

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE SAN LUIS POTOSÍ

FACULTAD DE CIENCIAS



TESIS DE MAESTRÍA

**Nanoestructuras de InGaAs/GaAs para el
desarrollo de emisores terahertz**

ALFREDO BELIO MANZANO

**BAJO LA DIRECCIÓN DE:
VÍCTOR HUGO MÉNDEZ GARCÍA**

San Luis Potosí, 21 de marzo 2019

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE SAN LUIS POTOSÍ

FACULTAD DE CIENCIAS

Nanoestructuras de InGaAs/GaAs para el desarrollo de emisores terahertz

Presenta:

Ing. Alfredo Belio Manzano

Para obtener el grado de **Maestro en Ciencias Aplicadas** en el Área de Nanociencias, Nanotecnología y Energías Alternativas; desarrollada en la Coordinación para la Innovación de la Ciencia y la Tecnología- UASLP

Comité evaluador

Asesor: Dr. Víctor Hugo Méndez García

Sinodal: Dr. Edgar López Luna

Sinodal: Dr. Ricardo Guirado López

Sinodal: Dr. Irving E. Cortes Mestizo

San Luis Potosí, S. L. P., a 21 de marzo de 2019

Resumen

El desarrollo de nuevos mecanismos que permiten la generación de radiación Terahertz (THz), representa una nueva área de trabajo e investigación de gran interés, debido al enorme impacto que se espera en los próximos años en diversas áreas científicas. Con este propósito en este trabajo, estudiamos el crecimiento epitaxial por haces moleculares de $\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x\text{As}$ sobre sustratos de GaAs (100) semiaislantes para promover un doblamiento de bandas que mejore el efecto foto-Dember, para su futura implementación en emisores en el rango THz. Proponemos la utilización de capas metamórficas lineales (gradientes) para lograr este objetivo.

El crecimiento de las heteroestructuras fue monitoreado por la técnica RHEED. Durante el proceso de depósito observamos la reconstrucción superficial 2x4 la cual indica la síntesis de estructuras de buena planaridad y calidad cristalina, a pesar de la tensión inherente en el crecimiento de sistemas reticularmente desacoplados. Los gradientes en la concentración gradual de In y Ga registrados mediante SIMS corroboran la formación de las capas metamórficas lineales. Mayor información acerca de la composición de las estructuras se obtuvo por PL. Se constata que para la muestra InAs/GaAs de referencia sólo se obtiene solo la transición óptica relacionada con el InAs. En cambio, en las muestras de capas metamórficas lineales se observan varias transiciones amplias las cuales son indicativo del crecimiento del ternario InGaAs con distintas concentraciones. Estas transiciones parecen indicar la coexistencia de aproximadamente tres aleaciones, las cuales son también observadas utilizando la técnica de rayos X. Concerniente a la morfología superficial se encuentra por AFM que las muestras finalizan con R_{rms} cercana a 20nm y una densidad muy baja de cráteres o defectos. La movilidad y concentraciones de estas muestras son comparables con las utilizados para emisores de radiación THz.

Abstract

The development of new mechanisms that allows for the generation of Terahertz radiation (THz), represents a new and interesting area of work and research, due to the enormous impact that is expected in the upcoming years in various scientific areas. For this purpose, in this work, we have studied the epitaxial growth of $\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x\text{As}$ on semi-insulating GaAs (100) substrates by molecular beam epitaxy in order to promote the near-surface band bending that may improve the photo-Dember effect, for its future implementation in radiation sources in the THz range. We propose the use of linear metamorphic layers (gradients) to achieve this goal.

The growth of the heterostructures was monitored by the RHEED technique. During the deposition process we observed the 2×4 surface reconstruction, which indicates the synthesis of planar and good crystalline quality structures, despite the inherent strain expected for lattice mismatched systems. The gradual concentration of In and Ga registered by SIMS corroborates the formation of linear metamorphic layers. Additional information about the composition of the structures was obtained by PL. It is noted that for the InAs/GaAs reference sample only the optical transition related to the InAs film is obtained. On the contrary, the linear metamorphic layers spectra show several broad transitions, which are indicative of the growth of InGaAs alloys with different In concentrations. These transitions seem to indicate the coexistence of approximately three alloys, which are also observed by using HRXRD. Concerning the surface morphology, it is found by AFM that the samples end with R_{rms} close to 25nm and with very low density of craters or defects. The mobility and concentrations of these samples is comparable to those used for THz radiation emitters.

A las personas más importantes de mi vida:
Mis padres Alfredo, Margarita
y a mis hermanos Edgar, Jessica y Xóchitl

Agradecimientos

Me gustaría agradecer primeramente el apoyo del Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyT) por la beca que me ha permitido realizar la investigación compilada en esta tesis. También se extienden los agradecimientos a CEMIESOL-22, por su apoyo en el desarrollo de este proyecto.

Agradezco a mi asesor de tesis el Dr. Víctor Hugo Méndez García por su ayuda constante, su dedicación, esfuerzo y la atención que en todo momento me ha ofrecido. Su guía, dirección y consejos han sido fundamentales para mi formación y desarrollo en cada una de las etapas de este proyecto, mismos que me ayudaron a crecer de forma personal, académica y profesional.

También quiero agradecer a mis amigos que formaron parte de este periodo de considerable satisfacción y angustia: Dr. Eric Eugenio López, por su apoyo incondicional, a pesar de estar a miles de kilómetros; Dr. Ángel Espinoza, por todas sus enseñanzas; M. C. Christian Alejandro Mercado Ornelas, M. C. Felipe Eduardo Perea Parrales y a la Dra. Leticia Ithsmel Espinosa Vega por el tiempo y soporte que me brindaron.

Al Dr. A. Yu Gorbachev, del IICO – UASLP, al M. C. Gregorio Sánchez Balderas – UASLP y al Dr. Salvador Gallardo Hernández – CINVESTAV, por el apoyo proporcionado en el uso de sus equipos para las caracterizaciones tanto ópticas como estructurales de las muestras realizadas en este trabajo.

Al grupo de profesores que formaron parte del consejo de sinodales: Dr. Edgar López Luna, Dr. Ricardo Guirado López y Dr. Irving E. Cortes Mestizo por sus valiosos comentarios y aportaciones.

Finalmente, agradezco a toda mi familia, pero muy especialmente a mis padres, Margarita, Alfredo y mis hermanos Edgar, Jessica y Xóchitl, por haberme apoyado y ayudado a conseguir esto.

Muchas gracias.

Contenido

1	Introducción	1
1.1	Terahertz	1
1.2	Generación de radiación THz	3
1.3	Fuentes de radiación terahertz	4
1.4	Motivación y objetivos	7
1.5	Objetivos de investigación	8
2	Epitaxia por Haces Moleculares	9
2.1	Cámara de crecimiento epitaxial.....	11
2.2	Crecimiento de heteroestructuras por MBE.	13
2.3	Técnica de caracterización RHEED	13
3	Técnicas de caracterización	15
3.1	Efecto Hall.....	15
3.2	Microscopía de Fuerza Atómica	17
3.3	Difracción de Rayos X	19
3.4	Fotoluminiscencia.....	21
3.5	Espectrometría de Masas de Iones Secundarios.....	23
3.6	Espectroscopía de dominio del tiempo terahertz.....	25
4	Detalles experimentales.....	27
4.1	Crecimiento de muestras por la técnica de MBE	27
4.2	Caracterización	32
5	Resultados y discusión	36
5.1	Reflexión de Electrones Difractados de Alta Energía.....	36
5.2	Espectrometría de masas de iones secundarios	41
5.3	Microscopía de fuerza atómica	46
5.4	Fotoluminiscencia.....	50
5.5	Difracción de rayos X.....	55
5.6	Efecto Hall.....	59
6	Conclusiones	62
7	Referencias.....	64

Índice de figuras

Figura 1. Región terahertz en el espectro electromagnético y sus aplicaciones.....	2
Figura 2. Diagrama de la generación de THz por el efecto foto-Dember	4
Figura 3. Sistema de MBE Riber-32 en el laboratorio de nanoestructuras en la CIACYT. ...	10
Figura 4. (a) Diagrama esquemático de una cámara de crecimiento epitaxial y (b) cámara de deposición donde se pueden apreciar los obturadores (flecha roja) y los crisoles (flecha azul) de las celdas de efusión knudsen.	12
Figura 5. Un haz de alta energía incide sobre una superficie a un ángulo de incidencia rasante y esto genera la formación de líneas de difracción sobre una pantalla de fósforo.	14
Figura 6. Esquema del efecto Hall en una barra semiconductor larga y delgada con cuatro contactos óhmicos.	16
Figura 7. Comparación de la escala de longitudes para diversos microscopios.	18
Figura 8. Diagrama esquemático de un arreglo experimental de AFM. 1 diodo láser, 2 cantiléver, 3 espejo, 4 fotodetector, 5 electrónica, 6 escáner con muestra.	19
Figura 9. Reflexión de Bragg de una familia particular de planos, separados por una distancia d . Los rayos incidentes y reflejados se muestran para los primeros tres planos.	21
Figura 10. Representación gráfica del proceso de fotoluminiscencia.	22
Figura 11. Arreglo experimental para fotoluminiscencia.	23
Figura 12. (a) espectro de masas, (b) perfil de profundidad, y (c) imágenes.	25
Figura 13. Diagrama esquemático de la configuración experimental.	26
Figura 14. Curva de calibración de la velocidad de crecimiento con respecto a la temperatura para (a) GaAs y (b) InAs. Los recuadros muestran las curvas de intensidad de los patrones de difracción en función del tiempo típicas que se obtienen en el proceso de calibración de la tasa de crecimiento.	28
Figura 15. Estructura de las muestras (las estructuras no están a escala). (a) T_05 [Ref. GaAs], (b) T_08 [Ref. InAs]. En (c) T_09 [Grad. In→Ga] y (d) T_10 [Grad. Ga→In] el gradiente se representa con un degradado de azul marino a azul turquesa y viceversa en donde el azul marino representa el GaAs y el azul turquesa el InAs, también se muestra una gráfica donde se aprecia el cambio de temperatura del galio y del indio a lo largo del tiempo de crecimiento.	31
Figura 16. Microscopio Dimension Edge de Bruker utilizado para obtener las imágenes de AFM.	32
Figura 17. Equipo SIMS en el Laboratorio Avanzado de Nanoscopía Electrónica del	34
Figura 18. Instrumento Empyrean de difracción de rayos X (XRD).....	34
Figura 19. Evolución de la constante de red tras iniciar el depósito de InAs sobre un substrato de GaAs. Inicia en la constante de red del GaAs de 5.65 \AA , hasta alcanzar la relajación al redor de 6.05 \AA correspondiente al InAs. En el inset se muestra la derivada de la curva $da(t)/dt$	38
Figura 20. Patrones RHEED de la muestra T_08 en sus tres etapas en diferentes direcciones.	39

Figura 21. Evolución de los parámetros de crecimiento del gradiente crecido en la muestra T_09 InAs→GaAs. Se inicia con un espesor de 100 nm que corresponde a la capa de InAs crecida anteriormente.	40
Figura 22. Evolución de los parámetros de crecimiento del gradiente en la muestra T_10 GaAs→InAs.	41
Figura 23. Análisis SIMS de T_05 donde la línea azul representa al In ⁺ , la línea verde al As ⁺ y la línea roja muestra el Ga ⁺	43
Figura 24. Análisis SIMS de la muestra T_8 [Ref. InAs]. Permanece constante la línea de In (línea azul) y de As (línea negra).	43
Figura 25. (a) Perfil de In, Ga y As medido por SIMS para el gradiente de In _{1-x} Ga _x As de la muestra T_09 [Grad In→Ga] variando x de 0 a 1 y (b) grafica de la concentración de In en función del espesor.	44
Figura 26. Muestra T_10 [Grad Ga→In] (a) Análisis SIMS donde la línea roja representa el As, la línea azul al galio y la línea verde al indio. (b) Gráfica calculada con los parámetros de crecimiento de concentración de galio vs espesor.	45
Figura 27. Imágenes AFM de la morfología superficial con una dimensión de 13x13 μm ² de (a) T_05 [Ref. GaAs], (b) T_08 [Ref. InAs], (c) T_09 [Grad In→Ga] y (d) T_10 [Grad Ga→In] en 2D y 3D. La flecha en la Figura (c) muestra uno de los hilos formados por la coalescencia de cráteres.	48
Figura 28.(a) Cráteres en T_08 [Ref. InAs] de una imagen AFM de 20x20 μm ² , (b) cráteres de (a) en 3D, (c) AFM 35x35 μm ² de T_10 [Grad Ga→In] donde se aprecia un cráter señalado por una flecha y (d) imagen ampliada del cráter en (c).	49
Figura 29. Energías del band gap a 13K de In _{1-x} Ga _x As vs concentración. Los valores del band gap fueron obtenidos utilizando la ecuación (11).	51
Figura 30. Transiciones en el espectro PL de la muestra T_05	52
Figura 31. Espectro de fotoluminiscencia de la muestra T_08	53
Figura 32. Fotoluminiscencia del gradiente de In _{1-x} Ga _x As de T_09 a 14 K.	54
Figura 33. Principal pico de energía por fotoluminiscencia en T_10.	55
Figura 34. Difracción de rayos X en la dirección 2 theta-omega. Se muestran las transiciones de InAs, GaAs e In _{1-x} Ga _x As en (a) el plano (002) y (b) plano (004).	57
Figura 35. Difracción de rayos-X de alta resolución de las muestras T_08 [Ref. InAs], T_09 [Grad. In→Ga] y T_10 [Grad. Ga→In], donde las concentraciones de los gradientes encontrados por PL están identificadas por flechas.	58
Figura 36. Concentración X vs ángulo de difracción. Las flechas indican las concentraciones encontradas para este trabajo: In _{0.06} Ga _{0.94} As, In _{0.79} Ga _{0.21} As, In _{0.55} Ga _{0.45} As e In _{0.25} Ga _{0.75} As	59
Figura 37. Variaciones de la movilidad Hall contra el tiempo de horneado de los contactos eléctricos.	61

Capítulo 1

1 Introducción

En la actualidad el uso de dispositivos semiconductores ha ido en aumento desde la invención del transistor por Bardeen, Brattain y Shockley a finales de la década de 1940, debido a los diversos usos y aplicaciones que tienen en la industria electrónica y optoelectrónica [1]. Existen diversas técnicas que han permitido el desarrollo de estos dispositivos, sin embargo, las nuevas tecnologías requieren de dispositivos más rápidos y eficientes. Una de las técnicas que permite que estas características sean mejoradas es la técnica de crecimiento de epitaxia por haces moleculares (MBE, *Molecular Beam Epitaxy*); mediante la cual se permite crecer capa por capa atómica en un ambiente de ultra-alto vacío [2] abriendo la posibilidad de crear películas delgadas semiconductoras con las características físicas necesarias para la fabricación de estos dispositivos [3].

Estos dispositivos semiconductores se han empleado en la generación de radiación electromagnética para diversos instrumentos que se usan en la actualidad como los diodos láser, hasta emisores de comunicación por radio o *wireless*, no obstante, la región THz ha sido poco desarrollada tanto en emisores, detectores y aplicaciones [4-5].

1.1 Terahertz

La radiación terahertz (THz) es la región del espectro electromagnético que comprende entre 100 GHz a 10 THz (3mm a 30 μm) [6] y se encuentra entre las microondas de alta frecuencia y el lejano infrarrojo (Figura 1). Esta radiación ha atraído la atención debido a sus prometedoras aplicaciones en áreas como la médica, biológica, industrial, radares, telecomunicaciones, entre otras, sin embargo, esta región del espectro electromagnético no ha sido lo suficientemente estudiada como se ha hecho con otras regiones del

espectro. Esto se debe a que no se contaba con la tecnología que proporcionara radiaciones a estas frecuencias utilizando técnicas electrónicas u ópticas [7].

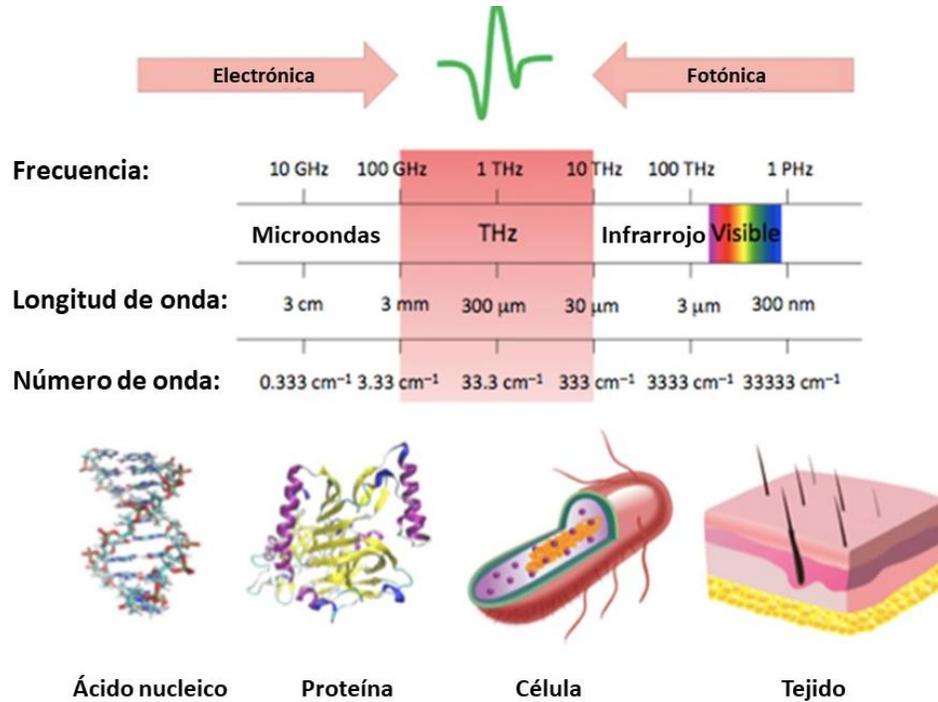


Figura 1. Región terahertz en el espectro electromagnético y sus aplicaciones.

Esta radiación permite estudiar numerosas vibraciones moleculares, vibraciones de baja frecuencia en enlaces y vibración de los fonones. Una de las aplicaciones más importantes de los THz es su uso en el área de diagnóstico médico, debido a la sensibilidad que tiene esta radiación con los estiramientos y distorsiones de los enlaces de hidrógeno, permitiendo el estudio de muestras biológicas [8].

1.2 Generación de radiación THz

La rápida generación y recombinación en la superficie de pares electrón hueco puede ser aprovechada para generar radiación THz, el componente primario para construir estos emisores reside en el efecto foto-Dember el cual está basado en emisiones causadas por el transporte ultrarrápido de carga. Este fenómeno en conjunto con el desarrollo de láseres con la capacidad de emitir pulsos en una fracción de segundo ha permitido el desarrollo de la espectroscopia THz en dominio del tiempo (TDS, *Time Domain Spectroscopy*) [9].

La excitación de un material semiconductor con un pulso de femtosegundos permite la generación de pares electrón hueco y genera un pulso THz paralelo a la superficie. La emisión de esta radiación se debe a dos mecanismos: El primero de ellos es la aceleración de los portadores por un campo de superficie debido al *band bending* y el segundo es debido al efecto foto-Dember en el que los electrones se difunden más rápido que los huecos, generando así un dipolo [10-11].

La emisión THz generada por el efecto foto-Dember se propaga de forma perpendicular a la incidencia del láser de excitación y está tiene una simetría cilíndrica [9] (Figura 2), sin embargo, esta radiación ha sido difícil de recolectar y condicionar para construir emisores eficientes. Una herramienta que se ha empleado para cosechar esta señal es la antena fotoconductiva, la cual es acoplada a arseniuro de galio (GaAs) crecido a bajas temperaturas, esto debido a que se ha demostrado que este material presenta ciertas características como un corto tiempo de vida de los portadores y, al mismo tiempo, una buena movilidad [12-13].

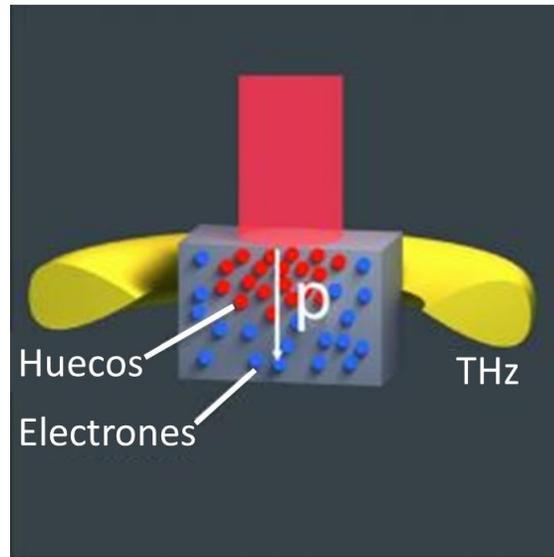


Figura 2. Diagrama de la generación de THz por el efecto foto-Dember

El uso de estructuras basadas en InAs/GaAs e InGaAs/GaAs han resultado ser un semiconductor con el potencial para generar emisores de THz que sean baratos, potentes y más estables [10, 14, 15]. Se ha comprobado que estos materiales que poseen bandas estrechas presentan el efecto foto-Dember al ser excitadas con un láser de pulsos ultracortos [16], además su baja masa efectiva, alta movilidad de portadores, así como alta resistividad [17].

1.3 Fuentes de radiación terahertz

Existen diversos métodos para generar THz, sin embargo, J. Son en su libro “*Terahertz Biomedical Science & Technology*” clasifica las fuentes de radiación THz como fuentes de pulso y onda continua. Dentro de los sistemas pulsados existen tres técnicas principales: (a) generación fotoconductiva, (b) rectificación óptica y (c) generación óptica aérea. En el caso de los emisores de onda continua se encuentran los fotomezcladores y los generadores de diferencia de frecuencia. Las fuentes de estado sólido compactas representativas son diodos Gunn basados en GaN, diodos Schottky y láseres de cascada

cuántica; sin embargo, los diodos Gunn y Schottky sólo operan en las frecuencias iniciales del rango THz. También se han desarrollado técnicas en la que se utilizan electrones acelerados, específicamente, los osciladores de onda hacia atrás y los láseres de electrones libres [18]. A continuación, se describen brevemente algunas de estas técnicas.

Antena fotoconductiva

David Auston y Daniel Grischkowsky lograron por primera vez a finales de los 80's la emisión y detección de THz por medio de una antena fotoconductiva (PCA, *photoconductive antenna*) fotoexcitada por medio de irradiación a través de un láser de femtosegundos [19]. Desde entonces las antenas fotoconductivas han sido las más utilizadas como fuentes THz [20]. Una antena típica consiste en la utilización de materiales fotoconductivos ultra rápidos, que tengan ciertas condiciones, tales como alta absorción del bombeo del láser de femtosegundos, corto tiempo de vida de los portadores, alta resistividad, movilidad moderada de los portadores y una excelente eficiencia térmica. El GaAs crecido a bajas temperaturas es el material más utilizado comúnmente en estas antenas debido a que cuenta con algunas de las características antes mencionadas, sin embargo se ha experimentado con antenas híbridas que aumentan la eficiencia de las PCA [21-22].

Las ondas THz generadas dependen de la estructura de la antena, la forma y potencia del pulso láser, el voltaje de polarización y las características del sustrato de la antena. Los principios de operación de estos emisores están basados en un pulso óptico de femtosegundos, el cual incide en el espacio de una antena dipolo metálica con polarización DC, este pulso se propaga en el fotoconductor y comienza a generar fotoportadores dentro del fotoconductor a medida que se absorbe. Los fotoportadores generados se aceleran en el campo de polarización DC, produciendo una fotocorriente transitoria y, finalmente, vuelve a emitirse como un pulso de frecuencia THz. Conforme el pulso óptico se absorbe en el fotoconductor, los portadores se generan

proporcionalmente al pulso óptico. El tiempo de decaimiento se rige por las propiedades eléctricas del fotoconductor y no por el pulso óptico [18-19, 23].

Rectificación óptica

La utilización de la rectificación óptica (RO, *Optical Rectification*) fue descrita por primera vez por Bass [24]. Este método se basa en la óptica no lineal, donde dependiendo de la fluencia óptica, la rectificación puede ser de segundo orden o de un proceso de orden superior, en la que una polarización eléctrica ultrarrápida y casi estática en un medio es inducida en cristales electro-ópticos por medio de una intensa radiación óptica. Este proceso emite un pulso de THz hacia el campo lejano [24–26]. Este tipo de rectificación se utiliza para la generación de THz en semiconductores con una brecha de energía amplia donde la energía de la brecha es mayor a la energía producida por el láser [24].

Para que ocurra un proceso óptico no lineal de segundo orden, el medio debe carecer de un centro de inversión simétrico. Sin embargo, la RO es posible en superficies e interfaces de materiales de inversión simétrica ya que, en la superficie la simetría traslacional se rompe abruptamente [25, 27]. La generación THz también se ve fuertemente afectada por orientación de la interacción entre el pulso y la estructura cristalina, además de acople de fase entre el pulso óptico y el pulso de THz [18].

Algunos estudios recientes mencionan que películas delgadas de BiFeO_3 pueden ser utilizadas en la polarización ferroeléctrica, que con una modulación ultra rápida e inyectando la carga de los portadores en la película por medio de un láser de femtosegundos se pueden generar ondas THz [28].

Fotoionización del aire

La emisión electromagnética de pulsos a frecuencias de THz causados por el plasma generado a través de láseres de pulsos ultra cortos es un fenómeno que fue observado por primera vez en 1993 por el equipo de trabajo de Hamster [29].

Recientemente se han reportado, la generación de pulsos electromagnéticos THz por medio del uso de pulsos laser de alta potencia enfocados en el aire, los átomos en el aire son ionizados y esto genera una corriente plasma y esta corriente de plasma puede emitir pulsos electromagnéticos en el rango de los THz [30].

1.4 Motivación y objetivos

El desarrollo de nuevos mecanismos que permitan la generación de radiación terahertz, representa una nueva área de trabajo e investigación de gran interés debido al gran impacto que se espera en los próximos años en diversas áreas científicas, como en el área de comunicaciones en la que actualmente se encuentran en desarrollo nuevas tecnologías de transferencia de datos de mayor capacidad, por ejemplo las redes móviles y comunicación THz *Wireless* [31-32].

El problema de estudio de esta tesis surge posterior a al análisis de los resultados reportados por otros grupos de investigación sobre emisores THz basados en heteroestructuras InGaAs/GaAs e InAs/GaAs. Ante la necesidad de entender y mejorar los emisores se propone realizar una investigación que aporte conocimientos sobre las condiciones y dominio adecuado de crecimiento de gradientes de concentración en heteroestructuras de indio galio arsénico sobre substratos de arseniuro de galio intrínseco y al mismo tiempo saber cómo manipular la carga en la superficie con la intención de diseñar un dispositivo emisor de THz.

1.5 Objetivos de investigación

Objetivo general:

Estudiar alternativas de materiales semiconductores para el diseño de emisores eficaces en el rango THz.

Objetivos particulares:

Este Proyecto cuenta con los objetivos específicos que se enlistan a continuación:

- Fabricación de heteroestructuras InGaAs con una alta movilidad electrónica.
- Caracterización de las nanoestructuras fabricadas, mediante técnicas de AFM, efecto Hall, fotoluminiscencia, rayos X y SIMS.
- Implementación de nanoestructuras con una alta movilidad electrónica.
- Exploración de la emisión de radiación THz de las nanoestructuras excitadas por pulsos ultracortos.

Capítulo 2

2 Epitaxia por Haces Moleculares

La técnica de epitaxia por haces moleculares (MBE, *Molecular Beam Epitaxy*) tiene sus orígenes en la década de los 60's cuando J. R. Arthur y A. Y. Cho buscaron una alternativa a las técnicas de crecimiento de películas delgadas ya existentes, que permitieran el desarrollo de nuevos dispositivos y el estudio de sistemas de dimensiones nanoscópicas[33].

La palabra epitaxia tiene sus raíces en el griego epi que significa arriba, y taxis de manera ordenada. Esto hace referencia al proceso de crecer una capa que reproduce la estructura cristalina o una estructura de simetría similar a la del sustrato, incluso aunque su constante de red varíe a la del sustrato hasta en un 10%. Existe una subclasificación dentro de la epitaxia, 1) la homoepitaxia y 2) la heteroepitaxia. La homoepitaxia, ocurre cuando una película de un material es crecida sobre un sustrato del mismo material y la heteroepitaxia se presenta cuando se hace crecer una película de diferente material al que es utilizado en el sustrato. La epitaxia es usada cuando se requiere crecer semiconductores con una calidad cristalina ordenada con espesores controlados y propiedades específicas, siendo la epitaxia por haces moleculares una de las técnicas que permiten el crecimiento con un gran control y eficiencia [34].

Un sistema de MBE típico se muestra en la Figura 3 el cual consiste en cuatro cámaras:

1. Introducción. Es la única que tiene contacto directo con la atmósfera y a través de esta misma se introducen al ambiente de ultra alto vacío las muestras.
2. Pre-degasado, como su nombre lo indica se lleva a cabo un proceso de pre-degasado el cual consiste en elevar la temperatura del porta-sustrato llamado *molyblock* que

contiene a la muestra hasta llegar a la una temperatura de 250 °C por un tiempo de 15 minutos en una presión en torno de 10^{-9} Torr.

3. Transferencia. Aquí se resguardan las muestras ya pre-degasadas manteniéndose en una presión cercana a 10^{-10} hasta pasar al siguiente proceso en el reactor de epitaxia.
4. Cámara de crecimiento epitaxial. Se describirá con mayor detalle en la siguiente sección.

En cada una de estas cámaras el nivel de vacío al que se somete el sistema va aumentando en el orden descrito gracias a un sistema complejo de bombeo el cual puede incluir sistemas para generar vacío del tipo molecular iónico, criogénico, bomba de sublimación de titanio, etc. La cámara de crecimiento se encuentra en condiciones de ultra alto vacío (UHV, *Ultra High Vacuum*) durante el crecimiento lo que ayuda a evitar la incorporación de impurezas en la muestra, además puede ser asistida por el enfriamiento de un criopanel, el cual condensa contaminantes como lo son el CO, CO₂ y H₂O. Este criopanel se encuentra situado en el interior de la cámara, que actúa cuando se le hace circular nitrógeno líquido [35].

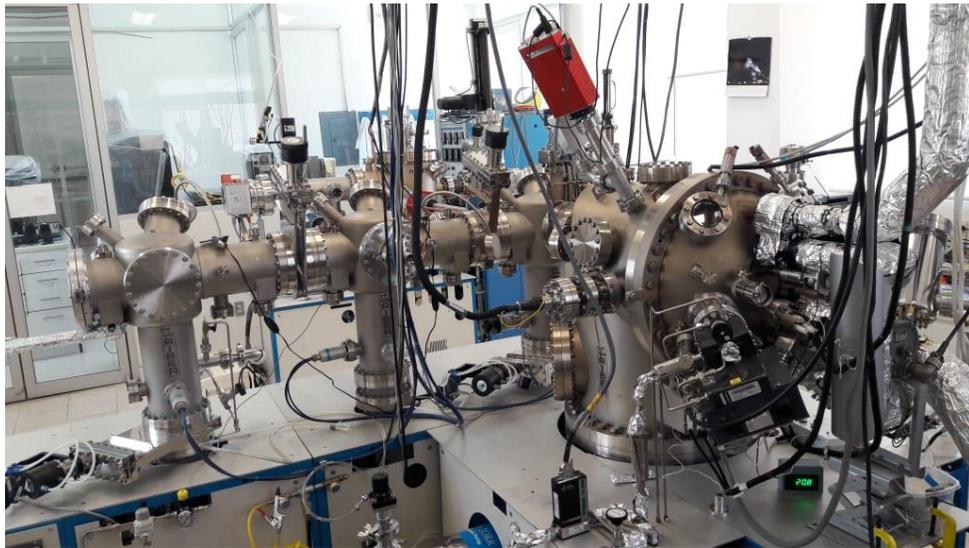


Figura 3. Sistema de MBE Riber-32 en el laboratorio de nanoestructuras en la CIACYT.

2.1 Cámara de crecimiento epitaxial

La deposición de los materiales sobre la superficie del sustrato se lleva a cabo en la cámara de crecimiento, de la cual se presenta un diagrama esquemático en la Figura 4 (a). El crecimiento epitaxial comienza con la exposición de uno o más haces moleculares o atómicos sobre la superficie de la muestra. El "haz molecular" se crea por evaporación térmica o sublimación de elementos ultra puros tales como Ga, As, In, Zn, Si y Be, en forma ultra pura. Los materiales son colocados por separado en celdas que contienen crisoles en su interior, llamados celdas knudsen. Aunque existen otro tipo de celdas, éstas son las más utilizadas. Dependiendo de los materiales que se pretendan crecer las condiciones óptimas de crecimiento se obtienen cuando el sustrato tiene un rango de temperatura entre 300 y 550 °C.

Al incidir los haces moleculares sobre la superficie del sustrato, los átomos y moléculas pueden experimentar diversos procesos como son: la absorción en la superficie, migración superficial, incorporación a la red cristalina del sustrato o a la capa ya depositada, y desorción térmica de los átomos no incorporados a la red. Estos son factores dependientes de las condiciones de crecimiento y determinan la calidad cristalina del material. Para promover la homogenización de las capas se hace girar *molyblock* sobre su eje perpendicular durante el proceso de crecimiento, de esta manera se asegura la uniformidad de distribución del material.

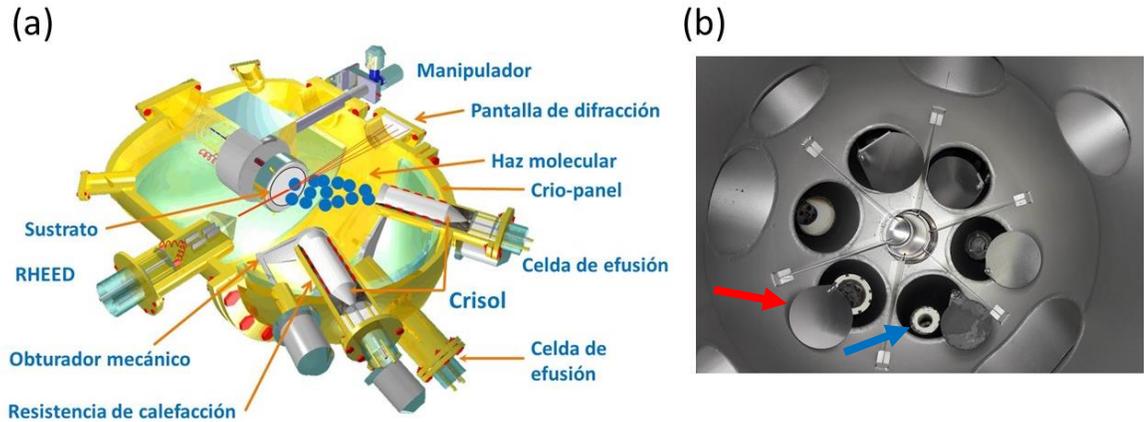


Figura 4. (a) Diagrama esquemático de una cámara de crecimiento epitaxial y (b) cámara de deposición donde se pueden apreciar los obturadores (flecha roja) y los crisoles (flecha azul) de las celdas de efusión knudsen.

El crisol de la celda Knudsen está rodeado por una resistencia y esta resistencia a su vez está envuelta en un escudo protector de tantalio que mejora la eficiencia de la celda por lo que alcanzan temperaturas del orden de 1000 °C, permitiendo obtener el haz molecular de los elementos contenidos en las celdas. El flujo atómico se controla a través de (a) un controlador de temperatura, el cual por medio de un termopar censa la temperatura de la celda y envía una señal a la fuente, que a su vez manda una corriente eléctrica de manera que se puede mantener la temperatura estipulada. (b) Procesos de apertura/cierre de obturadores colocados a la salida de las celdas Figura 4 (b).

El sistema de MBE, cuenta con una técnica de caracterización in-situ que es conocida como reflexión de electrones difractados de alta energía (RHEED, *Reflection High-Energy Electron Diffraction*) la cual es utilizada como la principal técnica que permite seguir o monitorear el crecimiento del material en tiempo real. El sistema MBE incorpora un cañón de electrones que opera a una energía de 12 keV, por lo que se obtiene una longitud de onda en el rango del parámetro de red de los semiconductores crecidos por MBE. La interacción de los electrones en la superficie de la muestra genera un patrón de difracción en una pantalla fosforescente situada enfrente del cañón con lo que es posible inferir la velocidad y calidad del crecimiento entre otros parámetros [1].

2.2 Crecimiento de heteroestructuras por MBE.

El proceso de evaporación se lleva a cabo en un ambiente de ultra alto vacío de 10^{-10} Torr. Este entorno permite que las moléculas evaporadas obtengan largos caminos libres medios, esto quiere decir que estas moléculas pueden viajar directamente a una oblea o superficie cristalina sin chocar con otras partículas, lo que permite el crecimiento con un alto orden cristalino. Esto ha dado lugar al desarrollo de heteroestructuras con aplicaciones a alta frecuencia [36].

Luego, los elementos se condensan en la oblea, donde pueden interactuar entre sí. El aspecto más importante de MBE es la tasa de crecimiento (típicamente 1 micrómetro por hora). Esta razón de crecimiento, aunado a la temperatura del sustrato, flujos y presiones descritas anteriormente permite que las películas crezcan de forma epitaxial.

2.3 Técnica de caracterización RHEED

Durante el proceso de crecimiento por MBE, la superficie de la muestra puede monitorearse utilizando la técnica de reflexión de electrones difractados de alta energía. Esta técnica puede decirnos si la muestra es cristalina, amorfa, policristalina; o si es rugosa, plana, con terrazas o con algún tipo de nanoestructuras, etc. Por lo tanto, es muy importante y valioso para el crecimiento de MBE [1-36]. La técnica RHEED utiliza un haz de electrones de alta energía del orden de 10^3 electrón volts (10-50 keV) que incide sobre la superficie en un ángulo rasante entre 0.1 y 5° , la información que se obtiene por medio de esta técnica se muestra en una pantalla de fósforo al otro extremo del cañón de electrones donde se forma un patrón de difracción que proviene de la construcción de la esfera de Ewald la cual ayuda a visualizar la difracción en tres dimensiones. Las dimensiones de esta esfera son mucho mayores que el vector más pequeño de la red recíproca por lo que la intersección de las barras de la red recíproca con la esfera será prácticamente una línea. Con esta técnica también se pueden observar oscilaciones de

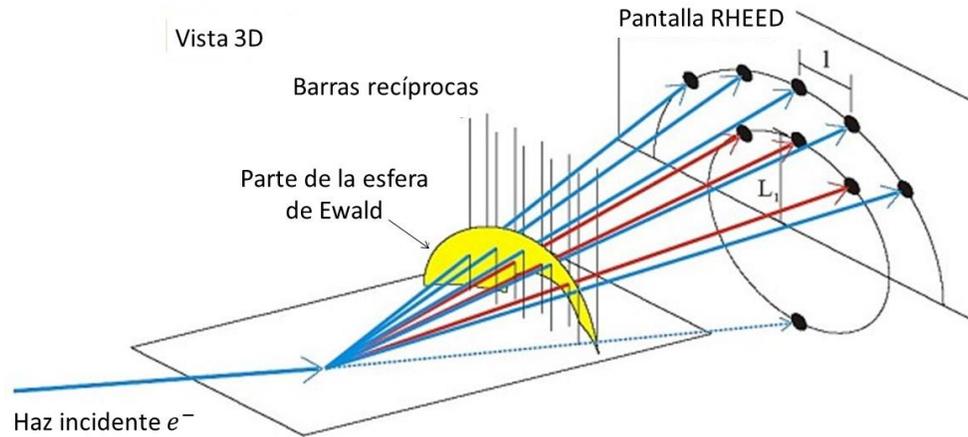


Figura 5. Un haz de alta energía incide sobre una superficie a un ángulo de incidencia rasante y esto genera la formación de líneas de difracción sobre una pantalla de fósforo.

intensidad del spot especular durante el crecimiento, las cuales indican un crecimiento capa por capa. La representación esquemática de esta técnica se muestra en la Figura 5.

Al incidir el haz sobre una superficie cristalina, las altas energías que se emplean en esta técnica permiten la penetración de los electrones cientos de nanómetros en el material, sin embargo, el ángulo de incidencia sólo permite que este haz interactúe con las primeras capas atómicas del sólido (1-2 nm). Las posiciones de los átomos en la superficie forman una red, la cual se obtiene de repeticiones periódicas de la malla unitaria. Si a_1 y a_2 son vectores unitarios de la malla en la superficie de la muestra en el espacio real, podemos obtener los vectores en el espacio recíproco utilizando las siguientes fórmulas:

$$b_1 = 2\pi \frac{a_2 \times n}{a_1 \cdot a_2 \times n} \quad (1)$$

$$b_2 = 2\pi \frac{a_1 \times n}{a_1 \cdot a_2 \times n} \quad (2)$$

donde n es el vector unitario normal a la superficie. La red recíproca de dicha superficie es un conjunto de barras paralelas, relativamente espaciadas, infinitamente delgadas, perpendiculares a la superficie que interseca la esfera de Ewald en puntos que se encuentran en círculos concéntricos, llamados círculos de Laue [37-38].

Capítulo 3

3 Técnicas de caracterización

En este capítulo, se describen brevemente los conceptos teóricos y fundamentos básicos de las técnicas de análisis empleadas para el estudio de las muestras experimentales; técnicas como Efecto Hall, microscopía de fuerza atómica (AFM, *Atomic Force Microscopy*), difracción de rayos X, fotoluminiscencia (PL, *Photoluminescence*), espectroscopia de masas de iones secundarios (SIMS, *Secondary Ion Mass Spectrometry*), así como espectroscopía THz.

3.1 Efecto Hall

El Efecto Hall es una de las técnicas más valiosas y comúnmente utilizadas para caracterizar muestras de semiconductores, por lo que vale la pena examinar la teoría de fondo con detalles moderados. El principio básico del efecto Hall es la fuerza de Lorentz, la cual es una combinación de dos fuerzas: la fuerza eléctrica y la magnética. Cuando un electrón en la dirección de un campo eléctrico perpendicular a un campo magnético aplicado, este experimenta una fuerza magnética $-q\mathbf{v} \times \mathbf{B}$ normal a las direcciones del campo eléctrico y magnético. Dando como resultado una fuerza de Lorentz igual a $-q(\mathbf{E} + \mathbf{v} \times \mathbf{B})$ donde q es la carga de la partícula, E el campo eléctrico, v la velocidad de la partícula y B el campo magnético.

El Efecto Hall se ilustra en la Figura 6 para una muestra en forma de barra en la que la carga es transportada por electrones. Una corriente constante I fluye a través de la barra en presencia de un campo magnético dirigido hacia z . Dado que los electrones viajan a dentro de un campo magnético, están sujetos a una fuerza de Lorentz alejándose de la dirección de la corriente hacia el eje y negativo, dando como resultado una acumulación

de carga negativa en un lado de la barra y carga positiva en el otro debido a la falta de electrones. Esto conduce a una diferencia de potencial entre los dos lados de la muestra, que puede medirse como el voltaje Hall V_H y la fuerza en los huecos es hacia el mismo lado debido a su velocidad opuesta y carga positiva.

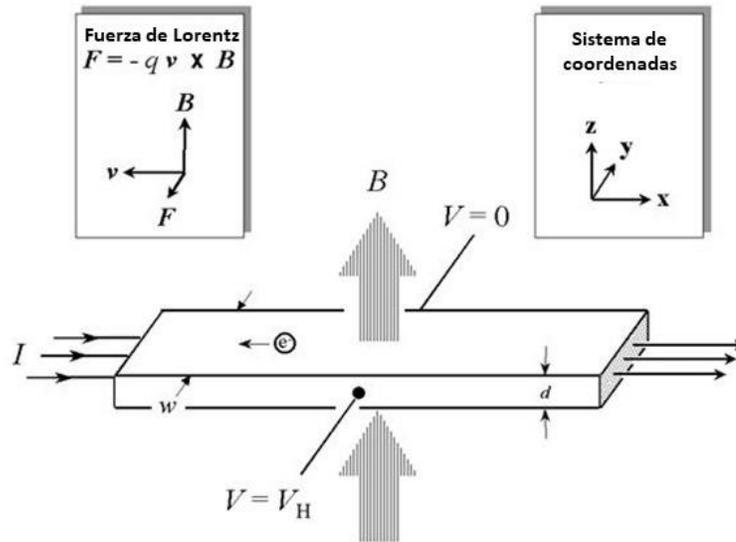


Figura 6. Esquema del efecto Hall en una barra semiconductor larga y delgada con cuatro contactos óhmicos.

La magnitud de V_H es igual a \mathbf{IB}/qnd , donde I es la corriente, B es el campo magnético, d es el espesor de la muestra y q ($1.602 \times 10^{-19} \text{ C}$) es la carga elemental. Utilizando la densidad superficial n_s en lugar de la densidad de bulto n_d se obtiene como resultado la ecuación (3)

$$n_s = \frac{\mathbf{IB}}{q|V_H|} \quad (3)$$

Por lo tanto, al medir el voltaje Hall (V_H) y de los valores conocidos de I , B y q se puede determinar la densidad n_s de los portadores de carga en los semiconductores. La resistencia superficial R_S del semiconductor se puede determinar convenientemente mediante el uso de la técnica de medición de resistividad Van der Pauw. Dado que la

resistencia de la superficie implica tanto la densidad superficial como la movilidad μ , se puede determinar la movilidad Hall a partir de la ecuación

$$\mu = \frac{|V_H|}{R_s \mathbf{I} \mathbf{B}} = \frac{1}{q n_s R_s} \quad (4)$$

Si se conoce el grosor de la capa d , se puede determinar la resistividad de bulto ($r = R_s d$) y la densidad en masa ($n = n_s/d$) [39-40].

3.2 Microscopía de Fuerza Atómica

La invención del microscopio de fuerza atómica o de barrido de sonda (SPM, Scanning Probe Microscopy) en el año de 1986 por Binnig y colaboradores ha permitido el estudio de la morfología superficial de las muestras, al realizar un barrido a través de la sonda sobre el área de interés.

El Microscopio de Fuerza Atómica (AFM, Atomic Force Microscopy) puede ser comparado con otras técnicas de microscopía, como el tradicional microscopio óptico o con microscopía de resolución a nanoescala o el microscopio de barrido electrónico. En la Figura 7 se muestra una comparación entre las diversas técnicas de microscopía, en esta comparación se puede observar que el intervalo de operación de un escáner es de aproximadamente 10 micras, sin embargo, la técnica AFM es excelente en cuanto a estudios morfológicos con una gran resolución (escala nanométrica) permitiendo hacer mediciones en tres dimensiones y, por lo tanto, presentar imágenes tridimensionales de la superficie de la muestra. Algunas ventajas del uso de esta técnica son: no es necesaria la preparación previa de la muestra, puede ser realizada en aire, en vacío y en líquido en el caso de muestras biológicas; además de que nos permite obtener un mapa topográfico de materiales tanto conductores como aislantes. En la Figura 8 se presenta un diagrama esquemático del arreglo experimental de AFM [41-42].

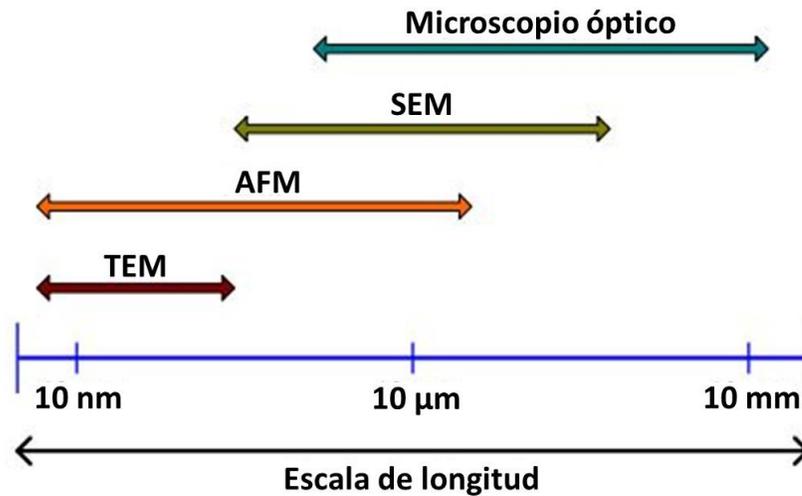


Figura 7. Comparación de la escala de longitudes para diversos microscopios.

Existen diversos tipos de puntas que se seleccionan de acuerdo con el tipo de muestra, siendo las más comunes las de silicio y nitruro de silicio. Estas puntas tienen un radio entre los 10 y los 60 nm y están localizadas en uno de los extremos del cantiléver. En el modo de contacto la punta del cantiléver se flexiona hacia arriba y hacia abajo debido a las fuerzas interatómicas (interacciones Van der Waals) de atracción y repulsión entre los átomos o moléculas de la punta y la superficie de la muestra. El valor de la fuerza de interacción varía según la distancia a la que se encuentren la punta de la superficie, simultáneamente un detector mide la deflexión provocada sobre el cantiléver a medida que la punta se desplaza sobre la superficie de la muestra. La señal del fotodetector es mandada a un circuito electrónico de retroalimentación en z la cual es comparada con un punto fijo de referencia generando una señal de error la cual es proporcional a la diferencia entre la señal prueba del fotodetector y el punto fijo. De esta manera se genera la imagen, dando forma a la superficie de la muestra [42].

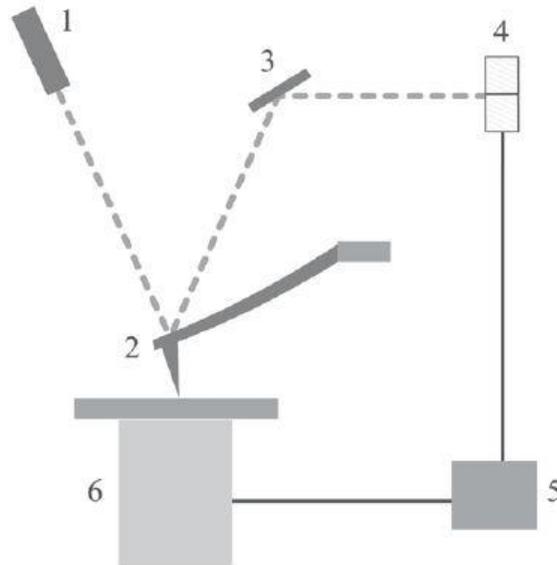


Figura 8. Diagrama esquemático de un arreglo experimental de AFM. 1 diodo láser, 2 cantiléver, 3 espejo, 4 fotodetector, 5 electrónica, 6 escáner con muestra.

3.3 Difracción de Rayos X

La técnica de caracterización de Difracción de Rayos X (XRD, X Ray Diffraction) ha sido indudablemente de gran importancia para el estudio de estructuras cristalinas ya que permite realizar un análisis de las propiedades estructurales cristalinas de los materiales como pueden ser: desacople de red, composición y hasta conocer su distancia interatómica [43].

XRD permite identificar las direcciones de crecimiento en las películas delgadas, las cuales se puede relacionar con los modos de excitación de señales débiles difractadas, originadas a partir de pequeños volúmenes o superficies de una película cristalina, obteniendo así los patrones de difracción característicos de las estructuras cristalinas a analizar. En una medición de rayos X de escaneo acoplado, se varía tanto el ángulo theta como el omega con respecto a la superficie de la muestra

En esta técnica se utiliza un haz incidente de rayos X, el cual penetra sobre la muestra, atenuando los electrones del átomo en el sólido y empezando a interactuar con una misma frecuencia del haz incidente, siendo que la intensidad transmitida dependa de intensidad incidente, descrito por la siguiente ecuación:

$$I = I_0 e^{-\omega d} \quad (5)$$

Donde: I es la intensidad transmitida, I_0 es la intensidad incidente, ω es el coeficiente de atenuación y d la longitud a lo largo del material.

Para que el efecto de difracción de rayos X tome lugar, es necesario que la longitud de onda del haz incidente esté en el rango típico de los espaciados interatómicos (es decir, del orden de Å) y que se cumpla la condición de difracción, conocida como ley de Bragg, tal como se muestra en la Figura 9 y obedece la siguiente relación:

$$n\lambda = 2d_{hkl} \sin\theta \quad (6)$$

donde λ es la longitud de onda, n el orden de reflexión, d_{hkl} es el espaciado entre los planos atómicos cuyos índices de Miller son (hkl) , y θ corresponde al ángulo de incidencia del haz de rayos X con respecto a la superficie de la muestra. Entonces, para obtener todas las posibles reflexiones, es necesario mover la muestra a través de un ángulo theta en el caso de muestras en forma de películas delgadas.

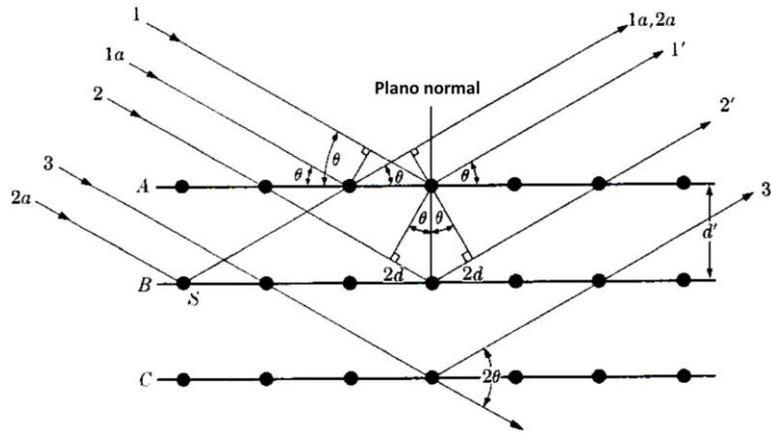


Figura 9. Reflexión de Bragg de una familia particular de planos, separados por una distancia d . Los rayos incidentes y reflejados se muestran para los primeros tres planos.

En el caso de una película con un desacople de red con el sustrato, la película sufrirá efectos de estrés y tensión por lo que los parámetros de constante de red en una dirección lateral se verán forzados para llegarse a acoplar con los parámetros de constante de red del sustrato.

Para determinar el grado de relajación de la red de una película delgada, tratando llegar a ser idénticas a la del sustrato, se toma en cuenta una relajación completa de los parámetros de la red lateral de la película, siendo estos iguales a los valores del bulto [44].

3.4 Fotoluminiscencia

El fenómeno en el cual se lleva a cabo la absorción de energía y posteriormente la emisión de luz es conocida como luminiscencia. Este proceso se ha investigado a lo largo de los años dando como resultado estudios ópticos para las mediciones de absorción, transmisión, de reflectividad y de emisión de radiación; sobre esta última está basada la técnica de fotoluminiscencia (PL, Photoluminescence). PL es una técnica de

caracterización no destructiva que permite el estudio de la estructura electrónica de los materiales, esta técnica consiste en hacer incidir un láser a la muestra. El haz interactúa con la materia en un proceso llamado fotoexcitación. En este proceso los electrones del material que fueron excitados por el láser ganan energía permitiendo que dichos electrones salten a estados permitidos. Cuando estos electrones regresan a su estado de equilibrio liberan el exceso de energía en forma de radiación electromagnética o fotón, cuya energía está relacionada de manera directa con la diferencia de energía entre los dos estados, como muestra en la Figura 10 [45-46].

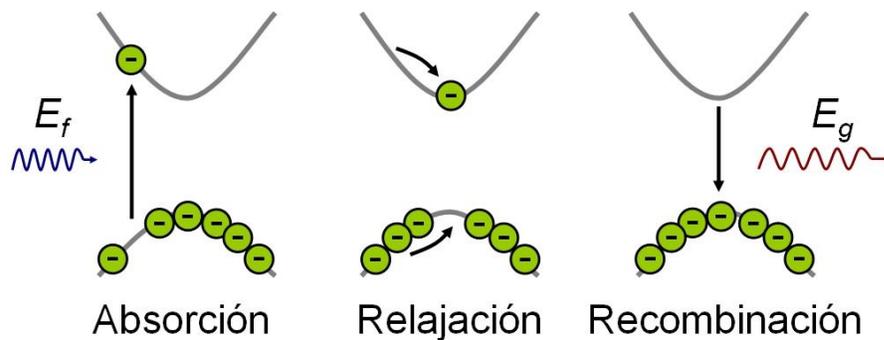


Figura 10. Representación gráfica del proceso de fotoluminiscencia.

En la Figura 11 se encuentra el arreglo experimental para la técnica de PL, en donde la muestra se coloca en un receptáculo llamado dedo frío con el cual se puede realizar mediciones a bajas temperaturas. El láser utilizado como fuente de excitación, el cual puede ser de potencia variable, está restringido por la longitud de penetración y su energía, que debe ser mayor a la del band gap de la muestra. Frente al láser se encuentra un arreglo de espejos para guiar la luz a una lente que permite concentrar el haz sobre la muestra. La emisión radiada por la muestra se focaliza por medio de un arreglo de lentes a la entrada de un monocromador. Dicho aparato dispersa la luz en las longitudes de onda que la componen y selecciona una banda estrecha de longitudes de onda que es la que llega al dispositivo de carga acoplada (CCD, Charge Coupled Device) para ser registrada.

Con el fin de hacer incidir sobre la muestra un haz monocromático y evitar la incidencia de longitudes de onda provenientes del plasma del láser, se coloca un filtro de interferencia correspondiente a esta longitud de onda en la entrada del monocromador, la señal recibida es captada, como ya se mencionó por un CCD cuya salida se conecta a una computadora que controla todo el sistema.

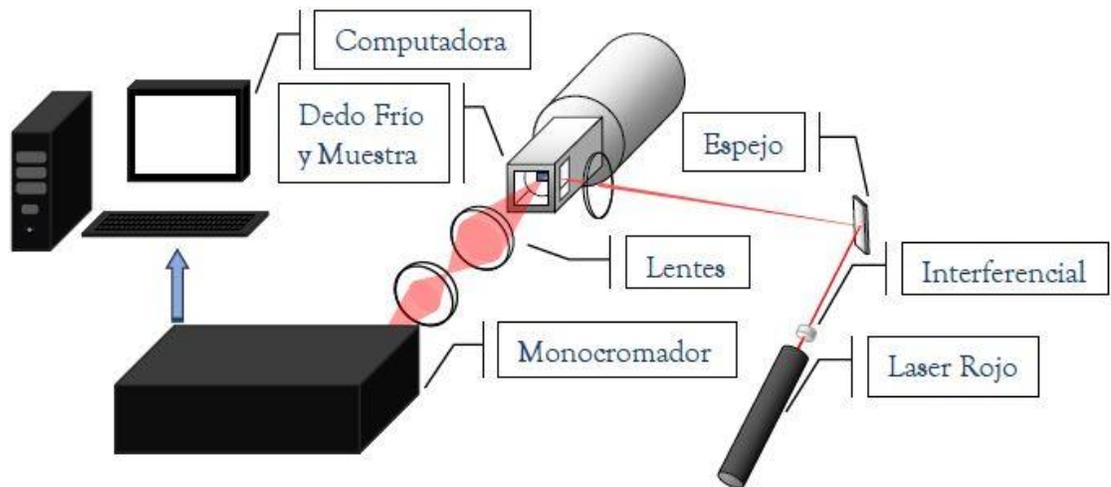


Figura 11. Arreglo experimental para fotoluminiscencia.

3.5 Espectrometría de Masas de Iones Secundarios

La espectrometría de masas de iones secundarios (SIMS, Secondary-Ion Mass Spectrometry) es una técnica de caracterización desarrollada en la década de 1960 la cual permite el análisis elemental de películas delgadas con una resolución de partes por millón y una resolución lateral de 50 nm. Al combinar estas capacidades con la habilidad de proveer un análisis en función de la profundidad, SIMS demuestra ser una técnica invaluable para una amplia gama de aplicaciones. En la tabla 1 se resumen las ventajas y desventajas de esta técnica [47-48].

Está técnica utiliza un haz de iones primarios, comúnmente Ar^+ , Ga^+ o iones de metales alcalinos, estos iones impactan sobre la superficie de la muestra hasta devastarla, este fenómeno es conocido como “sputtering” o erosión; los iones primarios transfieren su energía a las moléculas que hay en la superficie y a su vez estas moléculas son expulsadas como iones secundarios. Los iones secundarios pueden ser tanto positivos como negativos, dependiendo del tipo de iones primarios utilizados. Una vez que las partículas están en el aire, un campo eléctrico las dirige hacia el espectrómetro de masas [49].

Tabla 1. Ventajas y desventajas de la técnica SIMS

Ventajas
Todos los elementos e isótopos son detectados
Buena resolución de profundidad, típicamente de unos nm
Sensibilidad de ppm o ppb
Rango dinámico $>10^8$
Cuantitativo con estándares
Análisis rápido multielementos
Análisis 2D y 3D
No es necesaria la preparación de la muestra
Desventajas
Técnica destructiva
Espectros de masas complejos
Gran variación de los rendimientos de iones secundarios sobre la tabla periódica
La cuantificación requiere estándares secundarios
Cuantificación difícil para especies matriciales
El rendimiento del ion secundario varía con la matriz
Efectos de carga para análisis de aisladores
La formación de la topografía puede afectar la resolución de la profundidad

La información del análisis SIMS puede presentarse en tres formatos: (a) espectro de masas, (b) perfil de profundidad, y (c) imágenes. El espectro de masas muestra la intensidad de los iones en función de la relación masa a carga Figura 12 (a). El perfil de profundidad muestra la intensidad de los iones en función de la profundidad de la muestra Figura 12 (b). Las imágenes de iones muestran la distribución lateral de los iones secundarios Figura 12 (c) [48].

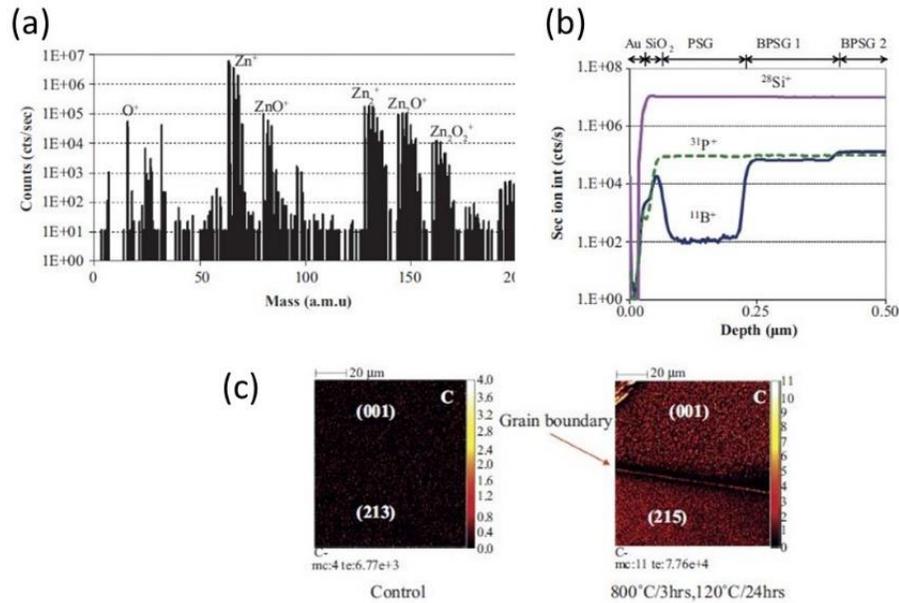


Figura 12. (a) espectro de masas, (b) perfil de profundidad, y (c) imágenes.

3.6 Espectroscopía de dominio del tiempo terahertz

Esta técnica hace uso de un láser como fuente de excitación, donde el láser comúnmente utilizado es el de Ti: zafiro con longitud de onda central a 800 nm, duración de pulso de unos cuantos femtosegundos y frecuencia de repetición de 80MHz. El haz tiene una potencia promedio de 200 mW. Aproximadamente el 70% de la potencia del láser se envía a una línea de retardo controlada por computadora y posteriormente esta línea incide sobre el material fotoconductor que está bajo en investigación. La radiación de THz se colima mediante espejos parabólicos y se vuelve a enfocar sobre un detector usando un espejo semiesférico de silicio. El 30% restante del pulso láser se envía a través de una ruta

separada enfocada al mismo detector y de esta forma se realiza la detección electro-óptica del pulso. Las señales eléctricas de la antena se amplifican y detectan utilizando un amplificador *lock-in*. Podemos observar por medio de la Figura 13 un diagrama esquemático de esta configuración experimental [17, 50–52].

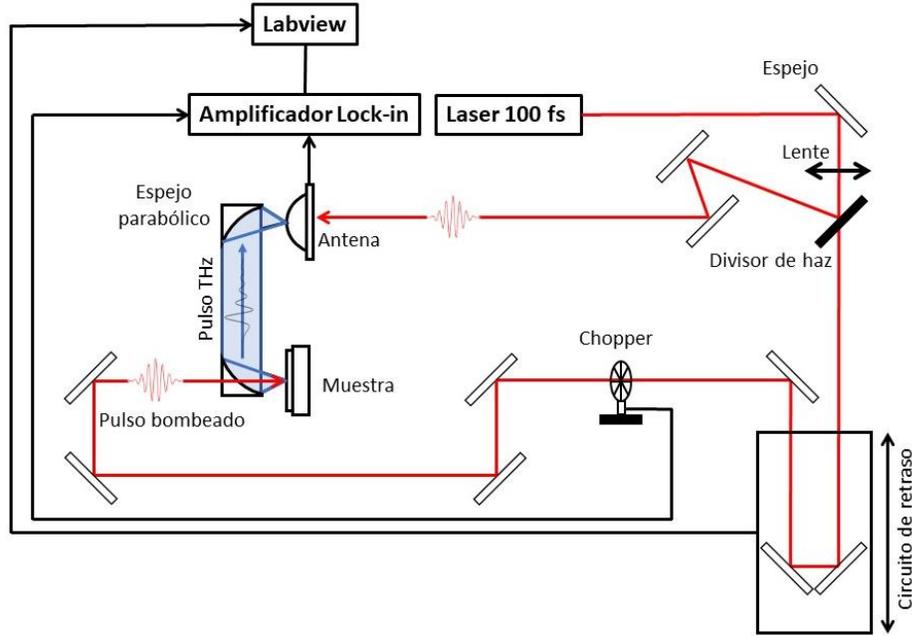


Figura 13. Diagrama esquemático de la configuración experimental.

La señal final $\Delta R/R$ es una dependencia del tiempo de retardo entre los pulsos de bombeo, los pulsos de referencia y la intensidad de referencia reflejada. La interpretación del resultado experimental se realiza con dos ajustes exponenciales:

$$\frac{\Delta R}{R}(t_d) = \frac{A}{2} e^{\frac{w^2}{4 \times t_1^2} - \frac{t_d}{t_1}} \left[\operatorname{erf} \left(\frac{t_d}{w} - \frac{w}{2 \times t_1} \right) + 1 \right] + \frac{B}{2} e^{\frac{w^2}{4 \times t_2^2} - \frac{t_d}{t_2}} \left[\operatorname{erf} \left(\frac{t_d}{w} - \frac{w}{2 \times t_2} \right) + 1 \right] \quad (7)$$

donde ΔR es un cambio en la señal de reflectividad de la referencia, generada por los pulsos, R es la señal de reflectividad de referencia, antes de que el pulso incida sobre la muestra; t_d es el tiempo de retraso entre los dos pulsos; A y B son las amplitudes de $\Delta R/R$; w es el tiempo de excitación; t_1 y t_2 son la constante de tiempo del primer y segundo exponente [51].

Capítulo 4

4 Detalles experimentales

En esta sección se describen los procedimientos que se llevaron a cabo para la fabricación de las muestras. Además, se describen brevemente los equipos y las condiciones que se usaron para la caracterización de estas.

4.1 Crecimiento de muestras por la técnica de MBE

La calibración de la razón de crecimiento de los semiconductores compuestos que se utilizaran en las muestras es un proceso rutinario y necesario en MBE dado que permite definir la temperatura de las celdas y los tiempos necesarios para crecer las estructuras deseadas. Como se describió en el Capítulo 2, a diferencia de otras técnicas de crecimiento MBE permite el estudio in-situ de la cinética del crecimiento mediante RHEED. En particular, los cambios en intensidad de los puntos de difracción son sentidos como oscilaciones, denominadas oscilaciones RHEED, la cuales están relacionadas directamente con la nucleación a nivel atómico del material 2D sobre la superficie. En el inset de la Figura 14 (a) se presenta una gráfica típica de intensidad de las oscilaciones RHEED contra tiempo durante el crecimiento de GaAs para una temperatura de la celda de Ga de 910 °C.

Para calibrar la tasa de crecimiento de GaAs las oscilaciones RHEED fueron tomadas a cinco temperaturas de la celda de Galio, T_{Ga} : 970, 950, 933, 910 y 890. La curva de calibración resultante se muestra en la Figura 14 (a). Las razones típicas de depósito de GaAs utilizadas en MBE están sobre 0.5 $\mu\text{m/hr}$ dado que se estima que para este rango la incorporación de impurezas no deseables del reactor de crecimiento es mínima. Nuestros experimentos se realizaron a $T_{\text{Ga}}=935$ lo cual corresponde a una tasa de crecimiento de 0.6 $\mu\text{m/hr}$.

La calibración del InAs se obtiene al medir las oscilaciones RHEED durante el crecimiento de la aleación $\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x\text{As}$ con la temperatura de la celda de Ga fija, en este caso a $T_{\text{Ga}}=935$. Entonces, de acuerdo con el párrafo anterior para $T_{\text{Ga}}=935$ la tasa de crecimiento es de $0.6\mu\text{m/hr}$, por lo que al hacer incidir adicionalmente al haz de In para depositar la aleación de $\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x\text{As}$, la razón de crecimiento deberá de aumentar conforme se incrementa también la temperatura de la celda de In. La velocidad de crecimiento del InAs es por tanto igual a la razón de crecimiento de $\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x\text{As}$ menos la razón de crecimiento de GaAs. En la Figura 14 (b) se grafican la velocidad de crecimiento obtenida mediante el método descrito.

Una vez que se realizó la calibración de las razones de crecimiento, se cargaron al sistema de MBE substratos de arseniuro de galio $(100) \pm 0.1^\circ$ sin dopar, semiaislantes, con $350 \pm 25 \mu\text{m}$ de espesor del proveedor Wafer Technology LTD. Estos substratos se predegasaron uno a uno por 15 minutos a una temperatura de 250°C , con la finalidad de eliminar la humedad y algunos contaminantes que adquiere la muestra al estar expuesta a la atmósfera. Posteriormente se ingresaron a la cámara de crecimiento epitaxial en la que se realizó la desorción de óxidos a 550°C bajo un flujo de As_4 antes de iniciar con el crecimiento.

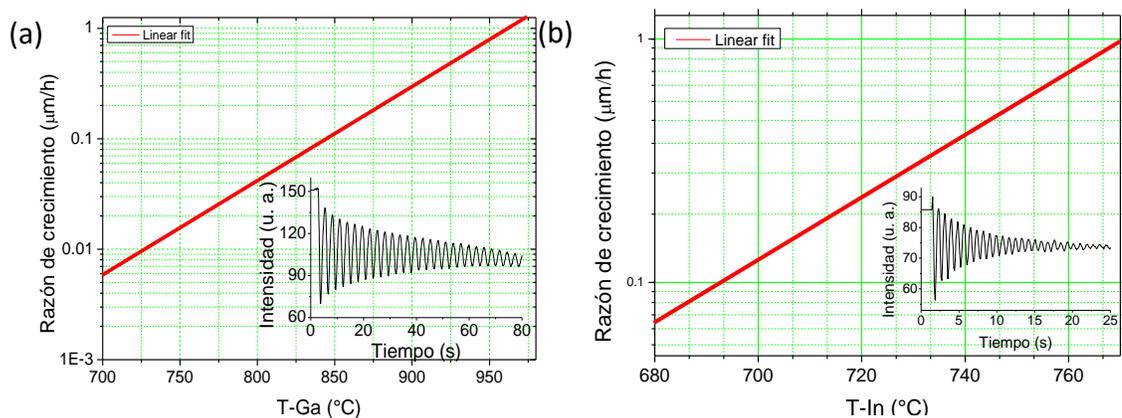


Figura 14. Curva de calibración de la velocidad de crecimiento con respecto a la temperatura para (a) GaAs y (b) InAs. Los recuadros muestran las curvas de intensidad de los patrones de difracción en función del tiempo típicas que se obtienen en el proceso de calibración de la tasa de crecimiento.

En esta tesis se propusieron cuatro estructuras a estudiar las cuales resumimos de la siguiente manera:

- a) T_05 [Ref. GaAs] Referencia GaAs: GaAs/GaAs (100).
- b) T_08 [Ref. InAs] Referencia InAs: InAs/GaAs (100).
- c) T_09 [Grad In→Ga] Gradiente X_{In} 0-1 de $In_{1-x}Ga_xAs$. Sobre la BL se deposita $In_{1-x}Ga_xAs$ con $X=0$, es decir inicia con InAs, y gradualmente se aumenta X hasta $X=1$ para terminar en la superficie de GaAs.
- d) T_10 [Grad Ga→In] Gradiente X 1-0: $In_{1-x}Ga_xAs$. Sobre la BL se deposita $In_{1-x}Ga_xAs$ con $X=1$, es decir GaAs, y gradualmente se disminuye X hasta cero para terminar en la superficie de InAs.

En la Figura 15 se detallan los parámetros de crecimiento y la estructura de cada una de las muestras.

El crecimiento T_05 [Ref. GaAs] esquematizado en la Figura 15 (a) consiste en un crecimiento homoepitaxial GaAs/GaAs cuyo propósito es obtener una muestra de referencia. Una vez realizada la desorción de óxidos se creció la película de GaAs con una temperatura de crecimiento $T_{Ga}= 935$ °C lo cual corresponde a una presión de haz equivalente (BEP, *Beam Equivalent Pressure*) a 1.9×10^{-7} torr y una temperatura de As= 215 °C que equivale a 8.6×10^{-6} BEP. La película se creció por un tiempo de 109 minutos a una razón de 0.59 $\mu\text{m}/\text{h}$ con una temperatura de substrato de 720 °C con la intención de crecer un espesor nominal de 1 μm .

La capa buffer de T_08 [Ref. InAs], Figura 15 (b), se creció con el mismo flujo de Ga y As que T_05, como se mencionó anteriormente, una temperatura de 715 °C de manipulador y 570 °C de pirómetro. El crecimiento se realizó por 26 minutos obteniendo un espesor de 250 nm. En seguida se ajustó la temperatura del manipulador a 635 °C y pirómetro a 522 °C para el crecimiento de una capa de InAs con una temperatura de indio de 761 °C lo cual

la calibración nos indica un BEP de 2.9×10^{-7} torr a una razón de $0.75 \mu\text{m}/\text{h}$; se creció durante 2 horas 15 minutos para obtener un espesor nominal de $1.7 \mu\text{m}$.

T_09 [Grad In→Ga] y T_10 [Grad Ga→In] consisten en dos gradientes con la finalidad de que estas estructuras al ser excitadas por un láser de femtosegundos mejoren el efecto foto-Dember debido a la modificación de las bandas, donde esta modificación aumentará la aceleración de los portadores los cuales formaran un dipolo. Esta separación transitoria de carga resulta en la emisión de un pulso de THz [14]. Además, estos gradientes actúan como recolectores de defectos y dislocaciones de manera que minimizan la tensión entre el InGaAs y el substrato mejorando principalmente la calidad cristalina de la superficie.

En la muestra T_09 [Grad In→Ga] se creció una capa buffer de 250 nm crecido con las mismas condiciones utilizadas en los crecimientos anteriores a una temperatura de 710 en manipulador y 606 en pirómetro. Posteriormente se creció una capa de InAs de 100 nm de espesor a una temperatura de manipulador de 630 y pirómetro a 539 en un tiempo de 7 minutos y 30 segundos. En seguida de la capa de InAs se creció un gradiente de $\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x\text{As}$ donde se varió la concentración molar de indio desde $x = 0$ hasta $x = 1$. Esto quiere decir que comenzamos creciendo InAs y se termina con una capa de GaAs, este gradiente se crece durante un periodo de 1 hora 38 minutos: Galio inicia con una temperatura de 762°C y cada 42 segundos se aumenta 1°C , durante un periodo de 1 hora 15 min, posteriormente se aumenta de 2°C cada 42 segundos por lo que galio termina con una temperatura de 934°C . Indio inicia con una temperatura de 761°C y cada 95 segundos se disminuye a razón de 1°C , durante un periodo de 1 hora 15 min posteriormente se disminuye a una razón de 2°C por lo que indio termina con una temperatura de 685°C al final del crecimiento, en la Figura 15 (c) podemos observar este procedimiento y la estructura completa de esta muestra con 780 nm de espesor para esta capa. El manipulador inició con una temperatura de 615°C y cada 90 segundos se aumenta 1°C , durante un tiempo de 1 hora 15 min posteriormente se incrementa 2°C en lugar de 1° , y de esta forma se termina con una temperatura de 710°C al finalizar el periodo de 2 horas.

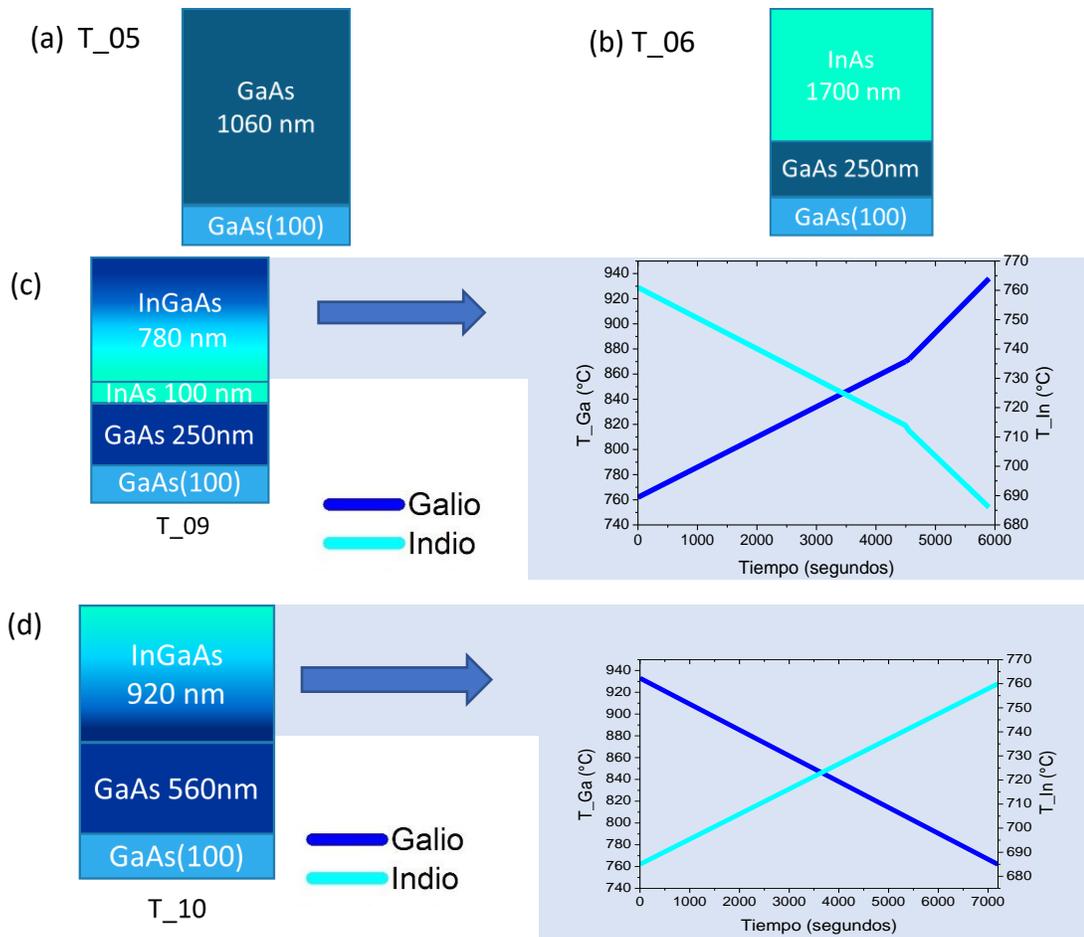


Figura 15. Estructura de las muestras (las estructuras no están a escala). (a) T_05 [Ref. GaAs], (b) T_08 [Ref. InAs]. En (c) T_09 [Grad. In→Ga] y (d) T_10 [Grad. Ga→In] el gradiente se representa con un degradado de azul marino a azul turquesa y viceversa en donde el azul marino representa el GaAs y el azul turquesa el InAs, también se muestra una gráfica donde se aprecia el cambio de temperatura del galio y del indio a lo largo del tiempo de crecimiento.

Para la muestra T_10 [Grad. Ga→In] esquematizado en la Figura 15 (d), se creció una capa buffer de 560 nm con una temperatura de manipulador de 675 °C y pirómetro a 585 °C y en seguida se deposita un gradiente a lo largo de dos horas nuevamente de $\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x\text{As}$. A diferencia de la muestra T_09 [Grad. In→Ga] esta comienza desde GaAs hasta terminar en InAs ($x = 1 - 0$) con los siguientes parámetros: Galio inicia en 933°C se disminuye 1 °C cada 42 segundos, hasta llegar a 762 °C; Indio inicia en 685°C se aumenta 1°C cada 95 segundos durante el tiempo de crecimiento hasta llegar a 771°C; manipulador inicia en 675 °C se decrementa 1 °C cada 120 segundos hasta llegar a 616 °C al final del crecimiento.

4.2 Caracterización

Reflexión de Electrones Difractados de Alta Energía

Se utilizó una configuración estándar del cañón de electrones adecuado para RHEED con una energía de 12 keV y una corriente de 1.39 mA suministrados por una fuente de poder RHEED de *Staib instruments*. Una pantalla fluorescente multicapa de fósforo depositado en vidrio (para bloquear los rayos X generados en la cámara) diseñada para mejorar el contraste al bloquear la luz y los electrones de baja energía desde el interior de la cámara. Una caja de control compacta para ajustar la intensidad, el enfoque y la posición del haz. Y una cámara de video que permite grabar los patrones RHEED.

Microscopía de fuerza atómica

Las mediciones de rugosidad se llevaron a cabo mediante un microscopio de fuerza atómica (AFM) *Dimension Edge, Bruker* (Figura 16). Las imágenes de AFM se obtuvieron utilizando el modo *tapping* a temperatura ambiente, con una punta de silicio (Modelo: OTESPA-R3), velocidad de escaneo de 10 $\mu\text{m/s}$ (311 KHz), resolución de imagen de 512 x 512 y escaneo X-Y con un rango de 20 μm y 20 μm .



Figura 16. Microscopio Dimension Edge de Bruker utilizado para obtener las imágenes de AFM.

Posteriormente, se utilizó el software modular Gwyddion 2.50, un software libre que resulta ser muy útil cuando se requiere visualizar y analizar la información obtenida de

AFM, con este programa se logra medir la rugosidad, tamaño de grano, altura máxima, densidad y volumen de la superficie de las muestras crecidas.

Fotoluminiscencia

Los estudios de fotoluminiscencia se llevaron a cabo utilizando:

- Láser de Argón con la longitud de onda de 488 nm;
- Monocromador 0.5 metros de la longitud óptica;

Se utilizaron dos detectores:

- a) Ge para el rango de longitudes de onda hasta 1800 nm;
 - b) InSb para infrarrojo lejano (en el caso de la medición de la señal de InAs)
- Frecuencia de chopper 102 Hz sincronizada con el amplificador selectivo.

Espectrometría de masas de iones secundarios

El análisis de profundidad SIMS se realizó utilizando un equipo CAMECA ims-6F. Este equipo cuenta con un cañón de metal líquido para las mediciones, bismuto 1 con 30keV de energía, la erosión se hizo con un haz de cesio de 2keV y el área analizada fue de 150 micras cuadradas del área central del cráter monitoreando los iones positivos, mientras que el área de erosión fue de 300 micras cuadradas en la Figura 17 se muestra el equipo utilizado. La profundidad experimental del cráter se midió con un perfilador Dektak II con 4% de precisión.



Figura 17. Equipo SIMS en el Laboratorio Avanzado de Nanoscopía Electrónica del Centro de Investigación y de Estudios Avanzados del IPN

Difracción de rayos X

El análisis estructural de las muestras se realizó utilizando difracción de rayos-X 2theta omega. Las curvas de reflexión por difracción (DRC) se midieron utilizando un equipo Empyrean de rayos x de alta resolución (Figura 18) con una longitud de onda de 1.54 Å.



Figura 18. Instrumento Empyrean de difracción de rayos X (XRD)

Efecto Hall

El equipo utilizado en esta medición es un Ecopia HMS-3000 Hall Measurement System, mostrado en la figura 18 (b) el cual nos permite medir la resistividad, la concentración de portadores, y la movilidad de semiconductores.

Para realizar las mediciones de efecto Hall fue necesario colocar contactos a las muestras, por lo que se utilizó el método de evaporación. Este método consiste en colocar una mascarilla con la forma del contacto sobre la muestra dentro de una campana de evaporación, posteriormente se coloca el metal a evaporar, en este caso indio, se hace vacío y se aplica una corriente de 201 A hasta que el metal se evapó por completo. Para mejorar la resistencia de estos contactos se añadieron unas gotas de indio sobre los contactos antes descritos y para asegurar la difusión de los contactos, se realizó un recocido térmico rápido (RTA, *Rapid Thermal Annealing*) por 45 segundos y posteriormente una serie de horneados a una temperatura de 250 °C de 5, 10 y 15 minutos.



Figura 18(b). Instrumento Ecopia HMS-3000 para la medición de las propiedades eléctricas.

Capítulo 5

5 Resultados y discusión

5.1 Reflexión de Electrones Difractados de Alta Energía

El análisis RHHED se realizó durante las diversas etapas del crecimiento como lo es la formación de la capa buffer, la capa de InAs y la formación de los gradientes de concentración de $\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x\text{As}$ con diferentes objetivos, siendo los principales, monitorear la calidad cristalina, la morfología superficial y la cinética de crecimiento.

Como es conocido, la diferencia en constantes de red entre el InAs y GaAs provoca que durante el crecimiento epitaxial InAs/GaAs se acumule la energía elástica conforme aumenta el espesor. El espesor al cual la película de InAs se relaja mediante la aparición de una superficie rugosa y posteriormente da paso a la generación de dislocaciones de desacople se conoce como espesor crítico, H_c [53]. Esta relajación reticular provocada por el desacople de red del InAs sobre GaAs se estudió para la muestra T_08 [Ref. InAs] utilizando los patrones RHEED en los cuales se analiza el cambio de la constante de red de GaAs hacia el valor de constante de red de InAs en función del tiempo de crecimiento. Para lograr este objetivo fue necesario analizar con detalle el comportamiento del cambio de la separación de las barras de difracción conforme transcurría el crecimiento [54]. El resultado de este estudio se muestra en la Figura 19 en la cual podemos observar que en los primeros segundos antes de comenzar el crecimiento se tiene una constante de red de 5.65 Å que corresponde a la constante de red del GaAs y una vez que inicia el crecimiento la constante de red cambia al aumentar su valor, debido a la formación de la película de

InAs sobre la capa buffer de GaAs, hasta llegar a relajarse a los 10 segundos después de haber iniciado el crecimiento, obteniendo así, la constante de red teórica del InAs en 6.05 Å. El espesor crítico H_c se estima que está en torno a los 10 segundos (2nm), tiempo (espesor) al cual se localiza un punto de inflexión en la curva a vs t . Un procedimiento alternativo es derivar la curva $a(t)$. El inset de la Figura 19 muestra la curva $da(t)/dt$ en donde podemos apreciar que el centro de la curva se localiza a los 9.5 seg. De acuerdo con la tasa de crecimiento obtenida en las curvas de calibración, encontramos que este tiempo corresponde a $H_c = 2$ nm (7ML). Cai et al. reporta en [55] el crecimiento de InAs/GaAs bajo condiciones ricas en As y a una temperatura de crecimiento de 380°C, en donde encuentra que $H_c = 10$ nm; es decir, 5 veces mayor a nuestra estimación. Esta discrepancia considerable es atribuida a las condiciones de crecimiento disimilares entre nuestro trabajo y el de Cai. Recordemos que la temperatura de crecimiento de nuestras muestras fue de 520°C. Por otro lado, existen diversos modelos para determinar el espesor crítico entre los que se encuentran, el modelo creado por Matthew and Blakeslee (M&B) y el de People and Bean (P&B) [56-58]. M&B utiliza una aproximación por balance de fuerzas y el modelo P&B utilizando la aproximación por mínimos de energía. No obstante, incluso en los modelos teóricos existen discrepancias en el cálculo de H_c de hasta un orden de magnitud, lo cual se debe a la dificultad de incorporar entre otras cosas las dislocaciones. Las dislocaciones de desajuste reticular (*misfit dislocations*) no aparecen en masa de forma catastrófica cuando se alcanza el espesor crítico. Más bien, su densidad aumenta gradualmente con el espesor epitaxial, acercándose solo asintóticamente a un valor requerido para un alivio completo de la tensión de la película, ya que el espesor tiende a infinito. Cualquier aparición repentina en masa observada de dislocaciones de desajuste reticular debe atribuirse a un espesor supercrítico sustancial que realmente existe, antes de la nucleación de las dislocaciones [59-60].

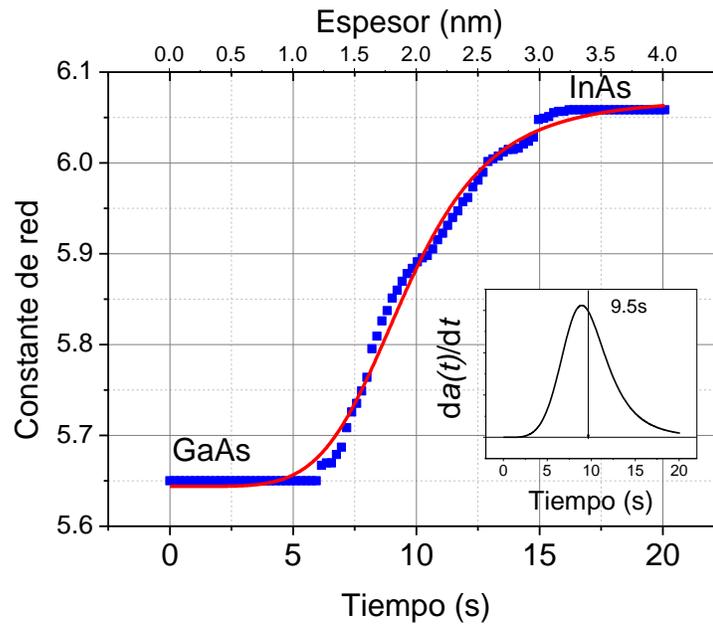


Figura 19. Evolución de la constante de red tras iniciar el depósito de InAs sobre un sustrato de GaAs. Inicia en la constante de red del GaAs de 5.65 Å, hasta alcanzar la relajación al redor de 6.05 Å correspondiente al InAs. En el inset se muestra la derivada de la curva $da(t)/dt$.

Por otro lado, como se mencionó anteriormente, los procesos de crecimiento y en específico todo fenómeno de relajación elástica de tensión, conduce a cambios en la morfología superficial [61]. En la Figura 20 se muestran los patrones RHEED de la muestra T_09 [Grad In→Ga] en tres direcciones $[0\bar{1}1]$, $[010]$ y $[011]$. El patrón RHEED muestra una reconstrucción 2×4 durante el crecimiento de la capa buffer, lo que indica que se está creciendo una superficie con un alto orden, es decir, una superficie atómicamente plana [54]. Posteriormente durante todo el proceso de crecimiento de la capa de InAs, se mantiene la reconstrucción 2×4 [55] (crecimiento bidimensional) y al finalizar el crecimiento de InAs y comenzar el descenso de temperatura se observa un cambio de reconstrucción de 2×4 cambia a una reconstrucción (4×2) lo que concuerda con lo reportado por Bracker en [62]. Cabe resaltar que el comportamiento de los patrones RHEED es prácticamente el mismo para la muestra T_08 [Ref. InAs] y para T_09 [Grad In→Ga] durante el crecimiento de la capa buffer y la capa de InAs.

Al iniciar el crecimiento de InAs en T_08 [Ref. InAs], T_09 [Grad In→Ga] el patrón RHEED se hace puntual lo cual indica que hay formación de islas provocado por el proceso de relajación [63]. Al transcurrir unos cuantos minutos la superficie comienza a aplanarse y por lo tanto el patrón RHEED se recupera progresivamente hasta recuperar el patrón 2×4 . Este comportamiento del patrón RHEED obtenido indica un crecimiento por el modelo Stranski—Krastanov en donde las islas coalescen y la superficie se aplanana. Este modo de crecimiento siempre se produce para un sistema con una interfaz de poca energía, pero gran desacople de red [64].

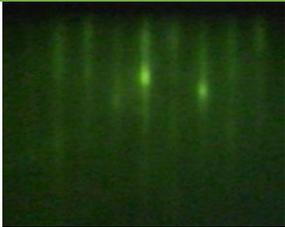
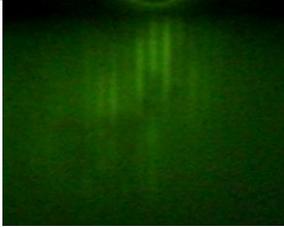
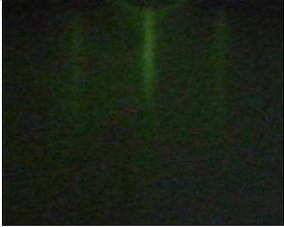
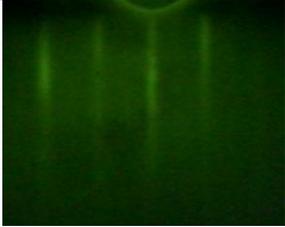
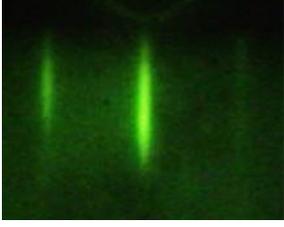
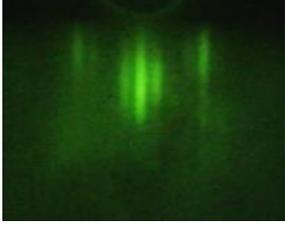
	$[0\bar{1}1]$	$[010]$	$[011]$
Buffer layer			
Inicio de crecimiento de InAs			
Final de crecimiento de InAs			
Cambio de reconstrucción			

Figura 20. Patrones RHEED de la muestra T_08 en sus tres etapas en diferentes direcciones.

En la Figura 21 se presenta para la muestra T_09 [Grad In→Ga] en color gris (línea amarilla) una gráfica de dependencia de la concentración de In, X_{In} en función del espesor depositado (d), calculado a partir de las curvas de calibración del In. La variación de temperaturas de las celdas de galio e indio que se realizó durante el proceso de deposición del ternario y mediante las cuales nos basamos para obtener la curva X_{In} vs d , se muestran las líneas color roja y azul, respectivamente. Sobre la Figura 21 también se han colocado como insets los patrones RHEED observados en la dirección $[0\bar{1}1]$ indicando su evolución en las diferentes etapas de la curva espesor-concentración. Los patrones RHEED mantienen una reconstrucción 4×4 durante la deposición del gradiente de $In_{1-x}Ga_xAs$ para todo x . T_09 [Grad In→Ga] inicia con una capa de 100 nm la cual corresponde a la capa de InAs anteriormente descrita, y la cual recupera su reconstrucción 2×4 al elevar la temperatura del substrato por arriba de los 500 °C [65].

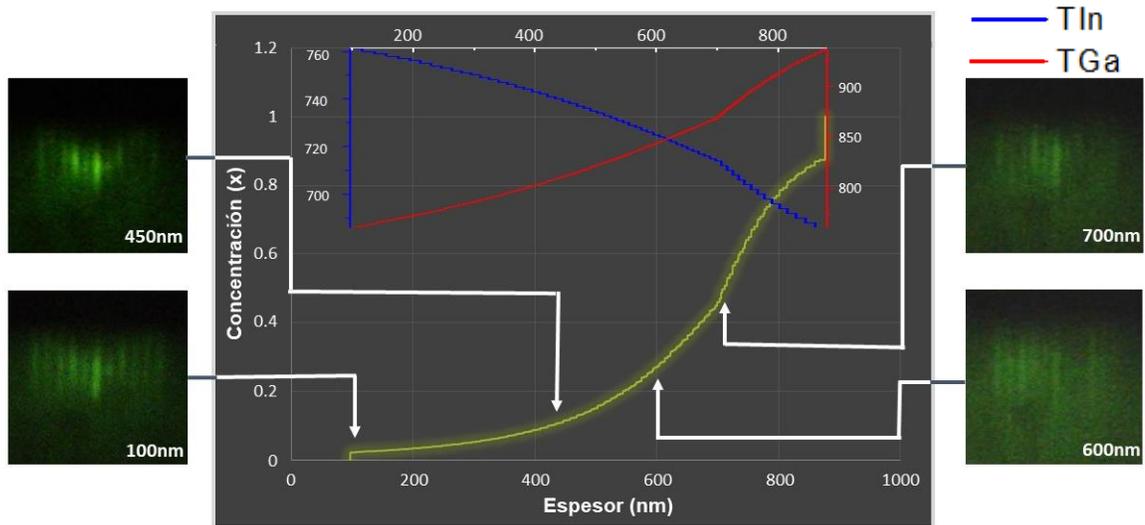


Figura 21. Evolución de los parámetros de crecimiento del gradiente crecido en la muestra T_09 InAs→GaAs. Se inicia con un espesor de 100 nm que corresponde a la capa de InAs crecida anteriormente.

En la Figura 22 se presenta el crecimiento de la muestra T_10 [Grad Ga→In] al iniciar el gradiente desde GaAs hacia InAs con la misma nomenclatura de colores que en las curvas de la Figura 21. Podemos observar un patrón RHEED intenso inicial que corresponde a la capa de GaAs con su reconstrucción $4\times$ que lo caracteriza en la dirección $[0\bar{1}1]$. En los primeros minutos del crecimiento, el patrón RHEED se oscurece, pero sin perder la reconstrucción $4\times$ y, sin embargo, al paso del tiempo la intensidad comienza a recuperarse siempre manteniendo la reconstrucción $4\times$ al igual que la muestra anterior T_09 [Grad In→Ga]. De acuerdo a Cai et al., el oscurecimiento momentáneo puede estar relacionado con una superficie rica en arsénico al momento de abrir el obturador de indio, mientras que la intensidad aumenta para una superficie rica en indio [55].

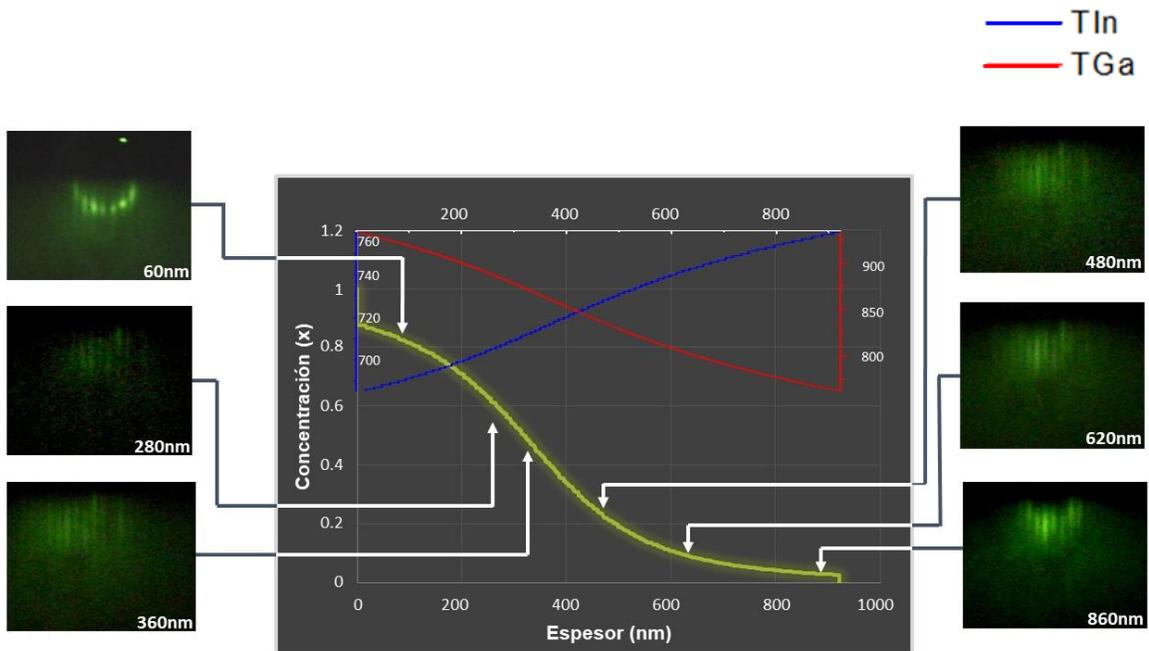


Figura 22. Evolución de los parámetros de crecimiento del gradiente en la muestra T_10 GaAs → InAs.

5.2 Espectrometría de masas de iones secundarios

Aunque la técnica RHEED nos muestra información sobre la evolución de los crecimientos y muy especialmente sobre la incorporación del indio en los gradientes de las muestras T_09 [Grad In→Ga] y T_10 [Grad Ga→In], utilizamos la técnica de SIMS para obtener

adicionalmente los perfiles de Ga^+ e In^+ y así corroborar la información descrita en la sección anterior.

Con la ayuda de esta técnica es posible conocer de una manera más detallada la concentración de elementos que tenemos en las películas y de esta forma determinar los perfiles de concentración reales y determinar la incertidumbre respecto a los nominales. En el caso de la muestra T_05 [Ref. GaAs], dado que es un crecimiento homoepitaxial se esperaría que el análisis SIMS presentara una línea de galio constante (línea roja) y que no estuviera presente ningún otro elemento a excepción del arsénico (línea negra) que siempre se encuentra presente en todas las muestras crecidas de este trabajo. Sin embargo, se presenta una línea extra que corresponde a indio. Este resultado sorprendente, fue estudiado en el laboratorio en donde nos dimos cuenta de que el obturador de indio del equipo de MBE se encontraba descalibrado y ofrecía una ligera apertura para el flujo de los haces moleculares de In, añadiendo una ligera pero perceptible concentración de este material a la muestra, como se puede ver claramente en la Figura 23. La línea de indio (en color azul) tiene una intensidad promedio de 2×10^2 hasta antes de alcanzar la interfaz con el substrato en donde cae drásticamente a cero. Como se verá posteriormente mediante la técnica de PL, la concentración a la cual corresponde es aproximadamente $x=0.82$

Se debe tener en cuenta que las partes iniciales de los perfiles de galio, arsénico e indio en las gráficas presentadas en esta sección tienen grandes cambios en la señal debido a las diferentes tasas de erosión inicial en las mediciones y pueden ser ignoradas [66].

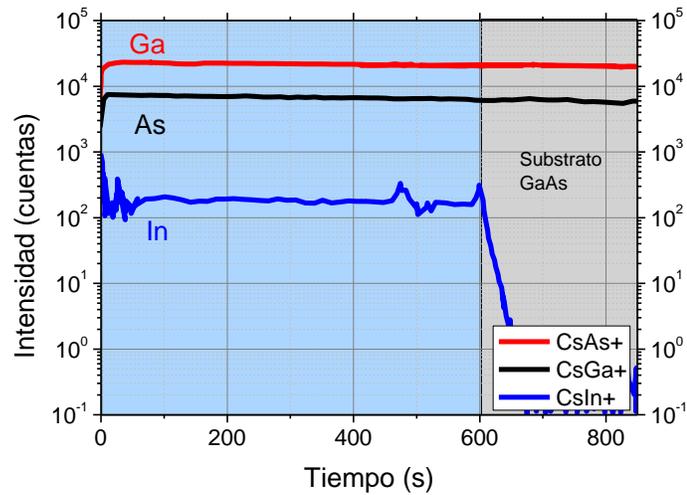


Figura 23. Análisis SIMS de T_05 donde la línea azul representa al In^+ , la línea verde al As^+ y la línea roja muestra el Ga^+ .

Los resultados de la medición SIMS de la muestra T_08 [Ref. InAs] en la cual se creció la capa de InAs sobre la capa buffer de GaAs se presentan en la Figura 24. Se ve claramente que la línea de indio y arsénico se mantienen constantes indicando un crecimiento de InAs, mientras que la concentración de galio es prácticamente nula en este crecimiento.

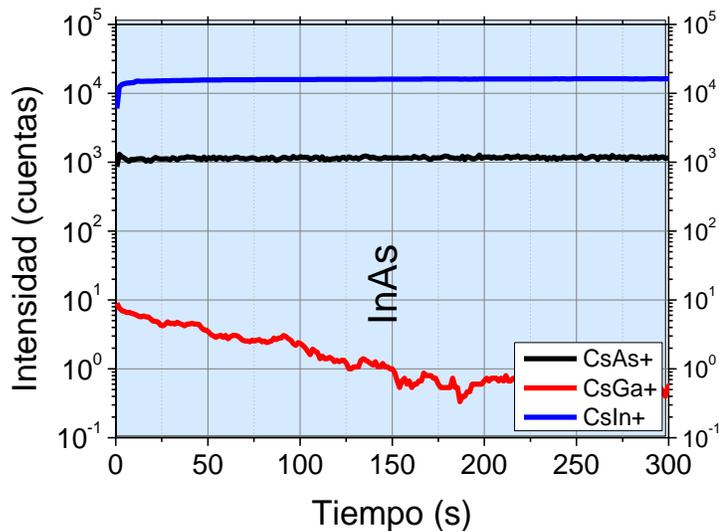


Figura 24. Análisis SIMS de la muestra T_8 [Ref. InAs]. Permanece constante la línea de In (línea azul) y de As (línea negra).

La espectrometría SIMS del crecimiento del gradiente de $\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x\text{As}$ T09 [Grad $\text{In} \rightarrow \text{Ga}$] se presenta en la Figura 25(a) en donde se ha seguido la evolución de In, Ga y As. El perfil

SIMS de As se mantiene constante, mientras que los perfiles de Ga e In varían como era de esperarse debido al gradiente. El galio inicia con un mayor grado de concentración y conforme se penetra en la muestra esta línea comienza a descender al tiempo que la de indio aumenta hasta llegar a un máximo, tiempo al cual se encuentra la capa de InAs. Posteriormente se llega a la capa buffer, donde la señal obtenida de indio decrece, sin embargo, permanece un remanente de esta señal aún detectable. Esto indica un efecto de memoria del SIMS [67]. Asimismo, con propósitos de comparación, se presenta la línea nominal de In en la Figura 25(b) obtenida por el proceso de calibración mencionado anteriormente y mostrado en la Figura 21. Las ligeras discordancias de la curva experimental SIMS y la nominal de crecimiento son atribuidas a procesos de segregación de In por tensión. Si bien este crecimiento fue deliberadamente iniciado por una capa de 100nm de InAs para evitar este efecto y alejar las dislocaciones por desacople reticular de la superficie que sería objeto de estudio para el efecto Fotodember, existe alta probabilidad de antes de la deposición de $\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x\text{As}$ la superficie del binario haya terminado rica en In, de tal suerte que la concentración real del ternario se haya alejado a una concentración mayor que la esperada, como lo corrobora la Figura 25(a).

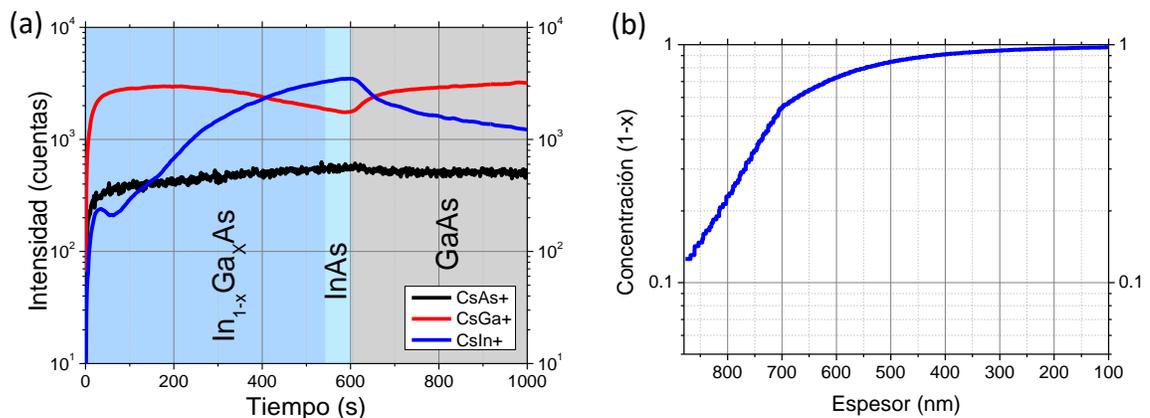


Figura 25. (a) Perfil de In, Ga y As medido por SIMS para el gradiente de $\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x\text{As}$ de la muestra T_09 [Grad In \rightarrow Ga] variando x de 0 a 1 y (b) grafica de la concentración de In en función del espesor.

En la Figura 26 (a) se muestra el análisis SIMS para la muestra T_10 [Grad Ga \rightarrow In] en la que la línea roja representa el Ga, la línea azul el indio y la línea negra el arsénico. Los

resultados de este análisis concuerdan con los resultados antes calculados con los parámetros de crecimiento Figura 26 (b), donde se comienza con una alta concentración de galio y esta va disminuyendo conforme el espesor aumenta al igual que la concentración de indio lo que indica que se logró crecer de forma adecuada el gradiente de la muestra T_10 [Grad Ga→In]. El comportamiento de estas señales tiene un remanente similar al de la muestra T_09 [Grad In→Ga], donde el indio se difunde por chisporroteo o por efecto de memoria hacia la capa de GaAs [67]. Es importante subrayar que en general la concentración del In en ambos gradientes es gradual, no abrupto, tal como se estableció nominalmente durante el crecimiento por MBE. Cabe aclarar que la incorporación progresiva de In en la aleación observado por SIMS, no involucra necesariamente este haya ocurrido manteniendo la misma fase cristalina, o bien con las mismas características ópticamente activas en todo el espesor de la aleación, situación que se estudiara posteriormente mediante PL y HRXRD.

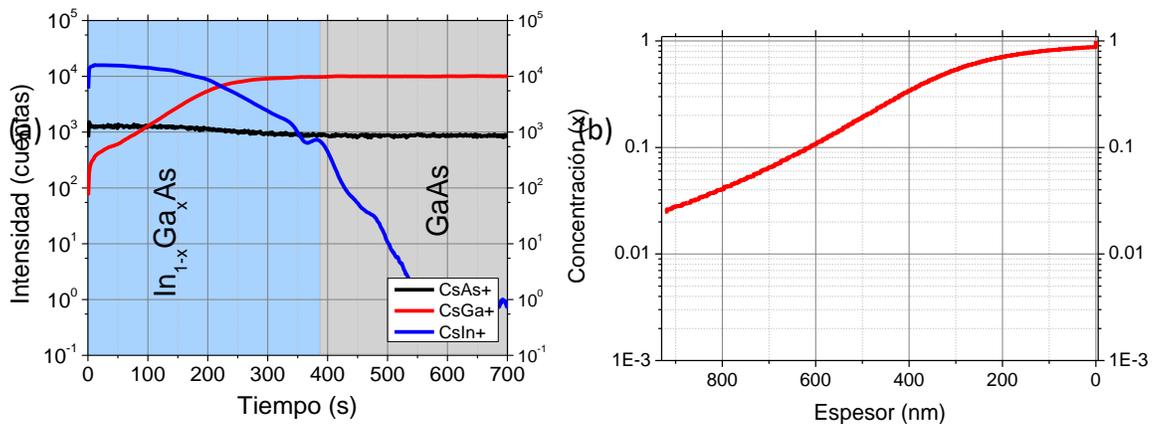


Figura 26. Muestra T_10 [Grad Ga → In] (a) Análisis SIMS donde la línea roja representa el As, la línea azul al galio y la línea verde al indio. (b) Gráfica calculada con los parámetros de crecimiento de concentración de galio vs espesor.

5.3 Microscopía de fuerza atómica

En la Figura 27 se muestran imágenes 3D y 2D con un área de barrido de $13 \times 13 \mu\text{m}^2$ para cada una de las muestras. En la Figura 27 (a) Se observa que para T_05 [Ref. GaAs] se obtiene una muestra con el más bajo nivel de rugosidad comparada con las otras muestras, a pesar de la incorporación no intencional de indio. Las protuberancias en esta muestra tienen un promedio de altura de 8.73 nm.

Por otro lado, de acuerdo con las Figuras (b) y (c) las imágenes de AFM de las superficies de las muestras T_08 [Ref. InAs] y T_09 [Grad In→Ga] exhiben la presencia tanto de islas grandes como pequeñas y en el caso de T_08 se presentan cráteres con baja incidencia como se muestra en la Figura 28 (a) y (b) en donde se muestra un barrido de $20 \times 20 \mu\text{m}^2$. La aparición de estos cráteres, se asocia a dislocaciones causadas por la relajación de la tensión y la migración insuficiente de *adatoms* en la superficie [68-69].

De acuerdo con la Figura 28 (a) y (b) podemos observar que en la superficie de la muestra T_8 [Ref. InAs] hay una baja densidad de cráteres ($5 \times 10^3 \text{ cráteres}/\text{mm}^2$) donde la profundidad máxima de estos es de 170 nm y con un diámetro de hasta 1.4 μm y además, presenta islas de mayor tamaño en comparación con las muestras T_09 [Grad In→Ga] y T_10 [Grad Ga→In]. La muestra T_09 [Grad In→Ga] presenta pequeñas islas con una densidad de $2 \times 10^6 \text{ islas}/\text{mm}^2$. Estas islas algunas veces llegan a coalescer formando hilos de hasta 3 μm de longitud.

Como se observa en la Figura 27 (d), a diferencia de las muestras anteriores la superficie de la muestra T_10 [Grad Ga→In], tiene una superficie relativamente plana en comparación con T_08 [Ref. InAs] y T_09 [Grad In→Ga], para corroborar este hecho se realizó un análisis de rugosidad el cual se presenta más adelante. Para T_10 con un barrido de $35 \times 35 \mu\text{m}^2$ ocasionalmente se encuentran cráteres ($800 \text{ cráteres}/\text{mm}^2$, Figura 28 (c)). En la Figura 28 (d) se observa que la forma de los cráteres de la muestra T_10 [Grad Ga→In] es hexagonal como los encontrados por Wang en [68] los cuales

correlacionan con un crecimiento en espiral alrededor de las dislocaciones. Se pueden observar las seis facetas formadas de forma clara y regular, mientras que los cráteres de las otras muestras no presentan la forma hexagonal. Comparando los resultados obtenidos en este trabajo con los presentados por Wang, podemos ver que nuestras muestras se fabricaron con mejores condiciones de crecimiento, dado que la densidad de este tipo de defectos es mucho menor.

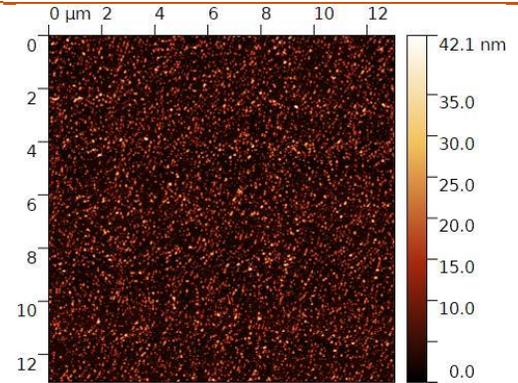
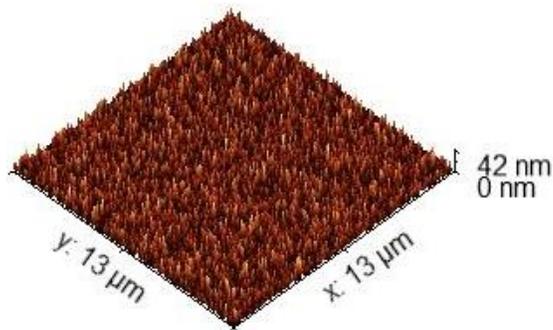
Para cuantificar la información topográfica proporcionada por AFM se calculó para cada muestra la desviación estándar de la rugosidad (*rms*, *root mean square*), R_{rms} , promedio de rugosidad, R_p y la rugosidad máxima, R_{max} . Estos parámetros se calculan utilizando las siguientes expresiones:

$$R_{rms} = \sqrt{\frac{\sum(Z_i)^2}{N}} \quad (8)$$

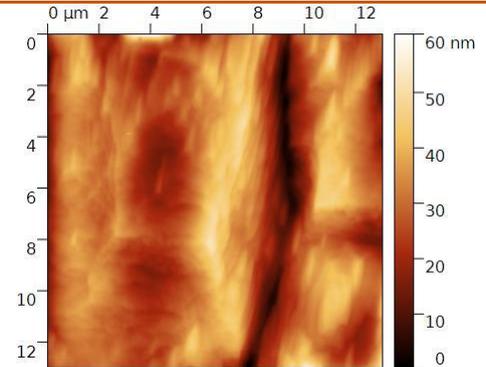
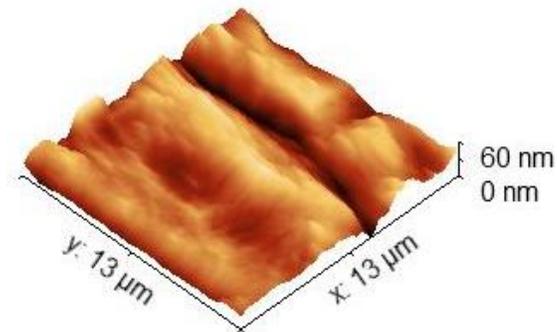
$$R_p = \frac{1}{N} \sum_{j=1}^N |Z_j| \quad (9)$$

donde Z_i es la altura del i -ésimo punto con respecto al más bajo en la imagen y N es el número total de puntos comprendidos en la imagen. Mientras que, R_{max} especifica la distancia máxima vertical entre los puntos más altos y los más bajos en la imagen [70]. La tabla 2 presenta los parámetros R_{rms} , R_p y R_{max} de la superficie del material calculados para las cuatro muestras presentadas en un área al azar de $13 \mu\text{m}^2$. La diferencia relativa entre las irregularidades de las muestras depende del área examinada sobre la aleación y del tamaño del área de escaneo. Ya que hay casos en que la rugosidad medida al hacer zoom en la imagen AFM original puede ser muy diferente a la obtenida a través de la imagen AFM directa.

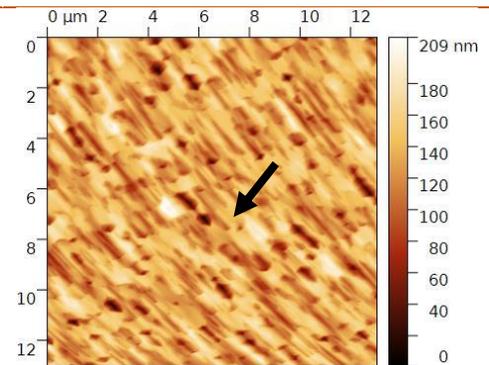
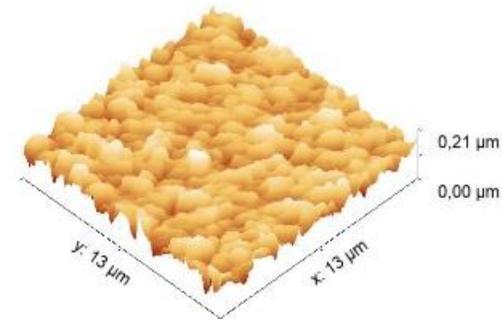
a) T_05 GaAs/GaAs



(b) T_08 InAs/GaAs



c) T_09 [InAs > GaAs]



d) T_10 [GaAs > InAs]

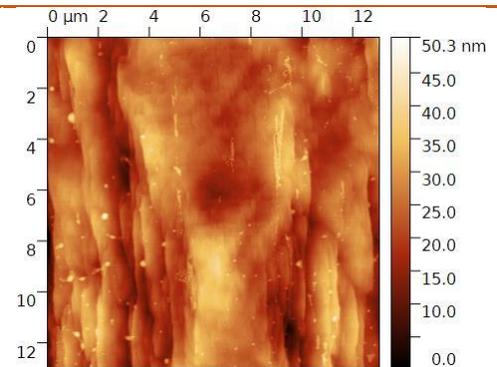
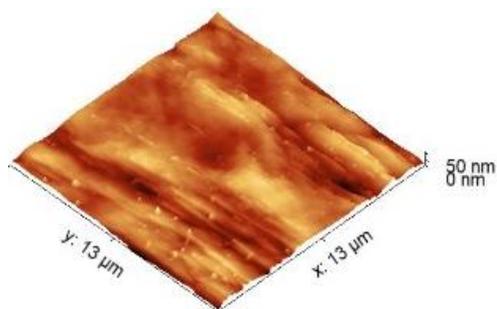


Figura 27. Imágenes AFM de la morfología superficial con una dimensión de $13 \times 13 \mu\text{m}^2$ de (a) T_05 [Ref. GaAs], (b) T_08 [Ref. InAs], (c) T_09 [Grad $\text{In} \rightarrow \text{Ga}$] y (d) T_10 [Grad $\text{Ga} \rightarrow \text{In}$] en 2D y 3D. La flecha en la Figura (c) muestra uno de los hilos formados por la coalescencia de cráteres.

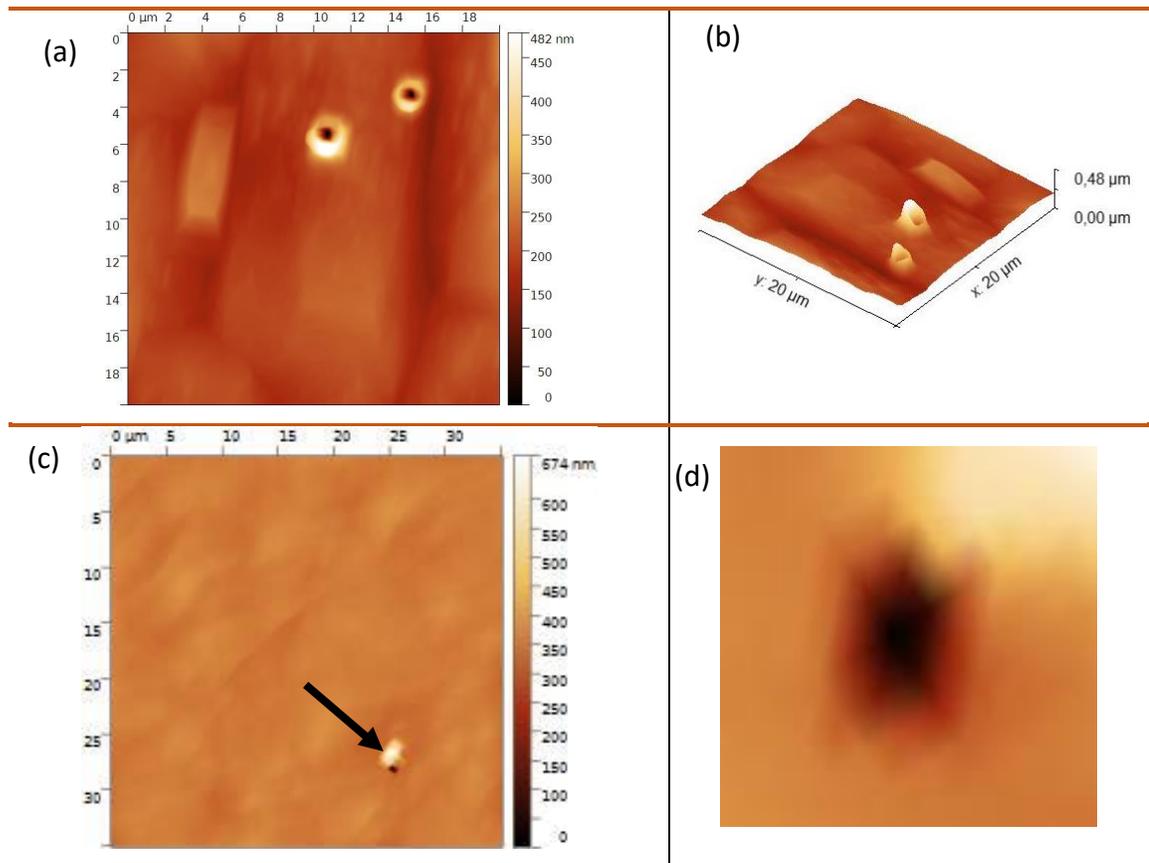


Figura 28. (a) Cráteres en T_08 [Ref. InAs] de una imagen AFM de $20 \times 20 \mu\text{m}^2$, (b) cráteres de (a) en 3D, (c) AFM $35 \times 35 \mu\text{m}^2$ de T_10 [Grad Ga \rightarrow In] donde se aprecia un cráter señalado por una flecha y (d) imagen ampliada del cráter en (c).

En un primer análisis, es interesante confirmar que efectivamente existen grandes diferencias en los parámetros de rugosidad para los gradientes de T_08 [Ref. InAs], T_09 [Grad In \rightarrow Ga] y T_10 [Grad Ga \rightarrow In]. Curiosamente, se encuentra que el parámetro R_{max} es más grande para T_09 [Grad In \rightarrow Ga] que para las otras muestras. Los tres parámetros de rugosidad estudiados demuestran que las películas que contienen indio tienen una mayor rugosidad que la muestra de referencia, aunque la rugosidad de estos no logra asemejarse a la referencia, se demuestra que el gradiente de T_09 [Grad In \rightarrow Ga] cumple con su propósito al tener una menor rugosidad que las muestras T_08 [Ref. InAs] y T_10 [Grad Ga \rightarrow In].

Los datos obtenidos por la técnica RHEED indican que se creció una superficie atómicamente plana, sin embargo, los resultados de rugosidad mostrados en esta sección indican que la superficie no es del todo plana, sino que se presentan islas y cráteres. Esta diferencia es debido a que la técnica RHEED, debido a su longitud de coherencia nos da información de solo 100 nm [71], por lo que las islas que se observan por AFM para RHEED son superficies completamente planas.

Tabla 2. Comparación de los resultados de los parámetros de rugosidad de las muestras.

	T_05	T_08	T_09	T_10
$R_{rms} (nm)$	5.22	22.2	25.6	26.3
$R_p (nm)$	3.95	18.4	20.1	21.9
$R_{max} (nm)$	42.1	150	208	131

5.4 Fotoluminiscencia

Se realizó la caracterización por fotoluminiscencia a una temperatura de 14 K y potencia de excitación de 50 mW para todas las muestras. Con la información proporcionada por esta técnica es posible conocer la concentración de galio e indio al utilizar la siguiente ecuación:

$$E_g(x) = E_g^{InAs} + (E_g^{GaAs} - E_g^{InAs})x - Cx(1-x) \quad (10)$$

donde $E_g^{InAs} = 0.4145$ eV y $E_g^{GaAs} = 1.5186$ eV (T= 14K). El parámetro de arqueamiento (*bowing*) $C=0.475$ describe la desviación de $E_g(x)$ de la linealidad entre los dos extremos de E_g^{GaAs} y E_g^{InAs} . Por lo que la ecuación (1) puede reescribirse como [72–74]:

$$E_g(x)_{13k} = 0.4145 + 0.6291x + 0.475x^2 \quad (11)$$

Graficando la ecuación (11) obtenemos la curva de la energía del band gap a $T=14$ K en función de la concentración de galio (Figura 29), los valores de esta gráfica concuerdan con los resultados obtenidos por Sharma [75], lo que permitirá identificar con mayor precisión la concentración de galio e indio en las muestras por medio de los espectros de fotoluminiscencia a bajas temperaturas.

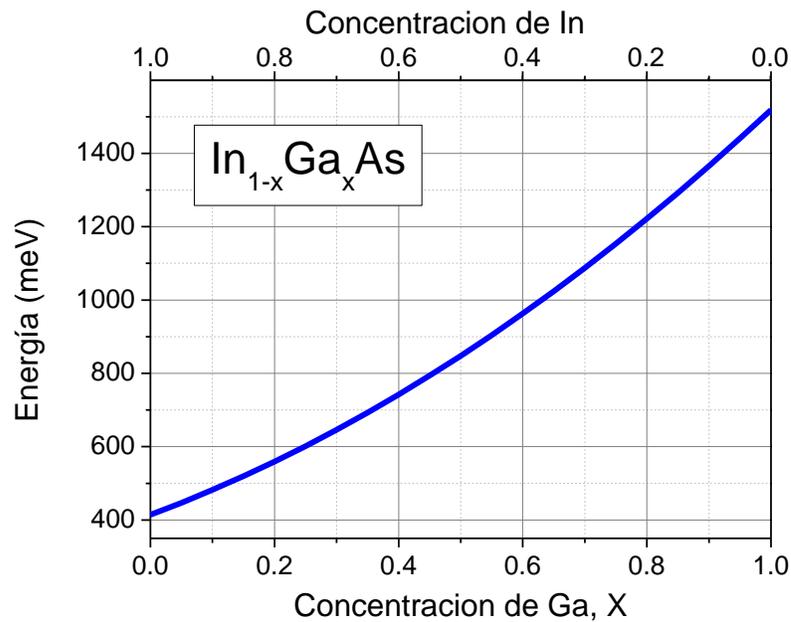


Figura 29. Energías del band gap a 13K de $In_{1-x}Ga_xAs$ vs concentración. Los valores del band gap fueron obtenidos utilizando la ecuación (11).

En la Figura 30 se muestra el espectro de PL de T_05 [Ref. GaAs]. Observamos un pico de PL intenso cercano a 1.22 eV asociado a formación de un ternario InGaAs de baja concentración de indio crecido de forma no intencional durante el crecimiento como se demostró por medio del análisis SIMS (ver Figura 23). Este pico está compuesto por dos transiciones. Mediante la transición de mayor energía E_1 localizada en 1.250 eV y utilizando la gráfica E_g vs X de la Figura 29 podemos determinar una concentración de indio del 18% en la aleación de $x=72\%$.

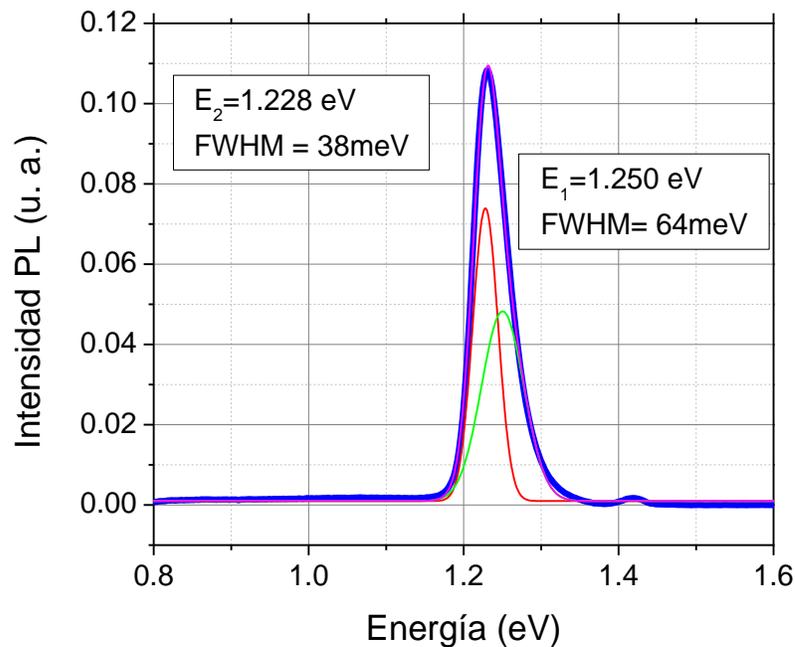


Figura 30. Transiciones en el espectro PL de la muestra T_05

El espectro obtenido para T_08 [Ref. InAs] se muestra en la Figura 31 el cual fue tomado con dos detectores distintos debido al amplio rango que se tiene que cubrir; desde 0.3 hasta 1.8 eV. El *inset* de la Figura muestra el espectro de PL en el rango de 0.7 hasta 1.8 eV en donde es posible apreciar que no tenemos transiciones relacionadas con el InGaAs o el GaAs. Este resultado es muy importante, dado que nos indica que no existió la creación de gradientes de concentración en la heteroestructura, lo cual concuerda con las observaciones de SIMS. Por otro lado, en el rango de 0.4 a 0.5 eV, se observa un pico en torno a 0.422 eV, el cual corresponde a transiciones de InAs como era de esperarse. En general las líneas de deconvolución son muy delgadas, de 5 a 9 meV lo cual es un indicativo de buena calidad cristalina.

Los espectros de la muestra T_09 [Grad In→Ga] y T_10 [Grad Ga→In] se obtuvieron con las mismas condiciones y detectores utilizados para las muestras anteriores, no obstante, los espectros de emisión son muy diferentes.

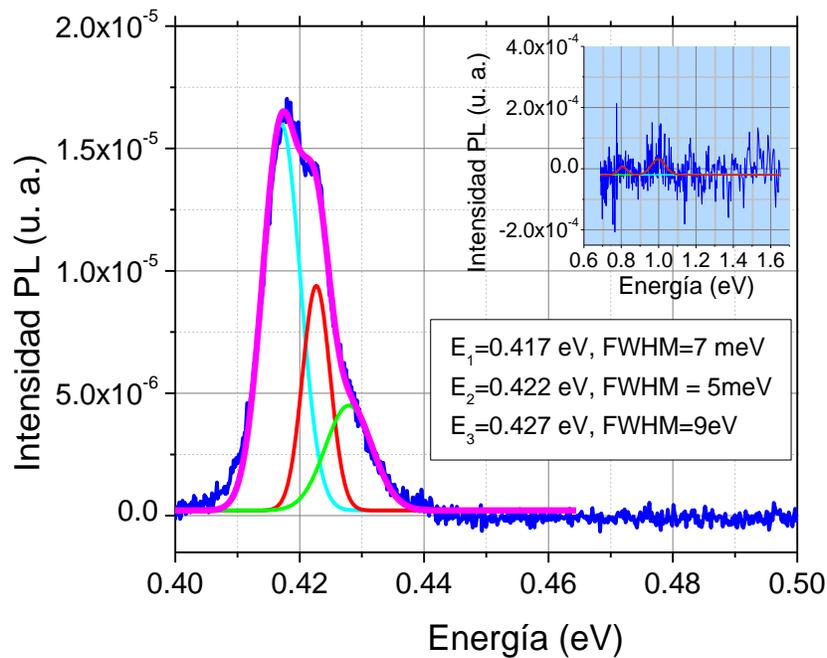


Figura 31. Espectro de fotoluminiscencia de la muestra T_08

La Figura 32 muestra el espectro de PL de T_09 [Grad In \rightarrow Ga] en donde podemos identificar claramente 3 transiciones localizadas en $E_1=0.57\text{eV}$, $E_2=0.8\text{eV}$ y $E_3=1.14\text{eV}$ con semianchos 68, 237 y 94 meV; es decir, semianchos mucho más grandes a los que se encontraron para las transiciones de las otras muestras. Este hallazgo tiene mucho sentido dado que para esta muestra se ha crecido un gradiente de concentración de InGaAs. Cabe señalar que, sin embargo, no es posible esperar una sola transición que pudiera estar relacionada con el gradiente. Por el contrario, estas tres transiciones podrían indicar que, durante el crecimiento de la aleación tensada, la energía elástica se fue liberando hasta crear principalmente tres regiones con concentraciones promedio correspondientes a las transiciones observadas. Es decir, prevalecen aleaciones cuya emisión corresponde a aleaciones de $\text{In}_{0.79}\text{Ga}_{0.21}\text{As}$, $\text{In}_{0.55}\text{Ga}_{0.45}\text{As}$ e $\text{In}_{0.25}\text{Ga}_{0.75}\text{As}$. El amplio semiancho de las transiciones indica, como podría pensarse, que no son concentraciones agudas o *sharp*, sino por el contrario las regiones de gradiente se centran en torno a las concentraciones indicadas. Este hallazgo deberá ser corroborado posteriormente por rayos-X.

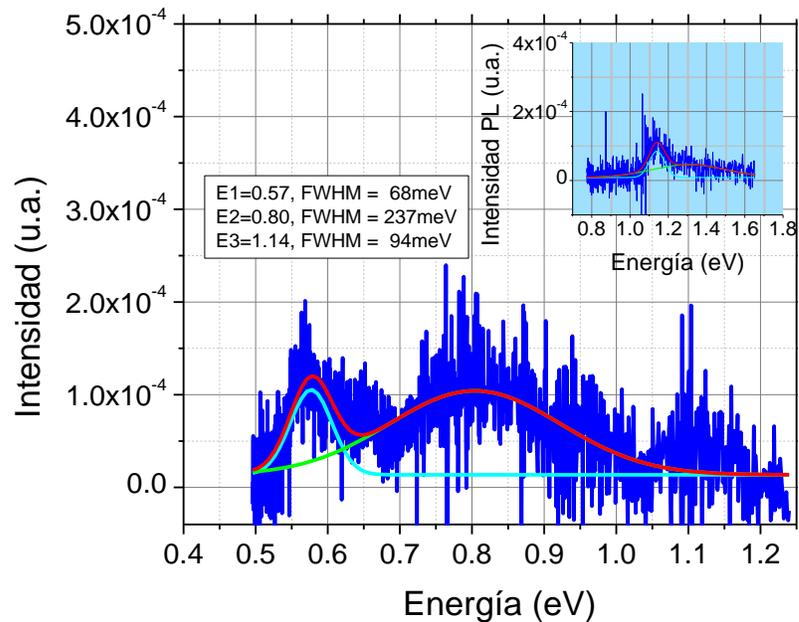


Figura 32. Fotoluminiscencia del gradiente de $In_{1-x}Ga_xAs$ de T_{09} a 14 K.

El espectro de PL de T_{10} [Grad Ga \rightarrow In] se muestra en la Figura 33 en la que se puede observar una transición ancha que va desde 0.42 hasta 0.47 correspondiente al gradiente de InGaAs. El pico centrado en 0.44 eV correspondería a una aleación en torno a aproximadamente 6% de In, es decir, la aleación de $In_{0.06}Ga_{0.94}As$. La alta intensidad presupone que la calidad del crecimiento es buena. Notemos que no se detectaron otras transiciones a mayor energía lo cual tiene su explicación en lo siguiente. Esta muestra está terminada en una alta concentración de InAs y nuestra fuente de excitación de PL es un láser de 480nm. La longitud de penetración de esta longitud de onda para el InAs está en torno a los 21 nm, profundidad a la cual sería absorbida casi en su totalidad inhabilitando la excitación de capas más profundas y por tanto de alguna otra concentración de menor contenido de In. Así, esta técnica con esta longitud de excitación no nos permitió indagar la formación de otras capas como lo fue el caso de la muestra T_{09} [Grad In \rightarrow Ga]. Es importante señalar que la caracterización por rayos X nos permite ver una estructura relacionada con la formación del gradiente que nominalmente se creció.

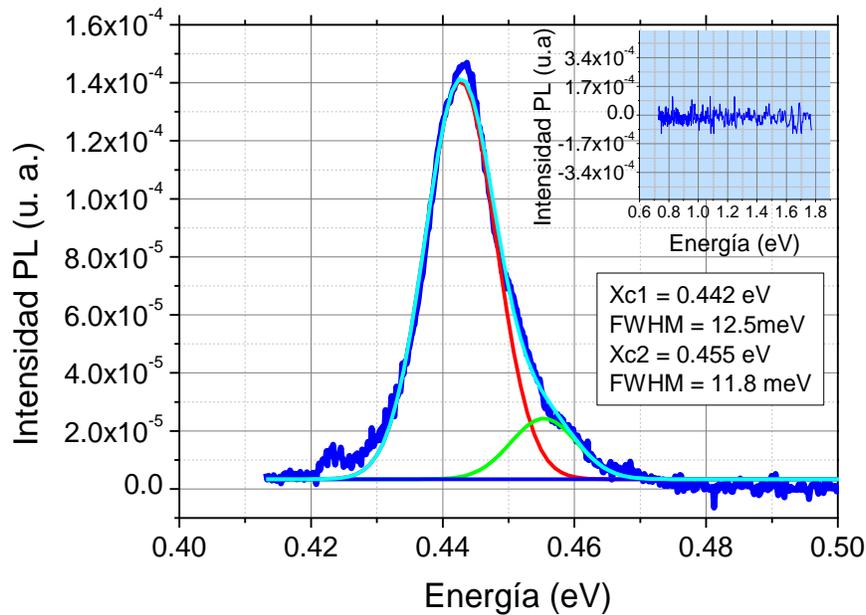


Figura 33. Principal pico de energía por fotoluminiscencia en T_{10} .

5.5 Difracción de rayos X

La estructura cristalina fue identificada por difracción de rayos X. En la Figura 34 se muestra el análisis obtenido por XRD de las cuatro muestras, GaAs/GaAs, InAs/GaAs y los gradientes de $\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x\text{As}$. Los picos de difracción del substrato de GaAs en los planos (002) y (004) en $2\theta = 66.3^\circ$ y 31.1° , respectivamente, son claramente distinguibles en el espectro, así como los planos asociados a la capa de InAs localizados en $2\theta = 61.1^\circ$ y en 29.6° [76], [77]. De estas mediciones de rayos-X, a temperatura ambiente, obtenemos la constante de red de la estructura zinc blenda InAs igual a $6.05 \pm 0.01^\circ \text{ \AA}$. Este valor es similar al determinado por las mediciones RHEED, tomando en cuenta la incertidumbre que conlleva este método [77].

Por otro lado los gradientes de $\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x\text{As}$ se manifiestan como picos de difracción muy anchos entre los ángulos de difracción correspondientes a InAs y GaAs , [78–80] señalados en las figuras como líneas verticales punteadas. Cabe hacer notar que el pico de difracción más intenso es encontrado para las muestras T_09 [Grad $\text{In} \rightarrow \text{Ga}$] y T_10 [Grad $\text{Ga} \rightarrow \text{In}$] muy cercano al de InAs , lo cual implica que existe una parte de la película que se ha relajado con concentración muy cercana a la del InAs , en completa concordancia con las observaciones de PL las cuales indicaron transiciones asociadas a aleaciones cercanas a $\text{In}_{0.06}\text{Ga}_{0.94}\text{As}$ y $\text{In}_{0.25}\text{Ga}_{0.75}\text{As}$. Asimismo, cerca del pico de difracción del GaAs podemos observar un hombro, presuntamente relacionado a $\text{In}_{0.79}\text{Ga}_{0.21}\text{As}$. Finalmente, el pico de difracción de la aleación intermedia $\text{In}_{0.55}\text{Ga}_{0.45}\text{As}$ se indica también en la Figura 34. En la Figura 35 se muestran rayos X de alta resolución en omega, correspondientes al plano (004) donde se observan los gradientes con una mejora en la intensidad con respecto a los mostrados en la Figura 35. En la Figura 36 se indican los picos de difracción y concentraciones correspondientes encontradas en el trabajo.

Las observaciones de PL, las cuales son respaldadas por Rayos-X, nos permiten proponer un modelo de formación de 3 capas durante el crecimiento del gradiente de InGaAs . Como es conocido, al aumentar el espesor de una película la cual subtiende un desacople reticular con el sustrato, la tensión elástica a asimismo acumulada. Esta tensión es liberada hasta llegar al denominado espesor crítico; espesor al cual la película adquiere una constante de red de una película relajada. Mas, sin embargo, en nuestro caso se continuó el crecimiento, propiciándose en teoría que este proceso haya ocurrido más de una vez.

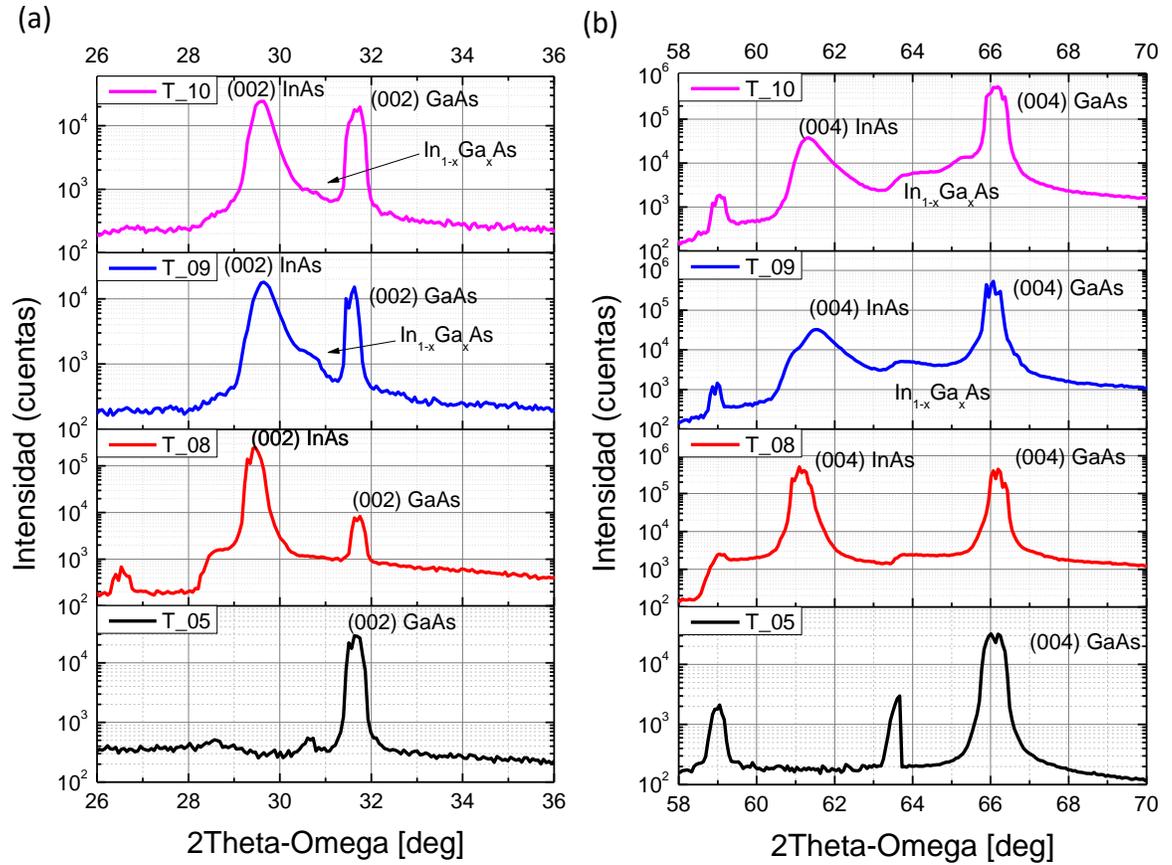


Figura 34. Difracción de rayos X en la dirección 2 theta-omega. Se muestran las transiciones de InAs, GaAs e $\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x\text{As}$ en (a) el plano (002) y (b) plano (004).

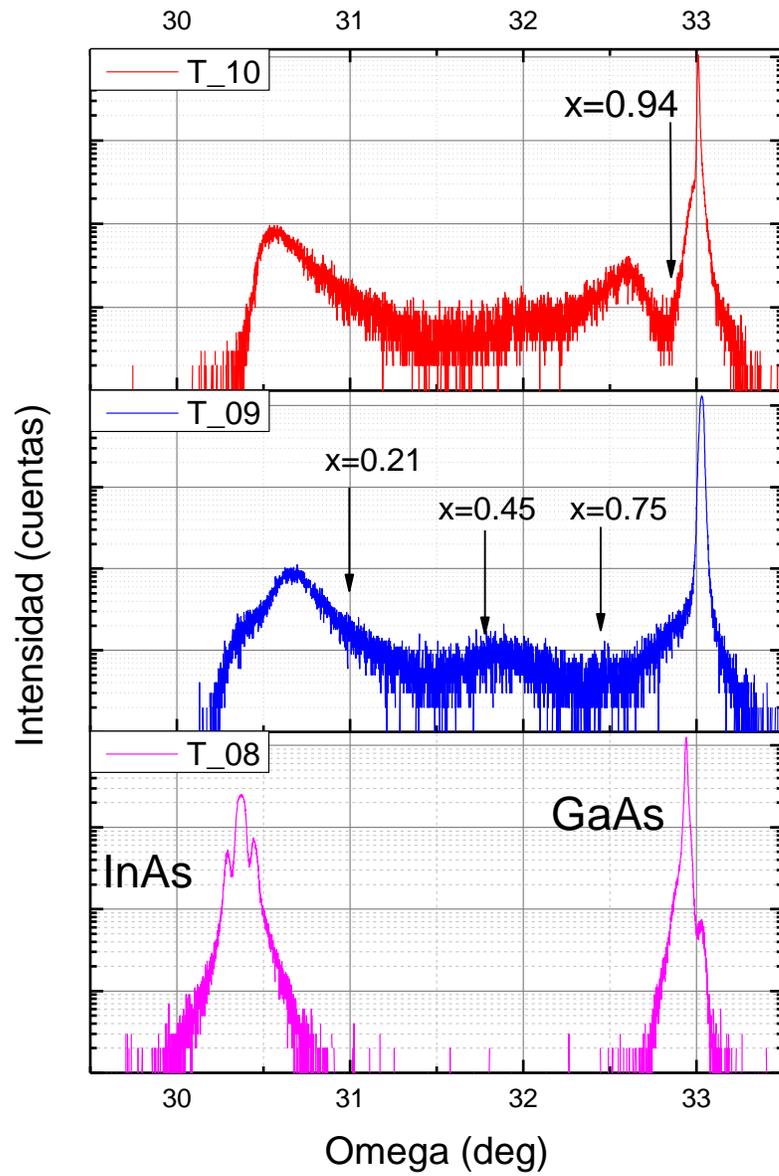


Figura 35. Difracción de rayos-X de alta resolución de las muestras T_08 [Ref. InAs], T_09 [Grad. In→Ga] y T_10 [Grad. Ga→In], donde las concentraciones de los gradientes encontrados por PL están identificadas por flechas.

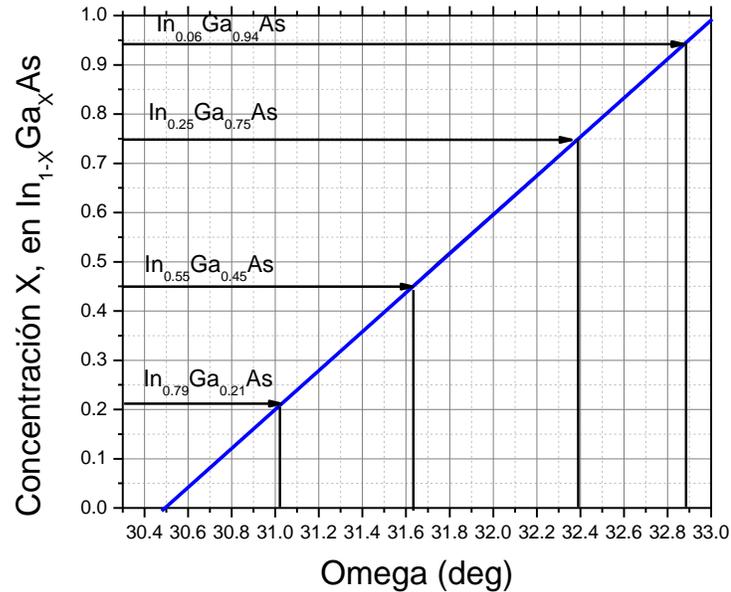


Figura 36. Concentración X vs ángulo de difracción. Las flechas indican las concentraciones encontradas para este trabajo: $In_{0.06}Ga_{0.94}As$, $In_{0.79}Ga_{0.21}As$, $In_{0.55}Ga_{0.45}As$ e $In_{0.25}Ga_{0.75}As$

5.6 Efecto Hall

Dos de los parámetros de los materiales semiconductores de gran importancia tecnológica son la movilidad electrónica y la concentración de portadores, además de ser de suma importancia para los emisores THz [81]. La movilidad electrónica y la densidad de portadores fueron determinados por medio de mediciones de Efecto Hall a temperatura ambiente para la serie de crecimientos a la que se les aplicó un horneado térmico rápido (RTA, *Rapid Thermal Annealing*) y tres horneados consecutivos; el primero de cinco minutos, el segundo de diez minutos y el tercero de 15 minutos, todos ellos a una temperatura de 250 °C. Estos horneados se realizaron con la intención de mejorar el contacto eléctrico al difundir el contacto de indio en la muestra.

Los resultados de movilidad electrónica obtenidos se muestran en la Figura 37, en donde se aprecia claramente que la movilidad no varía de forma significativa al aumentar el tiempo de horneado. Por otro lado, la movilidad de la muestra T_05 [Ref. GaAs] presenta una movilidad de aproximadamente 2500 cm²/Vs, mientras que para la muestra T_08 [Ref. InAs] se obtiene una movilidad cercana a 24500 cm²/Vs, resultados comparables con los obtenidos por Chattopadhyay et al. en [82]. Las muestras T_09 [Grad In→Ga] y T_10 [Grad Ga→In] tienen una movilidad que como era de esperarse se encuentra entre los valores de movilidad encontrados para GaAs y para InAs.

La concentración de portadores en las películas se puede determinar a través de

$$\rho = \frac{I B}{V_H d e} \quad (12)$$

En donde V_H es el voltaje hall determinado experimentalmente para nuestras muestras, I es la corriente aplicada entre contactos ($I=17 \mu\text{A}$ en T_05 [Ref. GaAs], 10 mA en T_08 [Ref. InAs], T_09 [Grad. In→Ga], y 10 [Grad. Ga→In]), B es el campo magnético aplicado ($B=0.557$), d es el espesor de las películas y e es la carga del electrón. Los resultados para ρ se presentan en la tabla 3. Constatamos que los valores de la concentración concuerdan con los reportados por Němec et al. [83] donde menciona que estos valores son aptos para la emisión THz.

Tabla 3. Concentración en bulto a temperatura ambiente de la serie de muestras T.

Muestra	Espesor (nm)	Concentración ($\times 10^{15} \text{cm}^{-3}$)
T_05 [Ref. GaAs]	1000	1
T_08 [Ref. InAs]	1700	50
T_09 [Grad In→Ga]	780	1500
T_10 [Grad Ga→In]	920	1000

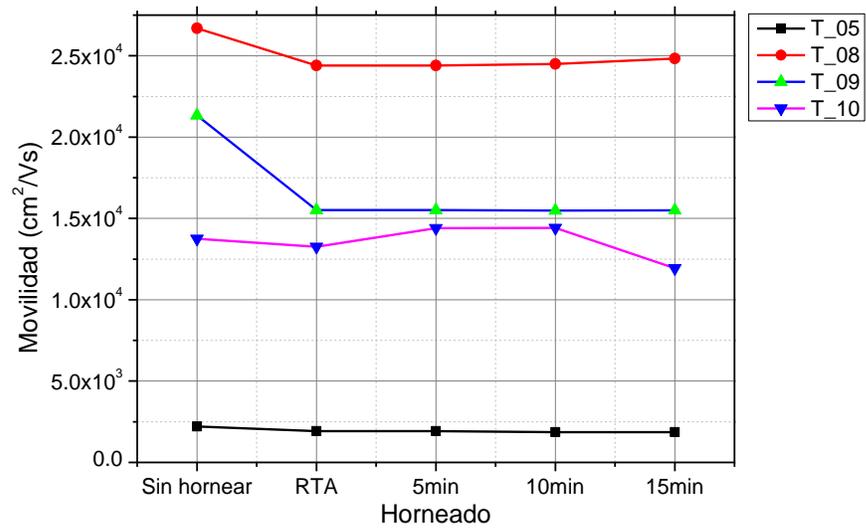


Figura 37. Variaciones de la movilidad Hall contra el tiempo de horneado de los contactos eléctricos.

Capítulo 6

6 Conclusiones

En este trabajo mediante la técnica de crecimiento de Epitaxia de Haces Moleculares se sintetizaron capas metamórficas lineales de $\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x\text{As}/\text{GaAs}$ con una alta calidad cristiana. Con el uso de varias técnicas de caracterización se determinaron las características morfológicas, ópticas y cristalinas de las estructuras. Por lo tanto, con los análisis respectivos se concluyó lo siguiente:

- ✚ El estudio de los parámetros en el crecimiento epitaxial de InAs en GaAs (100) nos permite sintetizar muestras de $\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x\text{As}/\text{GaAs}$ con buena calidad cristalina, que se corrobora con el patrón RHEED y XRD.
- ✚ Observar el comportamiento del patrón RHEED en una sola dirección, al iniciar el crecimiento de la capa de InAs ha permitido determinar el tiempo de relajación de en el cual la constante de red de la muestra que se mantenía en 5.65 Å logra cambiar a 6.05 Å.
- ✚ Los patrones RHEED siempre mantienen su reconstrucción 2x4 durante todo el crecimiento de las capas de $\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x\text{As}$ y en los crecimientos de las capas de InAs. Sin embargo, al bajar la temperatura de crecimiento la reconstrucción 2x4 cambia a una 4x2, como se puede observar en el patrón de difracción RHEED. Creciendo inicialmente por Stranski—Krastanov y posteriormente de forma bidimensional lo que concuerda en su totalidad con lo reportado por varios autores [54-55, 62–65].
- ✚ La técnica SIMS, permitió determinar de manera más detallada la concentración de los elementos que componen las capas binarias y ternarias de las muestras crecidas. Es así como obtuvimos información fundamental principalmente de la composición de los gradientes, en donde los perfiles SIMS de las muestras T_09 y

T_10 indican que la concentración de indio en ambos casos es gradual, lo que comprueba que realmente se logró crecer de manera satisfactoriamente estos gradientes. Esto indica que estas muestras graduales pueden contribuir de manera significativa en la aceleración de los portadores generando de esta forma una mejora en el efecto foto-Dember y por ende en la emisión de radiación THz.

- ✚ La comparación de los perfiles SIMS de T_09 con la línea nominal de indio de la Figura 25 (b), presenta ligeras discordancias las cuales son atribuidas a procesos de segregación de In por tensión.
- ✚ La información proporcionada por el estudio de las imágenes obtenidas por la técnica de AFM, nos muestra que la incorporación del indio al tener un desacople de red agrega tensión en la muestra, lo cual a su vez crea dislocaciones cuya función es liberar esta tensión y junto con la baja migración de *adatoms* forman superficies rugosas [69]. Sin embargo, la rugosidad es muy baja comparada con la longitud de onda del láser ultra rápido utilizado para excitar las muestras, comúnmente de 800 nm. Por lo que, la rugosidad de estas muestras no debe tener un gran impacto en la generación de THz
- ✚ Aunque la técnica de AFM muestra cierta rugosidad, para la técnica RHEED esta rugosidad es considerada como una superficie atómicamente plana. Esto es debido a la longitud de coherencia de esta técnica que es de tan solo 100 nm.
- ✚ Los espectros PL de T_9 y T_10 muestran más de una transición, lo que indicaría que el gradiente contiene diversas concentraciones de galio. Esto es corroborado por medio de la técnica de XRD, donde se aprecian varios picos de difracción, al igual que en PL, varias transiciones. Esto nos lleva a proponer un modelo que consiste en tres capas que son asociadas a diversas relajaciones a lo largo del crecimiento.
- ✚ Los resultados de movilidad y concentración de portadores encontrados por efecto Hall concuerdan con los valores que la literatura describe como aptos para la emisión de THz [81].

7 Referencias

- [1] M. Henini, Ed., *Molecular Beam Epitaxy From research to mass production*, First edit. Elsevier Science, 2012.
- [2] A. Y. Cho, "The Advantage of Molecular-Beam Epitaxy for Device Applications," *Am. Chem. Soc.*, no. Measurement of radiated emissions-TEM cell and wideband TEM cell method, pp. 118–126, 1985.
- [3] J. O. and T. Foxon, *Molecular Beam Epitaxy - A Short History*, First edit. Oxford University Press, 2015.
- [4] R. Köhler *et al.*, "Terahertz semiconductor-heterostructure laser," *Nature*, vol. 417, no. 6885, pp. 156–159, 2002.
- [5] C. Sirtori, "Applied physics: Bridge for the terahertz gap," *Nature*, vol. 417, no. 6885, pp. 132–133, 2002.
- [6] P. H. Siegel, Fellow, and IEEE, "Terahertz technology," *IEEE Trans. Microw. Theory Tech.*, vol. 50, pp. 910–928, 2002.
- [7] Y. Hao, L.-A. Yang, and J.-C. Zhang, "GaN-based Semiconductor Devices for Terahertz Technology," *Terahertz Sci. Technol.*, vol. 1, no. 2, pp. 51–64, 2008.
- [8] E. P. J. Parrott, Y. Sun, and E. Pickwell-Macpherson, "Terahertz spectroscopy: Its future role in medical diagnoses," *J. Mol. Struct.*, vol. 1006, no. 1–3, pp. 66–76, 2011.
- [9] V. Apostolopoulos and M. E. Barnes, "THz emitters based on the photo-Dember effect," *J. Phys. D. Appl. Phys.*, vol. 47, no. 37, pp. 1–16, 2014.
- [10] P. Gu and M. Tani, "Terahertz Radiation from Semiconductor Surfaces," *Terahertz Optoelectron.*, vol. 98, no. 2005, pp. 63–98, 2005.
- [11] M. E. Barnes *et al.*, "Investigation of the role of the lateral photo-Dember effect in the generation of terahertz radiation using a metallic mask on a semiconductor," *Opt. Express*, vol. 21, no. 14, pp. 16263–16272, Jul. 2013.
- [12] S. L. B. and K. A. S. J. Zhang, Y. Hong, "Terahertz pulse generation and detection

- with LT-GaAs photoconductive antenna," *Optoelectron. IEE Proc. -Optoelectronics*, vol. 151, no. 2, pp. 98–101, 2004.
- [13] I. Shantanu Gupta, John F. Whitaker, Member, IEEE, and Gerard A. Mourou, Member, "Ultrafast Carrier Dynamics in III-V Semiconductors Grown by Molecular-Beam Epitaxy at Very Low Substrate Temperatures," *IEEE J. Quantum Electron.*, vol. 28, no. 10, pp. 2464–2472, 1992.
- [14] J. Lloyd-Hughes, E. Castro-Camus, and M. B. Johnston, "Simulation and optimisation of terahertz emission from InGaAs and InP photoconductive switches," *Solid State Commun.*, vol. 136, no. 11–12, pp. 595–600, 2005.
- [15] E. Estacio *et al.*, "Enhanced terahertz emission from GaAs in MBE-grown InAs/GaAs quantum dot structures," *34th Int. Conf. Infrared, Millimeter, Terahertz Waves, IRMMW-THz 2009*, vol. 34, pp. 2–3, 2009.
- [16] V. M. Polyakov and F. Schwierz, "Influence of band structure and intrinsic carrier concentration on the THz surface emission from InN and InAs," *Semicond. Sci. Technol.*, vol. 22, no. 9, pp. 1016–1020, 2007.
- [17] M. Mittendorff *et al.*, "Large area photoconductive terahertz emitter for 1.55 μm excitation based on an InGaAs heterostructure," *Nanotechnology*, vol. 24, no. 21, pp. 1–7, 2013.
- [18] J.-H. S. Hyunyoung Choi, "Terahertz Sources and detectors," in *Terahertz Biomedical Science & Technology*, CRC Press, 2014, pp. 9–25.
- [19] N. M. Burford, M. O. El-shenawee, N. M. Burford, and M. O. El-shenawee, "Review of terahertz photoconductive antenna technology," *Opt. Eng.*, vol. 56, no. 1, 2017.
- [20] D. S. Ponomarev *et al.*, "Terahertz radiation in In_{0.38}Ga_{0.62}As grown on a GaAs wafer with a metamorphic buffer layer under femtosecond laser excitation," *Semiconductors*, vol. 51, no. 4, pp. 509–513, 2017.
- [21] and R. S. Farzad Zangeneh-Nejad, Navid Barani, "TEMPERATURE DEPENDANCE OF ELECTROMAGNETIC RADIATION FROM TERAHERTZ PHOTOCODUCTIVE," *Microw. Opt. Technol. Lett.*, vol. 57, no. 11, pp. 2475–2479, 2015.
- [22] S. I. et al Lepeshov, "Optimization of Nanoantenna-Enhanced Terahertz Emission

- from Photoconductive Antennas," *J. Phys. Conf. Ser.* 917 062060, 2017.
- [23] S. I. et al Lepeshov, "Novel Optimized Hybrid Terahertz Photoconductive Antennas," *J. Phys. Conf. Ser.* 1092 012076, 2018.
- [24] M. J. Hagmann, T. E. Henage, A. K. Azad, A. J. Taylor, and D. A. Yarotski, "Frequency comb from 500 Hz to 2 THz by optical rectification in zinc telluride," *Electron. Lett.*, vol. 49, no. 23, pp. 1459–1460, 2013.
- [25] F. Kadlec, J.-L. Coutaz, and P. Kužel, "Study of terahertz radiation generated by optical rectification on thin gold films," *Opt. Lett.*, vol. 30, no. 11, pp. 1402–1404, 2005.
- [26] A. Rice *et al.*, "Terahertz optical rectification from 110 zincblende crystals," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 64, pp. 1324–1326, 1994.
- [27] G. Ramakrishnan, N. Kumar, P. C. M. Planken, D. Tanaka, and K. Kajikawa, "Surface plasmon-enhanced terahertz emission from a hemicyanine self-assembled monolayer," *Opt. Express Express*, vol. 20, no. 4, pp. 4067–4073, 2012.
- [28] D. Talbayev, S. Lee, S. Cheong, and A. J. Taylor, "Terahertz wave generation via optical rectification from multiferroic BiFeO₃," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 93, pp. 1–3, 2008.
- [29] R. W. F. H. Hamster, A. Sullivan, S. Gordon, W. White, "Subpicosecond, Electromagnetic Pulses from Intense Laser-Plasma Interaction," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 71, no. 17, pp. 2725–2728, 1993.
- [30] K. Y. Kim, B. Yellampalle, J. H. Glowia, A. J. Taylor, and G. Rodriguez, "Intense Coherent THz Pulse Generation by Two-Color Photoionization in Air," *Opt. Soc. Am.*, vol. 1, no. c, pp. 1–2, 2007.
- [31] N. Horiuchi, "Terahertz surprises," *Nat. Photonics*, vol. 12, pp. 128–130, 2018.
- [32] S. Takatori *et al.*, "Investigation of the terahertz emission characteristics of MBE-grown GaAs-based nanostructures," *Opt. Mater. (Amst.)*, vol. 32, no. 7, pp. 776–779, 2010.
- [33] A. Y. Cho, "Twenty years of molecular beam epitaxy," *J. Cryst. Growth*, vol. 150, pp. 1–6, 1995.

- [34] J. Orton, "Perspectives," in *The story of semiconductors*, Reprinted,, Oxford University Press, 2006, pp. 1–18.
- [35] A. Y. Cho, "Film Deposition by Molecular-Beam Techniques," *J. Vac. Sci. Technol.*, vol. 8, no. 5, pp. S31–S38, 1971.
- [36] S. M. Kim, S. H. Lee, H. Kim, J. K. Shin, J. Y. Leem, and J. S. Kim, "Structural investigations of MBE-grown InAs layers on GaAs," *J. Korean Phys. Soc.*, vol. 40, no. 1, pp. 119–122, 2002.
- [37] C. Kittel, *Introduction to Solid State Physics*, 8th ed. John Wiley & Sons, 2005.
- [38] G. Koster, "Reflection high-energy electron diffraction (RHEED) for in situ characterization of thin film growth," in *In situ characterization of thin film growth*, G. R. Gertjan Koster, Ed. Woodhead Publishing Series, 2011, pp. 3–28.
- [39] *ASTM F76-08(2016)e1, Standard Test Methods for Measuring Resistivity and Hall Coefficient and Determining Hall Mobility in Single-Crystal Semiconductors*, ASTM International, West Conshohocken, PA, 2016, www.astm.org.
- [40] L. J. van der Pauw, "A method of measuring the resistivity and Hall effect coefficient on lamellae of arbitrary shape," *Philips Tech. Rev.*, vol. 20, no. 1, pp. 220–224, 1958.
- [41] G. B. and C. F. Quate, "Atomic Force Microscope," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 56, no. 9, pp. 930–933, 1986.
- [42] P. Eaton and P. West, *Atomic Force Microscopy*, First publ. Oxford University Press, 2010.
- [43] D. N. Ashcroft, Neil W, Mermin, *Solid State Physics*, First edit. Harcourt College Publishers, 1976.
- [44] C. Hammond *et al.*, *The Basics of Crystallography and Diffraction*, Fourth Edi. Oxford University Press, 2015.
- [45] Lorenzo Pavesi and M. Guzzi, "Photoluminescence of Al_xGa_{1-x}As alloys," *J. Appl. Phys.*, vol. 75, no. 10, pp. 4779–4842, 1994.
- [46] K. N. Shinde *et al.*, "Phosphate Phosphors for Solid-State Lighting," in *Springer Series in Materials Science*, Springer, 2012, pp. 41–59.
- [47] P. Williams, "Secondary Ion Mass Spectrometry," *Annu. Rev. Mater. Sci.*, vol. 15, pp.

- 517–548, 1985.
- [48] F. Stevie, *Secondary Ion Mass Spectrometry: Applications for Depth Profiling and Surface Characterization*. Momentum Press Engineering, 2015.
- [49] J. Griffith, “Secondary Ion Mass Spectrometry,” *Anal. Chem.*, vol. 80, no. 19, pp. 7194–7197, 2008.
- [50] M. P. & A. A. C. E. Castro-Camus, “Leaf water dynamics of *Arabidopsis thaliana* monitored in-vivo using terahertz time-domain spectroscopy,” *Sci. Rep.*, pp. 1–5, 2013.
- [51] D. I. Khusyainov *et al.*, “Epitaxial stresses in InGaAs photoconductive layer for THz antennas,” *2017 IEEE MTT-S Int. Microw. Work. Ser. Adv. Mater. Process. RF THz Appl. IMWS-AMP 2017*, pp. 1–3.
- [52] G. B. Galiev *et al.*, “Generation of THz radiation in the photoconductive antennas based on epitaxial InGaAs films on GaAs substrates of various crystallographic orientations,” *Int. Conf. Laser Opt.*, p. 164, 2018.
- [53] H. Yamaguchi *et al.*, “Atomic-scale imaging of strain relaxation via misfit dislocations in highly mismatched semiconductor heteroepitaxy: InAs/GaAs(111)A,” *Phys. Rev. B*, vol. 55, no. 3, pp. 1337–1340, 1997.
- [54] P. L. Cohen, G. S. Petrich, and W. J. Gregory, “Reflection High Energy Electron Diffraction Studies of the Dynamics of Molecular Beam Epitaxy,” in *Molecular Beam Epitaxy*, William Andrew Publishing, 1995, pp. 669–744.
- [55] L. C. Cai, H. Chen, C. L. Bao, Q. Huan, and J. M. Zhou, “RHEED characterization of InAs/GaAs grown by MBE,” *J. Cryst. Growth*, vol. 197, pp. 364–367, 1999.
- [56] J. W. Matthews and A. E. Blakeslee, “Defects in epitaxial multilayers: I. Misfit dislocations,” *J. Cryst. Growth*, vol. 27, pp. 118–125, 1974.
- [57] R. People and J. C. Bean, “Calculation of critical layer thickness versus lattice mismatch for $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}/\text{Si}$ strained-layer heterostructures,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 47, no. 3, pp. 322–324, 1985.
- [58] R. People and J. C. Bean, “Erratum: Calculation of critical layer thickness versus lattice mismatch for $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}/\text{Si}$ strained-layer heterostructures [Appl. Phys.

- Lett. 47, 322 (1985)],” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 49, p. 229, 1986.
- [59] S. M. Hu, “Misfit dislocations and critical thickness of heteroepitaxy,” *J. Appl. Phys.*, vol. 69, no. 11, pp. 7901–7903, 1991.
- [60] S. M. Hu, “Erratum: Misfit dislocations and critical thickness of heteroepitaxy [J. Appl. Phys. 69, 7901 (1991)],” *J. Appl. Phys.*, vol. 70, no. 7, p. 4009, 1991.
- [61] T. F. and A. L. T. Oksana Yastrubchak, Tadeusz Wosinski, Elzbieta Lusakowska, “Misfit-Dislocation Induced Surface Morphology of InGaAs/GaAs Heterostructures,” *Microchim. Acta*, vol. 145, pp. 267–270, 2004.
- [62] A. S. Bracker, M. J. Yang, B. R. Bennett, J. C. Culbertson, and W. J. Moore, “Surface reconstruction phase diagrams for InAs, AlSb, and GaSb,” *J. Cryst. Growth*, vol. 220, pp. 384–392, 2000.
- [63] E. Eugenio-lópez *et al.*, “InAs quantum dots nucleation on (100) and anisotropic (631)-oriented GaAs substrates,” *Phys. E*, vol. 95, no. August, pp. 22–26, 2018.
- [64] D. J. Eaglesham and M. Cerullo, “Dislocation-Free Stranski-Krastanow Growth of Ge on Si(100),” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 64, no. 16, pp. 1943–1946, 1990.
- [65] L. S. B. Junno, S. Jeppesen, M. S. Miller, “A comparison of RHEED reconstruction phases on (100) InAs, GaAs and InP,” *J. Cryst. Growth*, vol. 164, pp. 66–70, 1996.
- [66] C. H. Goo, W. S. Lau, T. C. Chong, L. S. Tan, and P. K. Chu, “High oxygen and carbon contents in GaAs epilayers grown below a critical substrate temperature by molecular beam epitaxy,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 68, pp. 841–843, 1996.
- [67] R. A. A. Kubiak, E. H. C. Parker, S. Newstead, and J. J. Harris, “The Morphology and Electrical Properties of Heteroepitaxial InAs Prepared by MBE,” *Appl. Phys. A*, vol. 35, pp. 61–66, 1984.
- [68] H. Wang, T. Fan, J. Wu, Y. Zeng, J. Dong, and M. Kong, “Effects of growth temperature on highly mismatched InAs grown on GaAs substrates by MBE,” *J. Cryst. Growth*, vol. 186, pp. 38–42, 1998.
- [69] G. B. Galiev *et al.*, “Effect of (100) GaAs substrate misorientation on electrophysical parameters, structural properties and surface morphology of metamorphic HEMT nanoheterostructures InGaAs/InAlAs,” *J. Cryst. Growth*, vol. 392, pp. 11–19, 2014.

- [70] S. E. Oraby and A. M. Alaskari, "Atomic Force Microscopy (AFM) Topographical Surface Characterization of Multilayer-Coated and Uncoated Carbide Inserts," *Mech. Mechatronics Eng.*, vol. 4, no. 10, pp. 977–988, 2010.
- [71] P. Laukkanen, J. Sadowski, and M. Guina, "Surface Studies by Low-Energy Electron Diffraction and Reflection High-Energy-Electron Diffraction," in *Semiconductor Research Experimental Techniques*, First edit., N. Patane, Amalia, Balkan, Ed. Springer, 2012, pp. 1–21.
- [72] K. H. Goetz, D. Bimberg, H. Jürgensen, J. Selders, and A. V Solomonov, "Optical and crystallographic properties and impurity incorporation of $GaxIn_{1-x}As$ ($0.44 < x < 0.49$) grown by liquid phase epitaxy, and metal organic chemical vapor deposition," *J. Appl. Phys*, vol. 54, pp. 4543–4552, 1983.
- [73] J. S. Blakemore, "Semiconducting and other major properties of gallium arsenide," vol. 53, no. 10, pp. 123–181, 1982.
- [74] Z. M. Fang, K. Y. Ma, D. H. Jaw, R. M. Cohen, and G. B. Stringfellow, "Photoluminescence of InSb, InAs, and InAsSb grown by organometallic vapor phase epitaxy," *J. Appl. Phys.*, vol. 67, pp. 7034–7039, 1990.
- [75] T. K. Sharma *et al.*, "Compositional dependence of the bowing parameter for highly strained InGaAs / GaAs quantum wells," *Phys. Rev. B*, vol. 80, pp. 1–11, 2009.
- [76] D. Benyahia *et al.*, "Molecular beam epitaxial growth and characterization of InAs layers on GaAs (001) substrate," *Opt. Quantum Electron.*, vol. 48, no. 428, pp. 1–7, 2016.
- [77] A. P. Lima *et al.*, "Growth of cubic InN on InAs (001) by plasma-assisted molecular beam epitaxy," *J. Cryst. Growth*, vol. 201/202, pp. 396–398, 1999.
- [78] A. Davydok, "X-ray Diffraction Analysis of InAs Nanowires," University of Siegen Germany, 2013.
- [79] R. C. Tamayo, I. J. G. Moreno, G. Polupan, T. V Torchynska, and J. P. Gomez, "Emission of InAs quantum dots embedded in InGaAs/InAlGaAs/GaAs quantum wells," *J. Lumin.*, vol. 149, pp. 1–6, 2014.
- [80] B. Azeza *et al.*, "Towards InAs/InGaAs/GaAs Quantum Dot Solar Cells Directly

Grown on Si Substrate," *Materials (Basel)*, vol. 8, pp. 4544–4552, 2015.

- [81] J. G. Rivas, C. Schotsch, P. H. Bolivar, and H. Kurz, "Enhanced transmission of THz radiation through subwavelength holes," *Phys. Rev. B*, vol. 68, no. 20, p. 201306 (R), 2003.
- [82] D. Chattopadhyay, S. K. Sutadhar, and B. R. Nag, "Electron transport in direct-gap III-V ternary alloys," *J. Phys. C Solid State Phys.*, vol. 14, no. 6, pp. 891–908, 1981.
- [83] H. Němec, A. Pashkin, P. Kužel, M. Khazan, and S. Schnüll, "Carrier dynamics in low-temperature grown GaAs studied by terahertz emission spectroscopy," *J. Appl. Phys.*, vol. 90, pp. 1303–1306, 2001.