inferiores formando el volumen. En este momento termodinámicamente será favorable la disminución de la densidad de portadores para disminuir la energía de Fermi, reduciendo así la energía del sistema.

Para que sea posible la compensación, debe de poder generarse un aceptor. Los más probables son la vacante de galio y el silicio en sitio de arsénico.

La vacante de galio, debe de proceder de la superficie, donde se forma, y moverse hacia el interior. Esta difusión hacia el interior se ve favorecida por una mayor temperatura. Por tanto, cuando se efectúa el crecimiento a temperaturas inferiores a 400 °C, este proceso se verá ralentizado. Por otra parte, la generación de una vacante es fuertemente dependiente de la concentración de átomos de arsénico y galio en la superficie. Las condiciones "rica en galio", con una menor presencia de arsénico en la superficie impide la formación de las vacantes de este elemento, por el contrario una superficie con condiciones de "rica en arsénico" aumenta la densidad de ellos.

Como ya hemos visto la densidad de vacantes de galio en una superficie

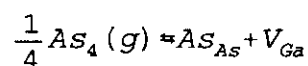
depende de la temperatura. Chiang y Pearson [24] determinaron experimentalmente una relación entre la densidad de vacantes en la superficie y temperatura a la que se ha sometido la muestra:

$$[V_{Ga}^-] = 3.50 \times 10^{18} \exp \left[-\frac{0.4}{kT} \right]$$

Como se puede observar en la figura V-5. Estos datos han sido obtenidos en una muestra de GaAs no impurificada y con una concentración residual tipo n de $3 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$. Para estas medidas no se utilizó una sobrepresión de arsénico en exceso.

A la temperatura del tratamiento térmico prácticamente todas las vacantes están ionizadas, por lo tanto el valor obtenido corresponde a la densidad de vacantes ionizadas.

Las reacciones químicas de la formación GaAs a partir de gas, muestran una dependencia de la presión de arsénico en la aparición de vacantes de galio:



Teniendo en cuenta la ley de acción de masas y la condición de neutralidad de carga obtenemos

$$[V_{Ga}^-] = \frac{KK'}{n_i} P_{V_{Ga}}^{1/4}$$

donde

$$K = \frac{[V_{Ga}^-]}{P_{As}^{1/4}} \quad K' = \frac{[V_{Ga}^-] P}{[V_{Ga}^-]}$$

Esta dependencia de la sobrepresión de arsénico fue observada por Chiang y Pearson [24] en una lámina de GaAs tipo p con una concentración de $3 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ a una temperatura de tratamiento térmico de $800 \text{ }^\circ\text{C}$.

Podemos tomar estos valores de referencia en nuestro caso porque suponemos una superficie prácticamente compensada por la existencia de los "kinks". Extrapolando a los valores de la temperatura de crecimiento y una sobrepresión de arsénico muy pequeña, obtenemos:

$$[V_{Ga}^-] = 3.51 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$$

Esta densidad es muy pequeña para compensar parcialmente las láminas con alta densidad de impurezas, pero las vacantes de galio tienen un coeficiente de difusión elevado (del orden de 3 órdenes superior al de una impureza), que puede permitir la compensación parcial, aunque esta será pequeña.

La constante de difusión depende de la concentración de impurezas y de la temperatura (figuraV-6) [25,26].

$$D(V_{Ga}) = 3.5 \times 10^{-3} \exp\left[-\frac{2.1}{KT}\right]$$

Este valor corresponde a una densidad de impurezas de $2 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$.

Para una temperatura de $400 \text{ }^\circ\text{C}$ durante el crecimiento, tendríamos que en 1 hora la vacante se movería 3.1 \AA .

Estos valores tan pequeños de la densidad de vacantes de galio en la superficie y de su coeficiente de difusión, justifica la no compensación en el volumen de los donores de Si_{Ga} .

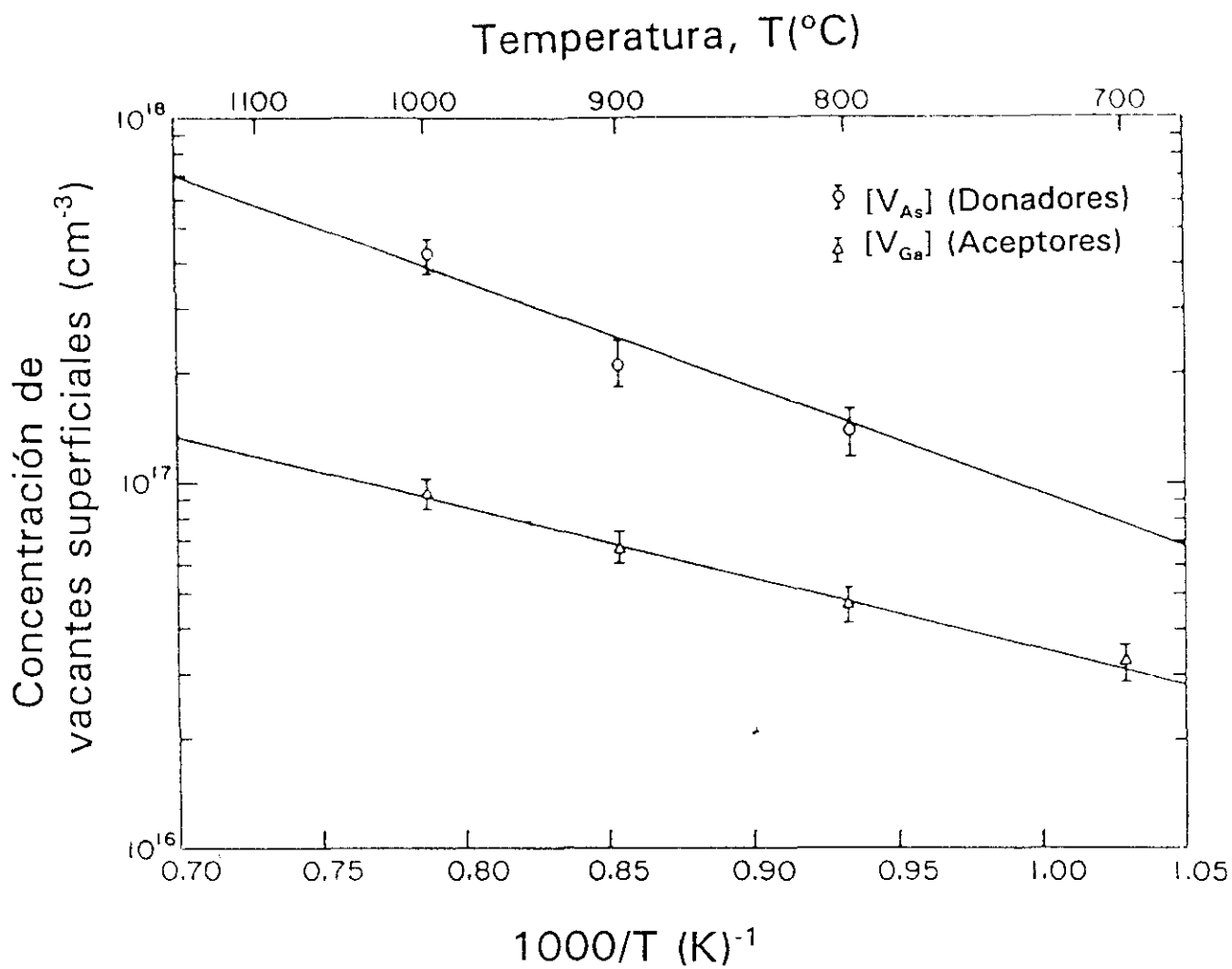


Figura V-5

Concentración de vacantes superficiales de arsénico y galio en GaAs no impurificado ($n=3 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$) en función de la temperatura [24].

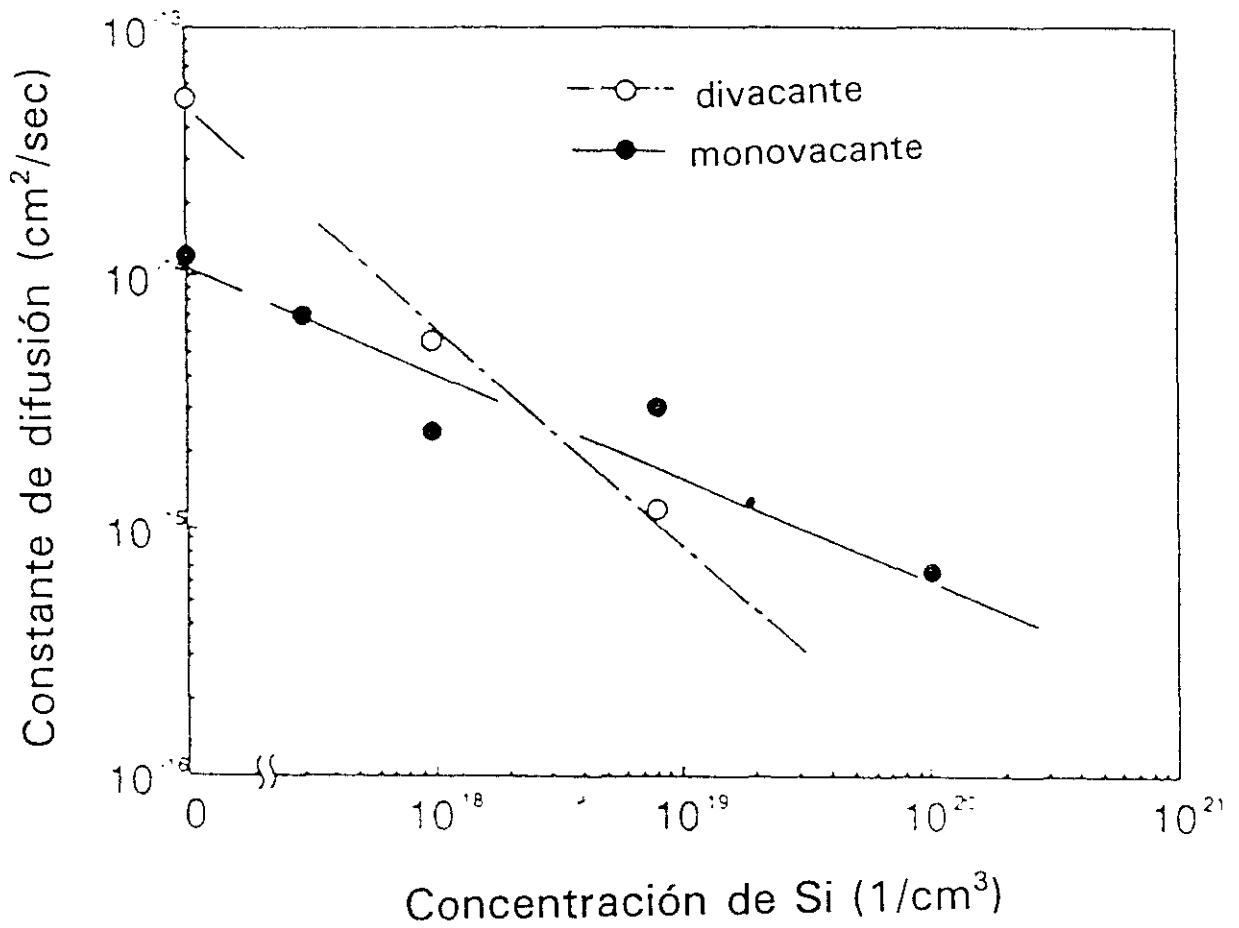


Figura V-6a

Constante de difusión de la vacante de galio y la divacante, $V_{Ga}-V_{As}$, en función de la concentración de impurezas de silicio [26].

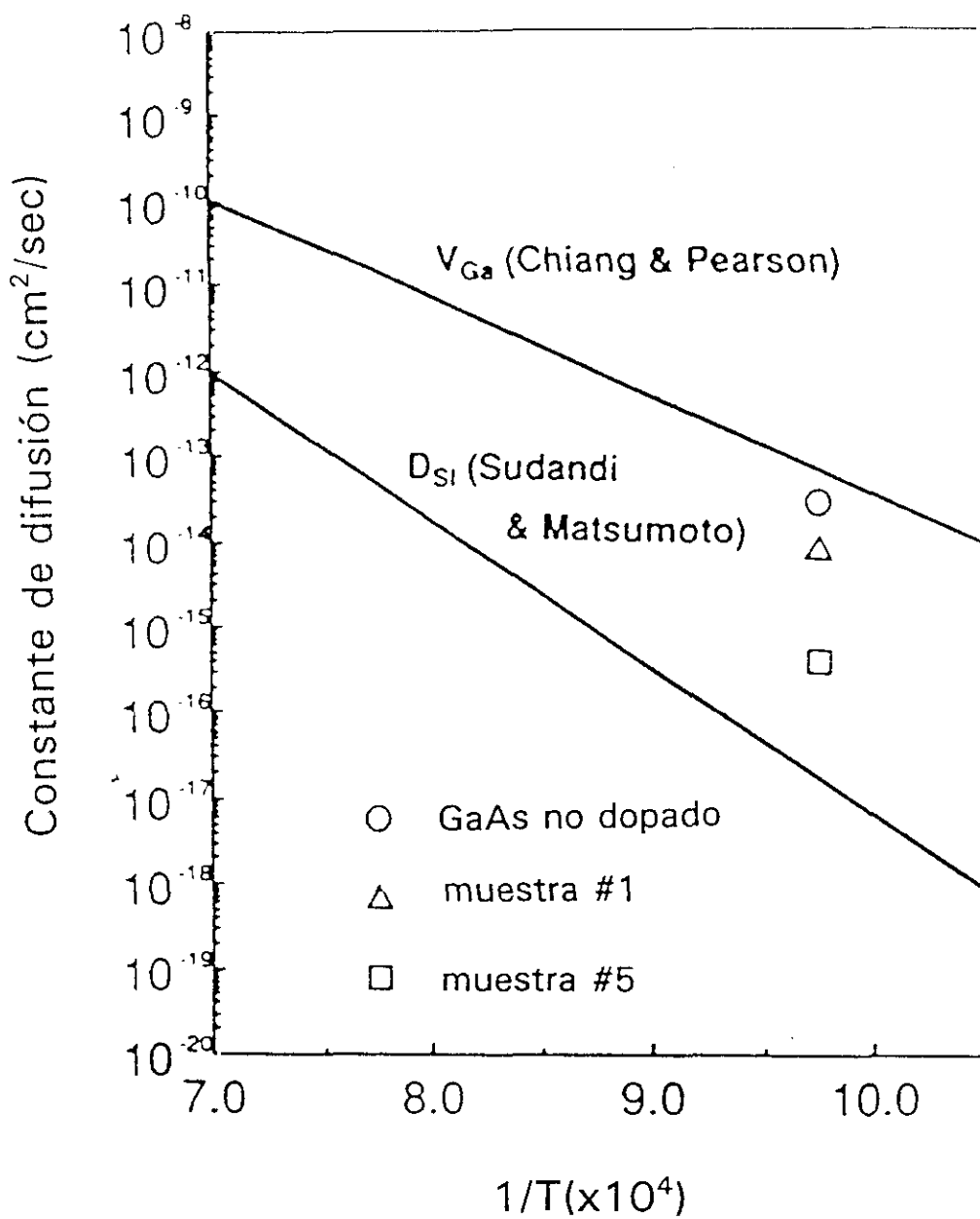


Figura V-6b

Constante de difusión de la vacante de galio en función de la temperatura [26].

La otra posibilidad de compensación puede venir dada por la difusión de las impurezas de silicio de una posición de galio a una de arsénico.

El coeficiente de difusión del silicio depende de la densidad de impurezas en la muestra. Experimentalmente se ha comprobado que aumenta a mayor concentración de impurezas [27], siendo constante para valores superiores a 10^{19} cm^{-3} [28].

La dependencia con la temperatura es como la de la vacantes de galio, pero con una energía de activación de 2.5 eV y un prefactor $D_0=0.11$ [27].

Con estas relaciones tenemos que para nuestra muestras con $2 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ y a una temperatura de 400 °C, el desplazamiento en una hora es de 1.7 Å aproximadamente.

Estos valores tan pequeños dificultan la compensación en láminas crecidas por ALMBE a baja temperatura.

Para ver una activación de la difusión de estos defectos nativos, las muestras se sometieron a un tratamiento térmico. De esta manera se comprobará la aparición de la compensación.

Se sometieron dos láminas de GaAs altamente impurificadas con silicio a un tratamiento térmico a 600 °C durante varias horas, observándose una disminución de la densidad de portadores. En la tabla V-B se observa las distintas características

Tabla V-B. Características eléctricas de dos láminas antes y después del tratamiento térmico para observar la activación de la compensación.

MUESTRA	n_{Hall} (cm^{-3}) ($T=375 \text{ }^\circ\text{C}$)	n_{Hall} (cm^{-3}) ($T=600 \text{ }^\circ\text{C}, 1 \text{ h}$)	n_{Hall} (cm^{-3}) ($T=600 \text{ }^\circ\text{C}, 3.2 \text{ h}$)
G2183-1	1.3×10^{19}	9.6×10^{18}	5.0×10^{18}
G2183-2	1.8×10^{19}	7.3×10^{18}	4.6×10^{18}

Si ahora calculamos los valores de la densidad de vacantes en la superficie y los valores de los desplazamientos de vacantes de galio y átomos de silicio para una temperatura de 600 °C tenemos los valores que se muestran a continuación.

$$[V_{Ga}^-] = 1.7 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$$

$$D(V_{Ga}) : \begin{array}{l} 612 \text{ \AA en } 1 \text{ h} \\ 1095 \text{ \AA en } 3.2 \text{ h} \end{array}$$

$$D(Si) : \begin{array}{l} 243 \text{ \AA en } 1 \text{ h} \\ 435 \text{ \AA en } 3.2 \text{ h} \end{array}$$

Con estos valores ya es posible una compensación, alcanzándose un valor en la densidad de portadores igual al máximo referido en la literatura para epitaxias de GaAs impurificadas con silicio obtenido por MBE a una temperatura de 600 °C.

V.4 Procesos de crecimiento de GaAs:Si por ALMBE. Superficies (001), con escalones y (113)A

Como se ha citado anteriormente, un proceso decisivo en el conocimiento de la incorporación de impurezas durante el crecimiento por técnicas epitaxiales en fase gaseosa es el estudio de la cinética superficial. Existen varios modelos que interpretan la cinética del crecimiento a baja temperatura [29,30] basados en estudios de RHEED y RD.

Estos estudios hasta ahora sólo han tratado de justificar la cinética de incorporación de los átomos de la red, arsénico y galio, y su dependencia de las condiciones superficiales.

A través de ellos trataremos de aportar nuevas ideas de la incorporación de impurezas como el silicio. En este estudio nos centraremos en las superficies vecinales y desorientadas de las direcciones principales, ya que el silicio presenta un acusado carácter anfótero en ellas. Esta diferencia en la incorporación depende del tipo de superficie (A o B)[31] en la familia de direcciones (11N).

El carácter anfótero del silicio en estas superficies desaparece cuando se realiza un crecimiento por ALMBE a baja temperatura. Esta característica tan radical nos permitirá aportar más información sobre la cinética de esta técnica de crecimiento.

Según los últimos resultados de STM, una superficie (001) de GaAs estabilizada en arsénico, $(2 \times 4)_{As}$, está formada por una distribución regular de dímeros de arsénico perdidos [32]. Estudios de RHEED y RD [5] llegan a la conclusión de que hay al menos un recubrimiento de arsénico, θ , de 0.75. Por lo tanto habrá al menos $0.75 \times N_s$ sitios de galio posibles de ocupar cuando lleguen átomos de galio a la superficie (figura V-7). Una vez que han llegado $0.75 \times N_s$, toda la superficie estará ahora estabilizada en galio. La llegada de más átomos de Ga llevará a la formación de aglomerados de galio, formando una superficie rugosa (figura V-8a).

Los átomos de arsénico que llegan ahora a la superficie se depositan sobre la zona plana de la muestra, pero además se comenzaran a situar en la capa anterior, rellenoando las zonas correspondientes a los dímeros perdido (figura 8b). Los átomos de galio de los aglomerados rellenan ahora estas zonas, formándose de nuevo una distribución de dímeros de arsénico.

V.4.1 Crecimiento de GaAs:Si en superficies vecinales de la (001)

Estas superficies son aquellas que tienen un pequeño ángulo con respecto a la dirección (001) GaAs. Están caracterizadas principalmente por la existencia de escalones en ellas. La densidad de estos escalones y su longitud dependerá del ángulo que tenga con respecto a la superficie principal. A mayor ángulo, mayor densidad de escalones y menor longitud de estos.

La existencia de esos escalones nos abre a una nueva cinética superficial. El borde del escalón ofrece una nueva disposición atómica, apareciendo un nuevo sitio,

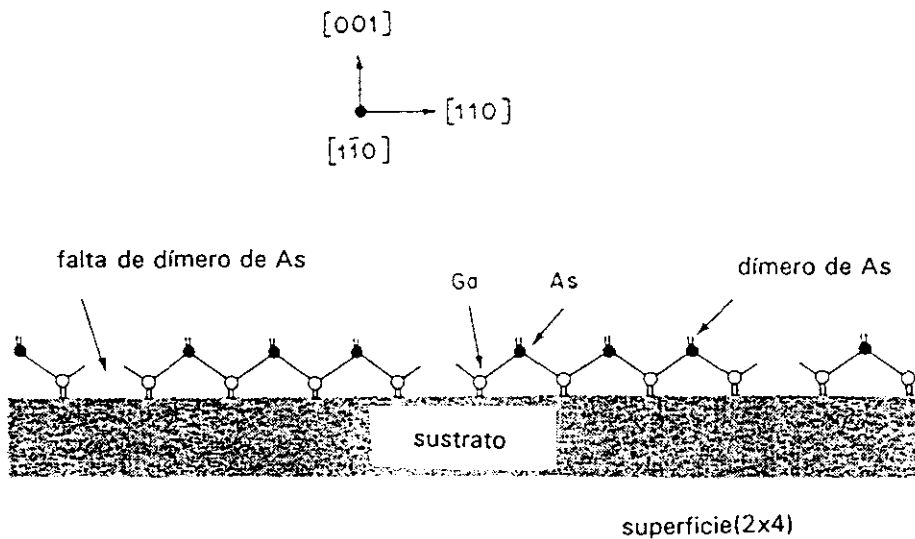


Figura V-7 Vista esquemática de una superficie de GaAs (001) con una reconstrucción (2x4) estabilizada en arsénico. Se observa un recubrimiento de arsénico, θ_{As} , de 0.75.

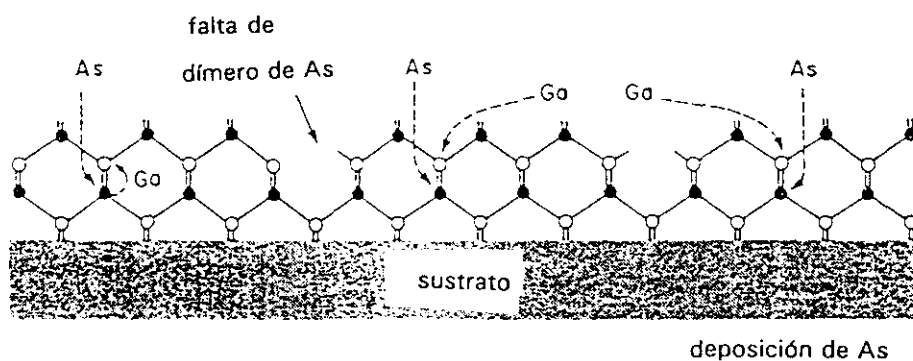
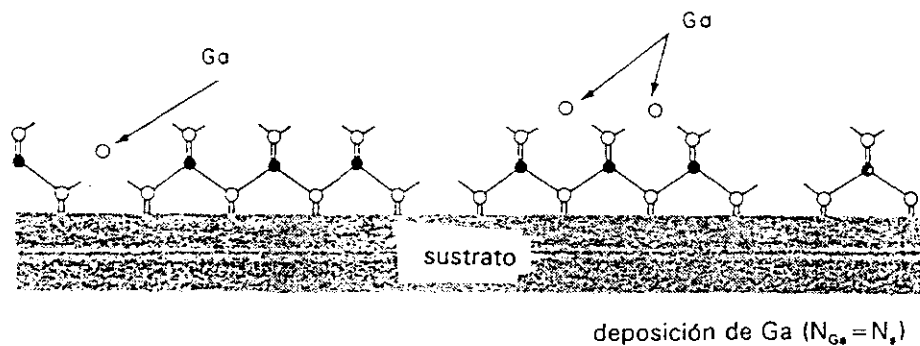


Figura V-8a Deposición de galio en una superficie (001) de GaAs con una reconstrucción (2x4) estabilizada en arsénico. Primero llega a un recubrimiento $\theta_{Ga}=0.75$ formando posteriormente aglomerados de galio.

Figura V-8b Deposición de arsénico sobre la superficie de la figura V-8a. Además de alcanzar un recubrimiento de $\theta_{As}=0.75$ se completa la capa inferior.

con un entorno diferente, y de gran importancia para el crecimiento.

Primero tendremos que diferenciar entre las diferentes distribuciones de átomos en la superficie, dependiendo de la dirección hacia la que se tiene el ángulo de inclinación. Esto es de gran importancia porque se sabe, mediante estudios de RHEED, que la difusión en una superficie en la dirección $[\bar{1}10]$ es 4 veces mayor que en la $[110]$ [33]. También se observó una mayor velocidad de crecimiento de GaAs en la dirección $[\bar{1}10]$, debido probablemente a esa mayor difusividad superficial.

En la figura V-9 se observa la distribución de los átomos en una superficie tipo B. En una superficie inicial $(2 \times 4)_{\text{As}}$, los átomos de arsénico forman dímeros en la dirección $[110]$ para estabilizarse entre ellos y alcanzar un mínimo de energía superficial. Esto no puede realizarse en el caso del átomo de arsénico en el escalón, que ofrece un enlace sp^3 activo. Un átomo de galio que llegue al escalón, podrá reaccionar fácilmente, provocando a su vez la ruptura del dímero contiguo. De esta manera el escalón irá avanzando al absorber los átomos de galio que van llegando. Este proceso es energéticamente más favorable, ya que sólo se rompe un dímero, quedando sólo un enlace activo. En el caso de un átomo de galio reaccionando en la superficie fuera del escalón, se rompen dos dímeros de arsénico, generando por tanto un proceso de mayor energía superficial.

Para que el proceso de crecimiento por escalones sea importante, la distancia media entre escalones deberá ser menor que la longitud de migración de los átomos de galio en la superficie.

La zona de un escalón en una superficie tipo A (superficie (001) inclinada en la dirección $[110]$) se puede observar en la figura V-10. Aquí los dímeros de arsénico están situados paralelamente al escalón. En dicho escalón ahora un átomo de galio tiene un enlace activo, pero es difícil que otro átomo de galio reaccione con él, porque tiene un fuerte carácter aceptor. Esto dificulta el crecimiento por escalones en esta superficie.

Se puede forzar el crecimiento de este tipo de escalones aumentando suficientemente la presión de arsénico. Así los átomos de arsénico reaccionan con

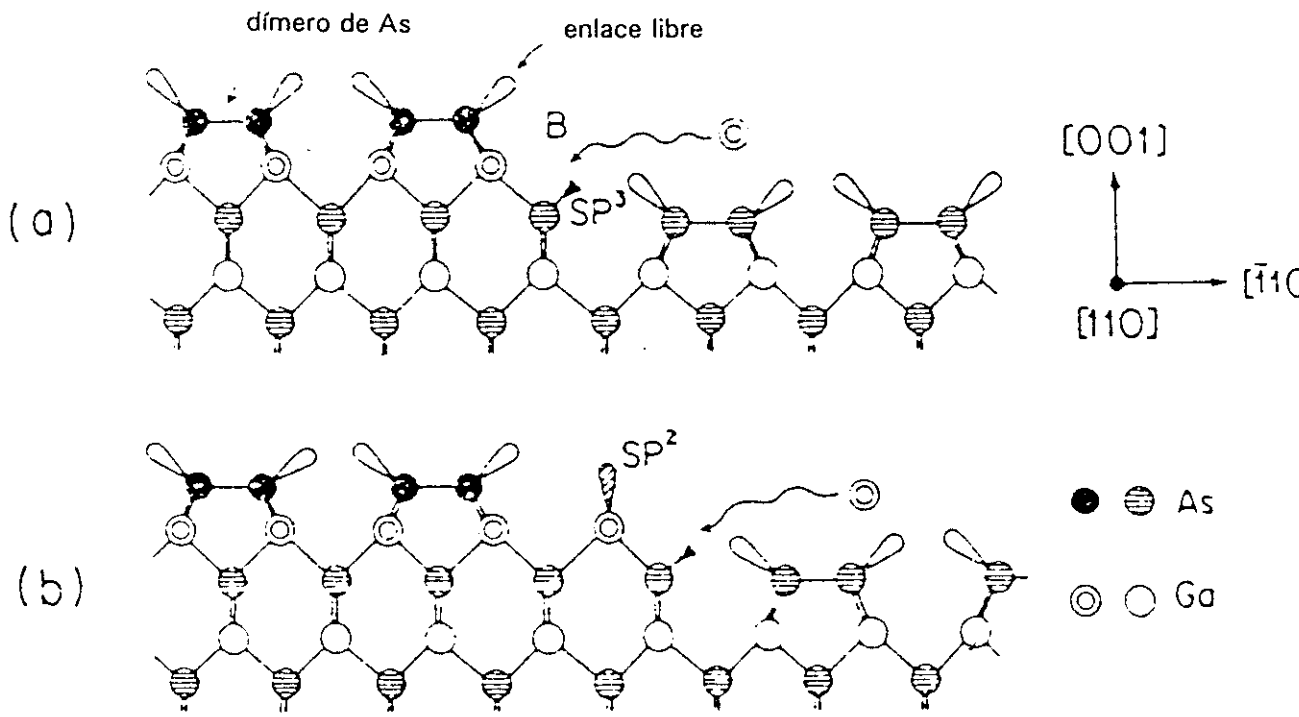


Figura V-9

Distribución de los átomos de Ga y As en una superficie (110) tipo B. Los escalones van perpendiculares a las líneas de dímeros de As.

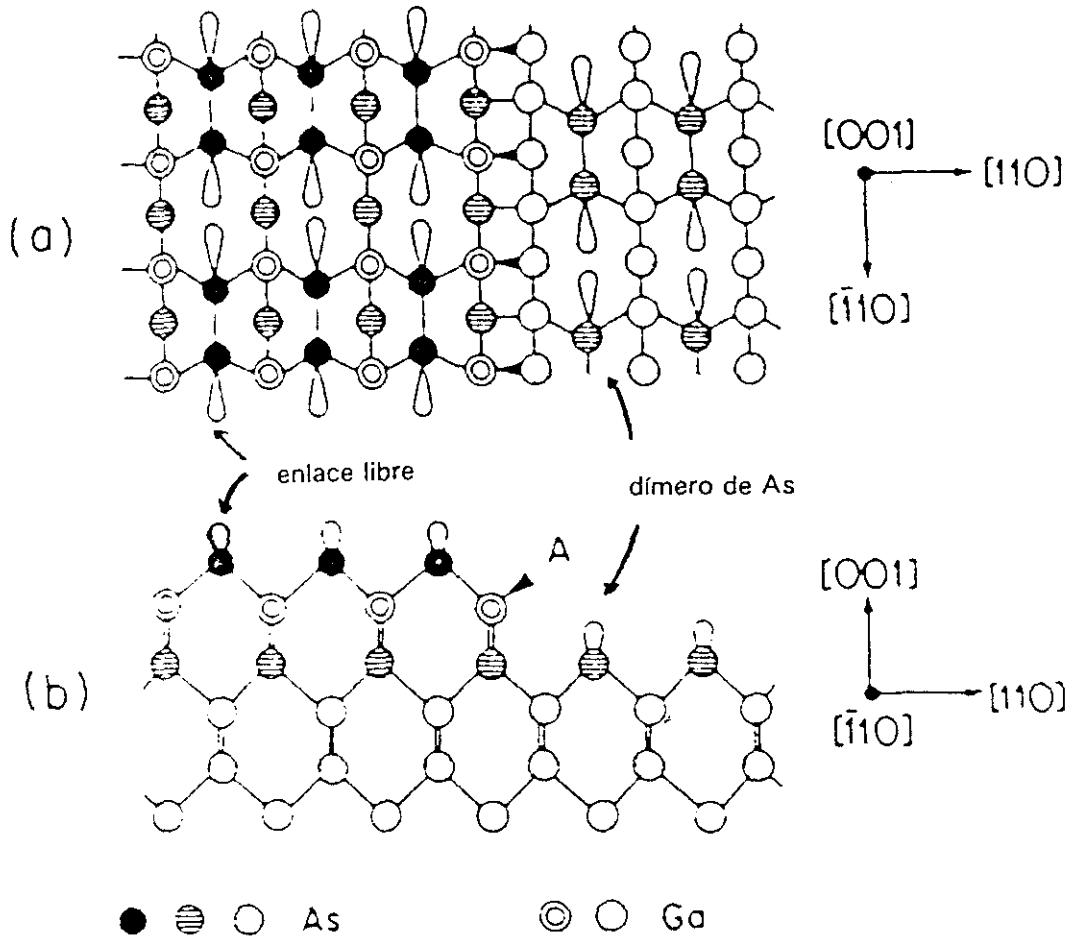


Figura V-10

Distribución de los átomos de Ga y As en una superficie de GaAs (110) vista desde (a) la dirección [001] y (b) desde la [-110]. Se observa que ahora los dímeros de arsénico van situados paralelamente al escalón.

el galio del escalón, favoreciendo la incorporación de otro átomo de galio.

Basándonos en este modelo de crecimiento, ahora sólo tenemos que incorporar en nuestra cinética los átomos de silicio. Este átomo tiene un comportamiento más parecido al del galio que al de arsénico, siendo más favorable energéticamente su incorporación en un sitio de galio, por lo tanto es de esperar que siga la cinética de este tipo de átomos.

Un átomo de silicio en una superficie sin escalones y siguiendo el primer modelo se incorporará en posiciones de galio, de manera similar a como lo hace el galio. Este proceso seguirá hasta que el número de átomos de impureza sea elevado ($> 10^{19} \text{ cm}^{-3}$), abriéndose entonces la posibilidad de que la migración de los átomos de silicio (menor que la de los de galio) no sea suficiente para ocupar todos vacantes de galio y algunos comiencen a incorporarse en sitios de arsénico. Así el aumento en la incorporación de silicio en posiciones de galio viene dado por un aumento de la movilidad superficial .

Siguiendo el modelo por crecimiento por escalones, se puede ver que en un tipo B, se favorece la incorporación del silicio en el escalón y en posiciones de galio, por ser un sitio de alta reactividad.

Por el contrario, en una superficie vecinal tipo A, la incorporación de silicio en posiciones de galio sólo se consigue con una alta presión de arsénico.

Estos modelos están apoyados por los resultados obtenidos con epitaxias obtenidas por MBE en muestra con superficies desorientadas respecto a la dirección (001).

Ballingall [31] ya observó esta diferencia en caras (110). Más tarde se observó un comportamiento eléctrico distinto para las superficies tipo A y B en superficies (11N) [34].

V.4.2 Incorporación de impurezas en superficies desorientadas de la dirección (001). (113)A

Como ya ha citado anteriormente la incorporación de átomos en un crecimiento epitaxial depende mucho de la estructura superficial. Es por tanto muy diferente la cinética de incorporación de los distintos átomos en diferentes superficies. La distribución y tipo de enlaces existentes en la superficie van a hacer que en las mismas condiciones de crecimiento la incorporación atómica dependa de ellos.

Las superficies del tipo (11N) se pueden considerar como una mezcla de superficies del tipo (110) y (001).

En una superficie (001) se tiene una distribución de átomos en la superficie como se puede observar en la figura V-11. Hay una distribución regular de enlaces dobles de arsénico o de galio, dependiendo de que la última capa esté formada por unos u otros. En esta dirección los átomos de arsénico y galio se alternan en distintos planos. Los enlaces de galio y arsénico están orientados en direcciones perpendiculares.

En una superficie (111) los átomos de galio y arsénico tienen un enlace simple en esa dirección. Pero como se puede ver en la figura V-12 hay dos superficies diferentes, una estará formada por átomos de arsénico (tipo B) y otra por átomos de galio (tipo A).

Una superficie del tipo (11N) tendrá por tanto una sucesión de enlaces de uno u otro tipo. Veamos más detenidamente una superficie de este tipo, por ejemplo la (113). Como se puede ver en la figura V-13 esta superficie se puede descomponer en escalones, uno el tipo (001) y otro del tipo (111). Este último escalón tiene los enlaces sencillos que son más reactivos que el doble de la superficie tipo (001), ya que la incorporación de un átomo no tiene que llevar a un aumento de la energía superficial.

La incorporación del silicio en el crecimiento por MBE en condiciones standard en la superficie (111)A se produce en sitios de arsénico, mientras que en la (111)B en sitios de galio [34], generándose muestras tipo p y n respectivamente. La diferencia en la incorporación del silicio se justifica a partir de los estudios por RHEED de estas superficies. En una superficie(111)B hay dos reconstrucciones

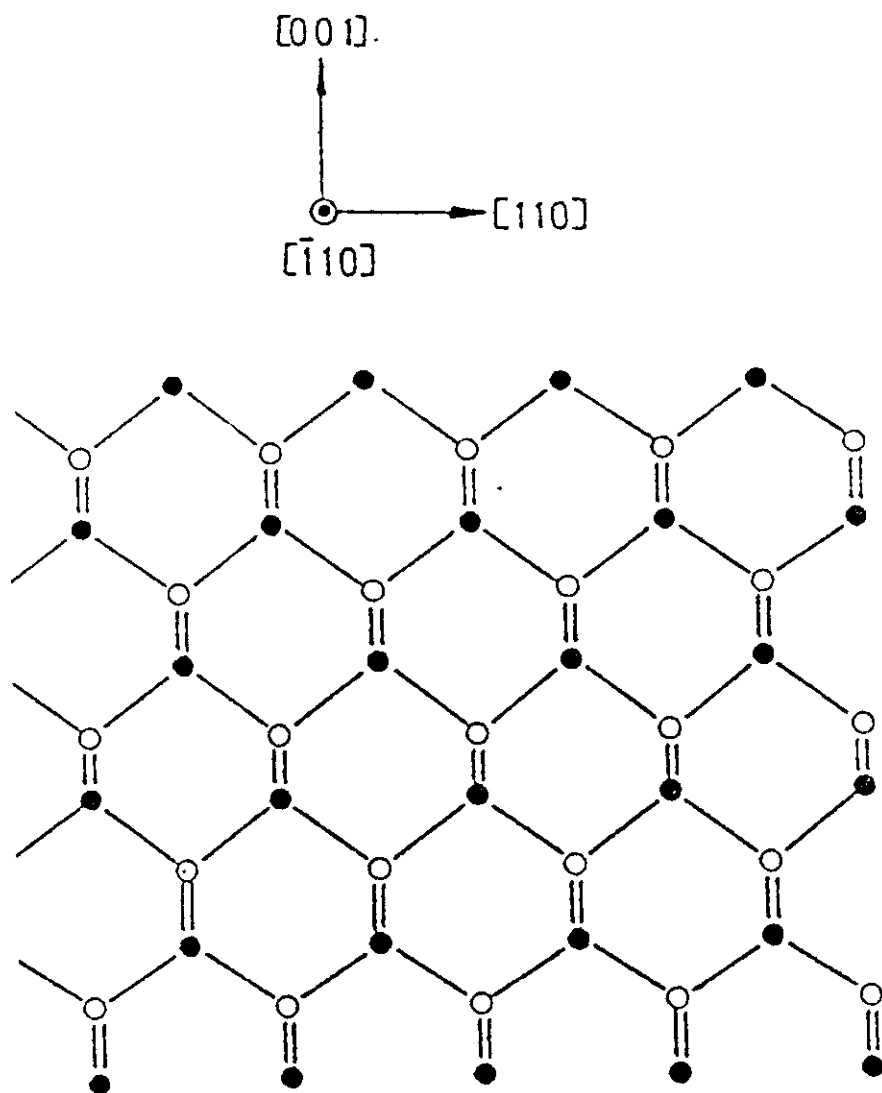


Figura V-11

Esquema de la distribución de los átomos de Ga y As en una superficie (001).

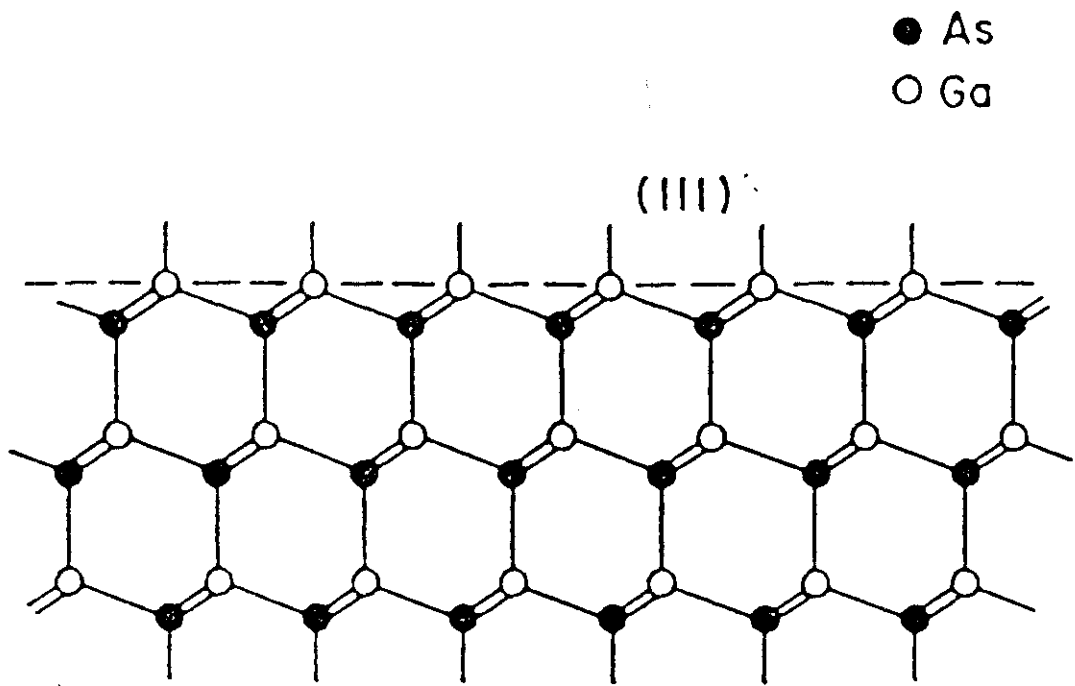


Figura V-12 Esquema de la distribución de los átomos de Ga y As en una superficie (111).

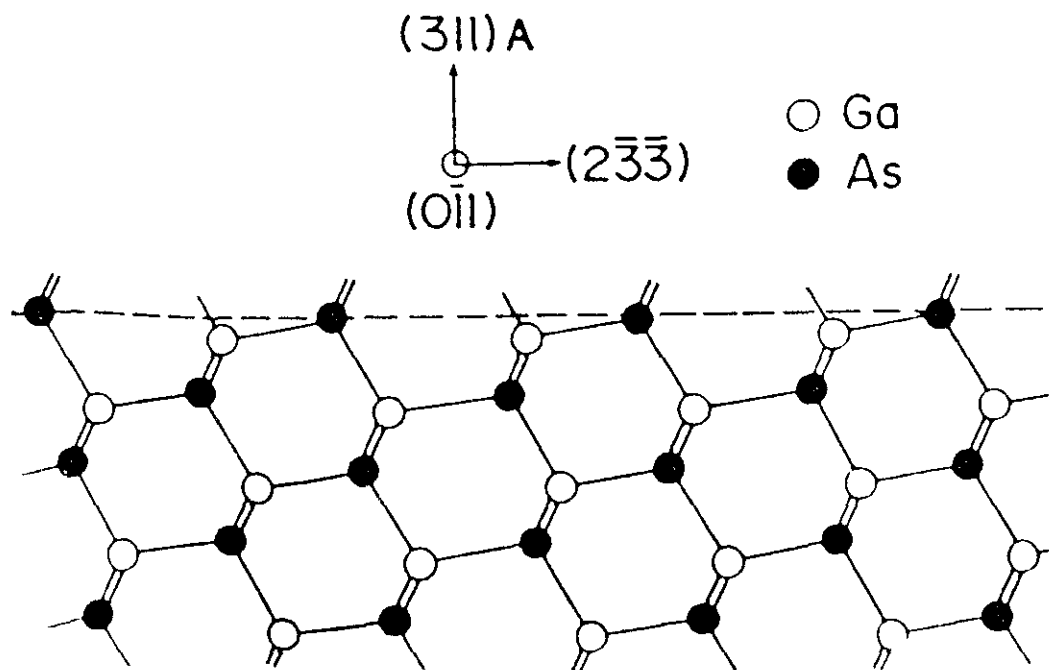


Figura V-13 Esquema de la distribución de los átomos de Ga y As en una superficie (311)A.

posibles, una (2x2) que corresponde a una superficie estabilizada en arsénico y una $\sqrt{19} \times \sqrt{19}$ asociada a una estabilizada en galio. En cambio en una superficie (111)A sólo se observa una estructura (2x2) asociada a una superficie estabilizada en galio. La dificultad de observar una superficie estabilizada en arsénico, lleva a la conclusión de que el coeficiente de adherencia del arsénico en esta superficie es muy bajo durante el crecimiento. Este hecho hace que el silicio se incorpore en las vacantes de arsénico.

Este comportamiento se traslada a las superficies (11N)[31,34-36], pero debe tenerse en cuenta que un aumento en el parámetro N llevará hacia un comportamiento tipo (001). Wang [34] observa un aumento de la compensación a medida que aumenta N, llegando para $N \geq 5$ a comportarse la lámina como una tipo (001).

Nosotros hemos crecido unas láminas con superficie (113)A para observar la influencia de las condiciones de crecimiento en la incorporación del silicio. Como ha podido observarse en este tipo de superficie se manifiestan más radicalmente las variaciones de la cinética de incorporación al variar las condiciones de crecimiento.

Se crecieron las láminas con superficie (113)A junto con otras con superficie (001) utilizadas como patrón. Una primera serie consistió en el crecimiento por MBE convencional de estas láminas impurificadas. La temperatura de crecimiento fue de 580 °C. Los resultados de la caracterización eléctrica son los siguientes:

(001)	$n=2.3 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$	movilidad= 2100 $\text{cm}^2 / \text{V}\cdot\text{s}$
(113)A	$p=1.2 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$	movilidad= 144 $\text{cm}^2 / \text{V}\cdot\text{s}$

La lámina con superficie (001) presenta una densidad de electrones libres muy similar a la concentración de impurezas de silicio introducidas, y tiene una movilidad de acuerdo con las teorías para una compensación baja [37].

Por otro lado, la muestra con superficie (113)A tiene una concentración de huecos de aproximadamente la mitad de las impurezas de silicio introducidas. Esta baja densidad unida a una menor movilidad de los huecos, que la esperada teóricamente, nos indica que hay compensación en nuestra lámina.

En una epitaxia por MBE crecida en condiciones estándar, la incorporación del silicio depende de la orientación de la superficie. La mayor compensación en la lámina tipo p se puede asociar a la existencia de dos tipos de enlaces en la superficie. Como se puede ver en la figura V-13, la superficie (113)A está formada por una mezcla al 50 % de enlaces del tipo (111) y del tipo (001). Los primeros son asociados a la incorporación del silicio como aceptor, mientras que los segundos favorecen la incorporación como donador. Por lo tanto las epitaxias obtenidas estarán compensadas.

Para ver las diferencias del comportamiento del silicio como impureza en superficies del tipo (11N) según la técnica de crecimiento se han crecido otras láminas por ALMBE. Para comparar ambos procesos, se crecieron simultáneamente en el mismo porta-substratos las láminas con superficies en las dos direcciones, (001) y (113)A. La temperatura de crecimiento fue de 350 °C. La densidad de impurezas fue similar a la del anterior crecimiento. Los resultados de la caracterización eléctrica de estas muestras son:

(001)	$n = 1.9 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$	movilidad = 1632 $\text{cm}^2 / \text{V}\cdot\text{s}$
(113)A	$n = 2.4 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$	movilidad = 1655 $\text{cm}^2 / \text{V}\cdot\text{s}$

Las epitaxias sobre superficies (11N) obtenidas por esta técnica de crecimiento ya no son tipo p como las obtenidas por MBE en condiciones estándar. Ahora estas láminas tienen un comportamiento eléctrico tipo n.

Las dos láminas tienen una densidad de portadores similar, aunque la (113)A presenta una densidad un 20 % mayor. Esto nos indica una menor compensación en la lámina con superficie (113)A.

La movilidad es prácticamente igual, pero ésta es menor que la obtenida por MBE en condiciones estándar. Esta diferencia nos lleva a pensar en la existencia de defectos asociados al crecimiento que limitan la movilidad, independientemente del grado de compensación. Este hecho, como ya nos había ocurrido en las láminas crecidas con mucho arsénico (capítulo IV), es debido a defectos nativos por la falta

de estequiometría.

Estos resultados nos muestran una diferencia radical en la incorporación del silicio en la red de GaAs, dependiendo de la técnica epitaxial. Al igual que en el caso de la alta impurificación el crecimiento por ALMBE desplaza la incorporación del silicio a los sitios de galio, alcanzando una eficiencia del orden del 90 % en todo el intervalo estudiado hasta el límite de la densidad de electrones libres en GaAs ($2 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$).

En este tipo de superficies se puede decir que el crecimiento por ALMBE aumenta la reactividad del silicio con los enlaces de arsénico, haciendo que la diferencia entre la incorporación en sitio de galio o arsénico sea más importante.

V.5 Conclusiones

Se han crecido por ALMBE láminas de arseniuro de galio impurificadas con silicio en condiciones de estequiometría de arsénico/galio en la superficie muy diferentes. Cuando se introduce alta densidad de impurezas, hay una incorporación de las mismas como donores en un porcentaje elevado, obteniéndose densidades de electrones libres por encima de $1 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$, independientemente de las condiciones superficiales.

Este resultado podría justificar la existencia de esquinas en la distribución de los dímeros de arsénico en la superficie que compensarían a los donores generados por las impurezas de silicio.

Las láminas con alta densidad de portadores al someterlas a un tratamiento térmico tienen una concentración de portadores menor, alcanzando el mínimo en la densidad máxima de electrones libres obtenida en el crecimiento por MBE en condiciones estándar. La mayor temperatura favorece la movilidad de las impurezas y los defectos nativos para compensar la alta densidad electrónica.

El crecimiento por ALMBE en superficies no principales, del tipo (11N) evita el carácter anfótero del silicio dependiendo de si la superficie es tipo A

(terminada en átomos de galio) o tipo B (terminada en átomos de arsénico).

Para estas superficies el silicio se incorpora siempre como donador. Según esta técnica de crecimiento, la incorporación del silicio en un sitio de galio o de arsénico no depende de la superficie (tipo A o B), siendo favorecida la incorporación como donador.

V.6. Bibliografía

- [1] M. Heiblum, W.I. Wang, L.E. Osterling and V. Deline *J. Appl. Phys.* **54**, 6751 (1983).
- [2] R. Sacks and H. Shen. *APL* **47**, 374 (1985).
- [3] J.H. Neave, P.J.Dobson, J.J. Harris, P.Dawson and B.A. Joyce. *Appl. Phys.A* **32**, 195 (1983).
- [4] M. Ogawa and T. Baba. *Jpn. J. Appl. Phys.* **24**, L572 (1985).
- [5] F. Briones and Y. Horikoshi. *Jpn. J. Appl. Phys.* **29**,1014 (1990).
- [6] D.E. Aspnes, J.P. Harbison, A.A. Studna and T.L. Flores. *Phys. Rev. Lett.* **59**, 1687 (1987).
- [7] T. Murotani, T. Shimaroe and S. Mitsui. *J. Crystal Growth* **45**, 302 (1978).
- [8] M. Kaminska, Z. Liliental-Webe, E.R. Weber, T. George, J.B. Kortticht, F.W. Smith, B-Y. Tsaur and A.R. Calawa. *Appl. Phys. Lett.* **54**, 1881 (1989).
- [9] M. Kaminska, E.R. Weber, Z. Liliental-Weber, R. León and A.U. Rek. *J. Vac. Sci. Technol.* **B7**, 710 (1989).
- [10] M.R. Brozel, A.R. Peaker, J. Nicholas, H.V. Winston, S. Yasuami and W. Potz. "Properties of Gallium Arsenide". EMIS datareviews series N°2.(INSPEC, 1986) cap. 13.
- [11] M. Kaminska, Z. Liliental-Webe, E.R. Weber, T. George, J.B. Kortticht, F.W. Smith, B-Y. Tsaur and A.R. Calawa. *Appl. Phys. Lett.* **54**, 1881 (1989).
- [12] I. Teramoto. *J. Phys. Chem. Sólids* **33**, 2089 (1982).
- [13] R. Heckingbottom, G.J. Davies and K.A. Prior. *Surf.Sci.* **132**, 375 (1983).
- [14] D.G. Deppe and N. Holonyak, Jr. *J. Appl. Phys.* **64**, R93 (1988).

- [15] M. Uematsu and K. Maezawa. *Jpn. J. Appl. Phys.* **29**, L 527 (1990).
- [16] P.D. Kirchner, T.N. Jackson, G.D. Pettit and J.M. Woodall. *Appl. Phys. Lett.* **47**, 26 (1985).
- [17] A.-D. Katnani, P. Chiaradia, H. W. Sang, Jr. and R.S. Bauer. *J. Vac. Sci. Technol.* **B2**, 471 (1984).
- [18] D.J. Chadi. *J. Vac. Sci. Technol.* **A5**, 834 (1987).
- [19] H.H. Farrell and C.J. Palmstrom. *J. Vac. Sci. Technol.* **B8**, 903 (1990).
- [20] M.D. Pashley. *Phys. Rev B* **40**, 10481 (1989).
- [21] D.K. Biegelsen, R.D. Bringans, J.E. Northrup and L.-E. Swartz. *Phys. Rev. B* **41**,5701 (1990).
- [22] I. Tanaka, S. Ohkonchi, T. Kato and F. Osaka. *J. Vac. Sci. Technol.* **B9**,2277 (1991).
- [23] M.D. Pashley and K.W. Haberern. *Phys. Rev. Lett.* **67**, 2697 (1991).
- [24] S. Y. Chiang and G. L. Pearson. *J. Appl. Phys.* **46**,2986 (1975).
- [25] J-L. Lee, L.Wei, S. Tanigawa and M. Kawabe. *J. Appl. Phys.* **68**, 5571 (1990).
- [26] J-L. Lee, L.Wei, S. Tanigawa and M. Kawabe. *J. Appl. Phys.* **70**, 674 (1991).
- [27] M.E. Greiner and J.F. Gibbons. *Appl. Phys. Lett.* **44**, 751 (1984).
- [28] J. L. Lee, D. A. Stevenson and M. D. Deal. *J. Appl. Phys.* **68**,4008 (1990).
- [29] Y. Horikoshi, H. Yamaguchi, M. Kawashima and F. Briones. *J. Crystal Growth* **105**, 326 (1990).
- [30] F. Briones and Y. Horikoshi. *Jpn. J. Appl. Phys.* **29**, 1014 (1990).
- [31] M. Ballingall, B.J. Monis, D.J. Leopold and D.L. Rode,. *J. Appl. Phys.* **59**, 3571 (1986).
- [32] M.D. Pashley, K.W. Haberern, W. Friday, J.M. Woodall and

- P.D. Kirchner. *Phys. Rev. Lett.* **60**, 2176 (1988).
- [33] K. Otha, T. Kojima and T. Nakagawa. *J. Crystal Growth* **95**,71 (1989).
- [34] W.I. Wang, E.E. Mendez, T.S. Kuan and L. Esaki. *Appl. Phys. Lett.* **47**,826 (1985).
- [35] Y. Okano, H. Seto, H. Katahama, S. Nishine, I. Fujimoto and T. Suzuki. *Jpn. J. Appl. Phys.* **28**, L151 (1989).
- [36] T. Takamori, T. Fukanaga, J. Kobayashi, K. Ishida and H. Nakashima. *Jpn. J. Appl. Phys.* **26**, 1097 (1987).
- [37] D.L. Rode and S. Knight. *Phys. Rev. B* **3**, 2534 (1971).

VI Crecimiento por ALMBE de materiales con distinto parámetro de red

VI.1 Introducción

El crecimiento epitaxial de materiales con el mismo parámetro de red que el sustrato limita mucho la variedad de materiales epitaxiados. Los sustratos existentes hoy, son de sólo unos pocos materiales y todos binarios (GaAs, InP, InAs, etc.). Esto sólo nos permite obtener materiales ternarios epitaxiados de determinadas composiciones ($\text{In}_{0.43}\text{Ga}_{0.57}\text{As}$, $\text{Al}_{0.48}\text{In}_{0.52}\text{As}$ sobre InP y AlGaAs para todas las composiciones sobre GaAs), y algún cuaternario de composición determinada para ajustar el parámetro de red al sustrato. Con estos pocos materiales epitaxiados sólo se cubre una parte del espectro de radiación quedando un gran intervalo de longitud de onda sin abarcar.

La posibilidad de crecer epitaxialmente materiales con distinto parámetro de red que el sustrato permite ampliar la ingeniería de la anchura de la banda prohibida a todo el espectro de los semiconductores compuestos III-V. Como se puede observar en la figura VI-1 donde se muestran los diferentes binarios, mediante estructuras tensadas se podría abarcar desde el infrarrojo cercano del InSb, con una energía de la banda prohibida de 0.18 eV ($6.9 \mu\text{m}$) hasta el visible amarillo del AlP con una banda prohibida directa en 3.63 eV ($.34 \mu\text{m}$). Esto nos permite obtener emisores de luz (LED y láseres) y detectores, en este intervalo de longitud de onda.

También es de gran importancia la posibilidad de epitaxiar semiconductores con distinto parámetro de red para compatibilizar tecnologías microelectrónicas tan avanzadas como la del silicio con dispositivos optoelectrónicos (semiconductores III-V). Así se pueden obtener sistemas para comunicaciones monolíticos.

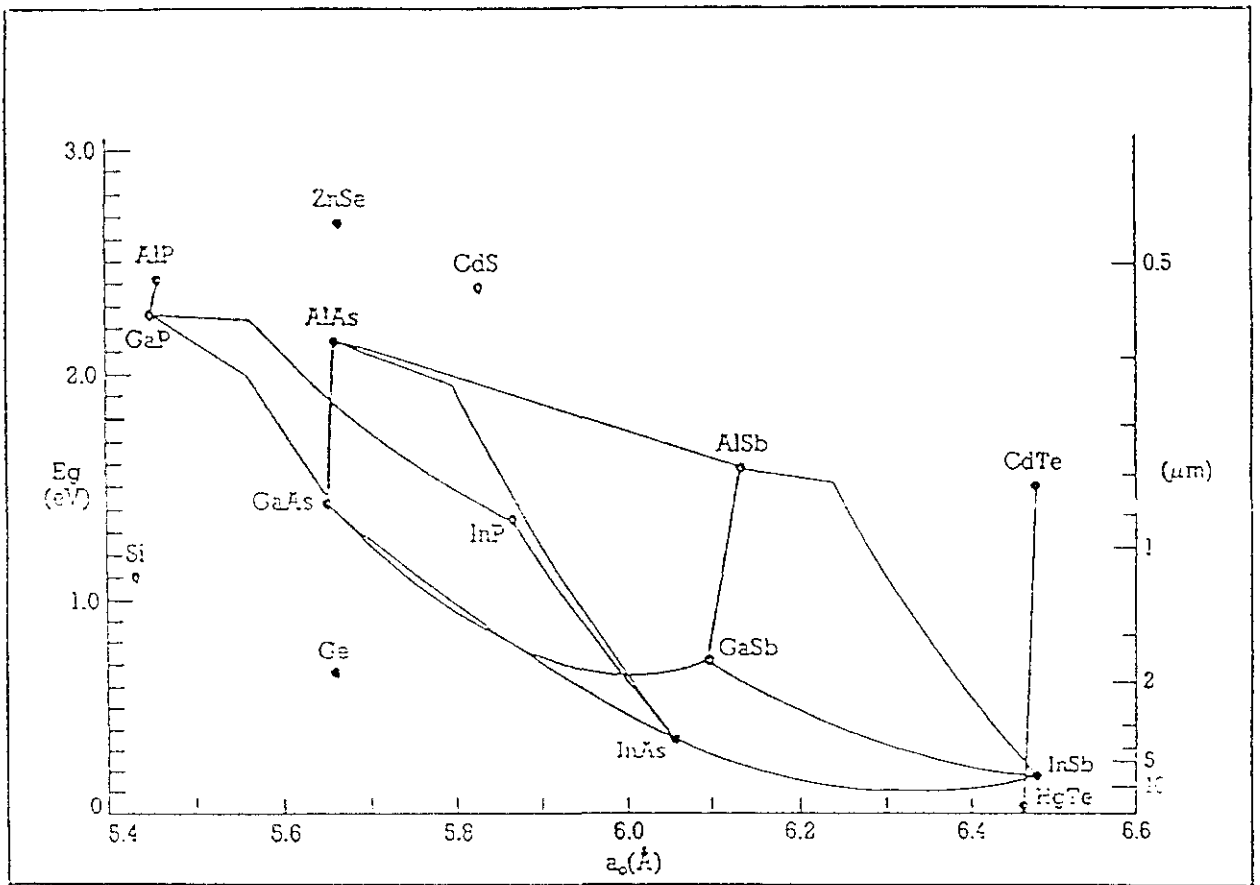


Figura VI-1

Energía de la banda prohibida en función de la constante de red a 300 K para los semiconductores compuestos.

Otra ventaja importante de este tipo de epitaxia es la posibilidad de obtener nuevos materiales con propiedades totalmente nuevas. La utilización posible de un mayor número de materiales en la obtención de heteroestructuras y superredes aumenta el campo de la ingeniería de la banda prohibida. La obtención de superredes directas a partir de silicio y germanio que son materiales indirectos, han abierto nuevos campos a la utilización de estos materiales de tecnología muy avanzada [1].

También hay que citar la importancia que pueden tener las tensiones generadas entre dos semiconductores de parámetro de red diferente. Es conocida la variación que produce una tensión biaxial en las bandas de un semiconductor [2,3]. Por un lado este tipo de tensiones hacen que varíe el ancho de banda prohibida, por otro, las tensiones rompen la degeneración en la banda de valencia entre los huecos ligeros y pesados, desplazando un nivel respecto al otro dependiendo del valor y el signo de dicha tensión. Esto puede ser de gran utilidad para tener huecos ligeros, que poseen una mayor movilidad electrónica, además de una densidad de estados más parecida a la de los electrones en la banda de conducción. Estas propiedades son de gran utilidad en láseres porque favorecen la inversión de población con menor corriente de inyección (menor intensidad umbral [4]). También esto es de utilidad en dispositivos electrónicos de huecos [5].

VI.2 Epitaxias bajo tensión

El crecimiento epitaxial de materiales con distinto parámetro de red, aunque con la misma estructura cristalográfica lleva consigo problemas que desembocan en la disminución de la calidad del material epitaxiado.

Si depositamos átomos de un material con distinto parámetro de red, pero igual estructura cristalina, éstos tenderán a colocarse imitando la red del sustrato. Esta disposición genera una deformación del material depositado, de tal manera que la diferencia entre los parámetros de red en volumen de ambos materiales es nulo,

alcanzándose el ajuste entre ambos. Este estado de deformación se denomina pseudomorfismo. La variación del parámetro de red paralelo, a_{\parallel} , provoca una variación en sentido contrario del parámetro de red perpendicular, a_{\perp} (figura VI-2a). La relación entre ambos viene dada por la relación [6]:

$$e_{zz} = -2 \frac{C_{12}}{C_{11}} e_{xx} \quad (1)$$

donde e_{ii} son las componentes de la deformación y C_{ii} las constantes elásticas. Si el ajuste de red no fuera total, sino que existiera una diferencia en los parámetros de red se llama pseudomorfismo parcial. Este concepto fue introducido en el primer tercio de siglo por Finch y Quarrell en el crecimiento de óxido de zinc sobre zinc [7].

La deformación generada en la epitaxia va acumulando en ella una importante cantidad de energía elástica. Cuanto mayor sea el espesor de la capa deformada, mayor será la energía de deformación elástica acumulada en la epicapa. Esta energía no puede acumularse indefinidamente, sino que llegará un momento que será más favorable la relajación de las tensiones de la red mediante la generación de defectos de desajuste (figura VI-2b).

El que se produzca esta relajación parcial o total de las tensiones generadas por el desajuste de red, dependerá de las propiedades mecánicas y estructurales del material, del espesor crecido bajo deformación, de la diferencia de parámetro de red entre la epitaxia y el sustrato, $f=(a-a_0)/a_0$, y de otros parámetros de crecimiento. Al espesor mínimo para la relajación se le conoce como espesor crítico (h_c).

Hay varios modelos que tratan de explicar la relajación de la red deformada, mediante el balance energético entre la energía de deformación elástica y la energía requerida para distintos procesos de relajación con la aparición de defectos de desajuste.

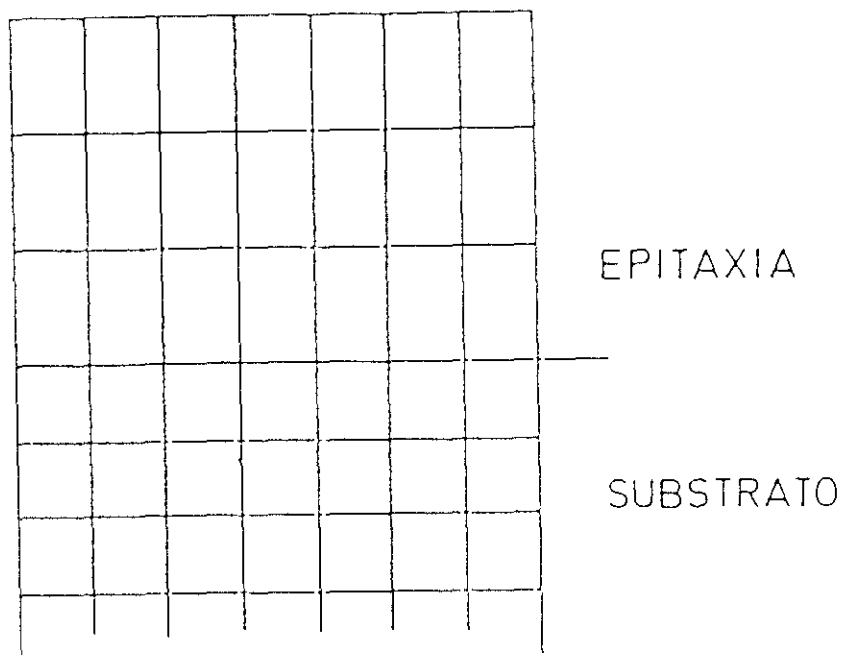


Figura VI-2a

Esquema simplificado de una epitaxia de distinto parámetro de red acoplada al sustrato que ha sufrido una deformación en el parámetro de red perpendicular.

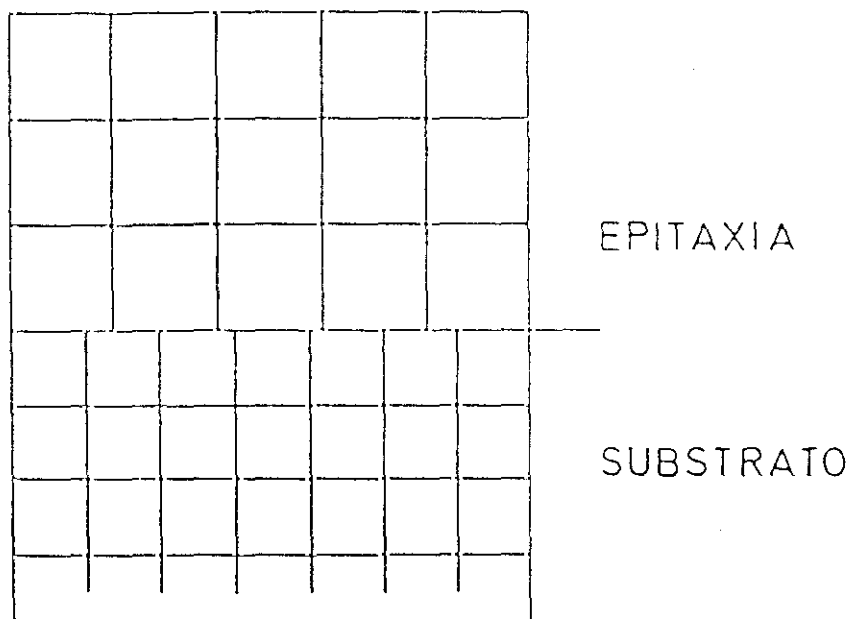


Figura VI-2b

Esquema con la epitaxia desacoplada del sustrato mediante la generación de defectos.

VI.2.1 Modelo de Frank-Van der Merwe

Fue el primer modelo detallado sobre el espesor crítico [8,9]. Se basa en la minimización de la energía de átomos sometidos a dos tipos de fuerzas. Una es la debida a los enlaces con los átomos del substrato y otra a la de sus propios enlaces. La densidad de energía de la intercara entre el substrato y la película es

$$\epsilon_I \propto 9.5 f \left(\frac{Gb}{4\pi^2} \right) \quad (2)$$

donde G es el módulo de cizalladura y b es el módulo del vector de Burgers. Como ϵ_I es la densidad de energía de la intercara, no depende del espesor crecido.

La densidad de energía de deformación por unidad de área de la capa epitaxiada viene dada por la expresión

$$\epsilon_H = 2G \left(\frac{1+\nu}{1-\nu} \right) h f^2 \quad (3)$$

donde se ha asumido la equivalencia entre las dos direcciones paralelas a la superficie.

A partir de estas ecuaciones se obtiene el espesor crítico

$$h_c \propto \frac{1}{8\pi^2} \left(\frac{1+\nu}{1-\nu} \right) \frac{a_0}{f} \quad (4)$$

donde a_0 es la constante de red del substrato.

Como puede verse el espesor crítico depende de la inversa de la diferencia del parámetro de red.

VI.2.2 Modelo de Matthews y Blakeslee

Se basa en el equilibrio mecánico en la relajación del desajuste de red mediante la generación de dislocaciones en arista en una distribución de red rectangular [10-12]. Estas dislocaciones proceden de las existentes en el sustrato, que el campo de tensiones presente en la intercara desvía hacia la epitaxia, y de la formación de lazos de dislocaciones, que bajo tensión son fuentes de dislocaciones.

La energía de una dislocación en arista a una distancia h de la superficie libre es aproximadamente

$$\frac{Gb^2}{4\pi(1-\nu)} \left(\ln \frac{h}{b} + 1 \right) \quad (5)$$

donde ν es el módulo de Poisson.

Si la deformación elástica paralela al plano de la película es ϵ , entonces la separación entre dos dislocaciones de desajuste es $b/(f-\epsilon)$.

La energía de una cuadrícula formada por dos arrays de dislocaciones en arista perpendiculares no interaccionantes entre sí, viene dada por la expresión

$$E_D = (f-\epsilon) \frac{Gb}{2\pi(1-\nu)} \left(\ln \frac{h}{b} + 1 \right) \quad (6)$$

Por otro lado ya hemos visto que la energía de deformación elástica de una película epitaxiada viene dada por la expresión

$$E_H = 2G \left(\frac{1+\nu}{1-\nu} \right) \epsilon^2 h \quad (7)$$

entonces la deformación máxima será aquella para la que la suma de ambas energías sea mínima

$$\left| \frac{\partial E}{\partial \epsilon} \right|_{\epsilon=f} = 0, E = E_\delta + E_H \quad (8)$$

es decir

$$\epsilon^* = \frac{b}{8\pi h(1+\nu)} \left(\ln \frac{h}{b} + 1 \right) \quad (9)$$

además este valor coincide con el desajuste de red entre ambos materiales, f .

De aquí obtenemos el espesor crítico ($f = \epsilon^*$):

$$h_c = \frac{b}{f} \frac{1}{4\pi(1+\nu)} \left(\ln \frac{h_c}{b} + 1 \right) \quad (10)$$

que es similar al de van der Merwe para desajustes de red pequeños, separándose hacia menores espesores críticos cuando hay mayores desajustes.

VI.2.3 Modelo de People y Bean

Los cálculos de Nabarro [13] de las energías de los distintos tipos de

dislocaciones, muestran que la dislocación helicoidal es la de menor energía, siendo esta menor que la de arista por un factor $1/(1-\nu)$ (~ 1.4 aprox.). Este modelo es similar al de Franck-van der Merwe, sólo que utiliza la energía de la dislocación helicoidal en lugar de la de arista [14].

La densidad superficial de energía asociada a una dislocación helicoidal viene dada por la expresión

$$E_c \approx \left(\frac{Gb^2}{8\pi\sqrt{2}a(x)} \right) \ln \frac{h}{b} \quad (11)$$

donde $a(x)$ es la constante de red de la lámina.

De aquí se obtiene una expresión para el espesor crítico

$$h_c \approx \left(\frac{1-\nu}{1+\nu} \right) \left(\frac{1}{16\pi\sqrt{2}} \right) \left[\frac{b^2}{a(x)} \right] \left[\frac{1}{f^2} \ln \frac{h_c}{b} \right] \quad (12)$$

Este espesor crítico es mayor para desajustes de red pequeños ($< 3\%$), comparado con los otros modelos. Sin embargo para desajustes mayores este espesor es mucho menor.

En la gráfica adjunta se puede observar el espesor crítico en función de la diferencia de parámetro de red según los tres modelos citados (figura VI-3).

El modelo de People y Bean es el más apropiado para altos desajustes de red, pero por otro lado hay que tener en cuenta que como se ha demostrado en muestras epitaxiadas, el espesor crítico depende además de las condiciones y de la técnica de crecimiento [15].

En la medida del espesor crítico hay que elegir la técnica adecuada para el desajuste que se tiene porque como veremos a continuación no todas son adecuadas para todos los intervalos de desajustes de parámetros de red.

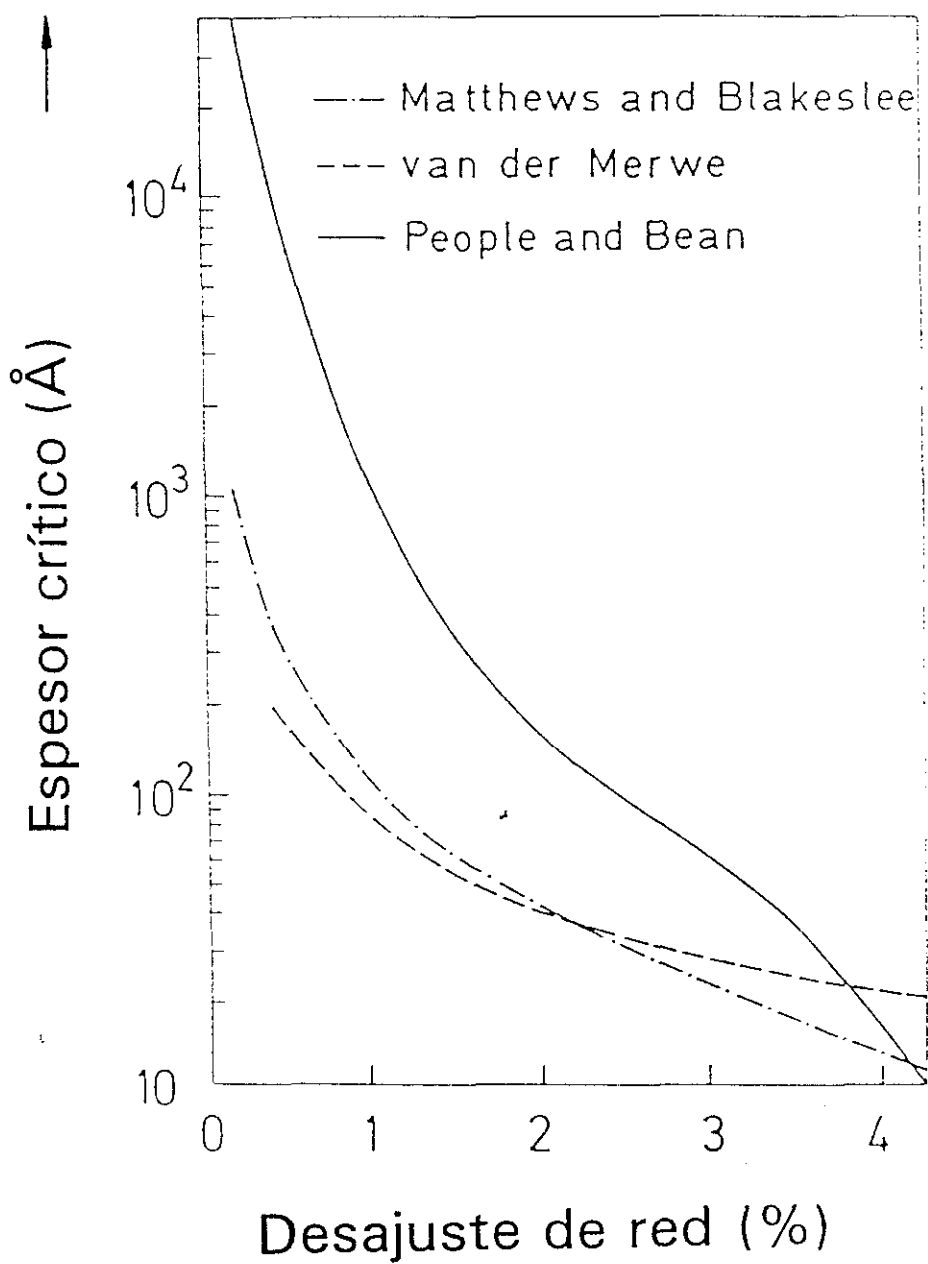


Figura VI-3

Espesores críticos según los diferentes modelos de relajación de la red en función del desajuste de red.

VI.3 Determinación experimental del espesor crítico

La medida del espesor crítico, h_c , se puede hacer por distintas técnicas, pero no todas ellas dan el mismo valor. Se pueden agrupar en dos tipos: directas o indirectas.

Las técnicas directas son aquellas que se basan en la observación directa de las dislocaciones generadas en la relajación de la red. A este tipo pertenece la topografía de rayos X [16], la microscopía de fotoluminiscencia [17] y la microscopía TEM [18,19]. Por otro lado las técnicas indirectas son aquellas que miden las variaciones de las propiedades debidas a las dislocaciones generadas. Así tenemos variaciones en las propiedades eléctricas (densidades de portadores y movilidad Hall) [20], ópticas (anchura y posición energética de la emisión de fotoluminiscencia) [21] o estructurales (parámetro de red paralelo o perpendicular promedio medido por rayos X [22,23] o parámetro de red paralelo superficial mediante RHEED [24-26]).

Dependiendo de la resolución de la técnica y de la influencia de las dislocaciones en la variable que se mida, se tendrá una mayor o menor sensibilidad a la presencia de ellas. Es decir dependiendo de la técnica habrá una densidad mínima de dislocaciones detectable y por tanto el espesor crítico medido será próximo al real o mayor. Esta dependencia del espesor crítico de la técnica experimental utilizada ha generado una dispersión de valores en la literatura.

Así por ejemplo, la medida de la movilidad Hall a bajas temperaturas en heterouniones de alta movilidad de materiales con diferente parámetro de red es una técnica de alta sensibilidad a la presencia de dislocaciones, y por lo tanto los valores del espesor crítico obtenidos son muy próximos a los reales [20].

Por otro lado la difracción de rayos X de doble cristal es una técnica poco sensible, ya que la densidad mínima de dislocaciones que puede detectar es muy alta. Así, sabiendo que la resolución en el parámetro red paralelo a la intercara de un difractómetro de doble cristal es del orden de 1×10^{-4} , la densidad de

dislocaciones detectable será de una por cada 10^4 átomos o una dislocación cada $3 \mu\text{m}$.

VI.4 Crecimiento de estructuras tensadas por ALMBE

El crecimiento de estructuras con distinto parámetro de red nos permite la obtención mediante epitaxia de una mayor variedad de estructuras con características eléctricas, ópticas y estructurales seleccionadas.

Un sistema no estudiado hasta ahora es el de heteroestructuras formadas por capas de arseniuro de indio y arseniuro de aluminio, debido a la gran dificultad que presenta su obtención con buenas características físicas.

Este sistema puede tener utilización como estructura desacopladora o como parte integrante en un dispositivo óptico o eléctrico. Para estudiar sus características se han realizado por ALMBE una serie de láminas con el fin de conocer el crecimiento de un compuesto sobre el otro. Posteriormente se realizaron una serie de láminas con superredes de estos dos materiales y se caracterizaron óptica y eléctricamente.

VI.4 Crecimiento de estructuras InAs / AlAs por ALMBE

El crecimiento de InAs sobre AlAs o viceversa plantea dos problemas muy importantes:

-El crecimiento epitaxial de ambos compuestos por MBE se realiza en condiciones muy diferentes para cada uno de ellos. Para obtener una lámina de alta calidad de AlAs, la temperatura de crecimiento deberá ser alrededor de 700°C . Por el contrario el InAs tiene una temperatura de crecimiento óptima mucho menor. Esto genera problemas en el crecimiento del InAs, porque el coeficiente de incorporación del In en la superficie depende de la temperatura siendo muy pequeño a 700°C [27-29] (figura VI-4).

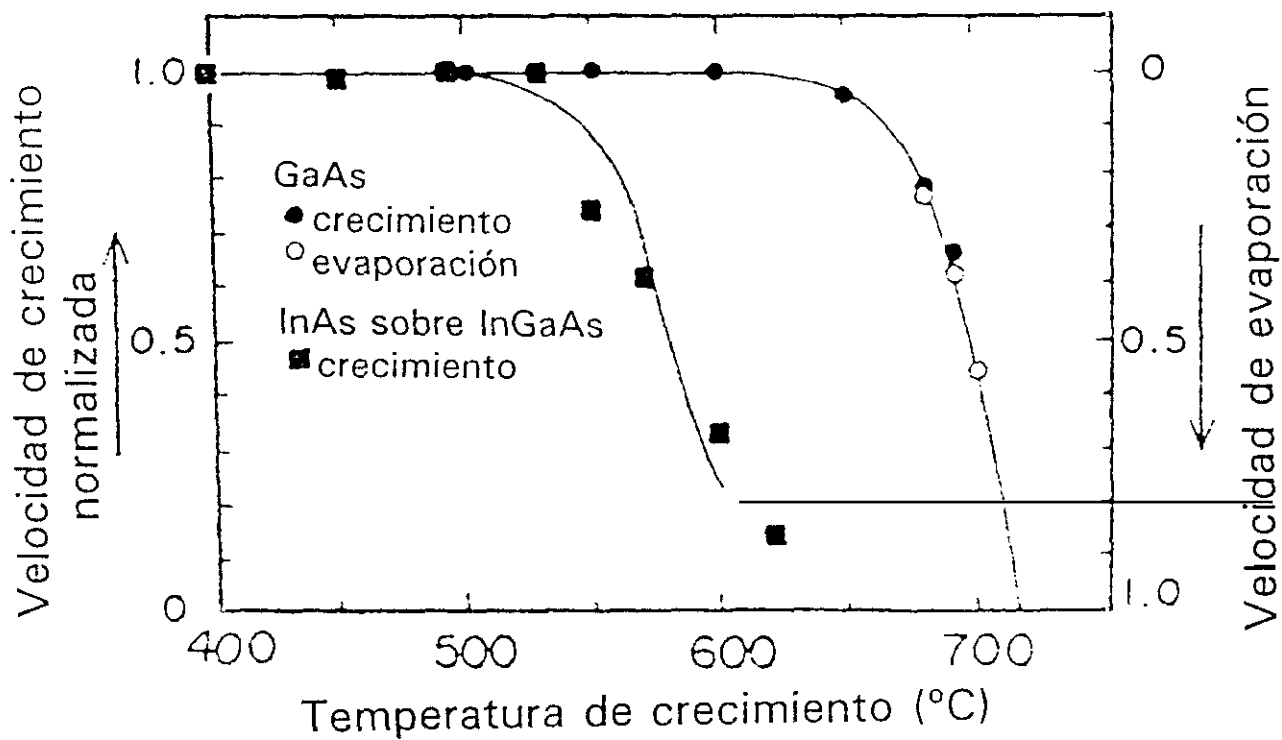


Figura VI-4 Influencia de la temperatura del sustrato en la incorporación de In durante el crecimiento de GaInAs.

-Ambos compuestos, aunque poseen la misma estructura cristalográfica (zinc-blenda), tienen el parámetro de red diferente:

$$a_{\text{InAs}} = 6.0583 \text{ \AA}$$

$$a_{\text{AlAs}} = 5.660 \text{ \AA}$$

Esta pequeña diferencia en el parámetro de red, $\Delta a = 0.3983 \text{ \AA}$, genera unas tensiones muy elevadas. Por ejemplo, una deformación del 1% produce tensiones en el plano del orden de 10 kilobares [16]. Esto lleva a la acumulación de alta densidad de energía elástica en la intercara. Esta energía se podrá relajar con la aparición de defectos de desajuste que hacen que el material obtenido sea de mala calidad cristalina, haciendo inservibles este tipo de epitaxia para su uso optoelectrónico.

Estas dos grandes dificultades han impedido hasta ahora la epitaxia conjunta de estos dos compuestos con una alta calidad cristalina mediante la técnica MBE convencional. El desarrollo del ALMBE, como técnica epitaxial de baja temperatura de sustrato ha abierto la posibilidad de obtener láminas de InAs sobre GaAs con una alta calidad cristalina [30].

El crecimiento de AlAs por la técnica de ALMBE se ha realizado con éxito a temperaturas de hasta $350 \text{ }^\circ\text{C}$, obteniéndose láminas de gran calidad sobre GaAs [31]. Este hecho hace compatible el crecimiento de este compuesto con InAs, que como se puede observar en la figura VI-4, tiene un coeficiente de incorporación en la superficie de la unidad a esta temperatura.

Utilizando la Epitaxia de Haces Moleculares de Capas Atómicas se ha realizado un estudio del crecimiento de capas gruesas de InAs sobre AlAs y viceversa [32].

VI.4.1 Crecimiento por ALMBE de InAs sobre AlAs

Las muestras fueron crecidas sobre un sustrato de GaAs (100) no dopado,

sobre el que se epitaxió una capa amortiguadora de GaAs por MBE en condiciones estándar, para partir de una superficie de gran calidad. La presión de As_4 equivalente utilizada está en el rango de $3-5 \times 10^{-6}$ torr.

Después de crecer esta capa amortiguadora se bajó la temperatura del sustrato hasta $400^\circ C$ sin flujo de arsénico en la muestra, para evitar la incorporación de éste en la superficie, que provoca una disminución en la intensidad del haz especular del diagrama RHEED. En estas condiciones se creció la capa base de AlAs mediante ALMBE, suministrando continuamente el elemento III y pulsando el arsénico, manteniendo éste 0.3 segundos abierto y 0.7 cerrado, coincidiendo con la deposición de una monocapa de AlAs. Esta capa de AlAs es de 3000 \AA de espesor, lo que nos garantiza una buena calidad superficial. Además estudios sobre la epitaxia por ALMBE de AlAs sobre GaAs han revelado la buena calidad óptica y estructural de la lámina [31].

Sobre esta superficie de AlAs y a la misma temperatura se epitaxió una capa de InAs de $0.3 \mu m$. Las condiciones de crecimiento fueron las mismas que para la capa base de AlAs. Se suministró continuamente In, mientras que el arsénico se introdujo durante 0.3 segundos en un ciclo de un segundo.

Durante el crecimiento se observó el diagrama RHEED, y se almacenó mediante una cámara CCD conectada a una grabadora de vídeo en una cinta para su posterior estudio. En este diagrama se estudió el desajuste de red del InAs crecido sobre AlAs mediante la medida de la distancia entre las barras (10) y (01) del diagrama. Esta distancia, d , es inversamente proporcional al parámetro de red del cristal paralelo a la superficie.

En la figura VI-5 se observa la variación de d en función del espesor de InAs crecido sobre AlAs. La rápida disminución de d indica que el parámetro de red paralelo a la superficie aumenta rápidamente desde el valor del parámetro del AlAs al del InAs. Cuando se han depositado 3 monocapas de InAs se empieza a ver cómo el parámetro de red paralelo a la superficie comienza a aumentar. En sólo 6 monocapas se alcanza el parámetro de red en volumen del InAs, por lo que dentro del error experimental ($\sim 0.3 \%$) hay una completa relajación de la red.

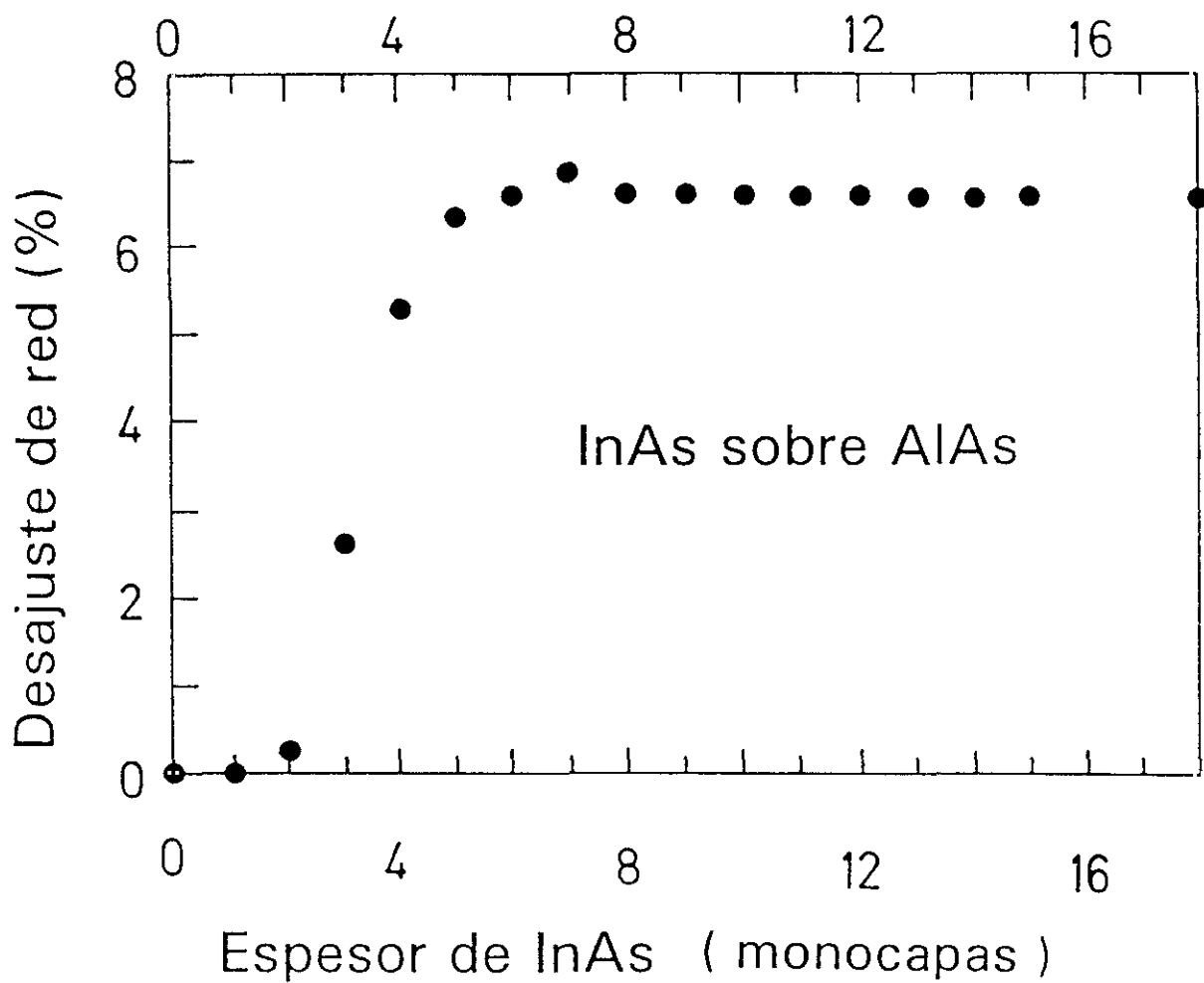


Figura VI-5

Variación del parámetro de red del InAs en función del espesor en el crecimiento por ALMBE de InAs sobre AlAs.

Este resultado para el valor del espesor crítico está de acuerdo con el modelo de People y Bean [14], para un desajuste de red del 7.4 %. Este modelo predice un espesor entorno a 2 monocapas, mientras que lo obtenido por nosotros experimentalmente ha sido 3 monocapas.

En la figura VI-6 se muestra la evolución de la anchura a mitad de altura de la barra (00) del diagrama RHEED, durante el crecimiento de las primeras capas de InAs sobre AlAs. En ella se observa un ensanchamiento rápido de la misma después de la deposición de muy pocas capas de InAs. Después de epitaxiar 6 monocapas se alcanza la mayor anchura, coincidiendo con la relajación completa (figura VI-6). A partir de este momento la barra (00) comienza a estrecharse progresivamente, alcanzando una anchura comparable a la inicial de AlAs, después del crecimiento de 15 monocapas.

La observación de máximos de difracción difusos y anchos durante el crecimiento de InAs sobre AlAs puede ser originado por la pérdida de coherencia en la difracción. Este efecto refleja que para desacoplar la red del InAs de la del AlAs es necesario generar dislocaciones de desajuste. Estas más otros defectos posibles provocan esta falta de coherencia en la difracción.

Durante el crecimiento de las primeras monocapas de InAs sobre AlAs hay una alternancia entre las reconstrucciones (2x4) y (4x2) en la superficie. Hay que hacer notar que las barras de orden fraccionario no muestran variación en su anchura. Este hecho indica que a pesar de la gran diferencia de parámetro de red, el InAs crece sobre el AlAs de una manera bidimensional por ALMBE.

VI.4.2 Crecimiento por ALMBE de AlAs sobre InAs

De manera similar, se ha crecido AlAs sobre InAs [32]. Sobre un sustrato de GaAs (100) y siguiendo el método citado en el apartado anterior se ha crecido una capa de InAs de 0.3 μm de espesor. A partir de los resultados de Ruiz y colaboradores [30] que estudiaron el crecimiento de InAs sobre GaAs por ALMBE

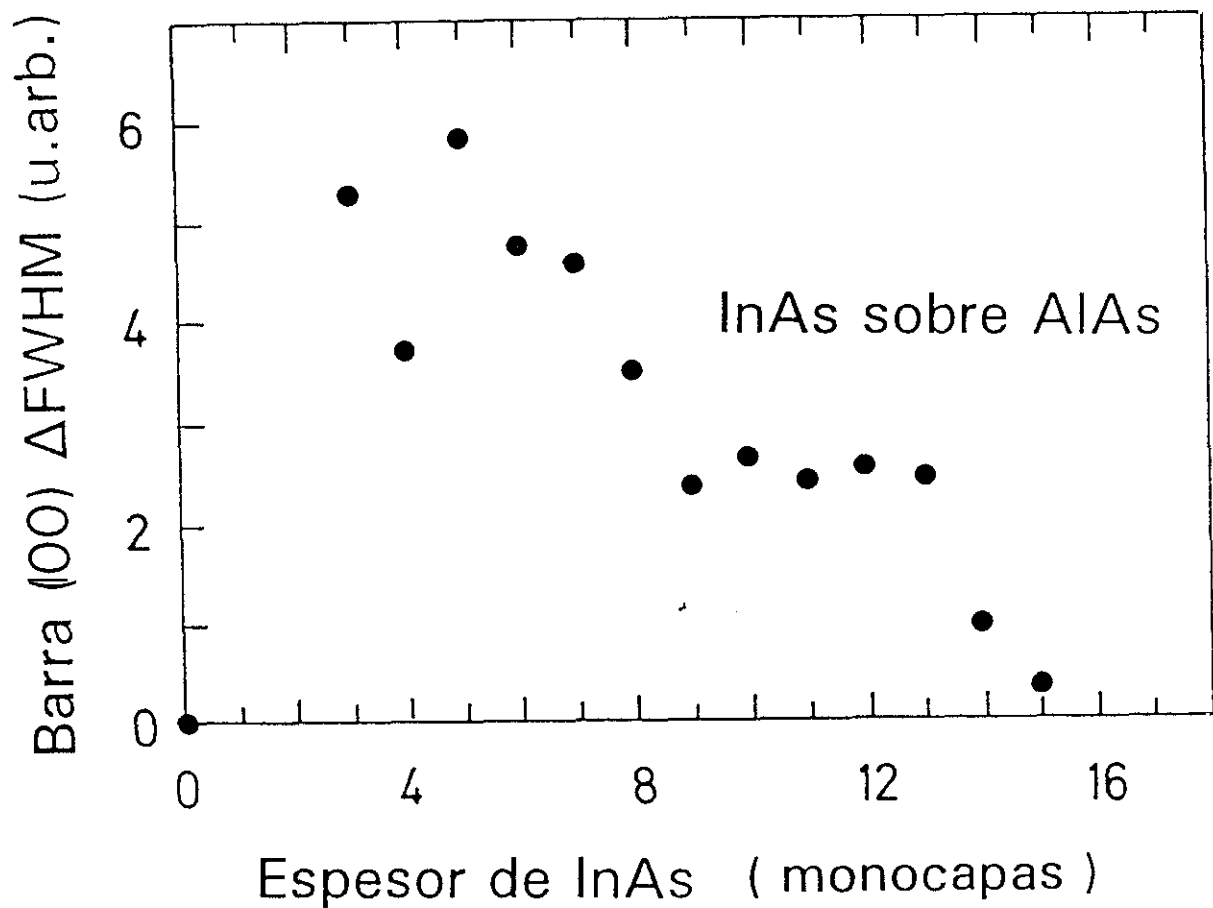


Figura VI-6

Evolución de la anchura a mitad de altura (FWHM) de la barra (00) del diagrama RHEED durante el crecimiento por ALMBE de InAs sobre AlAs.

se sabe que el InAs se desacopla del sustrato en muy pocas monocapas y alcanza una calidad superficial, según el diagrama RHEED, similar a la que poseía el sustrato. Sobre esta superficie de partida se creció la lámina de AlAs.

La evolución del parámetro de red del AlAs sobre InAs, obtenido a partir del diagrama RHEED, se puede observar en la figura VI-7. El comienzo del desacoplo se produce rápidamente al igual que en el caso anterior y de acuerdo al modelo del espesor crítico de People y Bean [14]. Sin embargo la variación hacia el parámetro volumen del AlAs es más lento. Este se alcanza después de depositadas 30 monocapas.

La anchura de la barra (00) del diagrama RHEED (figura VI-8) aumenta progresivamente a partir de las primeras monocapas y no muestra ninguna recuperación según continúa el crecimiento. Este hecho contrasta significativamente con el comportamiento del crecimiento del InAs sobre el AlAs. Esto puede indicar que el proceso de relajación no queda confinado en unas pocas monocapas en la intercara, sino que se extiende hasta unas 30 monocapas.

Por otro lado, a pesar que el proceso de relajación termina después de esas decenas de monocapas, no se observa a continuación ningún estrechamiento de la barra (00). Esto puede llevarnos a considerar una superficie de AlAs algo rugosa. La baja temperatura de este crecimiento podría justificar la existencia de una menor movilidad superficial de los átomos de aluminio y una mayor reactividad química. Sin embargo, otros experimentos realizados [31], han mostrado que el AlAs crecido sobre GaAs por esta técnica y a esta temperatura y condiciones, muestran un crecimiento tipo bidimensional o monocapa a monocapa.

Las diferencias en el proceso de relajación de tensiones entre estos dos materiales pueden ser debidas a la asimetría de la tensión a la que están sometidas. Por un lado el AlAs crece sobre el InAs bajo tensión, ya que posee un parámetro de red inferior al del InAs. Por el contrario, el InAs crece sometido a compresión.

Estas asimetrías en el crecimiento también han sido observadas en el crecimiento de $\text{In}_x\text{Al}_{1-x}\text{As}$ sobre InP por MBE convencional [33]. Estos autores obtienen un mejor crecimiento bidimensional cuando el desajuste de red es positivo,

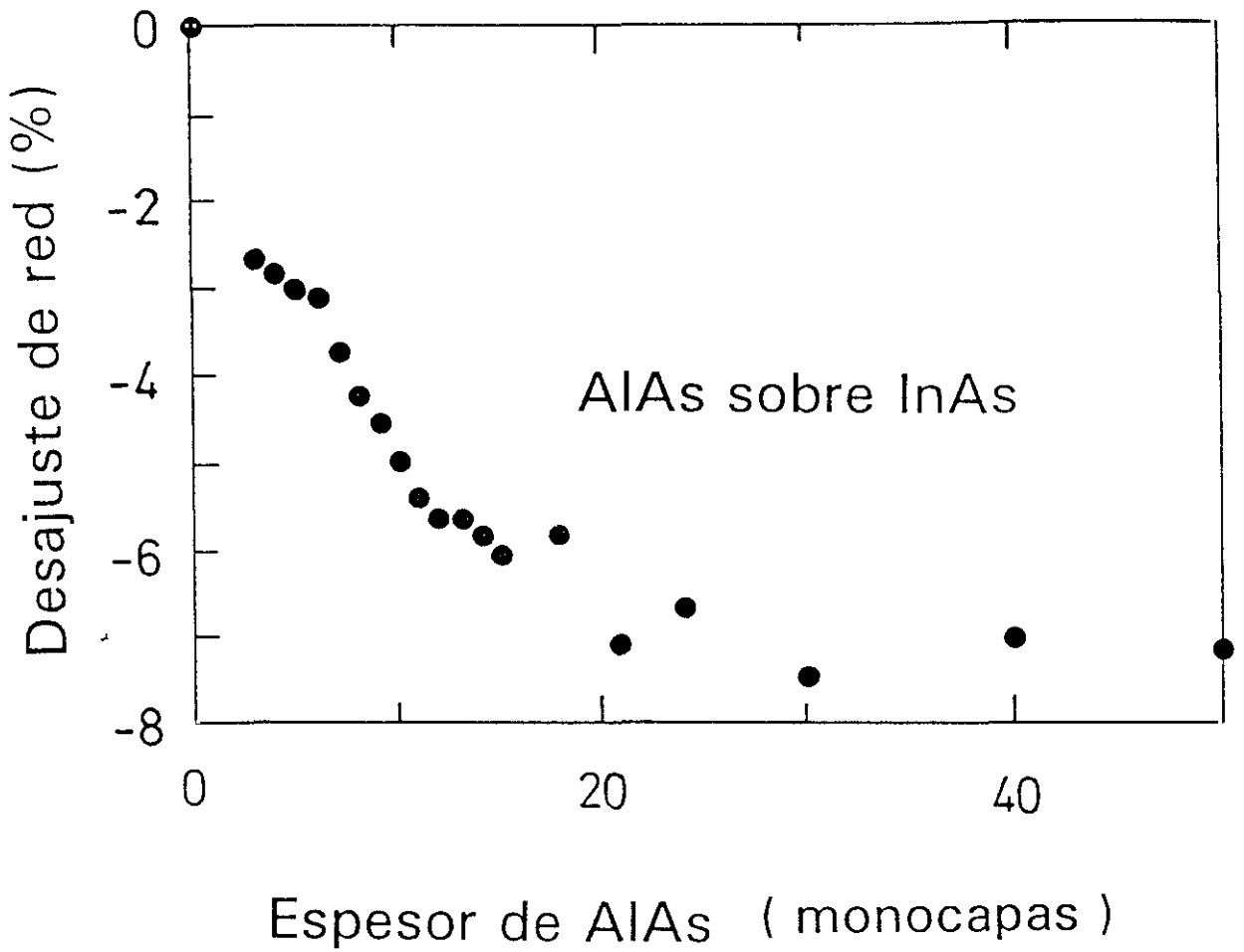


Figura VI-7

Variación del parámetro de red del AlAs en función del espesor en el crecimiento por ALMBE de AlAs sobre InAs.

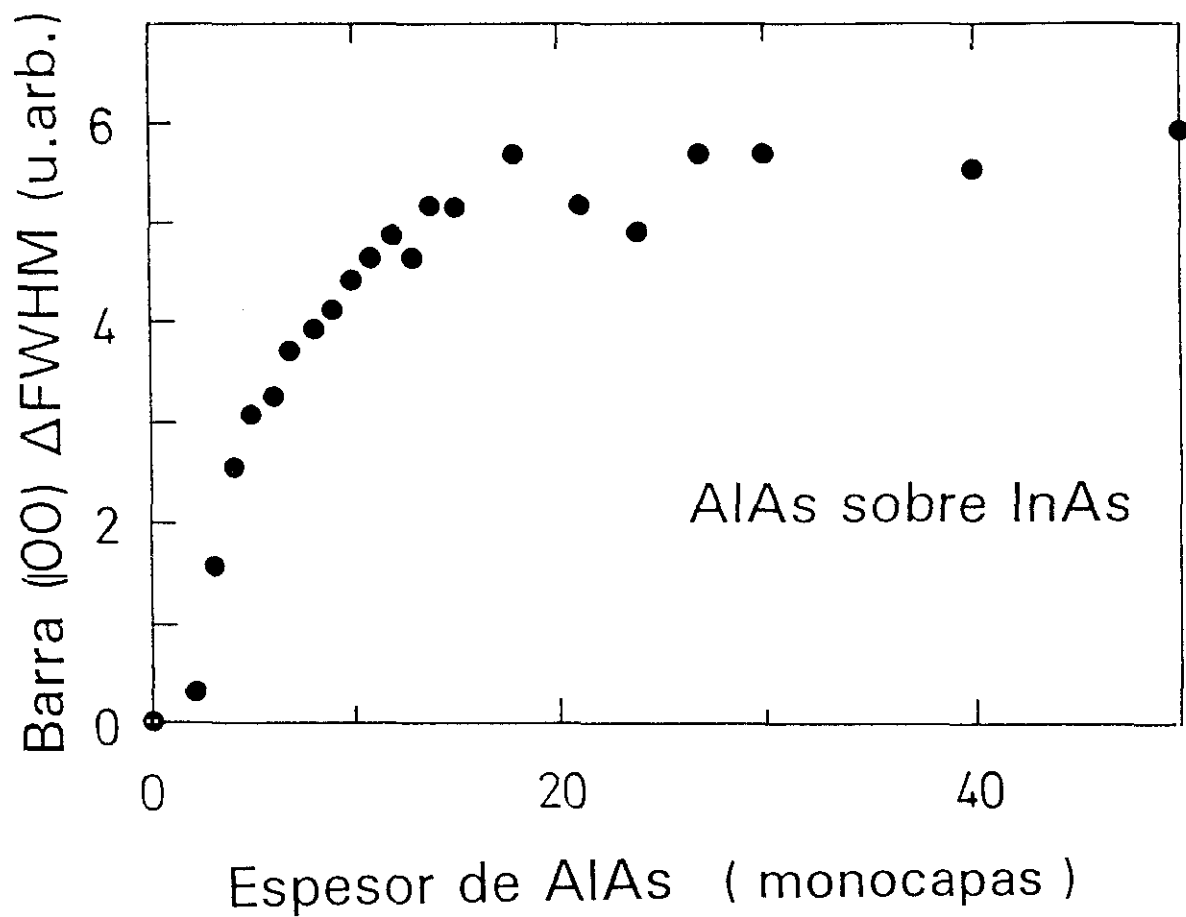


Figura VI-8

Evolución de la anchura a mitad de altura (FWHM) de la barra (00) del diagrama RHEED durante el crecimiento por ALMBE de AlAs sobre InAs.

es decir un crecimiento bajo compresión. Esto también indica que hay una mayor cantidad de indio en la aleación, lo que nos puede hacer pensar en la diferencia de incorporación dependiendo de la relación entre átomos de aluminio e indio. Lievin y colaboradores atribuyeron este efecto a la influencia de la tensión en los enlaces de los cationes y por tanto en la velocidad de migración de los mismos, modificándose los mecanismos de crecimiento.

Cammarata y Sieradzki [34] a partir de estudios de tensiones superficiales en metales han propuesto un modelo termodinámico, donde incluye la diferencia del signo en la tensión en la superficie, para calcular el espesor crítico. De este modelo se desprende que si la epitaxia está sometida a compresión biaxial en el plano de crecimiento, es decir si posee un mayor parámetro de red que el substrato, el espesor crítico es mayor. Aunque este modelo justificaría cualitativamente la diferencia entre el crecimiento de InAs sobre AlAs o viceversa, tenemos que tener en cuenta que los procesos de relajación de la red de estas láminas y por tanto el balance energético entre la deformación elástica y plástica. La energía de formación de defectos de desajuste es diferente para cada material, ya que depende del tipo de enlace y de su energía. Así es importante el grado de covalencia de dichos enlaces [35] para conocer el proceso de relajación.

Por lo tanto el AlAs tendrá una mayor energía umbral de formación de dislocaciones que el InAs debido a su mayor energía de enlace. Esta sería otra explicación para la asimetría en el proceso de desajuste de la red.

VI.4.3 Crecimiento por ALMBE de superredes AlAs/InAs

Basándonos en este estudio del crecimiento de las capas de InAs sobre AlAs y viceversa se han crecido dos series de superredes de AlAs/InAs para estudiar su crecimiento y características:

a) Una serie de cuatro muestras de 0.3 micras de espesor total, formadas por una subcapa constante de AlAs de 15 monocapas y otra subcapa variable de InAs

(1,2,3 y 5 monocapas).

b) Una serie de cuatro muestras de 0.3 micras de espesor total con superredes con una subcapa de InAs constante de 15 monocapas y otra variable de AlAs de 1,3,5 y 10 monocapas.

La caracterización de estas muestras es de gran importancia, ya que se trata de estructuras totalmente nuevas crecidas gracias a la cinética del ALMBE. Las condiciones de la epitaxia fueron iguales a las utilizadas en las capas gruesas citadas en apartados anteriores. La caracterización ha sido de tipo estructural, eléctrica y óptica.

La caracterización estructural se ha realizado por difracción de rayos-x [36] muestran que las superredes con poco contenido en InAs (1 o 2 monocapas) están acopladas al sustrato y tienen gran calidad estructural [36]. Este resultado ha sido corroborado con un estudio de microscopía electrónica de transmisión realizado por C. Ballesteros y J. Piqueras [37] en la superred $(\text{AlAs})_{15}(\text{InAs})_1$. Las superredes con mayor concentración de InAs presentan una mayor densidad de dislocaciones, porque desde el primer período de la superred se desacopla del sustrato, como ya sabíamos del estudio del crecimiento de las capas gruesas.

Las muestras más ricas en AlAs fueron sometidas a un estudio de sus propiedades ópticas, mediante elipsometría y fotorreflectancia [38] y de dispersión Raman resonante [39].

Las muestras ricas en InAs se caracterizaron mediante fotoconducción para conocer sus niveles de energía. Los resultados obtenidos se muestran en la figura VI-9, donde se observa el borde de absorción de dichas superredes [40]. La obtención de una sola transición no abrupta, la existencia de tensiones residuales difíciles de determinar (Raman y rayos-x) y la no existencia en la literatura de parámetros de estos materiales ha hecho inviable la modelización de estas superredes.

Una caracterización eléctrica de estas muestras revela la existencia de una densidad de electrones libres entre 1×10^{16} y $6 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ para las superredes con 15 monocapas de InAs y de 10 a 1 monocapas de AlAs. Esta densidad residual

observada proviene de los defectos de relajación de la red, ya que a mayor diferencia de parámetro de red promedio de la superred y del sustrato (mayor concentración de InAs) mayor densidad de portadores libres obtenidos.

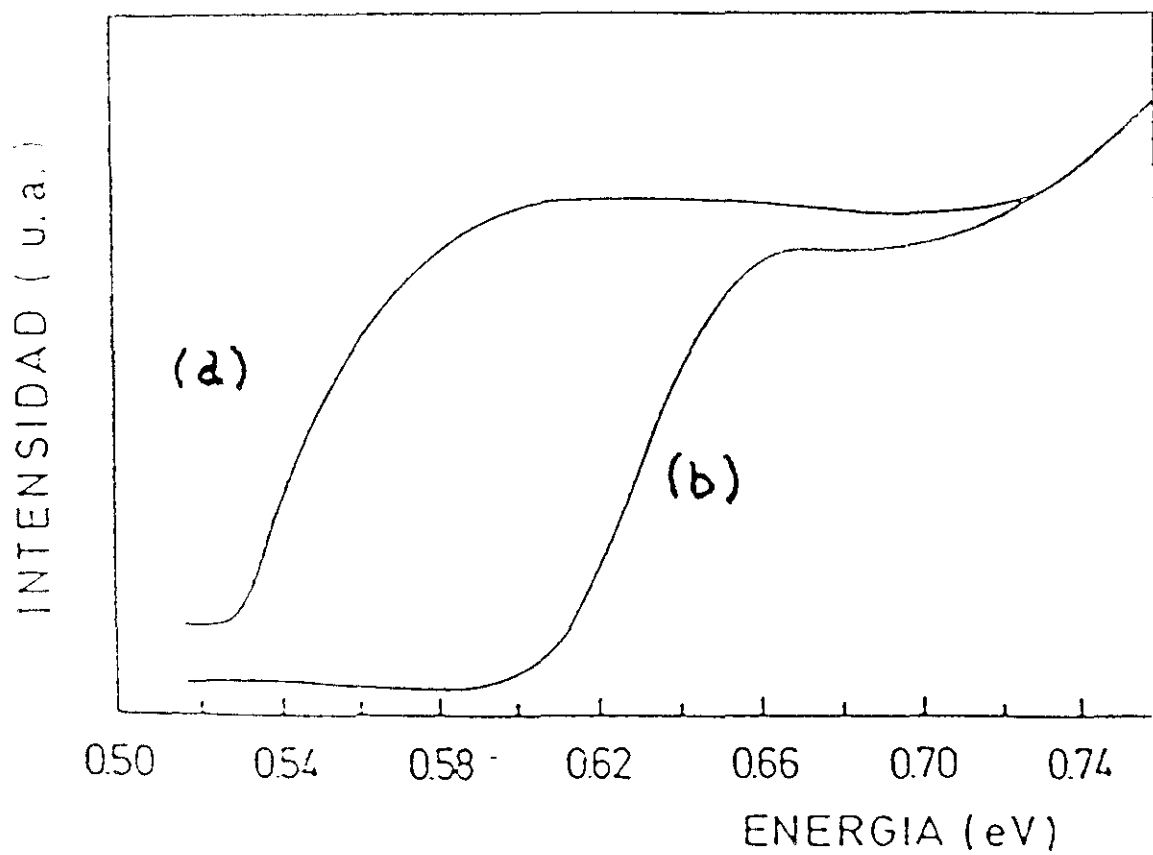


Figura VI-9

Espectros de fotoconducción. a) $(\text{InAs})_{26}(\text{AlAs})_2$. b) $(\text{InAs})_{15}(\text{AlAs})_2$.

VI.5 Bibliografía

- [1] "Strained-Layer Suprlattices: Physics". Ed. T.P. Pearsall. Semiconductors and Semimetals **32**. R.K. Willardson and A.C. Beer eds. (Academic Press, New York 1990).
- [2] C.P.Kuo, S.K. Vong, R.M. Cohen and G.B. Stringfellow, J. Appl. Phys. **57**, 5428 (1985).
- [3] I.J. Fritz and J.E. Schirber, Crystal Properties & Preparation vol. **21**, 83 (1989). Compound Semiconductor Strained-Layer Superlattices. Ed. R.M. Biefeld (Trans Tech Publications, 1989).
- [4] T.J. Drummond, T.E. Zipperian, I.J. Fritz, J.E. Schirber, and T.A. Plut, Appl. Phys. Lett. **49**, 461 (1986).
- [5] D.E. Grider, R.E. Horning, D.K. Arch, P.P. Ruden, T.E. Nohava, D.N. Narum and J.J. Daniels, J. Vac. Sci. Technol. **B7**, 371 (1989).
- [6] C. Kittel. "Introducción a la Física del Estado Sólido". (Ed. Reverté, 1981).
- [7] A.J. Finch and A.G. Quarrell, Proc.Phys.Soc.(London) **48**, 148 (1934).
- [8] J.H. van der Merwe, J. Appl. Phys. **34**, 117 (1963).
- [9] J.H. van der Merwe, J. Appl. Phys. **34**, 123 (1963).
- [10] J.W. Matthews and A.E. Blakeslee, J. Cryst. Growth **27**, 118 (1974).
- [11] J.W. Matthews, J. Vac. Sci. Technol. **12**, 126 (1975).
- [12] J.W. Matthews, A.E. Blakeslee and S. Mader, Thin Solid Film **33**, 253 (1976).
- [13] H. Munekata, L.L. Chang, S.C. Woronick and Y.H. Kav. J. Crystal Growth **81**, 237 (1987).
- [14] R. People and J.C. Bean **47**, 322 (1985).
- [15] F.R.N. Nabarro, Theory of Crystal Dislocations (Clarendon, Oxford,

- 1967), p. 75.
- [16] J.Y. Marzin, J.M. Gerard, P. Voisin and J.A. Braun, Strained-layers Superlattices Physics, cap. 3, p. 55, ed. T.P. Pearsell. *Semicond. and Semimetals* **32** (1990).
 - [17] P.L. Gourley, I.J. Fritz and L.R. Dawson, *Appl. Phys. Lett.* **52**, 377 (1988).
 - [18] J.-P. Reithmaier, H. Cerva and R. Lösch, *Appl. Phys. Lett.* **54**, 48 (1989).
 - [19] C. Herbeaux, J. Di Persio and A. Lefebvre, *Appl. Phys. Lett.* **54**, 1004 (1989).
 - [20] I.J. Fritz, S.T. Picraux, L.R. Dawson, T.J. Drummond, W.D. Laiding and N.G. Anderson, *Appl. Phys. Lett.* **46**, 967 (1985).
 - [21] M. Gal, P.C. Taylor, B.F. Usher and P.J. Orders, *J. Appl. Phys.* **62**, 3898 (1987).
 - [22] P.J. Orders and B.F. Usher, *Appl. Phys. Lett.* **50**, 980 (1987).
 - [23] C.R. Wie, *J. Appl. Phys.* **65**, 2267 (1989).
 - [24] G.L. Price, *Appl. Phys. Lett.* **53**, 1288 (1988).
 - [25] H. Nakao and T. Yao, *Jpn. J. Appl. Phys.* **28**, L352 (1989).
 - [26] G.J. Whaley and P.I. Cohen, *Appl. Phys. Lett.* **57**, 144 (1990).
 - [27] S. Chika, H. Kato, M. Nakayama and N. Sano, *Jpn. J. Appl. Phys.* **25**, 1441 (1986).
 - [28] K.R. Evans, C.E. Stutz, D.K. Lorance and R.L. Jones, *J. Cryst. Growth* **95**, 197 (1989).
 - [29] F. Turco, J. Massies, J.C. Guillaume and J.P. Contour, *J. Vac. Sci. Technol. B* **6**, 775 (1988).
 - [30] A. Ruiz, L. González, A. Mazuelas and F. Briones, *Appl. Phys. A* **49**, 729 (1989).
 - [31] F. Briones, L. González, M. Recio and M. Vázquez, *Jpn. J. Appl. Phys.* **26**, L1125 (1987).
 - [32] M. Vázquez, J.P. Silveira, L. González, M. Pérez, G. Armelles, J.L.

- de Miguel and F. Briones, *J. Cryst. Growth* **102**, 891 (1990).
- [33] J.-L. Lievin and C.G. Fonstad, *Appl. Phys. Lett.* **51**, 1173 (1987).
- [34] R.C. Cammarata and K. Sieradzki, *Appl. Phys. Lett.* **55**, 1197 (1989).
- [35] F. Ponce, Comunicación privada.
- [36] M. Vázquez. Tesis doctoral (Universidad Complutense de Madrid, 1991).
- [37] C. Ballesteros, J. Piqueras, M. Vázquez, J.P. Silveira, L. González y F. Briones. *Proc. XII Int. Congress for Electron Microscopy*. (San Francisco Press, 1990).
- [38] J.M. Rodríguez, G. Armelles, J.P. Silveira, M. Vázquez and F. Briones. *Phys. Rev. B* **40**, 8570 (1989).
- [39] G. Armelles, P. Castrillo, M. Recio, M.L. Sanjuán, J. Arriaga, J.P. Silveira, M. Vázquez and F. Briones. *Phys. Rev. B* **44**, 3020 (1991).
- [40] J.M. Rodríguez, J.P. Silveira, M. Vázquez, G. Armelles y F. Briones. *Resumen de la 5ª Escuela de Microelectrónica*. (Granada, 1990).

VII Conclusiones Generales

Los resultados obtenidos a lo largo de este trabajo se pueden resumir en las siguientes conclusiones:

-Mediante ALMBE se han obtenido muestras de GaAs de alta calidad cristalina a tan sólo 300 °C (250 °C por debajo de la temperatura óptima de crecimiento mediante MBE convencional). Esto nos ha permitido obtener muestras de GaAs altamente impurificado con silicio, alcanzándose una densidad de electrones libres de $2 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ a temperatura ambiente.

-El estudio de los resultados obtenidos de medidas del efecto Hall y Raman demuestran que este valor de la densidad de electrones libres es el máximo posible en GaAs debido a la existencia del centro profundo DX que ancla el nivel de Fermi.

-Las muestras fueron caracterizadas mediante fotoluminiscencia presentando una emisión desplazada al rojo por la disminución de la energía de la banda prohibida por efectos de renormalización. Esta emisión se solapa con otra muy ancha alrededor de 1 eV a 80 K. Esta emisión la atribuimos a dos bandas asociadas a dos defectos complejos, $V_{\text{Ga}}\text{-Si}_{\text{Ga}}$ y $V_{\text{As}}\text{-Si}_{\text{As}}$. Estos defectos están presentes en densidades inferiores a $2 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$, según nos muestran las medidas de LVM, incluso inferiores al 10% de las impurezas donadoras poco profundas en material impurificado hasta $2 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$

-El estudio de la movilidad Hall en GaAs con alta impurificación nos indica que su valor inferior al previsto según el modelo de Rode es debido al aumento de la masa efectiva como consecuencia de efectos de renormalización.

-Los experimentos del crecimiento en condiciones extremas y sobre superficies tipo [11N] nos han permitido sugerir el efecto del nivel de Fermi (reconstrucción superficial) y la baja temperatura de crecimiento (estequiometría superficial) para justificar la alta incorporación del silicio en sitios de galio (donadores).

-Mediante la técnica ALMBE se han crecido heteroestructuras de InAs sobre

AlAs y viceversa a una temperatura de sustrato de 400 °C. Este modo de crecimiento ha permitido compatibilizar a una temperatura común (400 °C) estos dos materiales con temperaturas de crecimiento óptimas por MBE muy diferentes (AlAs: $T_s \approx 700$ °C, e InAs: $T_s \approx 500$ °C).

-En el crecimiento de InAs sobre AlAs se observa una rápida relajación del parámetro de red (≤ 3 monocapas), mientras que la relajación es mucho más lenta (≤ 50 monocapas) cuando se crece AlAs sobre InAs. Esta asimetría en la relajación puede ser debida al mayor grado de covalencia del AlAs frente al InAs que se traduce en una mayor energía de formación de las dislocaciones. Otro hecho a tener en cuenta es la asimetría de las tensiones elásticas generadas (tensión o compresión).

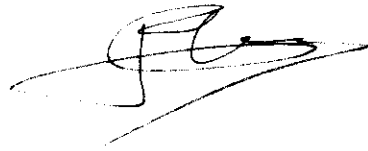
...
...
...
...
con la se.

ACTO CUM LAUDE POR ORDINACIÓN

Madrid, 17 de DICIEMBRE 1992

Juan José Alcega

The Pop



F. S. S. S. S.
J. R. R. R. R.