

Índice general

1. Introducción.	3
1.1. Epitaxia de haces moleculares (MBE).	4
1.2. Difracción de electrones de alta energía con incidencia rasante (RHEED).	5
1.3. Motivación del trabajo.	6
1.4. Organización del proyecto.	8
2. Epitaxia de haces moleculares (MBE).	11
2.1. Epitaxia por MBE.	12
2.2. Equipo de epitaxia de haces moleculares (MBE).	13
2.2.1. Cámaras de introducción y crecimiento.	17
2.2.2. Celdas.	17
2.2.3. Manipulador.	19
2.2.4. Bombas de vacío.	20
2.3. Procesos de crecimiento epitaxial en un MBE.	24
3. Ejemplos de crecimiento MBE.	29
3.1. Sustratos de silicio: Si(001).	30
3.1.1. Limpieza de las obleas de Si.	31
3.1.2. Desorción del óxido químico.	32
3.1.3. Superficies limpias de semiconductores.	33
3.2. Homoepitaxia del silicio: Si/Si(001).	42
3.2.1. Crecimiento por propagación de escalones.	44
3.2.2. Crecimiento por islas bidimensionales.	44
3.2.3. Dependencia del régimen de crecimiento con la temperatura del sustrato.	45
3.2.4. Dependencia del régimen de crecimiento con la velocidad de deposición.	46
3.3. Heteroepitaxia del germanio sobre silicio: Ge/Si(001).	46
3.3.1. Islas coherentemente deformadas.	48
3.3.2. Islas dislocadas.	51
3.3.3. Densidad de islas.	53
3.3.4. Recubrimiento de islas de Ge por una capa de silicio.	54

ÍNDICE GENERAL

3.4. Heteroepitaxia de la aleación de silicio-germanio sobre silicio: Si _{1-x} Ge _x /Si(001).	56
3.5. Heteroepitaxia de la aleación de silicio-carbono sobre silicio: Si _{1-y} C _y /Si(001).	58
4. Difracción de electrones de alta energía (RHEED).	61
4.1. RHEED.	62
4.2. Dispositivo experimental.	63
4.2.1. Cañón de electrones.	63
4.2.2. Fuentes de alimentación.	69
4.2.3. Pantalla fluorescente.	70
4.2.4. Mandos de control del RHEED.	71
4.3. Aspectos importantes a tomar en consideración en el sistema RHEED.	74
4.3.1. Condiciones de UHV.	74
4.3.2. Ángulo de incidencia del haz sobre la muestra.	76
4.3.3. Profundidad de penetración de los electrones en la muestra.	82
4.4. Condiciones de difracción.	84
4.5. Interpretación de los patrones de difracción.	97
4.5.1. Superficie amorfa.	98
4.5.2. Superficies cristalinas planas.	99
4.5.3. Superficie con islas tridimensionales.	100
4.5.4. Superficie policristalina.	103
4.6. Oscilaciones en la intensidad del haz especular.	103
5. Resultados de los análisis de crecimiento epitaxial mediante RHEED.	107
5.1. Sustratos de Si(001).	108
5.2. Si/Si(001).	110
5.3. Ge/Si(001).	113
5.4. Si _{1-x} Ge _x /Si(001).	116
5.5. Si _{1-y} C _y /Si(001).	118
6. Conclusiones.	121

Capítulo 1

Introducción.

En este trabajo fin de carrera se ha abordado el estudio del crecimiento de sistemas epitaxiales crecidos por epitaxia de haces moleculares (MBE). Para llevar a cabo el seguimiento y caracterización "in situ" de la morfología superficial de estos sistemas se ha utilizado la técnica de difracción de electrones de alta energía con incidencia rasante (RHEED).

En concreto, en este trabajo se han estudiado los sistemas Si/Si(001), Ge/Si(001), Si_{1-x}Ge_x/Si(001) y Si_{1-y}C_y/Si(001), así como los sustratos de silicio utilizados en los crecimientos y su preparación.

1.1. Epitaxia de haces moleculares (MBE).

La técnica MBE fue propuesta por Alfred Y. Cho a principios de los años 70, aunque las ideas fundamentales en las que se basa parten del “método de las tres temperaturas” desarrollado por Günther en 1958 y de los trabajos de Arthur sobre la cinética y estructura de la superficie de GaAs cuando interaccionan con ésta haces moleculares de Ga y As₂. En sus comienzos, con esta técnica se obtuvieron estructuras basadas en GaAs y AlGaAs principalmente, pero actualmente se ha convertido en una técnica muy versátil y apta tanto para el crecimiento epitaxial de estructuras semiconductoras como de metales, superconductores o aislantes. El trabajo que abordamos se centra en el crecimiento, evolución y caracterización superficial de heteroestructuras de semiconductores tipo IV, tales como el silicio, el germanio o el carbono.

La epitaxia de haces moleculares es una técnica de evaporación desarrollada en un entorno de ultra-alto vacío que permite obtener láminas epitaxiales (es decir, que reproducen la estructura cristalina del sustrato) de un material a partir de la reacción entre los flujos de sus componentes (haces moleculares) sobre la superficie de un sustrato monocristalino, que se encuentra a una temperatura de varios cientos de grados. Los átomos de los materiales que se pretenden depositar llegan al sustrato y se adhieren a él continuando la estructura de su red cristalina. Con esta técnica se pueden obtener materiales de alta pureza y estructuras con diferentes materiales y con niveles modulados de dopado o impurificación.

Los haces de átomos o moléculas se obtienen a partir de la sublimación o evaporación de los elementos correspondientes, que se encuentran en forma sólida en las celdas de efusión. Los flujos procedentes de cada celda, que determinan la velocidad de crecimiento y la composición del material, se controlan con la temperatura a la que se haya sometido el material en las mismas. Además, las celdas van provistas de pantallas que permiten cortar el flujo de cada material, de forma casi instantánea, en el momento deseado.

Lo que distingue a la técnica de epitaxia de haces moleculares de otras técnicas de deposición en vacío es un control significativamente más preciso en los flujos moleculares y las condiciones de crecimiento. Con esta técnica, es sencillo adecuar una estructura a su diseño, por tanto, si se puede obtener manteniendo las condiciones que requiere el mecanismo de crecimiento dominante en el proceso, el cual es responsable de la alta calidad cristalina y morfológica de las láminas epitaxiales. Esto supone una restricción en cuanto a la posibilidad de combinar en una misma estructura epitaxial materiales diversos que requieren condiciones de crecimiento distintas o que

presentan diferencias apreciables en sus redes cristalinas, o a hacer compatibles procesos tecnológicos consecutivos. No obstante, son tantas las ventajas que presenta la técnica MBE, en lo que respecta al control de espesores y dopado, calidad óptica y eléctrica de las muestras obtenidas o eficiencia de producción, que la tendencia generalizada está encaminada a idear y probar modificaciones del equipo básico que ensanchen el rango de condiciones de operación, en lugar de emplear otras técnicas de crecimiento menos prometedoras.

Los logros que se obtienen con el uso y desarrollo de esta técnica empiezan a ser abrumadores, y hacen necesaria la combinación de técnicas de obtención, equipos de caracterización física y sistemas sencillos de procesamiento para comprobar la aplicabilidad de estructuras nuevas en dispositivos integrados. La epitaxia de haces moleculares ha hecho posible la fabricación de dispositivos imposibles de realizar con otras técnicas. Gracias al alto control del dopado y a la posibilidad de crear uniones abruptas con resolución atómica, se han podido fabricar con MBE estructuras multicapas muy complejas formando superredes, como transistores de alta movilidad electrónica (HEMT), transistores bipolares de heterounión (HBT), láseres de pozo cuántico y de puntos cuánticos, fotodiodos de infrarrojo basados en pozos cuánticos (QWIP), células solares de puntos cuánticos con mayor eficiencia en el rango del infrarrojo, diodos emisores de luz (LED) e infinidad de nuevos dispositivos que se están desarrollando en la actualidad y que se prevé serán el futuro en electrónica y optoelectrónica.

1.2. Difracción de electrones de alta energía con incidencia rasante (RHEED).

Una gran ventaja con la que cuenta la técnica MBE es la posibilidad, ofrecida por el entorno de ultra-alto vacío, de realizar análisis "in situ" de los procesos de crecimiento mediante difracción de electrones de alta energía con incidencia rasante (RHEED).

La técnica RHEED se ha empleado para caracterizar "in situ" el proceso de crecimiento por MBE desde sus inicios, y se sigue utilizando como una herramienta básica para determinar el modo de crecimiento, las condiciones óptimas y la velocidad. El montaje experimental es sencillo. Consta de un cañón que produce un haz de electrones, los cuales son acelerados en un potencial eléctrico en torno a los 10-30 kV. Su posición relativa al sustrato durante el crecimiento es tal que el ángulo de incidencia del haz en la muestra es de 1° aproximadamente. Enfrentada al cañón, se encuentra una pantalla

Capítulo 1. Introducción.

fluorescente en la que se recoge el patrón de difracción de la muestra. En el Instituto de Ciencia de Materiales de Barcelona, donde se ha desarrollado el presente trabajo, se registra este patrón con una cámara digital de fotografía. Este patrón contiene información relacionada con la topografía y la estructura superficial durante el crecimiento de las capas del material depositado cercanas a la superficie.

El análisis del diagrama RHEED en función de la orientación de la superficie respecto al haz de electrones incidente nos permite identificar las distintas reconstrucciones superficiales (o reordenamiento de los átomos de la superficie y de la región contigua para minimizar su energía) que presentan las superficies de los semiconductores durante el crecimiento. Así, para generar unas buenas condiciones de crecimiento es necesario controlar, mediante la temperatura y la relación de flujos de los elementos epitaxiados, la reconstrucción superficial de nuestro sustrato. En general, está establecido que las capas epitaxiales crecidas sobre Si con una reconstrucción (2×1) poseen buenas propiedades. Ahora bien, si la superficie es muy rugosa o presenta núcleos tridimensionales, el diagrama de difracción cambia notablemente. Por lo tanto, mediante el diagrama RHEED se puede obtener información acerca de la calidad de la superficie durante el crecimiento, siempre para tamaños del orden de la longitud de coherencia de los electrones, es decir, de hasta varias decenas de nanómetros.

1.3. Motivación del trabajo.

La producción de materiales o estructuras semiconductoras artificiales mediante técnicas de epitaxia es la base de la tecnología actual de fabricación de dispositivos electrónicos y optoelectrónicos avanzados.

La aparición de nuevas técnicas de crecimiento en ultra-alto vacío supuso, en su día, un enorme avance en la tecnología de semiconductores y amplió enormemente las aplicaciones realizables en esta área. De entre ellas, la técnica de epitaxia de haces moleculares (MBE) presenta ventajas únicas para el crecimiento de heteroestructuras semiconductoras. La técnica MBE permite diseñar las propiedades eléctricas y ópticas de las heteroestructuras a partir de una adecuada elección de los materiales que las constituyen y de las periodicidades de su apilamiento. Es actualmente uno de los sistemas de crecimiento más potente y versátil, en una época en que las distintas técnicas de epitaxia de semiconductores están sufriendo un proceso de explotación competitivo, en el que se mide no sólo si hoy son adecuadas al problema en que se trabaja, sino cuánto tiempo lo serán y qué nuevos desafíos

serán capaces de afrontar. La epitaxia de haces moleculares ha demostrado ampliamente su validez para obtener materiales y estructuras de excelentes propiedades ópticas y electrónicas de acuerdo con parámetros de diseño muy precisos y, al mismo tiempo, compaginar técnicas de análisis durante el crecimiento que permiten controlar "in situ" la estructura del material obtenido.

Hoy en día, esta técnica se utiliza principalmente en investigación, en el crecimiento de los más diversos dispositivos y estructuras semiconductoras, y en la búsqueda de nuevos materiales semiconductores para su uso en las nuevas tecnologías electrónicas y optoelectrónicas. Por su coste y lentitud del proceso, ésta técnica aún no está muy extendida en la industria y normalmente sólo se usa el crecimiento MBE en los casos de estructuras multicapas complicadas, que son difíciles, o incluso imposibles, de realizar con otras técnicas.

Por tanto, la técnica MBE es uno de los métodos más prometedores de fabricación de dispositivos electrónicos u optoelectrónicos, gracias al control mucho más preciso de composiciones, dopados y condiciones de crecimiento que los conseguidos con otras técnicas. Además, la perfección cristalina de las capas crecidas y de su superficie es más perfecta que las capas depositadas por otros métodos, lo cual ha permitido que se hayan podido desarrollar nuevos dispositivos con puntos cuánticos y estructuras multicapas con uniones abruptas.

De lo anterior se deduce que la morfología superficial constituye un aspecto fundamental en el crecimiento de sistemas epitaxiales. En este trabajo fin de carrera se aborda su estudio mediante una técnica "in situ". La caracterización "in situ" de cualquier proceso durante el crecimiento, ya sea relajación, morfología superficial, estequiometría superficial, composición, etc. es muy útil, puesto que se obtiene información continua de dicho proceso y de cómo le afectan los distintos parámetros del crecimiento, y además proporciona la posibilidad de actuación en tiempo real. Sin embargo, no es fácil encontrar técnicas que sean compatibles con el crecimiento, bien por limitaciones geométricas de los montajes experimentales, o bien porque la propia técnica podría interferir en el crecimiento, de modo que a pesar de su gran potencial, la caracterización "in situ" no es un campo muy extendido.

Así, aunque el objetivo general de este trabajo ha consistido en el estudio "in situ" de la evolución de la morfología y los procesos de relajación durante el crecimiento mediante epitaxia de haces moleculares de heteroestructuras de semiconductores tipo IV, un primer objetivo parcial, y desde luego imprescindible para la realización del trabajo, lo constituye el desarrollo y la puesta a punto de las técnicas necesarias para llevar a cabo dicha

Capítulo 1. Introducción.

caracterización. Entre las técnicas de caracterización "in situ" en epitaxia de haces moleculares, destaca en gran medida la difracción de electrones de alta energía con incidencia rasante (RHEED). Esta técnica ofrece muchas ventajas a la hora de ser utilizada para la caracterización "in situ" en tiempo real durante el crecimiento epitaxial, y las desventajas son prácticamente inexistentes. Es una técnica sencilla, rápida, no destructiva, no invasiva y que no requiere contacto directo con la muestra, por lo que puede emplearse en la epitaxia de haces moleculares. El requerimiento de vacío ultra-alto necesario para el funcionamiento del cañón de electrones es compatible con las necesidades de vacío requeridas en un sistema MBE. Además, el coste del equipo no es excesivamente caro, por lo que su uso está ampliamente extendido en los sistemas de epitaxia de haces moleculares.

La técnica RHEED proporciona información acerca de la rugosidad de una superficie, y con este trabajo de proyecto fin de carrera se ha puesto en marcha esta técnica en el Instituto de Ciencia de Materiales de Barcelona. Esto ha incluido el montaje, automatización y puesta a punto de un sistema de difracción de electrones en una cámara de crecimiento MBE. Con este montaje se ha llevado a cabo una exhaustiva caracterización de los electrones difractados por morfologías superficiales que aparecen frecuentemente durante la fabricación mediante epitaxia de haces moleculares de estructuras de semiconductores tipo IV, necesaria para poder elegir las condiciones de crecimiento más adecuadas en cada caso.

1.4. Organización del proyecto.

Esta memoria recoge los resultados obtenidos a partir de los estudios relativos a la evolución de la morfología superficial y los procesos de relajación que se producen durante el crecimiento mediante MBE de los sistemas epitaxiales de semiconductores tipo IV, así como su caracterización "in situ" mediante la técnica RHEED.

Así, el capítulo 2 contiene, junto con los fundamentos y funcionamiento básico de cada una de sus partes y componentes de un sistema MBE, la evolución de la morfología superficial de las capas depositadas epitaxialmente sobre las obleas de silicio, en función de la diferencia entre el parámetro de red existente entre el material depositado y el sustrato.

El capítulo 3 está dedicado al estudio del crecimiento y estructura superficial de una serie de ejemplos típicos de crecimiento de estructuras de semiconductores tipo IV. Los sistemas elegidos como ejemplos son los más impor-

tantes a la hora de fabricar dispositivos compatibles con la tecnología del silicio, usada ampliamente en la actualidad en electrónica y optoelectrónica. Estos sistemas son Si/Si(001), Ge/Si(001), $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x/\text{Si}(001)$ y $\text{Si}_{1-y}\text{C}_y/\text{Si}(001)$, así como las obleas de silicio utilizadas como sustratos en los crecimientos y su preparación previa a la deposición.

En el capítulo 4 se estudian en profundidad los fundamentos de una de las técnicas de caracterización "in situ" más importantes en epitaxia de haces moleculares: RHEED, así como la interpretación de las características más importantes de las figuras de difracción que se obtienen con dicha técnica.

En el capítulo 5 se estudian los patrones de difracción obtenidos en los crecimientos de las estructuras mencionadas en el capítulo 3, en función de las condiciones de crecimiento.

Por último, en el capítulo 6 se resumen las principales conclusiones que se derivan de este trabajo.

Capítulo 2

Epitaxia de haces moleculares (MBE).

A los procesos de cristalización de películas sobre la superficie de un sustrato continuando su red cristalina se les llama, de forma genérica, métodos de crecimiento epitaxial de cristales. El término epitaxia (del griego *epi*, sobre y *taxis*, orden) apareció por primera vez hace aproximadamente 50 años. Este término se refiere a un proceso de crecimiento orientado a la formación de una película sobre un sustrato, los cuales pueden ser del mismo material (homoepitaxia) o bien de materiales diferentes (heteroepitaxia).

Una de las técnicas de crecimiento epitaxial más importantes es la epitaxia de haces moleculares (MBE). A continuación se describe cada una de las partes y aparatos más importantes que componen un sistema de crecimiento epitaxial MBE, así como los procesos que tienen lugar en el crecimiento de una capa de un material determinado sobre un sustrato, ya que éstos determinan la morfología de la capa crecida.

2.1. Epitaxia por MBE.

Una técnica usual de realizar el crecimiento de capas cristalinas es la epitaxia de haces moleculares, o abreviadamente MBE (acrónimo del inglés *Molecular Beam Epitaxy*). La epitaxia de haces moleculares es una técnica de sublimación que permite obtener láminas epitaxiales, es decir, que reproducen la estructura cristalina del sustrato. Básicamente, consiste en un proceso en el que se produce la interacción de uno o más haces térmicos de átomos o moléculas con una superficie cristalina, mantenida a una temperatura moderada (400° C-800° C), bajo condiciones de ultra-alto vacío (10^{-10} mbar) [1] [2]. Con esta técnica se pueden obtener materiales de alta pureza, y además, ofrece la posibilidad de fabricar estructuras de capas con diferentes materiales y con niveles modulados de dopado o impurificación.

Los sustratos empleados en un MBE convencional son obleas monocristalinas de semiconductores de tipo IV (Si, Ge), III-V (GaAs, GaP, GaSb, GaN, InAs, InP, InSb) o II-VI (CdTe, ZnTe, ZnSe) [3]. En cuanto a los materiales depositados sobre estas obleas los más habituales se encuentran representados en la tabla 2.1 [4].

IV	III-V	IV-VI	II-VI
Si	GaAs	PbTe	ZnTe
Ge	GaP	PbS	ZnSe
C	InP	PbSe	CdTe
SiGe	AlAs	SnTe	CdS
SiC	AlGaAs	PbSnTe	ZnSeTe
SiGeC	InGaAs	PbSnSe	
	GaAsP	PbSSe	
	GaSbAs		

Tabla 2.1: Materiales semiconductores que habitualmente se depositan en epitaxia [4].

Hoy en día, la técnica MBE se utiliza principalmente en investigación, en el crecimiento de los más diversos dispositivos y estructuras semiconductoras, y en la búsqueda de nuevos materiales semiconductores para su uso en nuevas tecnologías electrónicas y optoelectrónicas. Normalmente se usa el crecimiento MBE en los casos de estructuras multicapas complicadas, que son difíciles de realizar con otras técnicas.

2.2. Equipo de epitaxia de haces moleculares (MBE).

La técnica MBE fue propuesta por Alfred Y. Cho a principios de los años 70 [5]. En sus comienzos, con esta técnica se obtuvieron estructuras basadas en GaAs y AlGaAs principalmente, pero actualmente se ha convertido en una técnica muy versátil, apta tanto para el crecimiento epitaxial de estructuras semiconductoras como de metales, superconductores o aislantes [6].

En la figura 2.1 se muestra esquemáticamente el crecimiento por MBE de un compuesto sobre un sustrato monocristalino. El proceso tiene lugar en una cámara de ultra-alto vacío. De esta manera, se mantiene una presión residual muy baja en la zona de crecimiento, evitándose la incorporación de impurezas no deseadas [7].

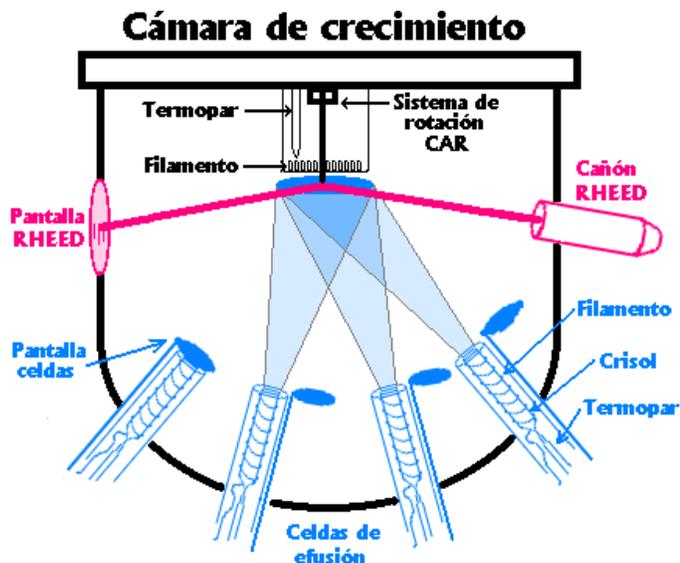


Figura 2.1: Esquema básico de un sistema MBE para el crecimiento de semiconductores.

Los haces moleculares se obtienen a partir de la sublimación de los elementos correspondientes, que se encuentran en forma sólida en las celdas de efusión. Los flujos procedentes de cada celda, que determinan la velocidad de crecimiento y la composición del material que se desea fabricar, se controlan con la temperatura a la que se haya sometido el material en el interior de las mismas. Para ello, se mide la temperatura con un termopar ajustado a la base del crisol donde se encuentra el material. Esta información se envía a un ordenador que regula la potencia de calentamiento de una resistencia calefactora, para mantener estable dicha temperatura, o modificarla si se quiere

Capítulo 2. Epitaxia de haces moleculares (MBE).

cambiar el flujo. Además, las celdas van provistas de pantallas que permiten, al obturarlas, cortar el flujo de cada material en el momento deseado. La temperatura del sustrato, que se calienta mediante un filamento colocado en su parte posterior, también se determina con un termopar y se controla por ordenador. Generalmente, los sustratos pueden rotar durante el crecimiento para conseguir una mayor uniformidad en las capas depositadas. Además, los sistemas MBE disponen de precámaras que permiten la introducción y extracción de los sustratos sin romper el vacío de la cámara de crecimiento.

Es comprensible que los procesos para realizar los regímenes de crecimiento, la obturación de las pantallas, el control de la temperatura de las celdas y del sustrato, se deban llevar a cabo con ayuda de un ordenador debido a su complejidad. Las señales del equipo electrónico que permiten analizar la composición y la calidad de la capa en crecimiento se pueden utilizar de manera simple para crear circuitos de retroalimentación. Con ayuda de tales circuitos es posible cambiar automáticamente, y de acuerdo a un programa establecido, las propiedades de la estructura en crecimiento utilizando un único ordenador.

El sistema MBE puede ser dividido en tres zonas donde ocurren diferentes fenómenos físicos [8]. La primera zona es la *zona de generación de haces moleculares*. La segunda zona es donde los haces de las diferentes fuentes se interceptan y los elementos sublimados o evaporados se mezclan, creando un gas muy especial que contacta el área del sustrato (*zona de mezclado de vapores*). El área donde el proceso de cristalización toma lugar puede ser considerado como la tercera zona del sistema físico MBE (*zona de cristalización*). En la figura 2.2 se señalan las tres zonas mencionadas dentro de un sistema de MBE.

Una de las principales ventajas que ofrece la técnica MBE frente a otras técnicas de crecimiento epitaxial es la posibilidad de interrumpir el flujo de cualquiera de los componentes, o de los dopantes, de forma rápida y en el momento deseado mediante las pantallas de las celdas, de manera que se pueden obtener intercaras abruptas entre diferentes materiales epitaxiados. Otra ventaja es la obtención de un control muy preciso de la velocidad de crecimiento y, por tanto, del espesor depositado, con lo que es posible cambiar la composición y el dopado en la dirección de crecimiento con resolución atómica y de forma reproducible. Además, la temperatura del sustrato durante el crecimiento no es excesivamente alta (400° C-800° C, en MBE convencional) por lo que se reducen los problemas de interdifusión de elementos y dopantes en las intercaras y las superficies que se obtienen en homoepitaxia, en condiciones óptimas de crecimiento, son muy planas.

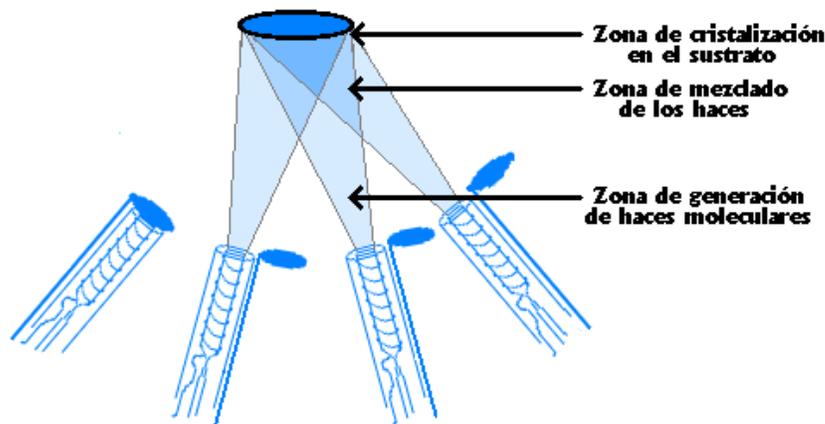


Figura 2.2: Representación esquemática de las zonas de generación de haces, de mezclado y de cristalización en un sistema MBE [8].

Una ventaja con la que ha contado la técnica MBE desde sus comienzos ha sido la posibilidad, ofrecida por el entorno de ultra-alto vacío, de realizar análisis “in situ” de los procesos de crecimiento mediante diversas técnicas, entre ellas el espectrómetro de masas, la balanza de cuarzo y la difracción de electrones de alta energía con incidencia rasante, RHEED (que proviene del inglés *Reflected High Energy Electron Diffraction*).

El espectrómetro de masas se emplea para analizar la composición de los gases dentro de la cámara de crecimiento. Los datos se adquieren de forma continua, proporcionando información actualizada sobre las presiones parciales de los distintos compuestos en el interior de la cámara.

Con ayuda de la balanza de cuarzo se miden las intensidades de los haces moleculares que permiten obtener una serie de dependencias como, por ejemplo, la velocidad de crecimiento de una capa cristalina en función de la corriente del calentador de la celda, o su temperatura.

Gracias al hecho de trabajar en condiciones de ultra-alto vacío, en la cámara de crecimiento se puede introducir una fuente de electrones. En la física contemporánea, junto con todos los posibles métodos ópticos, los procesos de interacción de los electrones con el cuerpo sólido se utilizan ampliamente para el análisis de las propiedades de los cristales. Por ejemplo, para obtener información sobre la calidad de la red cristalina se pueden analizar las figuras de difracción de los electrones que inciden sobre la superficie de un cristal con un determinado ángulo. Si este ángulo es pequeño podemos analizar solamente una pequeña porción de la red cristalina, próxima a la

Capítulo 2. Epitaxia de haces moleculares (MBE).

superficie, con un espesor de tan solo unas pocas monocapas atómicas. Para llevar a cabo tales investigaciones hace falta, además del haz de electrones, una pantalla fluorescente que permita visualizar la figura de difracción para su posterior estudio y análisis.

Como ya se ha señalado anteriormente, el proceso de crecimiento se lleva a cabo en un entorno de ultra-alto vacío. Sin embargo, si la cámara de crecimiento se abre, como por ejemplo, para recargar las celdas, las paredes de la cámara se contaminan de impurezas provenientes de la atmósfera de la sala blanca. Tal circunstancia puede considerarse como una desventaja de este método de crecimiento. Para restablecer un buen vacío después de haber abierto la cámara de crecimiento, es necesario calentar las paredes de ésta y en general todas las partes del equipo expuestas al aire. Este calentamiento se lleva a cabo durante 2 ó 3 días a 200° C, dejando en funcionamiento las bombas de vacío para que expulsen del sistema las impurezas introducidas por la apertura de la cámara. A este proceso se denomina *horneo* o *bake-out*.

De todo lo anterior se puede resumir que el equipo que se requiere para esta tecnología de crecimiento se distingue por su gran complejidad y su elevado costo, que actualmente es del orden de un millón de euros.

La figura 2.3 muestra una imagen del sistema MBE del *Instituto de Ciencia de Materiales de Barcelona*, donde se han realizado todos los estudios que componen este proyecto.



Figura 2.3: Fotografía del sistema MBE del Instituto de Ciencia de Materiales de Barcelona.

A continuación se da una descripción de las partes más importantes del sistema de crecimiento epitaxial MBE, a excepción del RHEED, que se analizará con mayor profundidad en capítulos posteriores.

2.2.1. Cámaras de introducción y crecimiento.

El sistema de crecimiento MBE consta de dos cámaras de acero inoxidable conectadas entre sí por medio de una válvula, que permite aislarlas entre sí herméticamente. Estas dos cámaras se denominan *cámara de introducción* y *cámara de crecimiento* (véase figura 2.1).

La cámara de introducción, como su propio nombre indica, sirve para introducir y almacenar sustratos en el interior del sistema, sin romper el vacío en la cámara de crecimiento. En el interior de esta cámara, tenemos una presión no demasiado baja, de 10^{-8} mbar. Las obleas se transfieren a la cámara de crecimiento por medio de la *barra de transferencia*, accionada magnéticamente, y se depositan en el manipulador. La cámara de crecimiento está en condiciones de ultra-alto vacío (10^{-10} mbar).

2.2.2. Celdas.

Las celdas de efusión, o celdas Knudsen, son uno de los componentes más importantes de los sistemas de epitaxia de haces moleculares [9]. El entorno de ultra-alto vacío es necesario para generar haces atómicos o moleculares ultrapuros de una gran variedad de elementos o compuestos. Existe un gran número de tipos diferentes de celdas, diseñadas específicamente para cada material que se desea evaporar. En la figura 2.4 se ve una fotografía de una celda de efusión típica de un sistema MBE [10].

Las celdas se distribuyen por la superficie de la cámara de crecimiento, de tal manera que los haces moleculares que se dirigen desde las celdas converjan en la parte central de la cámara de crecimiento, en el lugar donde se sitúa el sustrato. Para controlar la composición de las capas a crecer, se colocan unas pantallas delante de los orificios de salida de las celdas, que al abrirlas o cerrarlas, permiten o impiden el flujo de los haces moleculares. De esta manera, abriendo y cerrando las pantallas, el método MBE permite crecer estructuras multicapas, con fronteras muy bien definidas entre ellas.

El esquema de la figura 2.5 muestra las partes más importantes de una celda. El material se deposita en el interior del crisol y por acción del calentador se sublima. Toda la celda está aislada térmicamente para evitar

Capítulo 2. Epitaxia de haces moleculares (MBE).



Figura 2.4: Fotografía de una celda de efusión, o celda Knudsen, tomada antes de su instalación en un sistema de MBE [10].

interacciones con otras celdas contiguas.

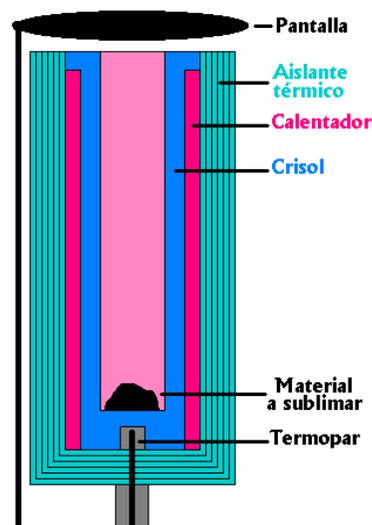


Figura 2.5: Esquema básico de una celda de efusión típica.

Es necesario controlar con exactitud la temperatura de las celdas, ya que de esto depende la intensidad de los haces moleculares. La temperatura de operación está en el rango de -50°C para materiales orgánicos, hasta 2300°C para el carbono. Para los metales que, en general, tienen presión de vapor baja, la temperatura de sus celdas de efusión puede superar los 1000°C . Por otra parte, en el caso de los elementos del grupo V de la tabla periódica, los cuales tienen una presión de vapor considerablemente mayor, la temperatura solo alcanzará algunos cientos de grados centígrados [7].

Capítulo 2. Epitaxia de haces moleculares (MBE).

Dentro de las celdas se establece un equilibrio entre el gas y la fase condensada del material a sublimar. Este sistema tiene un único grado de libertad, lo que significa que la presión de vapor en equilibrio, p_{eq} , es función de la temperatura T , y sigue una ley exponencial dada por la ecuación de Clapeyron [11]:

$$p_{eq}(T) = p_o \exp\left(-\frac{\Delta H}{k_B T}\right) \quad (2.1)$$

donde ΔH es la entalpía de sublimación y k_B es la constante de Boltzmann. Considerando solamente una porción de material próxima a la superficie, de masa m , se demuestra que el valor del flujo sublimado, por unidad de superficie, Γ , es:

$$\Gamma = \frac{p_{eq}}{\sqrt{2\pi m k_B T}} \quad (2.2)$$

El número de moléculas por unidad de tiempo del haz producido por el orificio de la celda será $A\Gamma$, donde A es el área del orificio.

Una celda Knudsen ideal exhibe una distribución angular de las partículas sublimadas que sigue una ley tipo coseno, donde el ángulo θ se mide desde la normal a la superficie A :

$$\frac{d\Gamma_\theta}{d\Omega} = \frac{\Gamma}{\pi} \cos \theta \quad (2.3)$$

es decir, que el flujo máximo se producirá en la dirección de la normal a la superficie A , y decrecerá como $\cos \theta$ a medida que nos alejamos de esta dirección.

2.2.3. Manipulador.

Con el manipulador se llevan a cabo las operaciones de calentamiento, medición y control de la temperatura y rotación del sustrato.

El sustrato se calienta mediante un filamento colocado en su parte posterior por el que se hace pasar una intensidad de corriente (efecto Joule). El proceso de crecimiento del cristal, en bastante medida, depende de la temperatura del sustrato, de ahí que este parámetro deba controlarse con mucha exactitud. Esto se lleva a cabo con un termopar que se coloca cerca del sustrato. La información que nos suministra el termopar se envía al ordenador, que regula la potencia de calentamiento de la resistencia para

Capítulo 2. Epitaxia de haces moleculares (MBE).

mantener estable dicha temperatura, o cambiarla si es necesario.

El manipulador está diseñado con un sistema de rotación continua azimutal, llamado comúnmente CAR, (*Continual Azimuthal Rotation*), que posibilita el giro continuo del sustrato durante el proceso de cristalización. De esta manera se consiguen capas crecidas con una mayor uniformidad.

2.2.4. Bombas de vacío.

El sistema de crecimiento MBE debe encontrarse en condiciones de ultra-alto vacío (UHV). Con el fin de alcanzar estas presiones tan bajas, se usan varias bombas de vacío. El rango de funcionamiento de cada una de ellas se muestra en la figura 2.6.

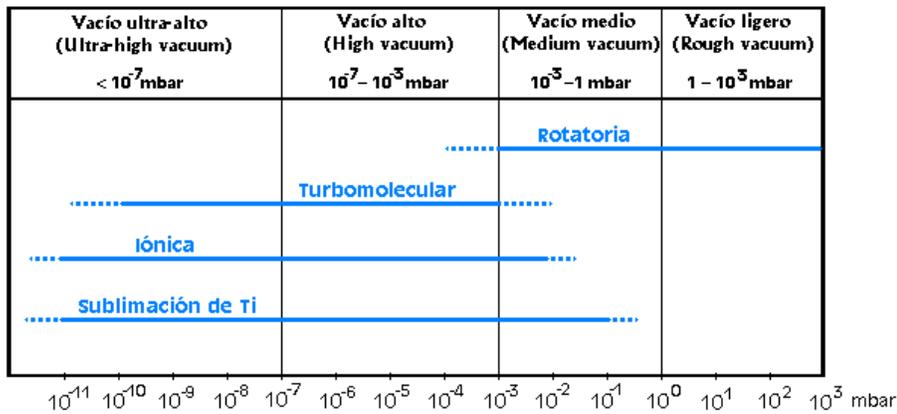


Figura 2.6: Gráfica de los rangos de operación y funcionamiento de las distintas bombas de vacío usadas en un sistema MBE.

Primeramente se enciende la bomba rotatoria o bomba previa hasta alcanzar una presión de 10^{-3} mbar. Después la bomba turbomolecular se pone en funcionamiento hasta llegar a los 10^{-8} mbar. A partir de este momento, empiezan a trabajar las bombas iónica y de sublimación de titanio. La acción combinada de estas cuatro bombas de vacío permite alcanzar presiones tan bajas como 10^{-10} ó incluso 10^{-11} mbar, que son las requeridas para el crecimiento epitaxial de semiconductores.

A pesar del amplio rango de posible funcionamiento de las bombas iónica y de sublimación de Ti, éstas sólo se encienden cuando la presión está por debajo de 10^{-8} mbar, para prolongar el tiempo de vida de los filamentos.

A continuación se detalla el mecanismo básico de funcionamiento de cada uno de los cuatro tipos de bombas que componen el sistema de generación de ultra-alto vacío.

Bomba de vacío rotatoria de espiral.

La bomba rotatoria de espiral está basada en el arrastre y compresión del gas y su expulsión hacia la atmósfera, mediante la acción de dos paletas en forma de espirales encajadas una en el interior de la otra. Una de las espirales es estacionaria, mientras que la otra orbita alrededor de la primera [12].

El movimiento de órbita de la espiral móvil alrededor de la espiral fija crea bolsas de gas. Estas bolsas primero son selladas y después comprimidas por el continuo movimiento de la espiral móvil. Finalmente, los gases se expulsan por una salida en el centro de la espiral fija. El esquema de funcionamiento sigue el ciclo que se puede ver en la figura 2.7.

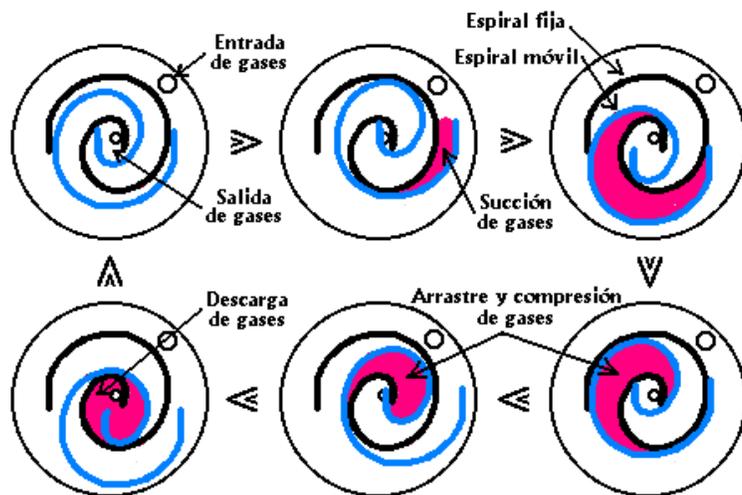


Figura 2.7: Esquema del ciclo de funcionamiento de una bomba de vacío rotatoria de espiral [8].

La ventaja de estas bombas es que no necesitan lubricarse con aceite, lo cual permite su uso en ambientes de sala blanca, al no existir la contaminación por hidrocarburos.

El rango de presiones de funcionamiento de la bomba rotatoria abarca desde la presión atmosférica hasta 10^{-3} mbar.

Bomba de vacío turbomolecular.

Las bombas de vacío turbomoleculares están basadas en la transferencia de momento de los álabes impulsores de una turbina (*etapas de "rotor" y "estator"*) a las moléculas de gas. Se produce un efecto similar a la impulsión del aire por un ventilador. El esquema del funcionamiento se muestra en la

Capítulo 2. Epitaxia de haces moleculares (MBE).

figura 2.8.

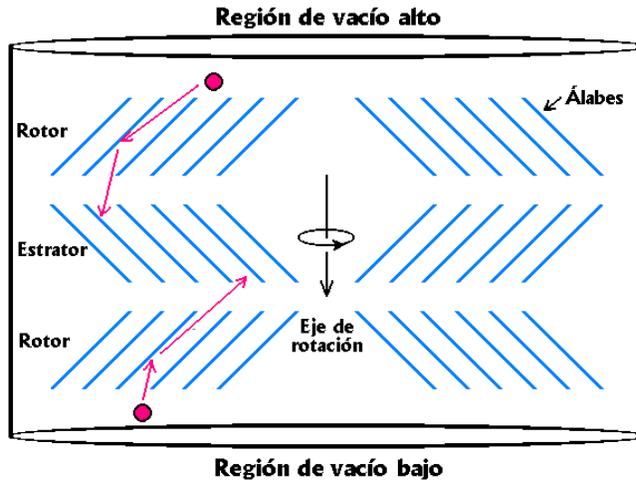


Figura 2.8: Esquema del funcionamiento de una bomba de vacío turbomolecular [8].

Normalmente, este tipo de bombas tiene varias etapas de álabes “rotor-estrator” orientadas en direcciones contrarias.

El giro de los álabes ha de hacerse a muy alta velocidad y la orientación de los álabes debe ser la adecuada para que la probabilidad de transmisión de la región de alto vacío a la de bajo vacío sea mucho mayor que en dirección opuesta. Se origina así una fuerte diferencia de presión entre ambos lados de la bomba, determinada por la “razón de compresión”, K , que es el cociente de presiones a ambos lados de la bomba. K puede alcanzar valores de hasta 10^8 ó 10^9 .

Las moléculas de los gases lubricantes son rechazadas, lo cual evita que penetren en el interior de la cámara de crecimiento y se contamine el sistema con hidrocarburos.

La velocidad de bombeo en este tipo de bombas es alta, en un rango de presiones que va desde 10^{-3} mbar hasta 10^{-10} mbar. Como estas bombas empiezan a funcionar a partir de los 10^{-3} mbar, necesitan de una bomba rotatoria de apoyo para alcanzar esta presión mínima de funcionamiento.

Un inconveniente de este tipo de bombas es que, debido a que el transporte de moléculas se realiza por transferencia de energía, los gases de moléculas pesadas son evacuados con mayor eficiencia que los ligeros. Por tanto, el gas residual se enriquece en H_2 .

Bomba de vacío iónica.

Básicamente, la bomba iónica está formada por un conjunto de dos placas (cátodos) y una más en medio (ánodo), inmersa en un campo magnético axial de intensidad muy elevada (varios kGauss). Se establece un potencial de alto voltaje (5kV) entre los electrodos y los electrones son acelerados hacia el ánodo. Sin embargo, el campo magnético no permite que los electrones vayan directamente hacia el ánodo, sino que viajan siguiendo unas trayectorias en forma de espiral y, finalmente, llegan al ánodo lentamente. En este proceso, los electrones ionizan las moléculas de gas más efectivamente que si viajaran en línea recta. Los iones cargados positivamente son acelerados hacia el cátodo y cuando llegan chocan con las paredes de éste, las cuales tienen una capa de titanio, previamente sublimado, con el cual reaccionan y se adhieren. De

esta manera se logra el bombeo de las moléculas del gas [8]. El esquema de una bomba iónica se muestra en la figura 2.9.

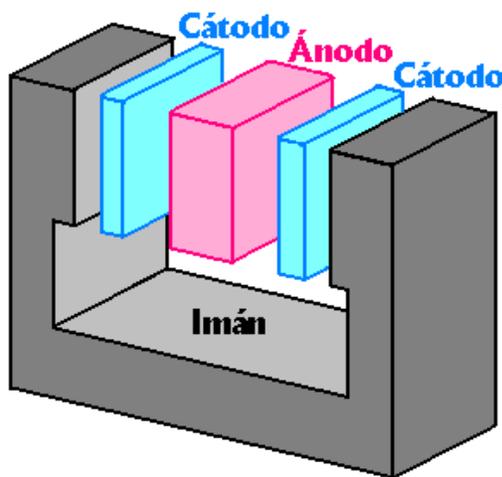


Figura 2.9: Esquema del funcionamiento de una bomba de vacío iónica [8].

El rango de presiones de funcionamiento de la bomba iónica abarca desde los 10^{-2} mbar hasta los 10^{-11} mbar.

Bomba de vacío de sublimación de titanio.

La bomba de vacío de sublimación está basada en la reacción del titanio con el gas residual (H_2O , O_2 , CO_2 , H_2 , CH_4 , etc.). Debido a esta reacción

Capítulo 2. Epitaxia de haces moleculares (MBE).

se produce un fenómeno de atrapamiento (“gettering”) del gas sobre la superficie del metal.

Se calienta el filamento de aleación de Ti de forma que se produzca la sublimación de átomos de este metal. De esta forma, se deposita una película delgada sobre las paredes refrigeradas de la bomba. La superficie se saturará al cabo de un tiempo y por tanto debemos generar una nueva película periódicamente [13].

La bomba de sublimación de titanio se utiliza como técnica auxiliar de la bomba iónica para mejorar el vacío en, aproximadamente, un orden de magnitud. No precisa estar siempre conectada, ya que, como se ha dicho, la acción de “gettering” dura un cierto tiempo. Se mantiene encendida tan solo 1 minuto cada 32 horas.

El rango de presiones de funcionamiento de la bomba de sublimación abarca desde los 10^{-1} mbar hasta los 10^{-11} mbar.

2.3. Procesos de crecimiento epitaxial en un MBE.

Al hablar de crecimiento epitaxial de capas cristalinas a partir de haces moleculares, estamos hablando de procesos de cristalización. La morfología de estas capas depende de los materiales epitaxiados y del sustrato utilizado, dando lugar a los diferentes modos de crecimiento.

La clasificación termodinámica de los modos de crecimiento fue propuesta por primera vez por Bauer en 1958 [14]. Si depositamos un material sobre un sustrato, el material depositado puede cubrir al sustrato, dando lugar a una película continua llamada *capa de mojado* (*crecimiento Frank-van der Merwe o FM*), o no cubrirlo completamente, formando islas tridimensionales (*crecimiento Volmer-Weber o VW*). Existe una tercera posibilidad que se produce cuando los parámetros de red del sustrato y de la capa crecida son muy diferentes, dando lugar a una situación intermedia entre las dos anteriores, en la cual primeramente se produce una capa 2D que cubre todo el sustrato y por encima de ella se forman las islas 3D (*crecimiento Stranski-Krastanov o SK*).

Para determinar cual será el modo de crecimiento que se producirá en un sistema dado, hay que tener en cuenta varios factores. La diferencia entre los parámetros de red del sustrato y del material depositado tiene un efecto muy marcado en la morfología del depósito, ya que la deformación resultante

Capítulo 2. Epitaxia de haces moleculares (MBE).

por el desajuste entre las redes modifica a la densidad de energía interfacial, un parámetro clave en la determinación del modo de crecimiento. Las energías libres superficiales del sustrato y de la capa depositada también tienen una gran influencia en el modo de crecimiento. De esta forma, Bauer dividió la morfología de la película crecida en tres clases (Frank-van der Merwe, Volmer-Weber y Stranski-Krastanov), que vienen determinadas por un balance energético entre los estados de formación de las islas y de formación de una capa bidimensional que cubra completamente a la superficie. El crecimiento capa a capa o FM requiere que:

$$\Delta\gamma = \gamma_d + \gamma_i - \gamma_s \quad (2.4)$$

donde γ_s representa la tensión superficial del sustrato, γ_d la tensión superficial del material depositado y γ_i es la densidad de energía interfacial.

La ecuación 2.4 nos da una distinción formal entre los tres modos de crecimiento en función del signo de $\Delta\gamma$ [15]. Si $\Delta\gamma < 0$, entonces $\gamma_s > \gamma_d + \gamma_i$ y, por el principio de mínima energía, el balance de energía se inclinará a favor del mojado de la superficie por la capa depositada. Los átomos depositados estarán más fuertemente unidos al sustrato que entre ellos mismos y, por tanto, se esperará un crecimiento capa a capa o de tipo Frank-van der Merwe (FM). Este tipo de crecimiento es muy deseable, ya que en todo momento tenemos una superficie lisa, lo cual es una condición indispensable para la fabricación de muchos de los dispositivos electrónicos y optoelectrónicos (figura 2.10(a)).



Figura 2.10: Representación de los tres tipos de crecimiento de capas en un sistema de MBE, (a) crecimiento Frank-van der Merwe (FM)(b) crecimiento Volmer-Weber (VW) (c) crecimiento Stranski-Krastanov (SK) [15].

Para $\Delta\gamma > 0$, la condición de mojado ya no se satisface. Los átomos del material depositado están ligados más fuertemente entre ellos que a los átomos del sustrato y se agrupan formando una estructura de islas tridimensionales, similar en apariencia a gotas de agua sobre un cristal. En este caso se producirá un crecimiento Volmer-Weber (VW) (figura 2.10(b)).

Capítulo 2. Epitaxia de haces moleculares (MBE).

Hay un caso intermedio de gran interés donde $\Delta\gamma < 0$, llamado crecimiento Stranski-Krastanov (SK), representado en la figura 2.10(c).

En el crecimiento SK se produce una transición en el crecimiento de 2D a 3D a partir de cierto espesor de la capa crecida. En este caso, desde el punto de vista termodinámico, se esperará un crecimiento capa a capa, pero la existencia de un desajuste entre las redes del sustrato y de la capa depositada en heteroepitaxia influye en el balance de energía de la ecuación 2.4. Las contribuciones de la energía de deformación por el desajuste de los parámetros de red pueden modificar a γ_i , aumentando linealmente con el espesor de la capa, y por tanto puede darse un cambio en el modo de crecimiento desde el tipo capa a capa al crecimiento 3D. Para un cierto valor del espesor, llamado espesor de la transición 2D-3D, $\Delta\gamma$ cambia de signo y el modo de crecimiento se transforma de FM a SK teniendo como resultado la aparición de islas 3D sobre una capa 2D [14].

Para una aplicación práctica dada, se desea un tipo de crecimiento concreto. Sin embargo, muchas veces esto no se puede lograr pues, como acabamos de ver, el tipo de crecimiento depende de las energías superficiales y de la interfase, además de los parámetros de red. Dependiendo de estos factores, para cada sistema concreto, tendremos su modo de crecimiento asociado.

Si bien la clasificación dada de los modos de crecimiento basada en argumentos termodinámicos explica bastante bien los diferentes comportamientos observados en condiciones de alta temperatura del sustrato y bajo flujo de átomos que llegan a la superficie, las observaciones experimentales pueden mostrar algunas discrepancias al variar estos dos parámetros. Esto es debido a que los argumentos anteriores suponen que el sistema está en equilibrio termodinámico, cuando en realidad el crecimiento de capas cristalinas por MBE es un proceso de no-equilibrio, gobernado por una

competición entre cinética y termodinámica. La cinética se rige fundamentalmente por dos parámetros: temperatura del sustrato y flujo de átomos que llegan desde las celdas. Con la comprensión de la cinética y la termodinámica del proceso de deposición y de cómo éstas interaccionan y compiten, podemos conocer y controlar el crecimiento de capas delgadas, lo cual es de gran importancia para la tecnología de semiconductores moderna, así como para la ciencia básica. Por tanto, la clasificación dada de los modos de crecimiento solo es aplicable cuando las condiciones de crecimiento están cerca del equilibrio, es decir, altas temperaturas del sustrato y bajas velocidades de deposición [16].

En general, en homoepitaxia tendremos un crecimiento FM, mientras que en heteroepitaxia podremos tener cualquiera de los tres tipos de crecimen-

Capítulo 2. Epitaxia de haces moleculares (MBE).

to, dependiendo del desajuste entre los parámetros de red del sustrato y del material depositado. Todo esto será analizado más adelante con ejemplos concretos.

Capítulo 3

Ejemplos de crecimiento MBE.

En este capítulo se exponen los diferentes tipos de semiconductores en los que se ha trabajado para la realización de este proyecto. En primer lugar se detalla la morfología de los sustratos empleados, debido a la gran importancia de éstos para el crecimiento MBE. Sobre los sustratos se ha crecido silicio, germanio, aleación de silicio-germanio y aleación de silicio-carbono. Los detalles sobre el crecimiento de estas estructuras y la morfología de la superficie de la capa crecida en cada caso se analizan a continuación.

3.1. Sustratos de silicio: Si(001).

Los sustratos empleados en el crecimiento MBE de los ejemplos que se analizarán a continuación son obleas de silicio monocristalino dopado con boro (dopaje *tipo p*), con una resistividad comprendida entre 10 y 30 $\Omega\cdot\text{cm}$. Tienen un espesor de unas 500 μm y un diámetro de 10 cm (4 pulgadas). Todos los sustratos empleados tienen una orientación (001), con una desviación respecto de esta dirección menor de 1° . Una fotografía de una de estas obleas se puede ver en la figura 3.1.



Figura 3.1: Imagen de una de las obleas de 4 pulgadas (10 cm de diámetro) empleadas como sustrato en los crecimientos.

Los sustratos se oxidan por contacto con el aire, provocando que las obleas se recubran de una capa de SiO_2 de unos 20-30 \AA . Es necesario eliminar ese óxido para poder obtener una superficie de Si limpia sobre la que realizar un crecimiento epitaxial.

Una vez que tenemos la oblea libre de su óxido, debido a cuestiones energéticas, aparece un fenómeno de re-estructuración de los átomos de la superficie. Este fenómeno recibe el nombre de *reconstrucción superficial* y es de vital importancia a la hora de interpretar los patrones de difracción de electrones obtenidos con el RHEED.

3.1.1. Limpieza de las obleas de Si.

En las tecnologías de crecimiento cristalino es necesario realizar una preparación previa de los sustratos, ya que el óxido y la contaminación bloquean la difusión de las especies atómicas sobre la superficie. Existe una gran variedad de procesos de limpieza para las obleas de silicio, y cada uno de ellos tiene multitud de variantes. Sin embargo, a modo de resumen, se pueden clasificar los métodos de limpieza en dos grupos fundamentales: *métodos hidrofóbicos* y *métodos hidrofílicos*.

Los métodos hidrofóbicos forman una capa de átomos de hidrógeno en la superficie de tan solo un átomo de espesor. Está basada en el uso de una disolución diluida de HF, junto con otros compuestos. La oblea puede ser sumergida dentro de la disolución, o bien puede, simplemente, exponerse a sus vapores. La terminación de la superficie en enlaces Si-H protege a la superficie de una posterior oxidación o contaminación y se elimina fácilmente dentro de la cámara de crecimiento a una temperatura superior a 500° C.

Los métodos hidrofílicos quitan la contaminación de la superficie y dejan una fina capa de óxido protector. Estos métodos están basados en el uso combinado de varias disoluciones limpiadoras. Una de ellas está basada en la mezcla de $\text{H}_2\text{SO}_4:\text{H}_2\text{O}_2:\text{H}_2\text{O}$ que quita la contaminación orgánica y crea una capa de óxido químico sobre la superficie. Otra de las mezclas que se suele utilizar es $\text{NH}_4\text{OH}:\text{H}_2\text{O}_2:\text{H}_2\text{O}$, que también es una solución oxidante. Otra disolución utilizada en este tipo de limpieza se basa en la mezcla $\text{HF}:\text{H}_2\text{O}$, que quita el óxido de silicio. Las obleas se introducen en varias de estas disoluciones y en agua desionizada en una secuencia que, normalmente, se repite varias veces para optimizar los resultados. Así, al crear óxido de silicio y luego eliminarlo varias veces seguidas, se va consumiendo el Si más superficial de la oblea, el cual puede estar dañado y con una concentración de defectos elevada. La última disolución empleada debe ser la oxidante. De esta forma, la superficie queda cubierta por una fina capa de óxido químico que la protege ante una posterior oxidación por el oxígeno de la atmósfera, pero que a la vez es lo suficientemente fina e inestable como para eliminarse fácilmente en un entorno de ultra-alto vacío en el interior de la cámara de crecimiento, cuando la temperatura excede los 800° C.

La limpieza llevada a cabo en el caso que nos ocupa fue una variante de la limpieza hidrofílica. La capa de óxido se debe eliminar en el interior de la cámara de crecimiento, calentando la oblea por encima de los 800° C. En la figura 3.2 se muestra, de forma esquemática, los pasos llevados a cabo para realizar la limpieza previa de las obleas, antes de su introducción en el sistema MBE.

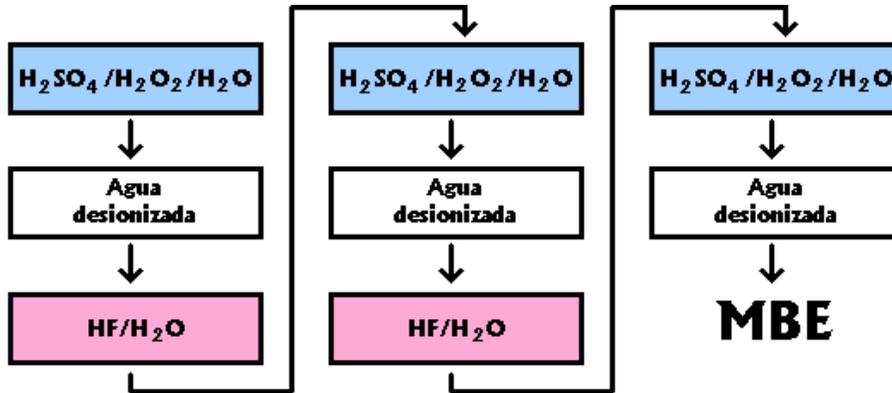


Figura 3.2: Esquema de los pasos realizados en la limpieza química de las obleas.

3.1.2. Desorción del óxido químico.

Una vez realizada la limpieza química de la oblea, ésta se introduce en la cámara de crecimiento. La capa de óxido, que tiene un espesor de unos pocos angstroms, se puede entonces desorber por calentamiento directo de la oblea (recocido). En un ambiente con alta temperatura y bajo nivel de oxígeno, como es el caso del entorno de ultra-alto vacío del MBE, el óxido de silicio SiO_2 forma otro óxido de silicio muy volátil, el SiO , que se desorbe fácilmente [17].

El mecanismo de eliminación del SiO_2 de la superficie de la oblea es el siguiente [18]: en una primera etapa, *etapa de nucleación*, los defectos cristalinos presentes en la interfase Si/SiO_2 hacen de catalizador para la reacción:



creándose como producto de reacción SiO , que es muy volátil a temperaturas superiores a 800°C . El SiO producido en la interfase comienza a penetrar en la capa de SiO_2 que tiene por encima y a atravesarla, para poder volatilizarse. Poco a poco, se va formando un camino continuo y estable para el SiO en forma de huecos circulares, que atraviesa la capa de óxido desde la interfase Si/SiO_2 hasta el exterior de la oblea. En una segunda etapa, llamada *etapa de crecimiento*, estos huecos van aumentando su diámetro linealmente con el tiempo, a medida que se va consumiendo el óxido SiO_2 de la superficie de la oblea, hasta su total eliminación. Por tanto, la descomposición y eliminación de la capa de SiO_2 no se produce a través de una disminución gradual del espesor, sino que el óxido se va eliminando de unas porciones de la superficie y en el resto la capa inicial permanece inalterada [19]. En la figura 3.3 se observa cómo van creciendo los huecos a medida que pasa el tiempo y cómo

se va eliminando el SiO_2 de la oblea.

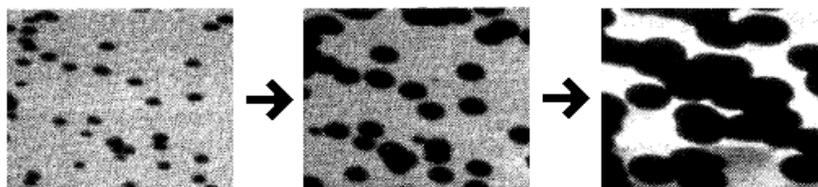


Figura 3.3: Secuencia de imágenes de un microscopio electrónico tomadas durante un recocido de una oblea de $\text{Si}(001)$ [19].

El tiempo necesario para la total desorción del óxido de la oblea depende de la temperatura a la que se someta a la oblea. A partir de 800°C , la capa de óxido procedente de la limpieza química se desorbe completamente, si bien hacen falta 30 minutos para su total eliminación. A 900°C , el tiempo necesario se reduce a 10 minutos y a 950°C tan solo hacen falta 6 minutos para obtener una superficie limpia en la oblea.

3.1.3. Superficies limpias de semiconductores.

La terminación de la red cristalina en la superficie de un semiconductor conduce a la destrucción de la periodicidad y la pérdida de simetría. En el interior de un material, cada átomo está enlazado a un número fijo de vecinos más próximos. Sin embargo, en la superficie, los átomos no pueden satisfacer todos sus enlaces y algunos quedan libres. Cuanto mayor sea el número de enlaces libres, mayor será la energía libre superficial. Por tanto, energéticamente es favorable la reorganización de los átomos de la superficie de forma que se disminuya el número de enlaces libres y, de esta manera, se reduzca la energía libre superficial [20].

En un “bulk” de silicio cristalino, cada átomo está unido a cuatro vecinos más próximos en una disposición tetraédrica, que viene dada por la geometría de sus enlaces, ya que el Si, en su estructura diamante, adopta una hibridación sp^3 . En la figura 3.4 se observa la celda unidad del silicio.

En la dirección perpendicular a la superficie del cristal, el espaciado entre las capas de átomos más superficiales no tiene porqué ser constante, y generalmente no coincide con el valor del “bulk”. Este fenómeno se conoce con el nombre de *relajación superficial*.

Igualmente, no es necesario que la periodicidad en el plano de la superficie sea la misma que la periodicidad del “bulk”. Sin embargo, ya que las capas superficiales están muy cerca del “bulk”, se encuentra que existe

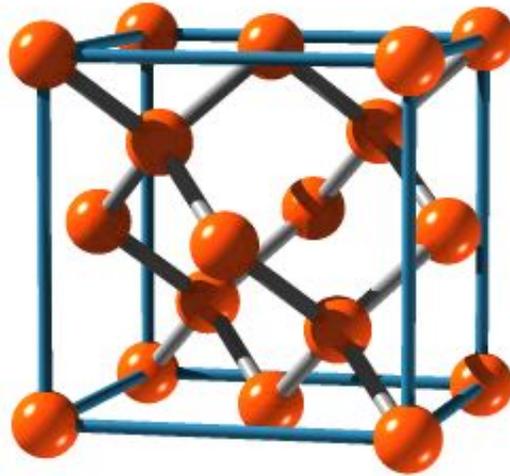


Figura 3.4: Celda unidad del silicio [20].

una fuerte tendencia a que la periodicidad de la superficie sea un múltiplo, submúltiplo o un número racional de los vectores de la base que definen el “bulk”. A este proceso de reordenamiento de los átomos superficiales se le denomina *reconstrucción superficial* [21].

Relajación superficial.

Una relajación superficial es una pequeña reorganización de las últimas capas superficiales que, no obstante, puede ser energéticamente significativa. Cuando una superficie se relaja, se producen ajustes en el espaciado entre capas de átomos en la dirección perpendicular a la superficie, si bien no se producen cambios en la periodicidad en las direcciones paralelas a la superficie o a la simetría de la superficie.

La figura 3.5(a) muestra una superficie sin relajar y la figura 3.5(b) muestra una superficie relajada, donde la primera capa de átomos se dibuja ligeramente desplazada hacia la segunda capa [22].

A continuación se expone cuál es la fuerza motriz para que se produzca el proceso de relajación a nivel atómico.

Si nos centramos primeramente en un átomo situado en el interior del cristal, se observa que sobre este átomo actúa un conjunto de fuerzas dispuestas simétricamente de modo que se compensan unas a otras (figura 3.6 (a)).

Por otra parte, un átomo situado en la superficie está sometido a un

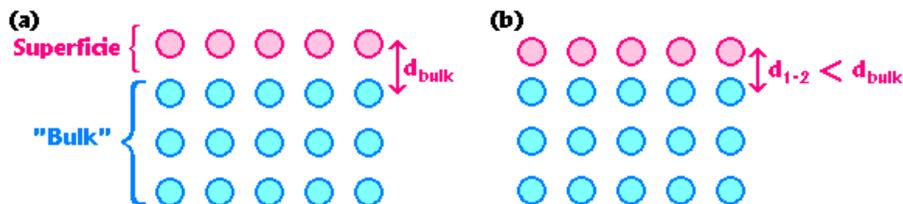


Figura 3.5: Representación de la relajación superficial (a) superficie no relajada, (b) superficie relajada con $d_{1-2} < d_{bulk}$ [22].

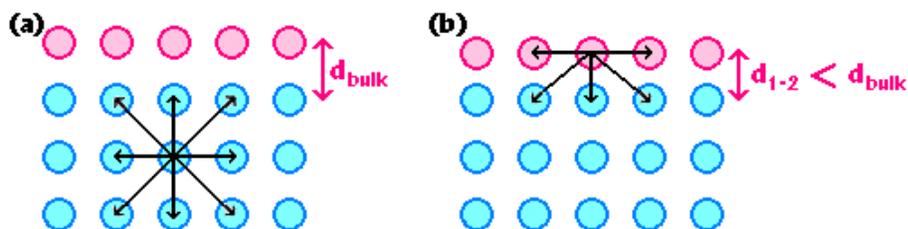


Figura 3.6: Representación del conjunto de fuerzas que actúan sobre (a) un átomo del “bulk” (b) un átomo de la superficie [22].

conjunto de fuerzas asimétricas y la capa superficial de átomos es empujada hacia la segunda capa (figura 3.6 (b)). La relajación superficial abarca varias capas atómicas hacia el interior del sólido. La magnitud de la contracción en el espaciado de la primera capa es bastante pequeño, generalmente menor del 10 %, y va disminuyendo según nos adentramos en la estructura del “bulk”.

reconstrucción superficial.

La reconstrucción de superficies es un efecto de más fácil observación que la relajación superficial, ya que provoca mayores desplazamientos de los átomos superficiales.

A diferencia de lo que ocurriría con la relajación, el fenómeno de reconstrucción implica un cambio en la periodicidad de la estructura superficial. El diagrama de la figura 3.7 (a) muestra una superficie, vista de perfil, que corresponde con la terminación de la estructura del “bulk” sin reconstrucción. La figura 3.7 (b) muestra la misma superficie reconstruida, dando lugar a un cambio en la periodicidad siendo, en este caso, el parámetro reticular de la superficie, a' , el doble del valor del parámetro reticular del interior del material [22].

Como la reconstrucción provoca un cambio en la periodicidad de la superficie y, en muchos casos, un cambio en la simetría superficial, se puede

Capítulo 3. Ejemplos de crecimiento MBE.

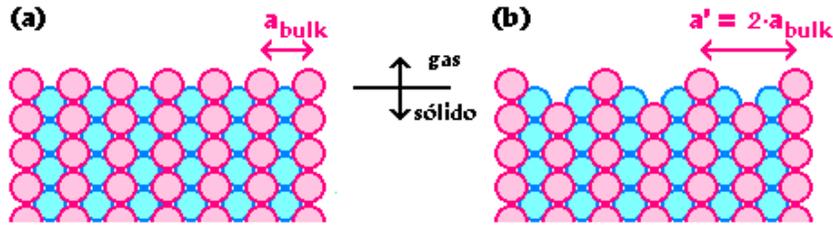


Figura 3.7: Representación del perfil de una superficie de un semiconductor: (a) superficie no reconstruida (b) superficie reconstruida [22].

detectar fácilmente usando técnicas de difracción superficial como RHEED.

La fuerza motriz para llevar a cabo el proceso de reconstrucción es la minimización de la energía libre superficial. La reconstrucción superficial puede explicarse como un proceso de “cicatrización” de la superficie en el cual la insaturación de la coordinación de los átomos superficiales se reduce mediante la formación de enlaces entre átomos adyacentes. Por ejemplo, la formación de una superficie Si(001) requiere que se rompan los enlaces entre los átomos de Si que forman la nueva capa superficial y aquellos que debieran estar en la capa inmediatamente superior en el sólido (que se han quitado para formar la nueva superficie). Esto deja dos enlaces libres por cada átomo de Si superficial.

Un movimiento coordinado relativamente pequeño de los átomos de la capa más superficial puede reducir la coordinación insatisfecha, de tal manera que los átomos de Si se agrupan dos a dos para formar dímeros de Si en la superficie, dejando solamente un enlace libre por cada átomo de Si superficial. Este proceso conlleva un cambio en la periodicidad superficial. En el caso expuesto en la figura 3.7, el periodo de la estructura de la superficie es el doble en una de las direcciones, dando lugar a la aparición de la llamada reconstrucción (2×1) observada en las superficies Si(001) limpias.

La cristalografía de superficies usa unas notaciones específicas para describir la estructura y simetría de las superficies reconstruidas, denominadas *notación matricial* y *notación de Wood* [20].

La superficie Si(001) sin reconstruir tiene el aspecto que se ve en la figura 3.8. Los círculos más grandes representan a los átomos de la última capa, mientras que los círculos más pequeños se corresponden con los átomos de la siguiente capa hacia el interior. Los lóbulos de los átomos superficiales que se observan en la vista de perfil son una representación muy simplificada de la dirección de los enlaces libres.

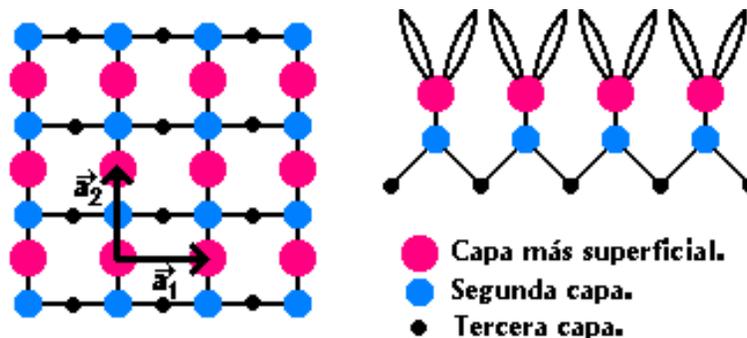


Figura 3.8: Vista desde arriba y de perfil de una superficie Si(001) no reconstruida [20].

En la figura 3.8 hemos llamado \vec{a}_1 y \vec{a}_2 a los vectores que forman la base que describe la red del interior del material. Cualquier punto de la red cristalina puede ser alcanzado, desde un origen elegido, por medio de un vector \vec{r} :

$$\vec{r} = m \vec{a}_1 + n \vec{a}_2 \quad (3.2)$$

donde m y n son números enteros.

Cuando la superficie se reconstruye, la periodicidad en la capa superficial cambia. Estará presente una red con una celdilla unidad mayor (una superred). Se puede describir la red de la superficie reconstruida usando:

$$\vec{r}_{superficie} = p \vec{b}_1 + q \vec{b}_2 \quad (3.3)$$

La red de la superficie reconstruida puede ser definida en términos de la red de la superficie no reconstruida como:

$$\begin{pmatrix} \vec{b}_1 \\ \vec{b}_2 \end{pmatrix} = M \begin{pmatrix} \vec{a}_1 \\ \vec{a}_2 \end{pmatrix} \quad (3.4)$$

donde M es una matriz 2×2 :

$$\mathbf{M} = \begin{pmatrix} m_{11} & m_{12} \\ m_{21} & m_{22} \end{pmatrix} \quad (3.5)$$

es decir, la notación matricial vendrá dada por las ecuaciones:

$$\vec{b}_1 = m_{11} \vec{a}_1 + m_{12} \vec{a}_2 \quad (3.6)$$

$$\vec{b}_2 = m_{21} \vec{a}_1 + m_{22} \vec{a}_2 \quad (3.7)$$

Volviendo al caso de la superficie Si(001), en la figura 3.8 vemos los dos enlaces insatisfechos por cada átomo superficial. La densidad de enlaces

Capítulo 3. Ejemplos de crecimiento MBE.

libres se puede reducir si los átomos se agrupan de dos en dos formando *dímeros* como se ve en la figura 3.9, donde la superficie Si(001) consiste en filas de dímeros de Si.

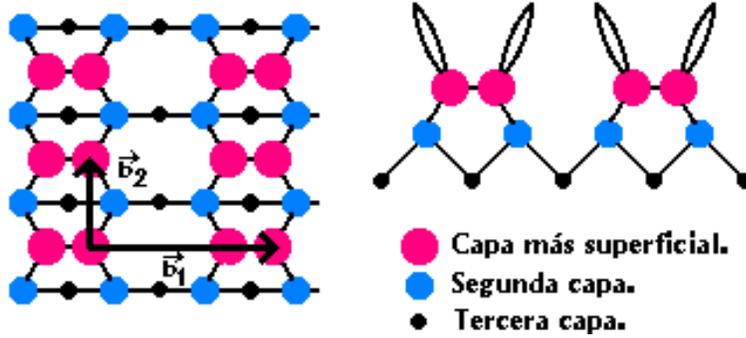


Figura 3.9: Vista desde arriba y de perfil de una superficie Si(001) reconstruida [20].

Los vectores de la base y la celdilla unidad de la red de la superficie reconstruida se muestran en la figura 3.9. Por comparación entre la figura 3.8 y la figura 3.9 está claro que:

$$\vec{b}_1 = 2\vec{a}_1 + 0\vec{a}_2 \quad (3.8)$$

$$\vec{b}_2 = 0\vec{a}_1 + 1\vec{a}_2 \quad (3.9)$$

de donde se obtiene que:

$$\mathbf{M}_{\text{Si}(001)} = \begin{pmatrix} 2 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} \quad (3.10)$$

Aunque la notación matricial es general, la gran mayoría de las reconstrucciones superficiales pueden ser descritas usando un método mucho más compacto y sencillo: la notación de Wood [20], que describe una reconstrucción superficial en términos de los cocientes de longitudes de los vectores reticulares de la superred superficial y del sustrato. Además, también puede ser indicado el ángulo en el que la superred está rotada respecto de la red del sustrato.

En la notación de Wood, si la reconstrucción superficial tiene unos vectores de traslación primitivos de longitudes:

$$b_1 = r a_1 \quad (3.11)$$

$$b_2 = s a_2 \quad (3.12)$$

con una rotación de la celdilla unidad de la superred de θ grados con respecto a la celdilla unidad del sustrato. Nos referimos a esta estructura como sigue:

$$X(hkl)(r \times s)R\theta \quad (3.13)$$

donde X es el sustrato y (hkl) los índices de Miller de la superficie en cuestión. Si la superred no está rotada con respecto de la celdilla unidad del sustrato, $R\theta$ se omite.

Por tanto, en la notación de Wood, la reconstrucción de la superficie Si(001) descrita por la matriz M de la ecuación 3.10, se convierte en:

$$Si(001)(2 \times 1) \quad (3.14)$$

Para clarificar la disposición de los átomos en la reconstrucción (2×1) , en las figuras 3.10 y 3.11 se muestra un esquema tridimensional de una superficie de silicio sin reconstruir y de la misma superficie reconstruida respectivamente [22]. Las esferas naranjas representan la última capa de átomos, los cuales se agrupan dos a dos formando dímeros y estos dímeros se disponen formando filas ordenadas.

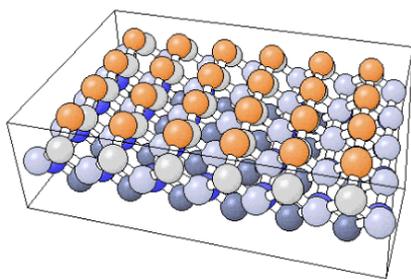


Figura 3.10: Vista tridimensional de la superficie Si(001) sin reconstruir.

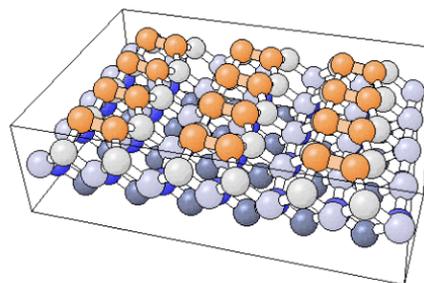


Figura 3.11: Vista tridimensional de la superficie reconstruida Si(001)(2×1) [22].

Si tuviésemos una superficie perfectamente orientada en la dirección (001), toda la superficie estaría formada por columnas de dímeros colocados como se ve en la figura 3.11, pero lo normal es que la superficie tenga cierto ángulo de desviación (θ) respecto de esta dirección (figura 3.12) [23]. Existe un diagrama de la energía superficial del Si en función del ángulo de desviación respecto de la dirección (001) [24]. Como consecuencia de esto, se conoce la estructura de la superficie de una muestra de Si cortada en una orientación arbitraria.

Las obleas cuya superficie tiene una desviación respecto de la dirección

Capítulo 3. Ejemplos de crecimiento MBE.

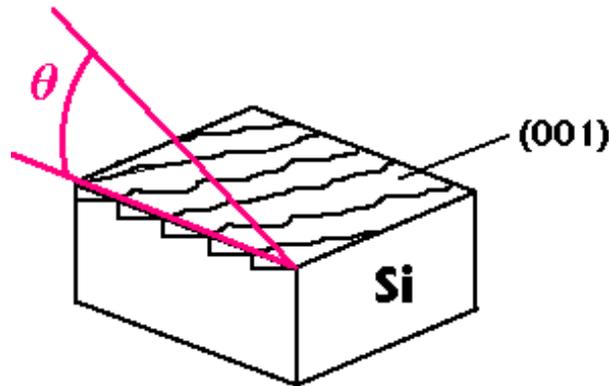


Figura 3.12: Diagrama esquemático de un sustrato con desviación en la orientación respecto de la dirección (001) [23].

(001) menor de 2 ó 3° , están compuestas de terrazas (001) con una reconstrucción (2×1) , separadas por escalones de una sólo monocapa de altura. Dentro de cada terraza, los dímeros se ordenan perfectamente en filas, pero la orientación de las filas cambia de una terraza a otra. Existen dos posibles orientaciones para las filas de dímeros de las diferentes terrazas: con las filas de los dímeros paralelas (tipo A , T_A) o perpendiculares (tipo B , T_B) al escalón que separa una terraza de la terraza siguiente. Como el escalón tiene una altura de una monocapa de átomos, una de las terrazas estará encima de la otra una altura de justamente esa monocapa. Si el escalón es paralelo a las filas de dímeros de la terraza más alta, se le denota como S_A (figura 3.13).

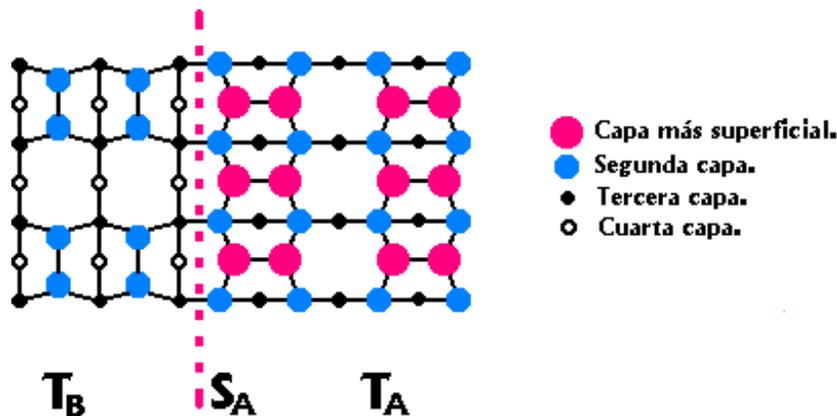


Figura 3.13: Dibujo esquemático de dos terrazas separadas por un escalón monoatómico de tipo S_A . La terraza superior se denota T_A y la inferior T_B [25].

En cambio, si el escalón es perpendicular a las filas de dímeros de la

terrazza superior, se le denomina S_B (figura 3.14) [25].

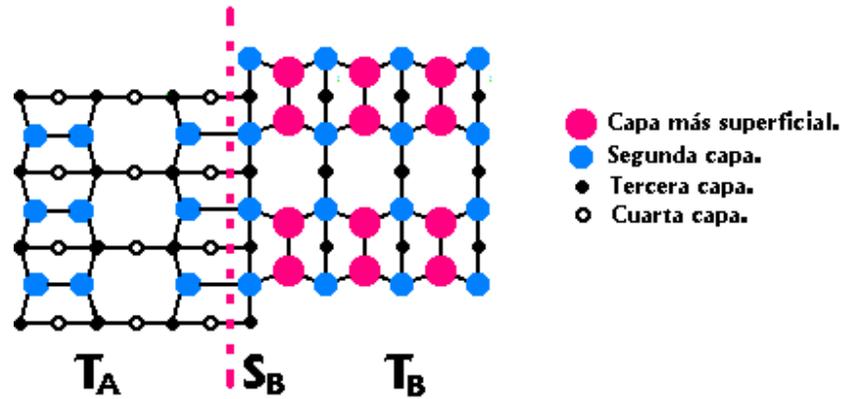


Figura 3.14: Dibujo esquemático de dos terrazas separadas por un escalón monoatómico de tipo S_B . La terraza superior se denota T_B y la inferior T_A [25].

En la figura 3.15 se observan los dos tipos de terrazas que se disponen de forma alternada, separadas por los correspondientes escalones de tipo S_A y S_B [26].

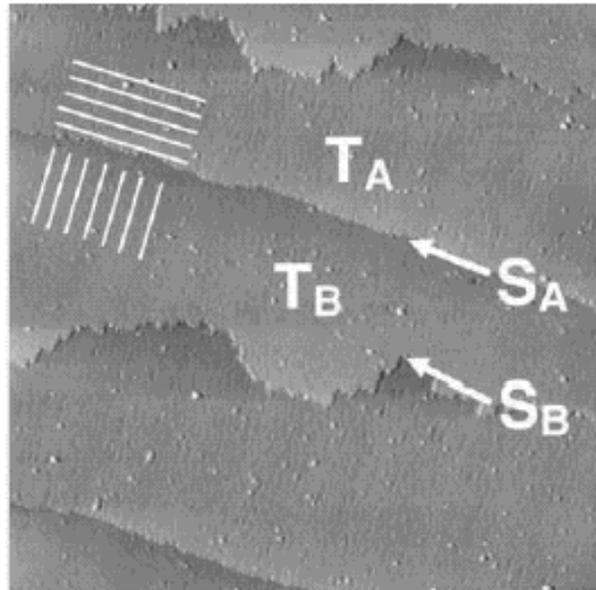


Figura 3.15: Imagen STM de una superficie Si(001) con una desviación de esta dirección menor de 2° . T_A y T_B denotan las terrazas de tipo A y B. S_A y S_B denotan los escalones que las separan. Las líneas blancas indican la dirección de las filas de dímeros en las terrazas [26].

3.2. Homoepitaxia del silicio: Si/Si(001).

El primer paso en el crecimiento de cualquier dispositivo es la deposición de Si sobre Si para obtener una capa denominada “*buffer*”. La capa “*buffer*” sirve a una gran cantidad de propósitos, si bien los dos más importantes son la obtención de una superficie perfectamente lisa y sin defectos sobre la que crecer la estructura del dispositivo y enterrar cualquier tipo de contaminación por impurezas que no se haya conseguido eliminar durante el proceso de la limpieza química previa [27].

Si el crecimiento se hace bajo unas condiciones de temperatura del sustrato y velocidad de crecimiento adecuadas, el silicio se depositará en el sustrato de forma que se continúe la red cristalina y la orientación cristalográfica de la oblea en una capa homogénea y lisa, esto es, se produce un crecimiento de tipo Frank-van der Merwe (FM).

Hoy en día, si bien existen diversos modelos físicos que ilustran y explican este proceso, el más aceptado e intuitivo recibe el nombre de *teoría de crecimiento de cristales por capas* [28]. En la parte izquierda de la figura 3.16 se muestra esquemáticamente la superficie del cristal durante el crecimiento y se representan los átomos por cubos. El modelo de crecimiento por capas supone que cada átomo del cristal tiene 6 enlaces, denotados cada uno de ellos por el símbolo ϕ . Un enlace corresponde a cada lado del cubo tal como se muestra esquemáticamente en la parte derecha de la figura 3.16.

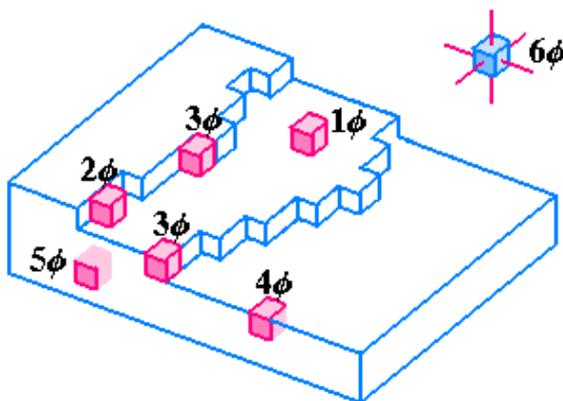


Figura 3.16: Modelo de crecimiento de un cristal por capas [28].

Aquí es necesario hacer notar que, si bien el Si está unido a sus vecinos más próximos por 4 enlaces, hemos representado a los átomos como cubos con 6 enlaces con sus vecinos más próximos. Si consideramos 4 en-

Capítulo 3. Ejemplos de crecimiento MBE.

laces por átomos, éstos deberían estar representados por tetraedros. Pero, la visualización de la estructura de la red cristalina con tetraedros es bastante complicada y, para simplificar, la teoría de crecimiento de cristales por capas supone que los átomos de cualquier material tienen coordinación 6, siendo los resultados análogos a suponer tetraedros en lugar de cubos.

Como se deduce de cálculos teóricos, la superficie de un cristal real a cualquier temperatura no puede ser totalmente plana, y por tanto debe tener algún tipo de relieve. Este relieve se representa en la figura 3.16 en forma de escalones con una altura de un solo átomo. La superficie plana comprendida entre dos escalones forma una terraza. Cada escalón tiene, además, una cantidad considerable de quiebres (salientes formados por un átomo a lo largo de un escalón). El escalón forma un ángulo de dos aristas mientras que el quiebre lo forma con tres.

En la figura 3.16 se puede ver que en el caso de que un átomo se encuentre en el interior del cristal, todos sus 6 enlaces ϕ estarán ocupados y por tanto se encontrará óptimamente fijado a la red. Para el caso en que un lado del átomo salga a la superficie del cristal se emplearán solo 5 enlaces ϕ dejando uno libre. Para el átomo que se localiza en la arista del cristal se tienen 4 enlaces ocupados y 2 libres, mientras que si el átomo se encuentra en una esquina del cristal o bien en un escalón, el número de enlaces ocupados serán 3 y 2, respectivamente. Finalmente, un átomo localizado en la superficie del cristal emplea solo un enlace para ligarse a ella. De esta manera, el átomo sobre la superficie del cristal que está mejor sujeto a ella es el que se encuentra en el punto de quiebre del escalón, ya que en este caso se encuentra ligado por 3 enlaces ϕ .

Imaginemos que en un momento dado llegan a la superficie átomos procedentes de los haces moleculares de las celdas. Entonces, se crean las condiciones necesarias para que ocurra una cristalización. En un primer paso en el proceso de cristalización, algunos átomos que se encuentran en la fase gaseosa de los haces se adhieren a la superficie del cristal con un enlace ϕ . Se sabe que la energía de un átomo depende de la temperatura. De este modo, ya que el crecimiento de cristales se realiza a una temperatura de varios cientos de grados, los átomos adsorbidos tienen suficiente energía para desplazarse por la superficie del cristal. Durante este desplazamiento el átomo puede desprenderse de la superficie del cristal, pero este proceso puede ser ignorado, debido a que normalmente el crecimiento de cristales por MBE se lleva a cabo a temperaturas lo suficientemente bajas como para que esto no ocurra.

Cuando existen muchos átomos adsorbidos difundiendo, en un momento dado pueden coincidir en un punto de la superficie y unirse para formar

Capítulo 3. Ejemplos de crecimiento MBE.

islas bidimensionales, que al crecer se extenderán por toda la superficie, y el cristal crecerá capa a capa. Este proceso se denomina *crecimiento por islas*. Los átomos adsorbidos también pueden llegar hasta un escalón y unirse a él, dando lugar al *crecimiento por propagación de escalones*. Que se produzca un tipo de crecimiento u otro depende fundamentalmente de la temperatura del sustrato y de la velocidad de crecimiento. Estas dos dependencias se analizarán más adelante.

3.2.1. Crecimiento por propagación de escalones.

Este tipo de crecimiento se produce cuando la longitud de difusión de los átomos adsorbidos por la superficie es mayor que la longitud media de las terrazas de la superficie. Los átomos adsorbidos, al desplazarse por la superficie del cristal, se encontrarán en su camino con un escalón. En tal caso, el átomo se liga a la superficie con dos enlaces ϕ , con lo que su adherencia a ella misma se incrementa. Aún así, el átomo conserva suficiente energía para continuar desplazándose, solo que ahora no lo puede hacer en cualquier dirección sino únicamente a lo largo del escalón. De este modo, el átomo continuará desplazándose hasta que encuentre un punto de quiebre en el escalón, con lo que pasa a ligarse a la superficie de cristal con tres enlaces ϕ . Después de esto, la energía del átomo ya no es suficiente para romper los enlaces y continuar desplazándose o bien desprenderse del cristal. Así, a medida que se reúnen más y más átomos en los puntos de quiebre, los escalones

comienzan a desplazarse a lo largo de la superficie del cristal hasta formar una nueva capa. Al ocurrir esto el cristal empieza a crecer capa a capa, tal y como se puede observar en la figura 3.17(a).

3.2.2. Crecimiento por islas bidimensionales.

Este modo de crecimiento se produce cuando la longitud de difusión de los átomos adsorbidos por la superficie es menor que la longitud media de las terrazas de la superficie [29]. Los átomos que se difunden por la superficie, en su movimiento aleatorio, no llegan a alcanzar los escalones y el crecimiento ocurre por la nucleación y crecimiento de islas bidimensionales en medio de las terrazas. Estas islas tienen una altura de una sola monocapa atómica.

Cuando dos átomos coinciden en un momento dado en un punto de la superficie, pueden unirse mediante un enlace ϕ entre ellos, dando lugar a la nucleación de una isla. Posteriormente, más átomos que se difunden por la superficie pueden unirse a este pequeño núcleo, con lo cual la isla comienza

a crecer y a extenderse. Llega un momento en el que las islas han crecido tanto que se unen unas a otras recubriendo completamente la superficie. A partir de este instante, los nuevos átomos que llegan desde las celdas nuclean nuevas islas encima de la última capa crecida, dando lugar a un crecimiento del semiconductor capa a capa (figura 3.17(b)).

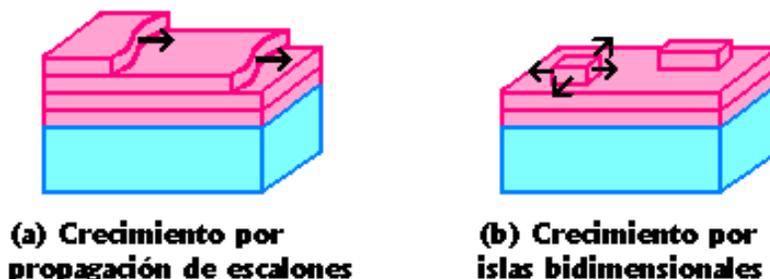


Figura 3.17: Modelo de crecimiento de un cristal (a) por propagación de escalones, (b) por islas bidimensionales[29].

3.2.3. Dependencia del régimen de crecimiento con la temperatura del sustrato.

A continuación se analizarán los diferentes modos de crecimiento FM en función de la temperatura del sustrato [30], ya que éste es uno de los parámetros más influyentes y, a la vez, fácil de controlar y modificar.

Cuando se trabaja a bajas temperaturas, por debajo de los 350°C , nos encontramos en el régimen de crecimiento de nucleación de islas bidimensionales, ya que la difusión de los átomos que han llegado a la superficie es baja y los átomos no llegan a alcanzar los escalones. Este régimen de crecimiento tiene un inconveniente. Cuando las islas han crecido lo suficiente como para tocarse unas con otras y unirse, se pueden crear defectos sobre la superficie debido a una diferente orientación de la reconstrucción superficial de cada isla bidimensional [31]. Estos defectos pueden irse acumulando según se va depositando más material y formándose nuevas capas y, como consecuencia, la superficie puede volverse rugosa, e incluso, si la temperatura es lo suficientemente baja, puede perderse la cristalinidad.

Por el contrario, a temperaturas relativamente altas, por encima de los 500°C , la energía térmica de los átomos superficiales les permite difundirse por la superficie hasta alcanzar un escalón y unirse a él. Por tanto, el régimen de crecimiento será la propagación de escalones. Este es el modo de

Capítulo 3. Ejemplos de crecimiento MBE.

crecimiento más deseado, ya que nos proporciona una superficie lisa en todo momento durante la deposición de una capa gruesa de material, que puede ser de cientos de nanómetros.

En el rango de temperaturas comprendidas entre los dos casos anteriores, es decir, entre 350°C y 500°C , se producen a la vez los dos procesos y el crecimiento se producirá tanto por propagación de escalones como por nucleación de islas bidimensionales. Los átomos que se adhieran a la superficie cerca de un escalón se unirán a él provocando su propagación. Sin embargo, los átomos que se encuentren en medio de las terrazas no podrán alcanzar un escalón y se unirán unos a otros, nucleando islas bidimensionales. A medida que nuevos átomos van llegando a la superficie, tanto las islas como los escalones irán aumentando su tamaño hasta que lleguen a tocarse entre sí y se unan. Esto puede originar defectos, que al igual que pasaba en el régimen de crecimiento por islas, pueden dar como resultado que la superficie se vuelva rugosa y pierda su cristalinidad.

3.2.4. Dependencia del régimen de crecimiento con la velocidad de deposición.

La velocidad de deposición, o de crecimiento, es otro de los parámetros de fácil control que influyen en gran medida en el régimen de crecimiento que se producirá en homoepitaxia. Si el flujo que llega desde las celdas de efusión es pequeño, los átomos que se adhieren a la superficie estarán muy separados unos de otros y no interactuarán entre sí, favoreciéndose así la difusión y dificultándose la formación de núcleos estables de islas bidimensionales. Por tanto, en este caso se favorecerá un crecimiento por propagación de escalones.

En cambio, si la velocidad de crecimiento es alta, habrá una gran cantidad de átomos difundiendo por la superficie. Estos átomos se estorbarán unos a otros en su movimiento hacia los escalones. Además, la probabilidad de nucleación de islas aumenta al aumentar la concentración de átomos móviles sobre la superficie. Por tanto, estará favorecido el régimen de crecimiento de nucleación de islas bidimensionales.

3.3. Heteroepitaxia del germanio sobre silicio: Ge/Si(001).

Al crecimiento de Ge sobre Si se le considera como el típico ejemplo de crecimiento Stranski-Krastanov (SK). En los últimos años, la investigación

sobre el crecimiento SK ha despertado mucho interés ya que es posible producir arreglos de puntos cuánticos autoensamblados. Como el Ge tiene un energía libre superficial menor que el Si, en virtud de la ecuación 2.4, debiera esperarse que el crecimiento de Ge sobre Si fuera capa a capa, para minimizar la energía (crecimiento FM). Sin embargo, como el parámetro de red del Ge es aproximadamente un 4% mayor que en el Si, se acumula energía de deformación a medida que crece la capa y el Ge crece capa a capa solo por debajo de cierto espesor, más allá del cual se produce la transición 2D-3D. Desde el punto de vista termodinámico, la formación de islas 3D es energéticamente favorable. Al formarse las islas se incrementa la energía superficial, ya que el área aumenta con respecto a la situación de crecimiento 2D. Sin embargo, este incremento de energía se compensa por la disminución de la energía de deformación, debido a la relajación parcial de la red de los átomos de Ge que forman las islas. De esta forma, el balance de energía se inclina a favor de la formación de islas de Ge a partir de un espesor de varias monocapas atómicas [32].

En la figura 3.18 vemos las tres etapas básicas que se producen en la relajación de la deformación en este modo de crecimiento. La primera etapa (figura 3.18(a)), se observa el crecimiento de una capa uniformemente comprimida (*capa pseudomórfica* o *capa de mojado* o “*wetting layer*”) que cubre completamente toda la superficie. Esta capa abarca un espesor de varias monocapas atómicas completas. La deformación tiende a relajarse parcialmente mediante una distorsión vertical, dando lugar a una celdilla unidad tetragonal y no cúbica como tiene el Ge sin tensiones. Por tanto, si bien la constante de red lateral se ajusta a la red del sustrato dando lugar a una deformación de compresión lateral, la distancia entre monocapas se incrementa, consiguiendo de esta forma una reducción en la energía elástica. Sin embargo, la energía elástica para esta capa de mojado uniformemente deformada crece con el espesor, y así, para un cierto número de monocapas planas, la capa crecida puede volverse inestable y formar islas 3D coherentemente deformadas. El aumento de la energía superficial se compensa por la disminución de la energía de deformación debida a la relajación de la deformación elástica hacia el parámetro de red intrínseco del “bulk” en la parte superior de las islas (figura 3.18(b)).

Si este mecanismo de creación de islas 3D no es suficiente para relajar la deformación durante el crecimiento, se produce una relajación de tipo plástico por la aparición de dislocaciones de desajuste en la interfase sustrato-capas crecidas. El resultado de esto se traduce en islas dislocadas que están completamente relajadas en su parte superior (figura 3.18(c)).

Capítulo 3. Ejemplos de crecimiento MBE.

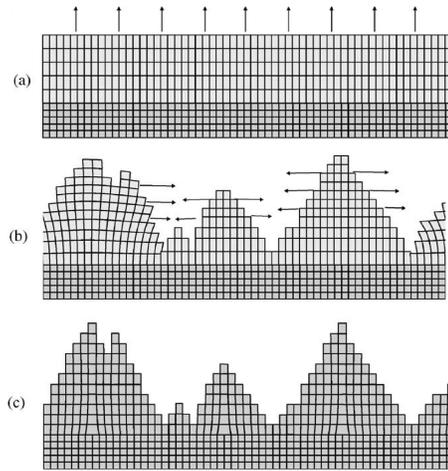


Figura 3.18: Ilustración esquemática de las etapas de relajación de la deformación en el crecimiento SK para el caso en el que el parámetro de red de la capa exceda al del sustrato. (a) Crecimiento pseudomórfico de la capa de mojado distorsionada tetragonalmente. (b) Formación de islas 3D deformadas coherentemente. (c) Introducción de dislocaciones de desajuste en la interfase sustrato-capa de mojado bajo las islas 3D. Las flechas indican la dirección de la relajación de la deformación elástica [23].

3.3.1. Islas coherentemente deformadas.

Si el mecanismo de deformación tetragonal de la capa de mojado no es suficiente para liberar la deformación, se produce otro mecanismo de relajación que consiste en la formación de islas tridimensionales. Las islas que inicialmente se forman son coherentes con la red del sustrato, es decir, sin dislocaciones.

Un campo de deformaciones como el mostrado en la figura 3.19 puede relajar la deformación por desajuste en las islas, permitiendo la existencia de islas sin dislocaciones [33]. Las capas superiores del sustrato adquieren cierto radio de curvatura. Esta deformación elástica del sustrato acerca a la isla al parámetro de red intrínseco del “bulk”, disminuyendo la energía de deformación de las islas y permitiendo la formación de islas coherentes. La barrera de energía que hay que superar para la formación de las islas coherentes es menor que la que se requiere para formar las islas completamente relajadas por la introducción de dislocaciones en la interfase silicio-germanio. Sin embargo, ya que una isla de Ge siempre contendrá defectos en su base a partir de los cuales puedan nuclear las dislocaciones, las islas coherentes contienen cierto grado de metaestabilidad y, cuando se alcance cierto espesor crítico, se producirá la nucleación de dislocaciones con la consiguiente transformación de las islas coherentes en islas dislocadas.

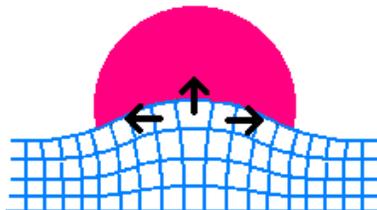


Figura 3.19: Campo de deformaciones mostrando la relajación de la deformación por la curvatura de las capas superiores del sustrato [33].

En lo que se refiere a la cinética de formación de estas islas, la capa de mojado se vuelve cada vez más inestable a medida que aumenta su espesor. Los átomos de Ge superficiales se encuentran ligados a la capa bidimensional con estados de energía poco favorables. Cuando una isla 3D nuclea, aparecen lugares con estados de energía más favorables. Como se esquematiza en la figura 3.20, los átomos de Ge migran desde la capa de mojado 2D hasta los lugares con enlaces más favorables de las islas tridimensionales [26].

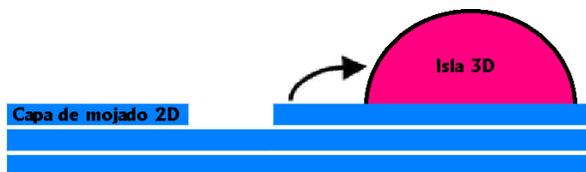


Figura 3.20: Esquema del transporte de átomos desde la capa de mojado hacia las islas 3D [26].

Por tanto, las islas 3D se forman consumiendo Ge de la capa 2D. Este proceso resulta energéticamente favorable porque produce una reducción del espesor de la capa de mojado alrededor de las islas, como se ve en la figura 3.21. De hecho, la reducción del espesor de la capa 2D contribuye a la minimización de la energía libre total del sistema cuando se forman las islas coherentes. La disminución del espesor consigue reducir a la energía elástica en un factor de 2, consiguiendo con ello que, aunque el área superficial aumenta, el balance de energía entre el incremento de área y la reducción de la energía de deformación sea aún más favorable a la formación de islas [32].

Las islas coherentes de Ge sobre Si pueden adoptar varias formas. Entre ellas, las más habituales son pirámides, “hut clusters”, “domes” y “superdomes” [23].

Las pirámides son las islas de menor tamaño (figura 3.22). Las caras de las islas son planos $\{105\}$ inclinados un ángulo de 11.3° respecto del plano

Capítulo 3. Ejemplos de crecimiento MBE.

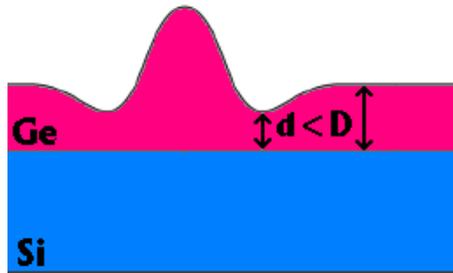


Figura 3.21: Variación del espesor de la capa de mojado alrededor de las islas coherentes [32].

(001). Las bases son cuadradas y su tamaño lateral puede variar entre los 10 y 70 nm.

Otro tipo de isla coherente son los llamados “*hut clusters*” (figura 3.23). Las caras de las islas son también planos $\{10\bar{5}\}$. Las bases tienen forma rectangular [34]. Así, estas islas tienen dos trapecios y dos triángulos por caras. La forma resultante tiene forma de choza (“*hut*”) y de ahí viene su nombre. La forma rectangular de la base hace que las islas se ordenen formando patrones como el mostrado en la figura 3.24 [35].

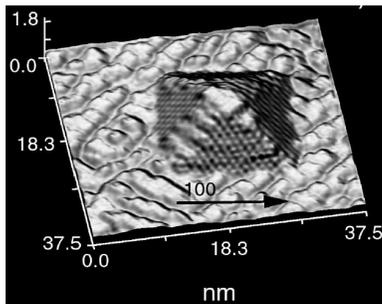


Figura 3.22: Micrografía STM de una pirámide [23].

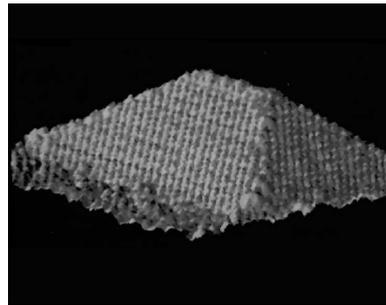


Figura 3.23: Micrografía STM de un “*hut cluster*” [34].

Si aumenta la tensión debida a la deformación, las islas pueden alcanzar tamaños mayores transformándose en “*domes*” (cúpulas) (figura 3.25). Para ello, debe haber un cambio de forma con caras más inclinadas que las $\{10\bar{5}\}$. Se forman caras $\{11\bar{3}\}$, $\{1\bar{5}32\bar{3}\}$ y otras aún más inclinadas [23].

Generalmente, aunque es posible conseguir tener un solo tipo de isla, lo más habitual es obtener una distribución de diferentes tamaños y tipos de islas a la vez, distribuyéndose típicamente como en los ejemplos de las figuras 3.26 y 3.27 [34],[36].

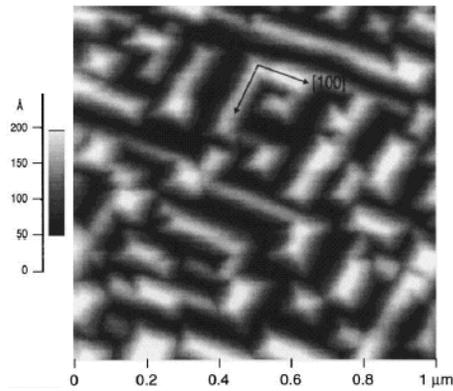


Figura 3.24: Micrografía STM de varios “hut clusters” y pirámides [35].

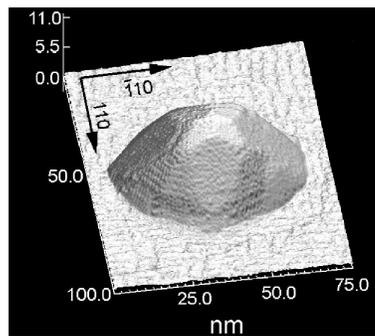


Figura 3.25: Micrografía STM de un “dome” [23].

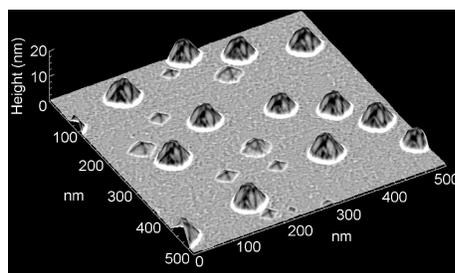


Figura 3.26: Micrografía STM de una mezcla de pirámides y “domes” [34].

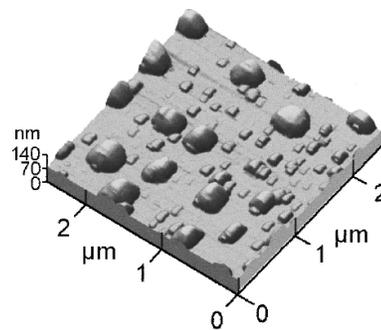


Figura 3.27: Micrografía AFM de una distribución de pirámides y “domes” [36].

3.3.2. Islas dislocadas.

Todos los mecanismos de relajación de la deformación expuestos anteriormente son de carácter elástico. Pero, más allá de un espesor crítico de capa, estos mecanismos ya no son suficientes para relajar el sistema y se crean dislocaciones de desajuste, dando lugar a una relajación plástica de la

Capítulo 3. Ejemplos de crecimiento MBE.

deformación. Esto conduce a la formación de un nuevo tipo de isla llamada “*superdome*” que contiene al menos una dislocación en su base [23]. Las islas de Ge pueden comenzar a contener dislocaciones para diámetros mayores de 20 nm aunque se han conseguido crear, bajo ciertas condiciones de temperatura y velocidad de crecimiento, islas metaestables coherentemente deformadas de hasta 140 nm. Cuando una dislocación nuclea, lo hace en el borde de una isla, y ésta cambia de forma para minimizar su energía. La forma resultante es parecida a un “dome” pero aparecen facetas $\{111\}$ y otras más inclinadas [37] (figura 3.28).

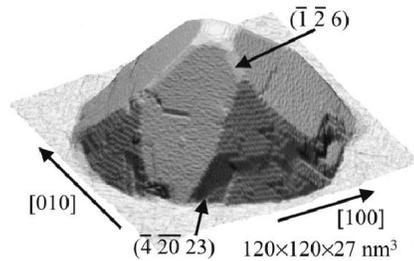


Figura 3.28: Micrografía STM de un “superdome” [23].

El momento en que una isla coherente pasa a ser una isla dislocada varía de unas islas a otras dentro de una misma muestra, llegando a convivir islas dislocadas con islas coherentes tal y como se puede ver en la figura 3.29 [38].

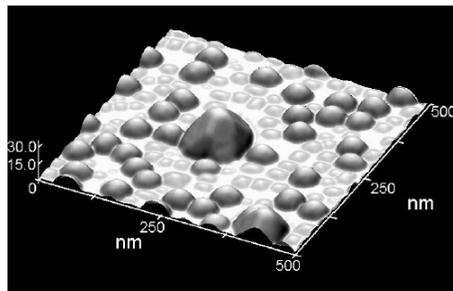


Figura 3.29: Micrografía AFM de una distribución trimodal donde se pueden observar los tres tipos diferentes de islas: pirámides, “domes” y “superdomes” [38].

Veamos ahora cómo cambia la forma de los “superdomes” al ir creándose dislocaciones en su crecimiento. Las dislocaciones nuclean en los bordes de las islas. Una vez que una dislocación se ha creado en el borde de una isla, ésta se relaja completamente y por tanto se convierte en un lugar privilegiado de crecimiento para los átomos de Ge, provocando que estas islas crezcan

más rápidamente que las islas no dislocadas. Cada vez que se crea una dislocación, la isla crece lateralmente unos 200 Å. La forma de la isla depende del número de dislocaciones y cambia de forma discontinua a medida que van apareciendo más dislocaciones. El crecimiento de las islas dislocadas es cíclico: cuando se crea la primera dislocación la isla se relaja en esa zona y crece de golpe 200 Å lateralmente. Después, la isla crece verticalmente hasta que acumula suficiente energía elástica y se crea otra dislocación. Entonces vuelve a haber otro crecimiento lateral muy rápido de 200 Å. Los átomos necesarios para producir este crecimiento lateral tan repentino vienen por difusión de la parte alta de la isla. Después, la isla vuelve a crecer verticalmente con los átomos que llegan desde las celdas de efusión y el ciclo se repite. El volumen de las islas crece linealmente aunque el crecimiento lateral y vertical sea discontinuo [39].

3.3.3. Densidad de islas.

La densidad de islas por unidad de área es uno de los parámetros más importantes a la hora de diseñar aplicaciones para estos materiales.

La nucleación tiene lugar durante un periodo corto de tiempo en el momento de la transición 2D-3D. La formación de los núcleos tridimensionales lleva al sistema a una relajación de la deformación, con lo cual se reduce el potencial de deformación, que es la fuerza motriz de la transformación. La probabilidad de que posteriormente se creen nuevos núcleos se reduce drásticamente, lo cual conduce a una saturación de la densidad. Después, los átomos que llegan a la superficie se incorporarán preferentemente a los núcleos ya existentes [40].

La densidad de islas que nuclean durante la transformación 2D-3D depende de múltiples factores. Aquí se analizará solamente la dependencia con la temperatura y con la velocidad de deposición por ser los valores más influyentes. También existe una dependencia con la existencia de un ordenamiento de las islas. En general, cuanto más ordenada esté la disposición de las islas, mayor será su densidad.

La densidad de islas que se crean durante la transformación aumenta con la velocidad de deposición y disminuye con la temperatura [41]. La figura 3.30 muestra la dependencia de la densidad de islas 3D con la velocidad de crecimiento. En la figura 3.31 se muestra la dependencia con la temperatura del sustrato [42].

Capítulo 3. Ejemplos de crecimiento MBE.

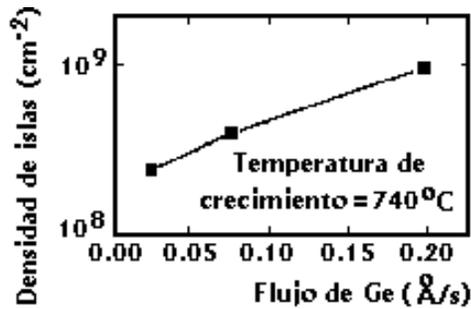


Figura 3.30: Dependencia de la densidad con la velocidad de deposición [42].

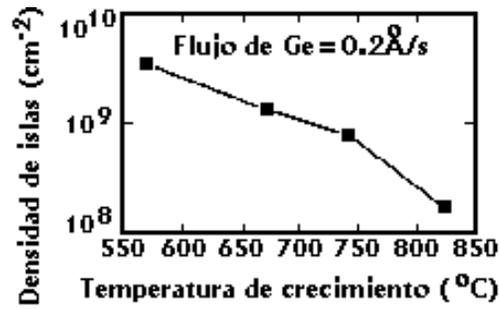


Figura 3.31: Dependencia de la densidad con la temperatura [42].

3.3.4. Recubrimiento de islas de Ge por una capa de silicio.

Para su uso en dispositivos optoelectrónicos, las islas de Ge deben ser enterradas, embebiéndolas en una matriz de silicio. Este recubrimiento de Si reduce la recombinación de portadores en la superficie del Ge. Sin embargo, el recubrimiento de las islas provoca un cambio en la forma, el tamaño y el estado de deformación debido a un fenómeno de mezcla del Ge y el Si. Los cambios provocados dependen fundamentalmente de la temperatura y de la velocidad de deposición de la capa de Si [43].

Primeramente analizaremos la dependencia con la temperatura. A temperatura ambiente, la deposición de Si mantiene la rugosidad de la superficie, si bien la forma de las islas se vuelve un poco borrosa y disminuye un poco su altura (figura 3.32). El resultado es un recubrimiento homogéneo de Si debido a la escasez de difusión de los átomos de Si a esta temperatura [44].

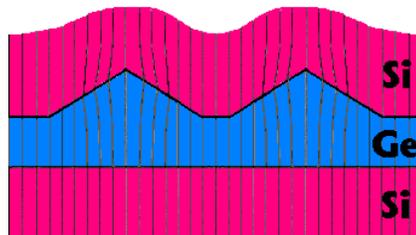


Figura 3.32: Esquema de la morfología final del recubrimiento de islas de Ge con Si a temperatura ambiente [44].

A temperaturas más altas (500°C o más), la rugosidad de la superficie se suaviza considerablemente, y las islas parecen ser lavadas de la superficie. Los átomos de Si que llegan a la superficie se difunden desde las cumbres de las islas poco tensionadas hasta los valles y la capa de mojado, donde la

tensión de compresión es mayor. Esto ocurre porque el radio atómico del Si es más pequeño que el del Ge, y entonces el Si se difunde hacia las zonas de compresión donde el parámetro de red es menor, es decir, hacia los valles (figura 3.33(b)) [45]. La fuerza motriz de esta difusión es la tensión de deformación y los átomos de Si se acumulan en los valles disminuyendo así la rugosidad. Este mecanismo está térmicamente activado y por eso casi no se da a temperaturas bajas. Cuando ya se ha producido el alisamiento, se observa que la cantidad de Si depositado no es suficiente como para llenar completamente los huecos entre las islas, por lo que debe existir otro mecanismo que provoque el alisamiento de la superficie. Este mecanismo es una difusión lateral de átomos de Ge desde lo alto de las islas hacia la parte baja (figura 3.33(c)). Las cumbres empiezan a disolverse y forman caras (001) en la parte superior de las islas. La fuerza motriz para esta segregación lateral es la reducción de la energía superficial de la capa de recubrimiento de Si. La figura 3.34 muestra la evolución de una pirámide durante el proceso de recubrimiento a alta temperatura. Se observa cómo la pirámide se va diluyendo por las difusiones del Ge y del Si [46].

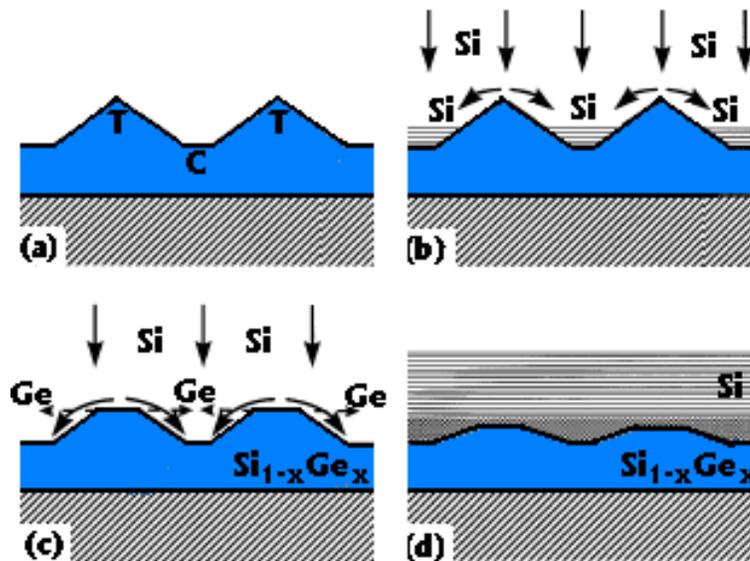


Figura 3.33: (a) Situación antes del recubrimiento con Si (C indica zona de compresión y T indica zona de tracción), (b) mecanismo de difusión del Si (c) mecanismo de difusión del Ge, y (d) situación final después del recubrimiento [45].

En cuanto a la dependencia con la velocidad de deposición, a baja temperatura apenas se nota el cambio entre baja y alta velocidad de crecimiento y se preserva la forma de las islas. A alta temperatura, con velocidad de deposición rápida, no hay tiempo para que se produzca la difusión de los

átomos de Ge y las islas enterradas preservan su estructura. El Si se acumula en los valles altamente tensionados y se contribuye así al alisamiento de la superficie. Sin embargo, a alta temperatura y velocidades de deposición del Si lentas, las difusiones combinadas del Ge y del Si crean una capa 2D enterrada de una aleación de $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ que tiene algo de memoria de la estructura anterior. Según se va depositando más Si, la aleación se va enriqueciendo y la estructura de puntos cuánticos se va desvaneciendo.

3.4. Heteroepitaxia de la aleación de silicio-germanio sobre silicio: $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x/\text{Si}(001)$.

Las aleaciones de semiconductores ofrecen libertad para diseñar las propiedades de los materiales, eligiendo apropiadamente sus constituyentes. El silicio y el germanio, que cristalizan en la red del diamante, forman una serie continua de soluciones sólidas $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ con la composición x variando entre 0 y 1. Cambiando la composición de la aleación, las propiedades electrónicas pueden ser controladas, siempre estando comprendidas entre los valores que toman para el Si y el Ge. Los compuestos cristalinos de $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ ofrecen la posibilidad de modificar el diagrama de bandas de energía, al variar la composición de la aleación, para adaptar al material a un uso concreto en dispositivos electrónicos u optoelectrónicos [47].

La constante de red para la aleación $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ varía linealmente, en primera aproximación, con la concentración atómica de sus constituyentes. A esta relación se la denomina *ley de Vegard* [48]:

$$a_{\text{SiGe}} = (1 - x)a_{\text{Si}} + xa_{\text{Ge}} \quad (3.15)$$

La representación gráfica de la ley de Vegard se puede observar en la figura 3.35.

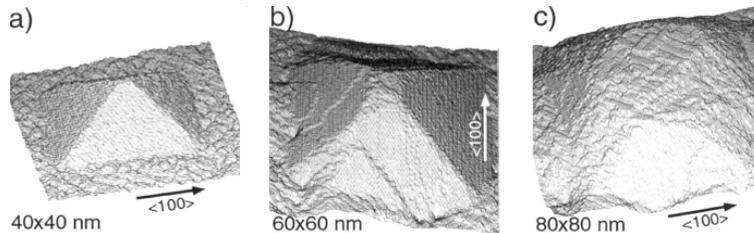


Figura 3.34: Evolución de una pirámide durante el proceso de recubrimiento a 450°C . (a) pirámide de Ge antes del recubrimiento, (b) pirámide después de una deposición de 3.2ML de Si, y (c) la misma pirámide después de la deposición de 5.6ML [46].

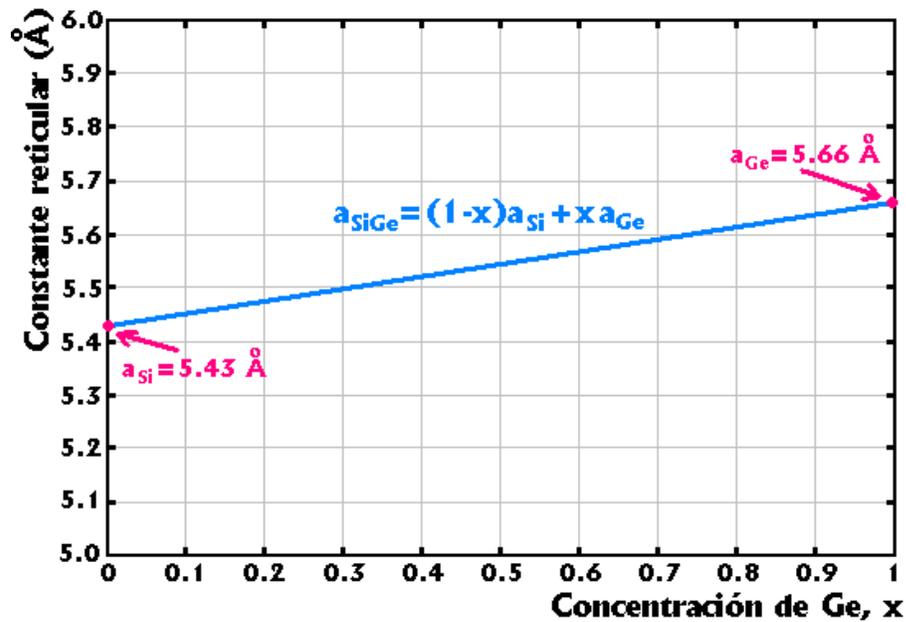


Figura 3.35: Representación gráfica de la ley de Vegard para la aleación $Si_{1-x}Ge_x$.

Por tanto, el parámetro de red de la aleación será siempre algo mayor que el del Si y entonces, al depositar $Si_{1-x}Ge_x$ sobre Si, seguirá una pauta similar a lo que pasaba en el sistema Ge/Si. Como consecuencia, el crecimiento está influenciado por los mecanismos de relajación elásticos y plásticos de la tensión acumulada en la capa depositada, resultando una evolución del crecimiento que es típica de un crecimiento SK [23]. La primera etapa consiste en la creación de una capa de mojado uniformemente deformada formada por varias monocapas atómicas completas. La anchura de la capa de mojado depende de la concentración x de Ge de la aleación. Cuanto mayor sea el valor de x , mayor será la tensión acumulada en la capa y antes se producirá la transición 2D-3D. En esta capa, la tensión está parcialmente relajada en la dirección vertical debido a una distorsión tetragonal de la celdilla unidad. Mientras que la constante de red lateral se ajusta a la red del sustrato dando lugar a una compresión lateral, la distancia entre monocapas se incrementa para reducir la energía elástica. Sin embargo, la energía elástica se incrementa en la capa de mojado a medida que aumenta el espesor. Así, para un cierto número de capas planas, la capa se vuelve inestable. Finalmente, la capa forma islas 3D coherentemente deformadas. El aumento de la energía superficial debido al aumento en el área superficial en la creación de las islas se compensa por una disminución de energía de deformación debido a la relajación de la constante de red hacia el valor del “bulk” en la parte superior de las islas.

Si este mecanismo ya no es suficiente para relajar la tensión acumulada durante la deposición, se produce una relajación plástica de la tensión por la introducción de dislocaciones en la intercara capa-sustrato. Esto da lugar a la aparición de islas dislocadas que están completamente relajadas en su parte superior, es decir, que tienen la constante de red del “bulk” en su extremo.

3.5. Heteroepitaxia de la aleación de silicio-carbono sobre silicio: $\text{Si}_{1-y}\text{C}_y/\text{Si}(001)$.

Durante mucho tiempo se ha considerado al carbono como una impureza no deseada en el silicio. Solo recientemente ha ganado interés gracias a que se ha demostrado que la introducción de C en una matriz de Si inhibe la difusión del boro o el fósforo. La supresión de esta difusión incontrolada de dopantes durante los aumentos de temperaturas inherentes al proceso de fabricación, posibilita la obtención de transistores bipolares *npn* de alta frecuencia basados en el Si y el Ge con una base muy estrecha (debido a la supresión de la difusión del boro, usado habitualmente como dopante, de la región de la base hacia otras zonas) [49]. Además, las estructuras del tipo $\text{Si}_{1-y}\text{C}_y/\text{Si}(001)$ ofrecen una gran versatilidad en la *ingeniería del ancho de banda*. Gracias a que la aleación $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ tiene un parámetro de red mayor que el del silicio y que la aleación $\text{Si}_{1-y}\text{C}_y$ lo tiene menor, una combinación de ambas puede darnos un gran rango de variación de la energía del gap y de la tensión de deformación acumulada, que se puede usar en la fabricación de multitud de dispositivos como detectores de infrarrojos compuestos por un apilamiento de capas de $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ y de $\text{Si}_{1-y}\text{C}_y$ [50], o estructuras de pozo cuántico formadas por apilamiento de capas de Si y de $\text{Si}_{1-y}\text{C}_y$ [51].

El desajuste en el parámetro de red entre la aleación $\text{Si}_{1-y}\text{C}_y$ y el Si viene dado, en primera aproximación, por la ley de Vegard (figura 3.36) [48]. Por ejemplo, para la aleación $\text{Si}_{1-y}\text{C}_y$ con $y=0.02$ (2% de carbono) tiene un desajuste con el silicio de alrededor del 1% [52], lo cual produce acumulaciones de tensión de deformación en las capas depositadas de aleación de $\text{Si}_{1-y}\text{C}_y$.

El parámetro de red del Si es aproximadamente el doble que el parámetro de red del C. Esta gran diferencia entre las constantes de red de los dos materiales provoca que la solubilidad del C en el Si sea muy baja, del orden de 10^{-17} cm^{-3} . Por tanto, la completa incorporación de los átomos de C en las posiciones sustitucionales en el $\text{Si}_{1-y}\text{C}_y$ solo se consigue para concentraciones de C menores del 2-3%, calculado en átomos, para un rango de condiciones de crecimiento muy pequeño [53].

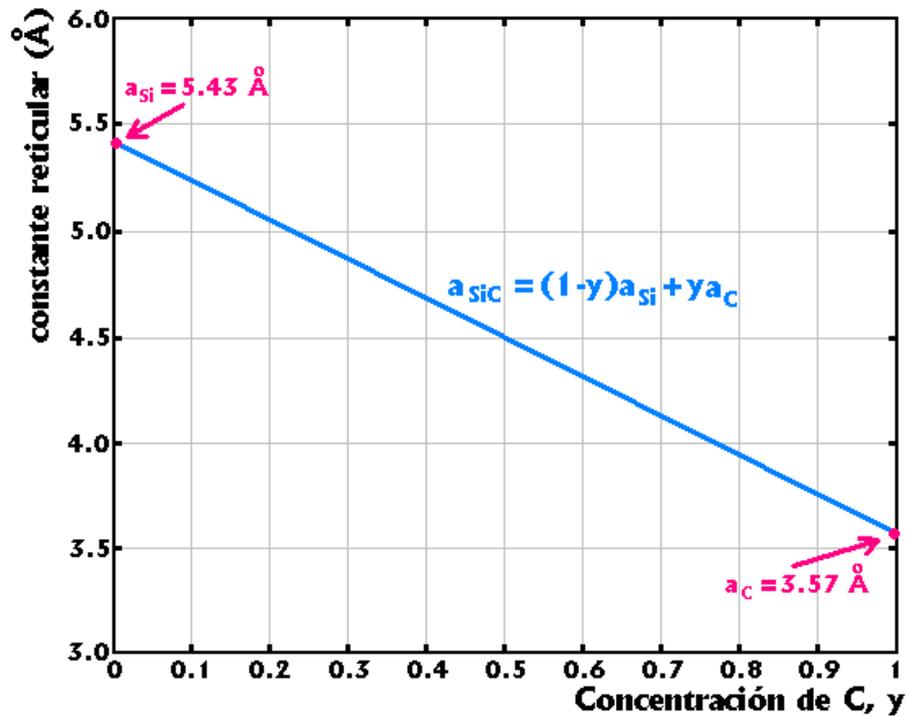


Figura 3.36: Representación gráfica de la ley de Vegard para la aleación $Si_{1-x}C_x$.

En el crecimiento de una capa de $Si_{1-y}C_y$ sobre una superficie de Si(001) limpia, la morfología de la capa depositada depende en gran medida de la concentración de carbono de la aleación y de la temperatura del sustrato. En la figura 3.37 se muestra un diagrama de fases simplificado donde se pueden encontrar varias regiones con los diferentes modos de crecimiento [54].

Como se puede apreciar en la figura 3.37, la región donde se obtiene una capa pseudomórfica sin rugosidad en la superficie es muy pequeña. Esto solo ocurre para temperaturas menores de 500° C y concentraciones de carbono menores de 1.5-2%. Existe una región muy amplia en temperaturas y concentraciones donde la rugosidad de la superficie es muy elevada, dando lugar a un crecimiento tridimensional. Para temperaturas no demasiado altas, cualquier concentración de carbono mayor de 4% nos da como resultado una muestra policristalina, o amorfa, si la temperatura es muy baja. A temperaturas altas, se forman agregados de carburo de silicio estequiométrico (SiC 1:1). Por último, si la concentración de carbono es muy baja, por debajo del 0.5%, y la temperatura excede los 600° C se produce una segregación de una fina capa de carbono en la superficie de la muestra. Desde el punto de vista tecnológico, la región más interesante es la zona pseudomórfica, que

Capítulo 3. Ejemplos de crecimiento MBE.

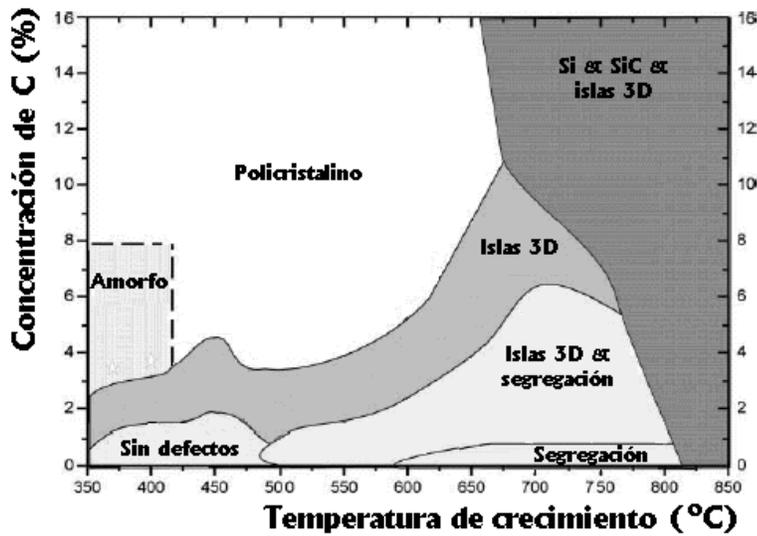


Figura 3.37: Diagrama de fases de la incorporación de carbono en silicio frente a la temperatura de crecimiento, para una capa de 100 nm de espesor y una velocidad de crecimiento de $0.5 \text{ \AA}\cdot\text{s}^{-1}$ [54].

nos da como resultado una capa monocristalina con una superficie lisa y libre de defectos.

La velocidad de crecimiento también es otro parámetro a considerar a la hora de determinar la morfología de la capa crecida de aleación. Si la velocidad de deposición es demasiado alta, la capa depositada será amorfa. Para evitar esto, no se deben superar los 1 ó 2 $\text{\AA}/\text{s}$ [55].

Capítulo 4

Difracción de electrones de alta energía (RHEED).

La técnica de difracción de electrones RHEED se ha empleado para realizar caracterización "in situ" del proceso de crecimiento por MBE desde sus inicios y se sigue utilizando, como una herramienta básica, para determinar el modo de crecimiento y las condiciones óptimas de deposición.

En el presente capítulo se estudia el funcionamiento de un sistema RHEED y de cada una de sus partes. Posteriormente se estudia las condiciones de difracción que darán lugar a la presencia de una figura de difracción sobre la pantalla. A partir de este patrón, se puede identificar la morfología superficial de la muestra y su perfección cristalina.

4.1. RHEED.

La difracción de electrones se emplea ampliamente en la caracterización de superficies en la física del estado sólido. La compatibilidad del RHEED con el MBE es de gran utilidad a la hora de llevar a cabo un crecimiento epitaxial. La figura 4.1 muestra un esquema de la configuración habitual de la difracción de electrones a bajo ángulo sobre una superficie de periodicidad bidimensional. Las partículas difractadas son electrones acelerados en un campo eléctrico en torno a los 30 kV. El patrón de difracción puede visualizarse sobre una pantalla fluorescente.

En el Instituto de Ciencia de Materiales de Barcelona se registra el patrón de difracción con una cámara digital de fotografía (véase figura 4.1). El diagrama de difracción RHEED de una superficie perfecta y plana es una distribución de barras de difracción verticales. La distribución de las barras del diagrama RHEED, en función de la orientación de la superficie respecto al haz de electrones incidente, nos permite identificar las distintas reconstrucciones superficiales que presentan las superficies de los semiconductores durante el crecimiento.

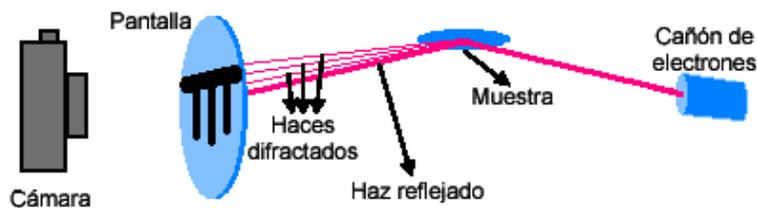


Figura 4.1: Esquema del montaje experimental utilizado en el Instituto de Ciencia de Materiales de Barcelona.

Sin embargo, una superficie con estructuras tridimensionales de un tamaño considerable, del orden de decenas de nanómetros como pueden ser estructuras de puntos cuánticos, originarían un patrón de difracción compuesto por puntos sobre la pantalla. Un material policristalino genera un patrón de semicírculos concéntricos, mientras que un material amorfo da lugar a un fondo muy intenso sin barras ni puntos de difracción.

Por lo tanto, mediante el diagrama que nos proporciona esta técnica se puede obtener información acerca de la calidad de la superficie durante el crecimiento, pero siempre para tamaños del orden de la longitud de coherencia de los electrones, es decir, de hasta varias decenas de nanómetros.

4.2. Dispositivo experimental.

Las partes básicas de las que está compuesto un sistema RHEED se muestran en la figura 4.2.

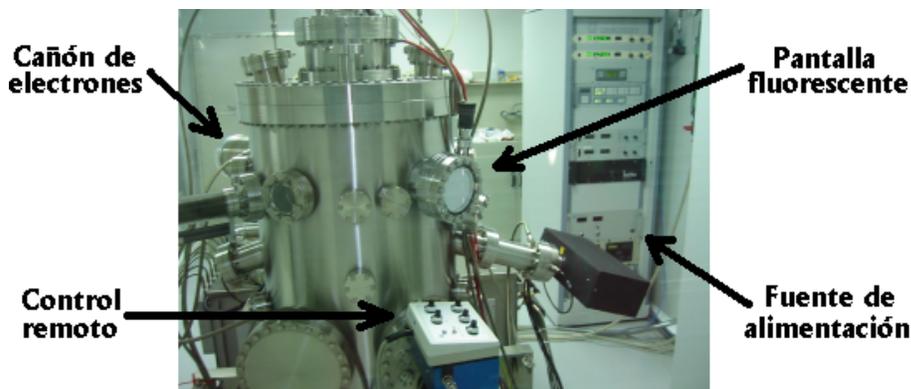


Figura 4.2: Fotografía del sistema RHEED utilizado en el Instituto de Ciencia de Materiales de Barcelona.

Básicamente, un sistema RHEED está formado por cuatro partes:

- *Cañón de electrones.* Aquí es donde se produce el haz de electrones el cual es focalizado y desviado mediante un conjunto de lentes magnéticas.
- *Fuentes de alimentación.* Suministran tanto las intensidades de corriente como las diferencias de potencial necesarias para el funcionamiento del aparato.
- *Pantalla.* Lugar donde se visualiza el patrón de difracción de electrones.
- *Mandos de control.* Sirven para que el usuario pueda controlar una serie de variables como la forma del haz, su intensidad, el potencial de aceleración de los electrones, el punto donde inciden en la muestra, el ángulo de incidencia, etc.

A continuación se detallará el fundamento físico y funcionamiento de cada una de estas partes.

4.2.1. Cañón de electrones.

El cañón genera un haz muy energético de electrones y lo focaliza en un punto de la muestra. En la figura 4.3 se muestra una fotografía del cañón de electrones existente en el Instituto de Ciencia de Materiales de Barcelona.

Capítulo 4. Difracción de electrones de alta energía (RHEED).

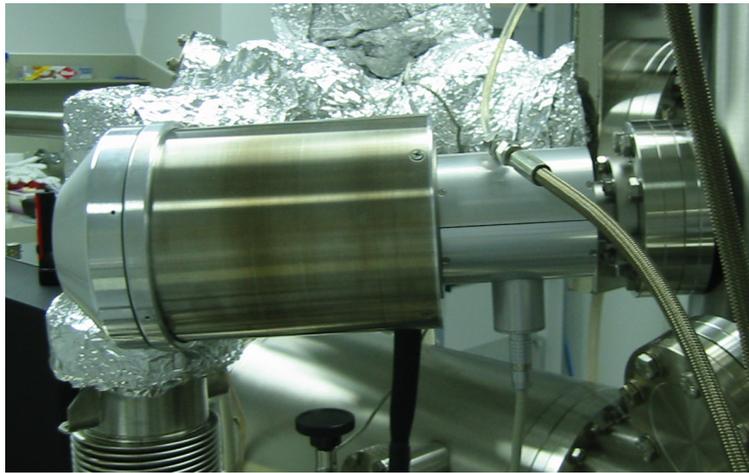


Figura 4.3: Fotografía del cañón de electrones del RHEED del Instituto de Ciencia de Materiales de Barcelona.

Se puede dividir en dos zonas: la zona donde se produce el haz de electrones (*fuelle de electrones*) y la zona de lentes magnéticas donde se focaliza y se desvía el haz hacia la posición deseada (*sistemas de focalización y deflexión*).

Fuelle de electrones.

Existen diversas formas de conseguir que los electrones abandonen un sólido y sean acelerados hacia una muestra, para construir un cañón de electrones. El método más utilizado se basa en la emisión termoiónica de un filamento calentado. Básicamente, un cañón de electrones consiste en [56]:

- Un *filamento* calentado que forma el cátodo, al se le aplica un gran potencial negativo con respecto a la tierra.
- Un “*grid*” ó *cilindro “Wehnelt”*, sometido a un potencial negativo de unos pocos cientos de voltios con respecto al cátodo.
- El *ánodo*, que se encuentra conectado a tierra.

La disposición de estos tres elementos básicos puede verse en la figura 4.4.

El filamento está hecho con un alambre de wolframio de aproximadamente 0.1 mm de diámetro, curvado en forma de horquilla, calentado por el paso de una corriente hasta unos 2600 K-2800 K para que se produzca la emisión termoiónica. La emisión termoiónica aumenta rápidamente con la temperatura y está fuertemente influenciada por la función trabajo del emisor. Se usa el wolframio debido a su función trabajo relativamente baja

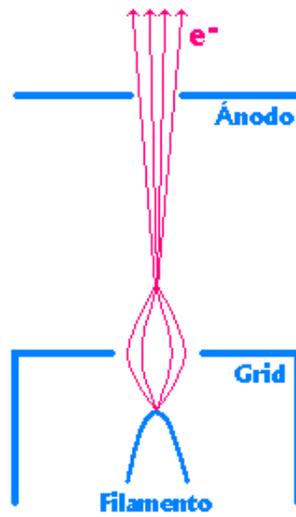


Figura 4.4: Esquema básico de una fuente de electrones [56].

(4.5 eV) y su alto punto de fusión (3643 K), lo que permite una temperatura de trabajo alta. Sin embargo, los filamentos tienen una vida media limitada debido a la sublimación del wolframio de la parte más caliente. Cuanto mayor es la temperatura, mayor será la cantidad de átomos sublimados y el filamento adelgazará hasta que finalmente se produce el fallo por ruptura.

En el proceso de emisión de electrones por efecto termoiónico, cuando se alcanzan temperaturas del filamento suficientemente altas, un determinado número de electrones adquiere energía suficiente para vencer la función de trabajo ϕ , escapando del sólido [57]. En la figura 4.5 se ilustra el modelo energético para la emisión termoiónica.

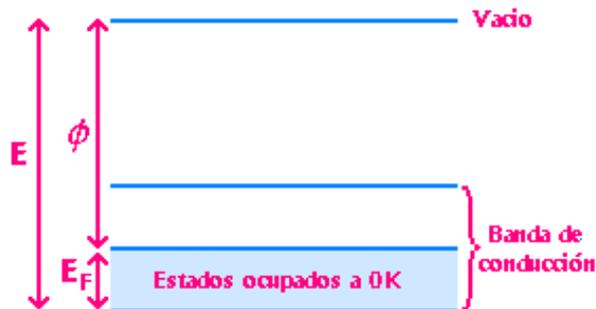


Figura 4.5: Modelo de bandas para un emisor termoiónico [57].

El término E representa el trabajo necesario para llevar un electrón desde el fondo de la banda de conducción hasta el infinito. Si el electrón se encuentra en el nivel más alto o nivel de Fermi, E_F , el trabajo necesario

Capítulo 4. Difracción de electrones de alta energía (RHEED).

para llevar el electrón hasta el infinito se denomina función de trabajo ϕ , cumpliéndose la relación:

$$\phi = E - E_F \quad (4.1)$$

El valor de la función de trabajo permite calcular, aplicando la *ley de Richardson* [58], la densidad de corriente emitida por el filamento, J_C , de acuerdo con la expresión siguiente:

$$J_C = A_C T^2 \exp(-\phi/k_B T) \quad (4.2)$$

medida en A/cm². A_C es una constante que depende del material con que se fabrica el filamento, y que en el caso del wolframio es igual a 60 A/cm²K², k_B es la constante de Boltzmann y T es la temperatura de emisión.

Los electrones termoiómicamente emitidos por el filamento son acelerados hacia el ánodo, en el cual existe un pequeño orificio circular de unos pocos milímetros de diámetro. A través de este agujero se emite el haz de electrones de alta energía.

La emisión del filamento está controlada por el “grid”, que se mantiene a un voltaje algo inferior al del cátodo. Permite controlar el tamaño del área, en el extremo del filamento, que produce emisión de electrones. En algún punto entre el cátodo y el ánodo, las trayectorias de los electrones se entrecruzan. A este punto se le considera como la fuente efectiva de los electrones. El diámetro del haz en el entrecruzamiento depende del área del filamento que está emitiendo electrones y puede ser controlada por la diferencia de potencial entre el filamento y el “grid” [59]. Por otra parte, el “grid” actúa como un limitador de corriente para el haz de electrones emitido. El circuito eléctrico realizado para tal fin se muestra en la figura 4.6.

Lentes magnéticas.

Un haz de electrones puede ser desviado de su trayectoria tanto por un campo electrostático como por un campo magnético. Ambos tipos de campos pueden ser usados en lentes para electrones, pero el uso de lentes magnéticas está más generalizado.

Una lente magnética tiene simetría cilíndrica. Está formada por una envolvente de hierro, denominada pieza polar, con un orificio como indica la figura 4.7. Dentro de la pieza polar se aloja una bobina de espiras de cobre por la que se hace circular una corriente generando, de esta manera, un campo magnético. El campo magnético queda concentrado en el interior del

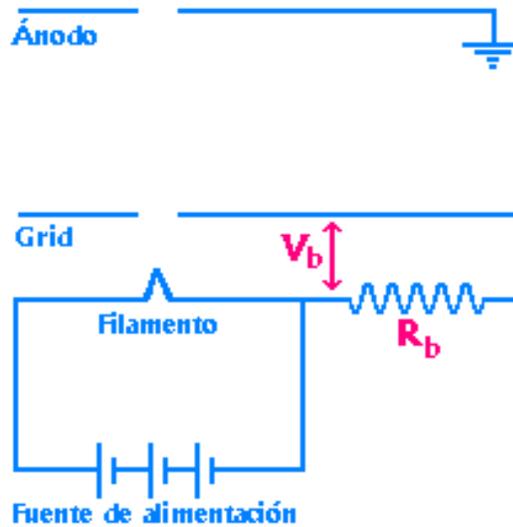


Figura 4.6: Circuito eléctrico interno de una fuente de electrones [59].

cilindro y los extremos de la abertura [56].

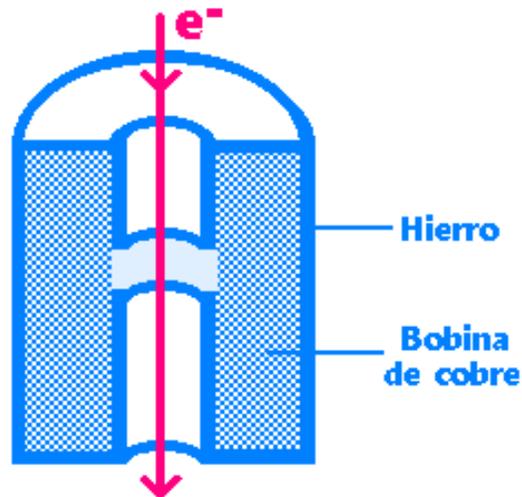


Figura 4.7: Esquema de una lente magnética [56].

La clave para entender cómo funciona una de estas lentes es muy simple. Las lentes magnéticas se basan en la interacción de los campos magnéticos con la carga eléctrica en movimiento de los electrones del haz [59]. Si un electrón que se mueve con una velocidad \vec{v} , está en el seno de un campo magnético \vec{B} , sufre una fuerza dirigida en una dirección perpendicular tanto a la dirección del movimiento como al campo magnético. Expresado en notación vectorial será:

Capítulo 4. Difracción de electrones de alta energía (RHEED).

$$\vec{F} = e(\vec{B} \wedge \vec{v}) \quad (4.3)$$

El módulo de esta fuerza tiene el valor $F = eBv$ en el caso de que \vec{B} y \vec{v} sean perpendiculares.

Dependiendo de la dirección del campo magnético en relación con la dirección de avance de los electrones existen dos tipos de lentes en un sistema RHEED: *lente focalizadora (focus)* y *lentes de deflexión*. Su funcionamiento básico se discute a continuación.

La lente focalizadora del haz de electrones está diseñada de forma que cree un campo magnético casi paralelo a la dirección de movimiento de los electrones (figura 4.8). Un electrón que entra en la lente

experimenta un campo magnético \vec{B} que puede separarse en dos componentes: \vec{B}_{ax} a lo largo del eje del sistema y \vec{B}_{rad} en la dirección radial. Inicialmente, el electrón no se ve afectado por \vec{B}_{ax} ya que es paralelo a su dirección de movimiento, pero experimenta una pequeña fuerza de magnitud $eB_{rad}v$ por la componente radial. Esta fuerza hace que el electrón siga una trayectoria helicoidal a lo largo de la lente. Tan pronto como el electrón comienza su trayectoria helicoidal adquiere una componente de la velocidad, v_{circ} , perpendicular al plano del papel y por tanto experimenta un fuerza de magnitud $eB_{ax}v_{circ}$ en la dirección radial. Así, la hélice que sigue el electrón va teniendo un radio cada vez más pequeño y el efecto resultante es que el haz paralelo de electrones que entraron en la lente converge hacia un punto, análogo a lo que le pasa a un haz de luz focalizado por una lente de cristal.

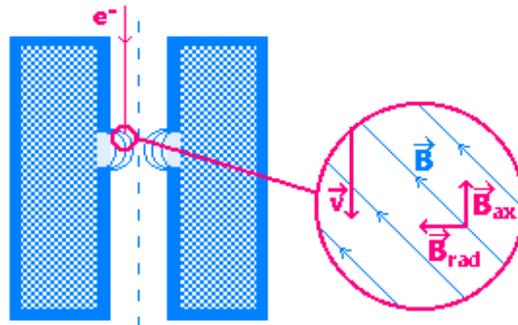


Figura 4.8: Esquema del campo magnético generado por una lente magnética, separado en sus dos componentes, B_{ax} y B_{rad} [59].

Variando la corriente que pasa a través de la bobina de la lente, variamos la magnitud del campo magnético y, por tanto, la distancia focal de la lente

Capítulo 4. Difracción de electrones de alta energía (RHEED).

puede ser variada a voluntad.

Un campo magnético puede también usarse para desviar el haz de electrones como un todo, con el fin de poder mover el punto de incidencia por la superficie de la muestra, o para cambiar el ángulo de incidencia del haz sobre la superficie. Para estas aplicaciones es necesario generar un campo perpendicular al haz de electrones, al contrario que el focus que necesitaba un campo paralelo. Cambiando ligeramente la geometría de las lentes se puede generar este tipo de campo. El campo magnético requerido para este propósito es bastante más pequeño que el necesario para focalizar los electrones en un punto, con lo cual el tamaño de las bobinas es mucho más pequeño.

En un RHEED hay tres sistemas básicos de deflexión: *deflexión en la dirección X*, *deflexión en la dirección Y* y “*Rocking*” del haz [60]. La deflexión en X y la deflexión en Y desvían el haz de electrones en las direcciones X e Y indicadas en la figura 4.9, mientras que el efecto del “*Rocking*” es desplazar el haz de forma paralela a su dirección de movimiento como indica la figura 4.10.

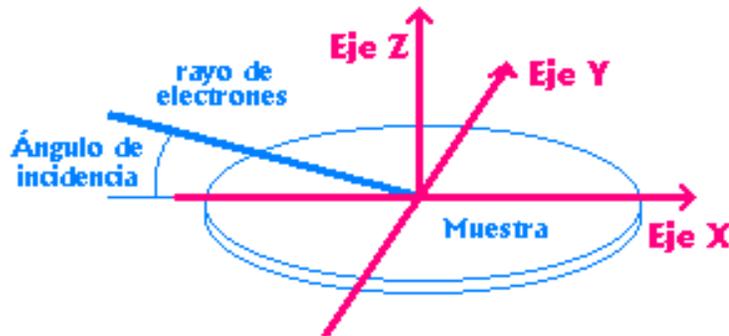


Figura 4.9: Esquema del efecto de deflexión en X y la deflexión en Y. El haz es desviado de forma que el punto de incidencia sobre la superficie sigue las direcciones de los ejes X e Y [60].

4.2.2. Fuentes de alimentación.

Un cañón de electrones requiere varias fuentes de alimentación, las cuales se describen a continuación [57].

Capítulo 4. Difracción de electrones de alta energía (RHEED).

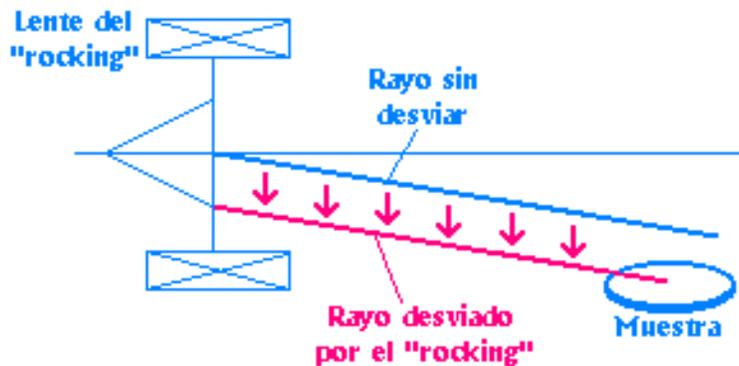


Figura 4.10: Esquema del efecto del “Rocking” en el haz de electrones [60].

Corriente del filamento.

La corriente que pasa a través del filamento, que sirve para calentarlo, se genera con una fuente de alimentación de corriente continua. La corriente requerida está en el rango de 0 a 1.8 A para un filamento de wolframio. Esta corriente debe ser muy estable para que el haz de electrones que emerge del cañón sea constante.

Alto voltaje.

El potencial de aceleración aplicado en el cañón se produce en un generador de alto voltaje. El rango de potencial que este generador es capaz de proporcionarnos va de 0 a 30 kV.

Voltaje “bias”.

La forma de generar el voltaje “bias”, V_b , del “grid” con respecto al filamento es pasar una corriente a través de una resistencia, R_b , de varios $M\Omega$ (figura 4.6). El generador de alto voltaje se conecta al “grid” y la corriente que pasa por la resistencia R_b genera un voltaje V_b , que hace al filamento positivo con relación al “grid”. El voltaje V_b tiene típicamente una magnitud de unos pocos cientos de voltios en relación al filamento.

4.2.3. Pantalla fluorescente.

El ojo humano no puede ver los electrones directamente y para visualizarlos necesitamos convertir el haz en energía luminosa. Algunos materiales

Capítulo 4. Difracción de electrones de alta energía (RHEED).

pueden emitir luz cuando son golpeados por un haz de electrones, convirtiendo su energía cinética en energía luminosa. Este proceso implica dos pasos [61]. En un primer paso, la energía inicial hace que los electrones de los átomos del material luminescente se exciten y salten de las órbitas internas a las externas de los átomos. En un segundo paso, los electrones vuelven a su estado original, emitiendo un fotón de luz. El intervalo entre ambos pasos puede ser de menos de una cienmilésima de segundo (*fluorescencia*) o de varias horas (*fosforescencia*). En ambos casos, la luz producida es de menor energía que la luz que produce la excitación.

En el caso de las pantallas de RHEED, es importante obtener una rápida velocidad de respuesta. Por este motivo, el fenómeno que nos interesa es la fluorescencia y los materiales que presentan esta propiedad se llaman *fluorescentes*. Ya que el fósforo fue el primer material en donde se detectó este efecto, a los materiales fluorescentes también se les llama *fósforos*.

Una pantalla fluorescente es una ventana circular recubierta por un fósforo. En la figura 4.11 se muestra una foto de la pantalla del RHEED del Instituto de Ciencia de Materiales de Barcelona. Cuando los electrones inciden en la pantalla, el fósforo se ilumina con una imagen monocroma de color verde. Si bien existen una gran diversidad de fósforos que emiten en colores diferentes, el color verde ha sido elegido a propósito porque la imagen puede ser muy oscura y el ojo humano es más sensible al color verde.

Cuanto mayor sea el número de electrones que golpean al fósforo, mayor será la cantidad de luz emitida. Una vez que se haya enfocado el patrón de difracción de la muestra en la pantalla, veremos una distribución de áreas a las que les llega diferente cantidad de electrones, y por tanto, habrá diferentes zonas claras y oscuras.

4.2.4. Mandos de control del RHEED.

En un sistema RHEED, existen diversos mandos que nos permiten manipular una serie de parámetros que influyen directamente sobre las características del haz de electrones. Estos mandos están divididos en dos paneles: el *panel frontal de la fuente de alimentación* y el *control remoto*. A continuación se analizará cada mando y el efecto que tiene sobre el haz de electrones.

Capítulo 4. Difracción de electrones de alta energía (RHEED).



Figura 4.11: Fotografía de la pantalla del RHEED del Instituto de Ciencia de Materiales de Barcelona.

Panel frontal de la fuente de alimentación.

Una fotografía del panel frontal de la fuente de alimentación del RHEED se puede ver en la figura 4.12. En este panel se encuentran los siguientes mandos [60]:



Figura 4.12: Fotografía de panel frontal de la fuente de alimentación del RHEED del Instituto de Ciencia de Materiales de Barcelona.

- *Power*. Botón de encendido. Tiene dos posiciones: ON/OFF.
- *Interlock*. Si el led está en verde indica que el aparato funciona con normalidad. Si no estuviera encendido indicaría que la cubierta protectora del cañón no funciona correctamente y debe ser reajustada o reparada.
- *Beam off*. Cuando está encendido indica que está accionada la opción de *Beam blanking* del control remoto.

Capítulo 4. Difracción de electrones de alta energía (RHEED).

- *Energy*. Ruleta con la que se selecciona el potencial de aceleración de los electrones entre el ánodo y el cátodo. De este potencial dependerá la profundidad a la que penetran los electrones en la muestra.
- *Filament*. Ruleta con la que se selecciona la corriente que pasa por el filamento. Esta corriente determina la temperatura del filamento y, por tanto, controla la densidad de corriente del haz, es decir, su brillo.
- I_E (μA). Al mantener pulsado este botón aparece en la pantalla *Current* el valor de la corriente en μA del haz de electrones que emerge del cañón.
- *Voltage* (kV). Pantalla donde se visualiza el potencial de aceleración al que se someten los electrones.
- *Current* (A). Pantalla donde se muestra la corriente que se hace circular por el filamento. También muestra la intensidad del haz de electrones que sale del cañón, si se mantiene pulsado el botón I_E .

Control remoto.

Una fotografía del control remoto del RHEED se puede ver en la figura 4.13. En el control remoto se encuentran los siguientes mandos [60]:

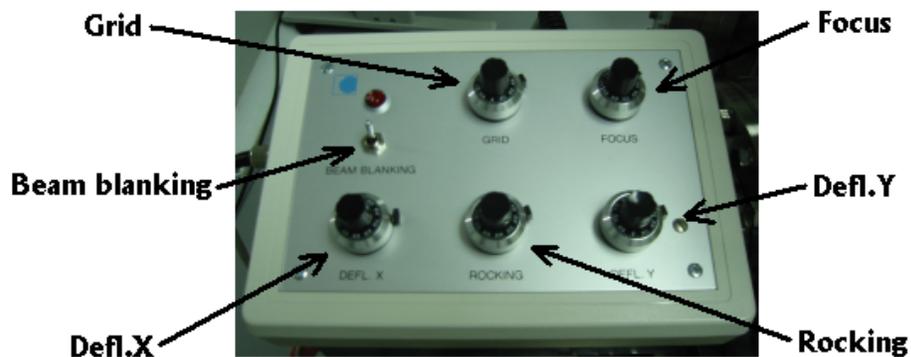


Figura 4.13: Fotografía del control remoto del RHEED del Instituto de Ciencia de Materiales de Barcelona.

Los mandos que aparecen en la figura 4.13 son:

- *Beam blanking*. Suprime el haz de electrones a la salida del cañón. Sirve para mantener la carga eléctrica negativa que adquiere la muestra a un nivel bajo. Además, gracias a esta opción, es posible sincronizar el haz con otras señales externas para evitar interferencias en presencia de campos magnéticos provocados por otros aparatos.

Capítulo 4. Difracción de electrones de alta energía (RHEED).

- *Grid*. Limita la corriente del haz y su diámetro.
- *Focus*. Determina la posición de la focal y la divergencia del haz de electrones.
- *Defl.X*. Controla la corriente que circula por la bobina de deflexión que mueve el haz en el eje X (véase figura 4.9), es decir, arriba y abajo en la pantalla del RHEED. Con esta opción se modifica el ángulo de incidencia del haz en la muestra.
- *Rocking*. Desplaza el haz paralelamente a sí mismo con el fin de incidir en la muestra cuando se modifica el valor del ángulo, sin mover la posición de la oblea. Esta opción se debe usar conjuntamente con la opción de *Defl.X*.
- *Defl.Y*. Controla la corriente que circula por la bobina de deflexión que mueve el haz en el eje Y (véase figura 4.9), es decir, de lado a lado en la pantalla. Con esta opción se puede mover el punto de incidencia del haz en la muestra para poder barrer distintas zonas.

4.3. Aspectos importantes a tomar en consideración en el sistema RHEED.

Existen varias consideraciones importantes que hay que tener en cuenta a la hora de trabajar con un sistema RHEED. En primer lugar, el aparato no puede funcionar a presión atmosférica, por lo que necesita tener asociado un sistema de bombas de vacío, como el existente en un MBE. Otro aspecto importante es el ángulo de incidencia de los electrones en la muestra. Cuanto más pequeño sea este ángulo, o menor la energía de los electrones incidentes, menor será la profundidad a la que penetren los electrones en la muestra, lo cual es muy importante, ya que con esta técnica se pretende investigar solamente la capa más superficial de la oblea. A continuación se analiza cada uno de estos aspectos en profundidad.

4.3.1. Condiciones de UHV.

Para que el RHEED pueda funcionar correctamente es necesario que exista un vacío relativamente alto a lo largo de la trayectoria de los electrones, desde el filamento hasta la pantalla. La necesidad de vacío se debe fundamentalmente a dos motivos. Por un lado, es necesario evitar la dispersión del haz por choques con las moléculas que se encuentren a lo largo de su camino. Por otra parte, las condiciones de vacío también son necesarias para

Capítulo 4. Difracción de electrones de alta energía (RHEED).

evitar la contaminación a la que se ven sometidas las superficies del interior del cañón por fenómenos de adsorción [57].

Dispersión del haz.

Un electrón libre que se desplaza en un medio gaseoso sufre interacciones con las moléculas del gas. Como consecuencia, los electrones se desvían de su trayectoria original y se dispersan. La probabilidad de colisión entre dos partículas depende del llamado *recorrido libre medio* [58], l , o distancia media recorrida entre dos interacciones sucesivas. Si P se expresa en mbar y l en cm, la dependencia del recorrido libre medio con la presión, deducida de la teoría cinética elemental de los gases se puede expresar como:

$$l = \frac{0,04}{P} \quad (4.4)$$

Para que un electrón no sufra interacciones con el gas residual en su trayectoria en el MBE, su recorrido libre medio ha de ser del mismo orden que la longitud de su trayectoria hasta la pantalla, aproximadamente un metro, lo que requiere un vacío mínimo de $4 \cdot 10^{-4}$ mbar.

Adsorción.

Las condiciones de vacío también son necesarias para evitar que las moléculas presentes en el interior de la cámara de crecimiento se fijen a las paredes del interior del cañón y lo contaminen, impidiendo su correcto funcionamiento. El proceso de adsorción de moléculas de gas por las superficies interiores del cañón también está regido por la teoría cinética de los gases.

Desde el punto de vista de la física de superficies, se considera una superficie limpia aquella sobre la que, durante el transcurso del experimento, se deposita como máximo una monocapa de átomos contaminantes. En nuestro caso, para tener una superficie limpia habría que trabajar con una presión del orden de 10^{-8} mbar. Es decir, los requisitos de limpieza de la superficie son mucho más estrictos que los necesarios para evitar la dispersión del haz por choques con las moléculas del gas. En un sistema de MBE se trabaja normalmente con presiones mucho más bajas, aunque cuando se realiza un crecimiento a alta temperatura y con un flujo atómico elevado procedente de las celdas, se puede llegar a alcanzar valores de 10^{-8} mbar de presión y los problemas de contaminación pueden llegar a ser importantes con el tiempo.

4.3.2. Ángulo de incidencia del haz sobre la muestra.

Un aspecto muy importante a la hora de obtener un buen patrón de difracción sobre la pantalla fluorescente del RHEED es el ángulo de incidencia del haz de electrones sobre la muestra.

Se puede seleccionar un ángulo incidente concreto bajando la muestra en el eje Z , por acción del manipulador, como se ve en la figura 4.14. El sistema de ejes coordenados elegido es el que se muestra en la figura 4.9. Para que el haz de electrones incida en el centro de la oblea en su nueva posición del eje Z , debemos deflectar el haz usando la opción “Defl.X” hasta el valor deseado.

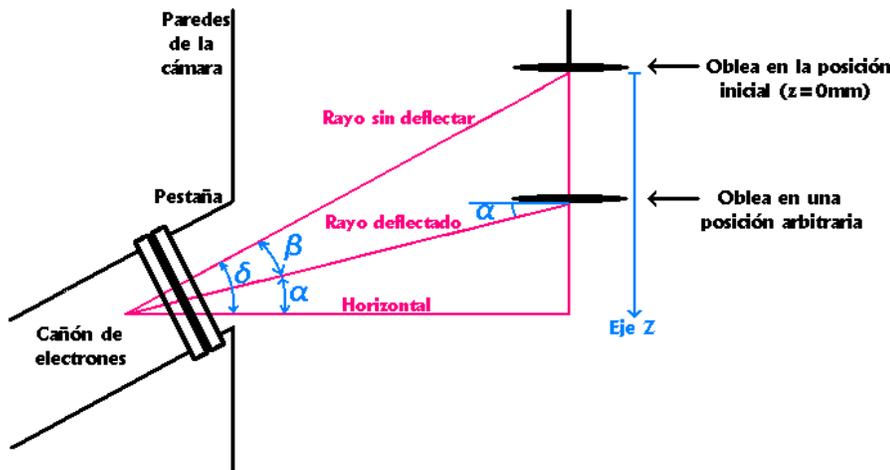


Figura 4.14: Esquema de la trayectoria del haz de electrones. Moviendo la posición de la oblea en el eje Z , se varía el ángulo de incidencia del haz sobre la muestra, α .

De la figura 4.14 se sigue que:

$$\alpha = \delta - \beta \quad (4.5)$$

siendo α el ángulo de incidencia del haz sobre la muestra, β el ángulo que se desvía el haz por la acción de la deflexión en el eje X y δ el ángulo de inclinación del cañón respecto de la horizontal. Este ángulo es imposible de modificar ya que es una característica del diseño de la cámara de crecimiento. Su valor es de 4° .

El esquema de la figura 4.14 y de las figuras siguientes no está hecho a escala. Las distancias y los ángulos están exagerados para mostrar una buena visualización de las relaciones trigonométricas que se deben tomar en

Capítulo 4. Difracción de electrones de alta energía (RHEED).

De la figura 4.15 obtenemos que el valor del ángulo β es igual a:

$$\beta = \arctan\left(\frac{Z}{I + D + L - r}\right) \quad (4.6)$$

Por trigonometría vemos que:

$$Z = z \cos \delta \quad (4.7)$$

$$r = z \sin \delta \quad (4.8)$$

$$L = \frac{l}{\cos \delta} \quad (4.9)$$

Introduciendo las ecuaciones 4.6, 4.7, 4.8 y 4.9 en la ecuación 4.5, obtenemos:

$$\alpha = \delta - \arctan\left(\frac{z}{\frac{I}{\cos \delta} + \frac{D}{\cos \delta} + \frac{l}{\cos^2 \delta} - z \tan \delta}\right) \quad (4.10)$$

Sustituyendo los valores de δ , I , D y l , obtenemos:

$$\alpha = 4^\circ - \arctan\left(\frac{z}{399,91 - 0,07z}\right) \quad (4.11)$$

La representación gráfica de la ecuación 4.11 se muestra en la figura 4.16.

De la ecuación 4.11 se sacan algunos resultados interesantes:

- $z = 0$: cuando la oblea se encuentra en $z = 0$ está en la posición en la cual se realiza el crecimiento de la muestra. En esta posición, $\beta = 0^\circ$ y el ángulo de incidencia tomará un valor igual a la inclinación del cañón, es decir, δ . Por tanto, $\alpha = 4^\circ$.
- $\alpha = 0^\circ$: para conseguir que el haz de electrones sea paralelo a la superficie de la oblea, se debe cumplir que $\beta = -\delta = -4^\circ$. Operando en la ecuación 4.11 obtenemos el valor de 27.8 mm para z . Como consecuencia de esto, para poder obtener un patrón de difracción sobre la pantalla es necesario que $z < 27,8$ mm.
- $\alpha = 1^\circ$: éste es el ángulo que comúnmente se utiliza para obtener el patrón de difracción de la muestra estudiada. Este ángulo es lo suficientemente pequeño como para que los electrones penetren tan solo unas pocas monocapas (varios Å) en el interior de la oblea. De esta forma, obtenemos información sobre la ordenación y simetría de las últimas capas atómicas, las cuales forman la superficie cristalina. De la ecuación 4.11, o por observación de la figura 4.16, obtenemos un valor de $z \approx 21$ mm.

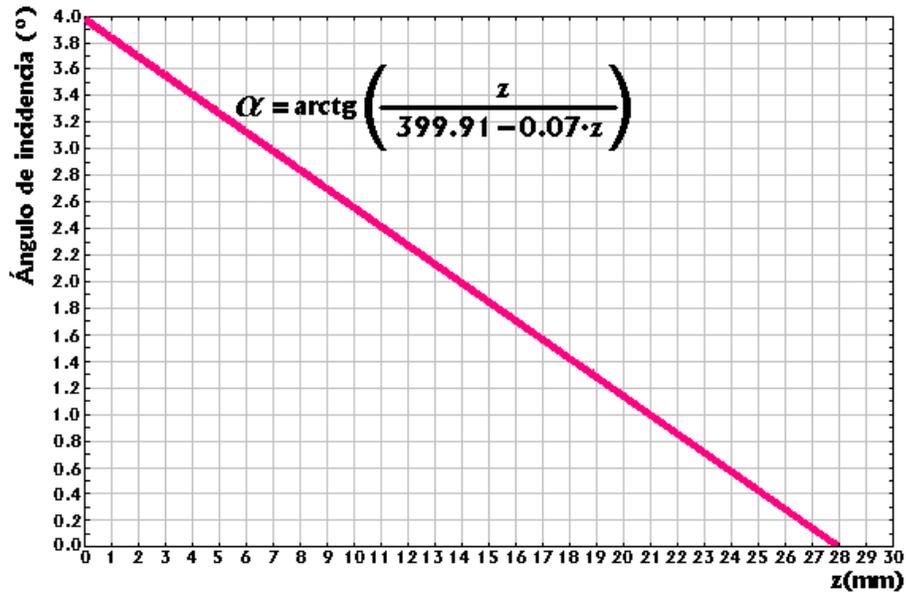


Figura 4.16: Gráfica que muestra la dependencia del ángulo de incidencia, α , en función de la distancia z que se desplaza la oblea en el eje Z.

Cuando el ángulo de incidencia es muy pequeño, del orden de 1° o menor, pueden aparecer dificultades para conseguir fijar el patrón de difracción en la pantalla. Esto es debido a que la oblea puede adquirir una carga negativa, ya que parte de los electrones del haz incidente se absorben, en lugar de ser difractados. Cuanto menor es el ángulo entre el haz y la oblea, mayor será la cantidad de electrones absorbidos, pues su trayectoria es más rasante, y estarán más tiempo pasando muy cerca de la superficie de la muestra y a través de las capas de átomos más exteriores. De esta manera, la oblea puede cargarse eléctricamente, generando un campo eléctrico a su alrededor que, aunque muy débil, puede interactuar con el haz incidente (también con carga negativa) y desviarlo de su trayectoria.

De todo lo anterior se ve que se puede seleccionar un ángulo de incidencia concreto, sin más que bajar la muestra en la dirección Z y deflectar el haz de manera que incida en la oblea en su nueva posición. Para lograr esto último, usamos la opción “Defl.X” del control remoto del RHEED. La deflexión en el eje X permite cambiar el ángulo que forma el eje óptico de la fuente de electrones con el haz a la salida del cañón, es decir, permite modificar el ángulo β . Dicho de otra manera, la deflexión en el eje X desvía el haz de forma que el punto de incidencia de los electrones sobre la oblea se mueve paralelamente al eje X, siendo este eje el representado en la figura 4.9.

En la tabla 4.1 se muestran las medidas experimentales tomadas

Capítulo 4. Difracción de electrones de alta energía (RHEED).

para calcular qué valor de la “Defl.X” se necesita para incidir en la oblea con el haz cuando bajamos la muestra por el eje Z . Para una posición de la oblea z , se obtiene un intervalo de valores de la “Defl.X” para los cuales el haz incide en la muestra, ya que las obleas utilizadas son relativamente grandes (10 cm de diámetro).

$z(\text{mm})$	“Defl.X” mínimo(div.)	“Defl.X” máximo(div.)
0	3.86	4.90
4	4.12	5.22
8	4.64	5.60
12	5.24	5.88
16	5.86	6.34
20	6.42	6.72
24	7.00	7.16
28	7.45	7.46

Tabla 4.1: Valores experimentales de la “Defl.X” mínima y máxima tomados en diferentes posiciones de la muestra (distintos valores de z).

Si calculamos el ángulo de incidencia para cada valor de z de la tabla 4.1, haciendo uso de la ecuación 4.11, se obtienen los valores mostrados en la tabla 4.2.

$\alpha(^{\circ})$	“Defl.X” mínimo(div.)	“Defl.X” máximo(div.)
4.00	3.86	4.90
3.43	4.12	5.22
2.86	4.64	5.60
2.28	5.24	5.88
1.72	5.86	6.34
1.15	6.42	6.72
0.58	7.00	7.16
0.01	7.45	7.46

Tabla 4.2: Valores del ángulo de incidencia, calculado a partir del valor de z , para cada intervalo de valores que toma la “Defl.X”.

Con los valores de la tabla 4.2 se puede hacer un ajuste por mínimos

Capítulo 4. Difracción de electrones de alta energía (RHEED).

cuadrados para obtener una recta que dé cuenta de la variación del ángulo de incidencia con la “Defl.X” (estando siempre la oblea colocada en la posición adecuada para que el haz incida en ella). Se han realizado dos ajustes, uno para cada extremo de la oblea, es decir, para los valores de “Defl.X” mínimo y “Defl.X” máximo. El patrón de difracción aparecerá en la pantalla fluorescente para todo el intervalo de valores comprendidos entre las dos rectas del ajuste (zona sombreada de la figura 4.17).

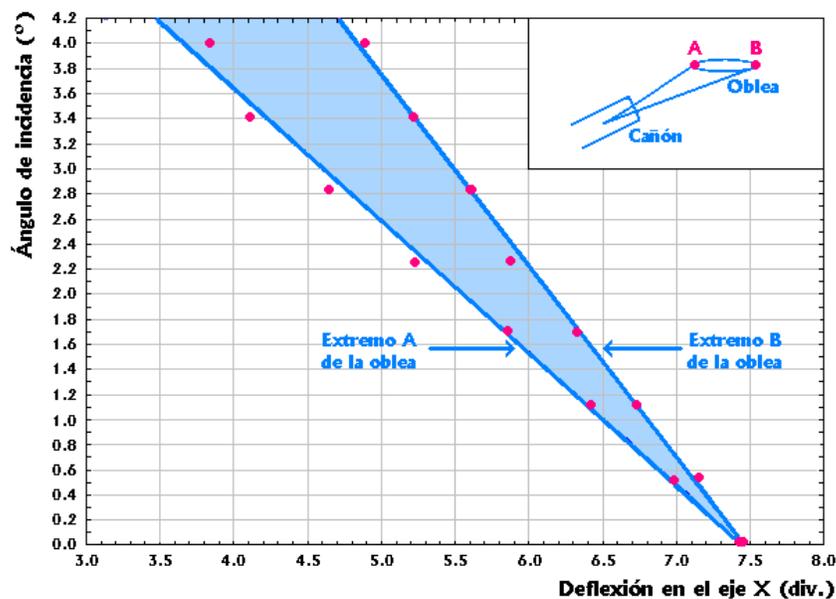


Figura 4.17: Gráfica que muestra la dependencia del ángulo de incidencia, α , en función de la “Defl.X”. La zona sombreada de la figura es la zona para la cual se satisfacen las condiciones geométricas necesarias para la obtención de un patrón de difracción en la pantalla.

En resumen, para seleccionar un ángulo de incidencia concreto se hace uso de las figuras 4.16 y 4.17, obteniéndose los valores de z y de “Defl.X” que se requieren para satisfacer las condiciones geométricas para obtención del patrón de difracción sobre la pantalla.

Para poder obtener patrones en la pantalla a alta temperatura no es conveniente mover la posición de la oblea en el eje Z , ya que puede deteriorar el sistema de calentamiento de la oblea. Cuando se traslada en el eje Z , la oblea se aleja de la resistencia incandescente y la transferencia de calor del filamento a la muestra disminuye drásticamente, provocando un calentamiento excesivo de la resistencia, la cual puede fundirse. Por tanto, para temperaturas superiores a la del ambiente, la muestra debe dejarse fija en la posición $z = 0$. Esto implica que el ángulo de incidencia de los electrones en la oblea

Capítulo 4. Difracción de electrones de alta energía (RHEED).

en estas condiciones es de 4° , que es un ángulo demasiado grande para poder obtener un buen patrón de difracción de la superficie. Para poder incidir en la oblea con ángulos menores es necesario usar la opción “Beam Rocking” simultáneamente con la deflexión en el eje X [60]. Para ello, primeramente se selecciona un ángulo de incidencia con la opción “Defl.X” con la ayuda de la gráfica 4.17 y, posteriormente, se usa la opción “Rocking” hasta conseguir que el patrón de difracción salga en la pantalla, es decir, hasta que el haz incida en la muestra. El efecto de la opción “Rocking” del control remoto es trasladar paralelamente a sí mismo el haz de electrones, tal y como se ve en la figura 4.10. Así, es posible incidir en la oblea cuando ésta está situada en su posición más alta ($z = 0$ mm) con un ángulo menor que 4° . El inconveniente de usar la opción “Rocking” es que no se alcanzan ángulos menores de 2.5° , lo cual no permite visualizar un buen patrón de difracción de superficies planas.

4.3.3. Profundidad de penetración de los electrones en la muestra.

La profundidad de penetración del haz de electrones en la muestra, antes de que se produzca el fenómeno de difracción, depende fundamentalmente de dos parámetros: el ángulo de incidencia y el recorrido libre medio de los electrones en ese material.

En promedio, los electrones viajan en el interior de un sólido una distancia aproximadamente igual a su recorrido libre medio inelástico en ese material. Aunque el recorrido libre medio depende del material por el que viajan los electrones, una buena aproximación nos la da la ecuación 4.12 [62], la cual es una fórmula empírica que relaciona l (en Å) con el potencial de aceleración de los electrones, E , para valores mayores de 100 V.

$$l = \frac{E}{15,54 \ln(0,0547E)} \quad (4.12)$$

La ecuación 4.12 está representada gráficamente en la figura 4.18.

Como muestra la figura 4.19, para un ángulo de incidencia α y un recorrido libre medio l dado por un potencial de aceleración según la ecuación 4.12, la profundidad de penetración, d , medida en la dirección perpendicular a la superficie de la muestra será:

$$d = l \sin \alpha \quad (4.13)$$

Capítulo 4. Difracción de electrones de alta energía (RHEED).

Si suponemos un ángulo de incidencia típico, como puede ser 1° , a través de la ecuación 4.14 se puede expresar la profundidad de penetración en función de la energía de los electrones. Esta ecuación está representada gráficamente en la figura 4.20.

$$d = \frac{E}{15,54 \ln(0,0547E)} \sin(1^\circ) \quad (4.14)$$

Como se observa en la figura 4.20, la profundidad de penetración es de unos pocos Å y, por tanto, los electrones sufrirán la difracción en las primeras monocapas atómicas, es decir, la información que nos dé el patrón de difracción procede solo de unas pocas monocapas atómicas.

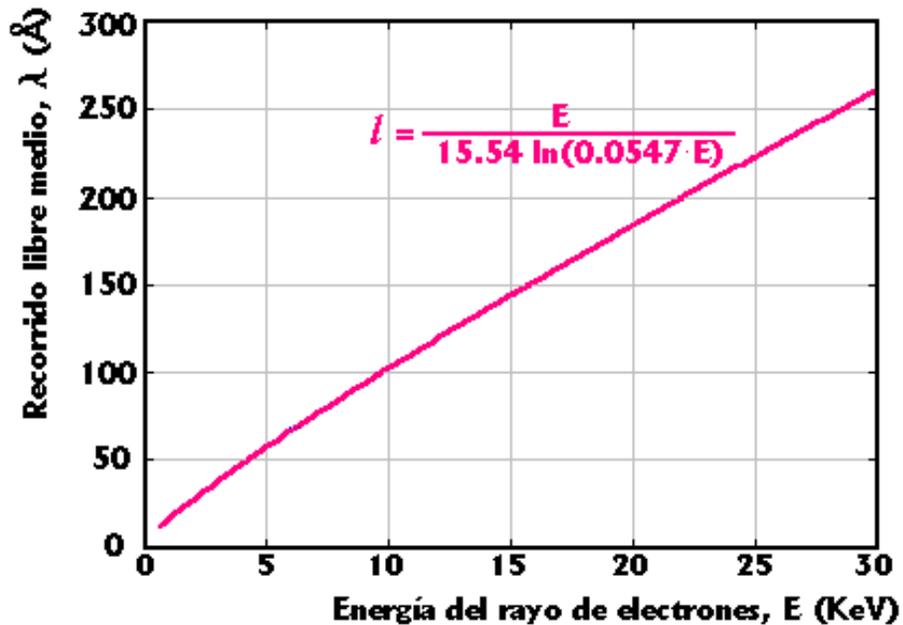


Figura 4.18: Gráfica que muestra la dependencia del recorrido libre medio de los electrones en un material, l , con respecto a su potencial de aceleración, E .

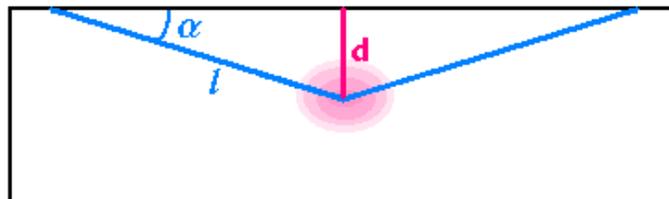


Figura 4.19: Esquema de la trayectoria que sigue el haz de electrones en el interior de un sólido, donde l es el recorrido libre medio, α al ángulo de incidencia y d la profundidad de penetración.

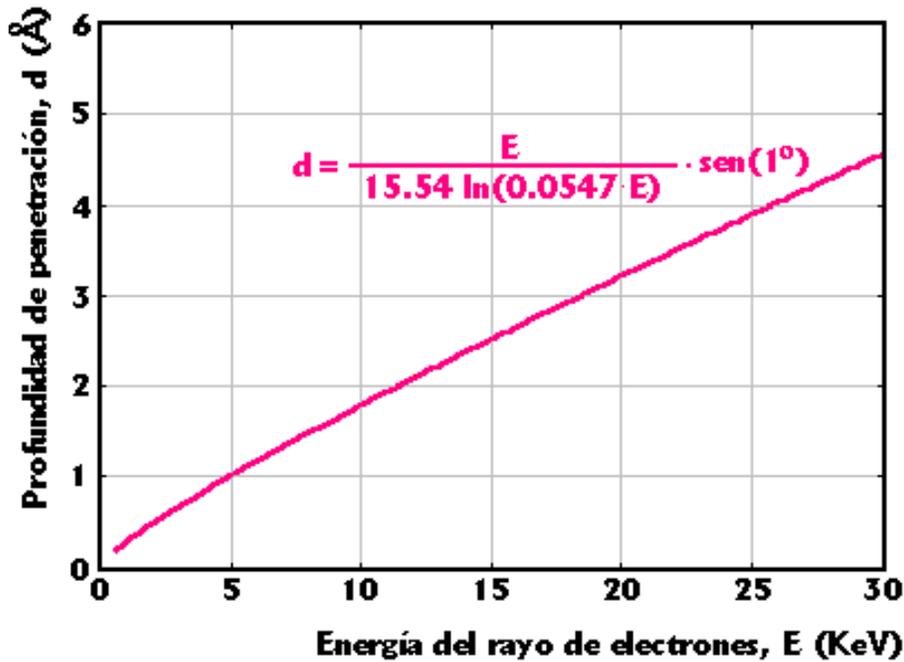


Figura 4.20: Gráfica que muestra la dependencia de la profundidad de penetración de los electrones en un material, d , en función de su potencial de aceleración, E .

4.4. Condiciones de difracción.

A la hora de entender cómo los electrones interactúan con la materia, es útil tener en cuenta el principio de dualidad onda-partícula. Según esto, se puede considerar que el haz de electrones incidente es una radiación con una longitud de onda determinada, y se puede hacer un tratamiento análogo al utilizado para explicar la difracción de la luz o de los rayos X.

Según el principio establecido por Louis de Broglie, cualquier partícula de masa m moviéndose con velocidad v tiene asociada una longitud de onda, λ , dada por la expresión [64]:

$$\lambda = \frac{h}{p} = \frac{h}{mv} \quad (4.15)$$

donde h es la constante de Planck y p es el momento lineal de la partícula.

Un electrón de masa m_e , carga e y velocidad v_e , acelerado en el seno de un potencial eléctrico V , adquiere una energía cinética:

$$E_c = \frac{1}{2} m_e v_e^2 = eV \quad (4.16)$$

donde se ha supuesto que la velocidad a la que viajan los electrones es

Capítulo 4. Difracción de electrones de alta energía (RHEED).

una velocidad no relativista. Esta aproximación es válida para los electrones acelerados en un potencial menor que 100 kV. Combinando las ecuaciones 4.15 y 4.16 obtenemos:

$$\lambda_e = \frac{h}{\sqrt{2m_e eV}} \quad (4.17)$$

Sustituyendo los valores de las constantes en la ecuación 4.17 llegamos a:

$$\lambda_e = \frac{12,25}{\sqrt{V}} \quad (4.18)$$

donde V viene dado en voltios y λ_e en \AA .

A partir de la expresión para la longitud de onda, podemos calcular el vector de onda asociado al haz de electrones incidente a través de la relación:

$$k_0 = \frac{2\pi}{\lambda_e} \quad (4.19)$$

Operando llegamos a:

$$k_0 = 0,51\sqrt{V} \quad (4.20)$$

donde V viene dado en voltios y k_0 en \AA^{-1} .

En la tabla 4.3 se muestra el valor de la longitud de onda de los electrones y el módulo de su vector de onda para los valores del potencial de aceleración más comúnmente utilizados en RHEED.

$V(\text{V})$	$\lambda_e(\text{\AA})$	$k_0(\text{\AA}^{-1})$
10000	0.123	51.0
20000	0.087	72.1
30000	0.071	88.3

Tabla 4.3: Longitudes de onda de los electrones y módulos del vector de onda en función del potencial de aceleración, V .

Una vez que tenemos caracterizado el haz de electrones como una radiación de longitud de onda λ_e , las condiciones de difracción para una disposición periódica de átomos pueden ser formuladas en términos del espacio directo, es decir, de la red real, o en términos del espacio de difracción, es decir, de la red recíproca. Las dos formulaciones tienen el mismo contenido

Capítulo 4. Difracción de electrones de alta energía (RHEED).

físico, pero ésta última es, a menudo, más conveniente y está más directamente relacionada con los patrones de difracción.

Si centramos nuestra atención en el espacio directo, la condición de difracción es la *ley de Bragg*, cuyo enunciado dice que para que exista difracción, la diferencia de caminos entre las ondas “reflejadas” por los planos cristalinos debe ser un número entero de longitudes de onda [59]. Consideremos la interacción de un haz de electrones con un cristal perfecto, en el cual los átomos forman una red cúbica. La sección transversal de este material se muestra en la figura 4.21. Si un haz de electrones incide en la muestra, será difractado por algunos de los átomos constituyentes, como los marcados con *A* y *B*. Gracias al principio de dualidad onda-partícula, podemos considerar a los electrones como ondas y aplicar argumentos similares a los usados para explicar la difracción de la luz o de los rayos X.

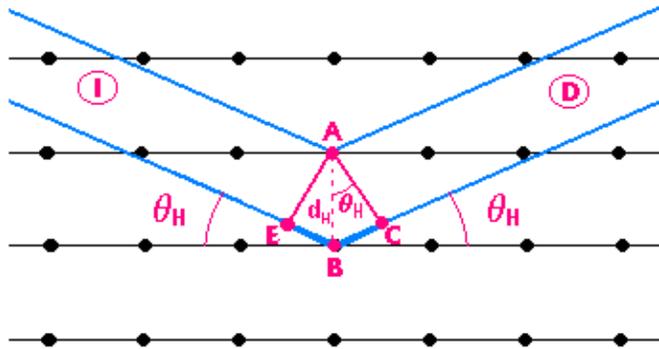


Figura 4.21: Geometría de la difracción de un haz incidente de electrones, *I*, por una muestra cristalina. Se producen intensos haces de electrones difractados, *D*, para ciertos ángulos discretos θ_H [59].

El haz de electrones incidente es coherente, es decir, las ondas de los electrones individuales están en fase. Todas las ondas difractadas que estén en fase a la salida se reforzarán y producirán un intenso haz de electrones, mientras que las ondas difractadas que no estén en fase no se reforzarán. Las ondas difractadas en *D* estarán en fase si la diferencia de caminos para ir desde *I* hasta *D* por los dos haces dibujados en la figura 4.21 es un número entero de longitudes de onda. Esto ocurrirá si:

$$EB + BC = n\lambda_e \quad (4.21)$$

donde n es un número entero y λ_e es la longitud de onda de los electrones. En la figura 4.21 se observa que:

$$EB = BC = d_H \sin \theta_H \quad (4.22)$$

Capítulo 4. Difracción de electrones de alta energía (RHEED).

donde d_H es el espaciado interplanar y θ_H es el ángulo de Bragg correspondiente. Por tanto, la condición de refuerzo para las ondas en fase se expresará como:

$$2d_H \sin \theta_H = n\lambda_e \quad (4.23)$$

Así formulada, la ley de Bragg puede dar lugar a pensar que realmente se produce “reflexión”, pero esto no es cierto [65]. Es importante diferenciar entre la difracción expresada en términos de la ley de Bragg y la reflexión especular: para la difracción, solamente en ciertos ángulos discretos θ_H tiene lugar la “reflexión”, mientras que para la reflexión especular, todos los ángulos están permitidos. Esto muestra claramente que en la difracción se produce interferencia y no reflexión, pero como la noción de “reflexión” es muy útil, especialmente en determinación de estructuras, continúa siendo muy usada.

Al número entero n de la ecuación 4.23 también se le llama *orden de difracción* y, para un plano determinado, la difracción ocurre cuando $n=1, 2, 3, \dots$. Sin embargo, en difracción de electrones, es común trabajar solamente el primer orden de difracción, $n=1$, ya que los demás órdenes son muy débiles y caen fuera de la pantalla. Por tanto, la ecuación 4.23 se reduce a:

$$2d_H \sin \theta_H = \lambda_e \quad (4.24)$$

Debido a que la longitud de onda de los electrones de alta energía es muy pequeña, los ángulos de Bragg son bastante pequeños, del orden de 0.01° y la ley de Bragg puede ser aproximada por:

$$2d_H \theta_H = \lambda_e \quad (4.25)$$

Como θ_H es tan pequeño, es obvio que los ángulos de la figura 4.21 están exagerados, y que en la práctica, un haz de electrones solamente será difractado por planos de átomos que sean aproximadamente paralelos al haz de electrones. Este factor hace que la geometría de los patrones de difracción sea mucho más simple que la de los patrones de difracción de los rayos X, en los que θ_H puede ser grande.

Si ahora nos centramos en el espacio recíproco, la condición de difracción puede ser formulada en términos de la esfera de Ewald (figura 4.22). El cristal que va a producir la difracción se representa a través de su red recíproca, cuyo origen está en O . El vector de onda de los electrones incidentes se representa por \vec{k}_0 :

$$\vec{k}_0 = (2\pi/\lambda_e) \vec{e}_n \quad (4.26)$$

siendo \vec{e}_n el vector de onda normal al frente de onda plano. El vector de onda de los electrones difractados será \vec{k} . Suponemos que el “scattering” es

Capítulo 4. Difracción de electrones de alta energía (RHEED).

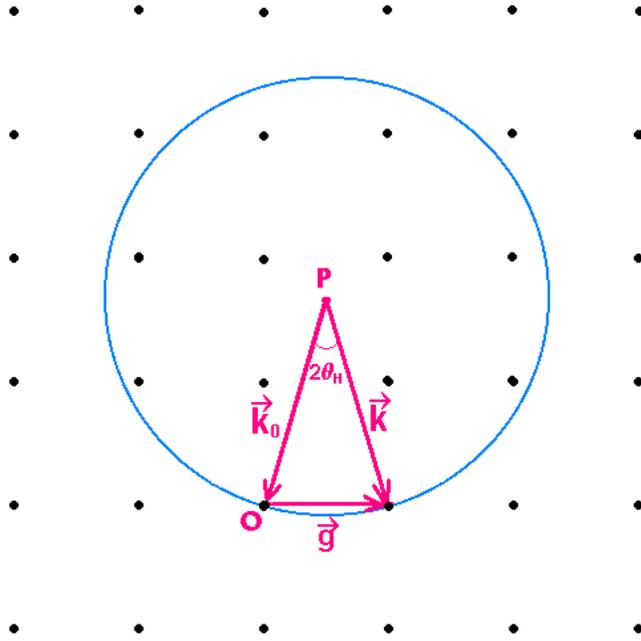


Figura 4.22: Esfera de Ewald [59].

elástico y por tanto habrá conservación de la energía. Entonces:

$$k_0 = k = 2\pi/\lambda_e \quad (4.27)$$

Para construir la esfera de Ewald, dibujamos el vector \vec{k}_0 de forma que termine en el origen O de la red recíproca. A continuación, se dibuja una esfera de radio k_0 cuyo centro, P , es el origen del vector \vec{k}_0 . Cuando la esfera toca un punto de la red recíproca, la línea que une este punto con el centro de la esfera representa al vector de onda del haz difractado, \vec{k} . El vector que une dos puntos atravesados por la esfera es un vector de la red recíproca, \vec{g} . Por tanto, $\vec{k} - \vec{k}_0 = \vec{g}$ en esta construcción. Por geometría (figura 4.23), tendremos:

$$\sin \theta_H = \frac{2\pi/d_H}{2 \cdot 2\pi/\lambda_e} = \frac{\lambda_e}{2d_H} \quad (4.28)$$

teniendo en cuenta que $a^* = 2\pi/a = 2\pi/d_H$ por definición de la red recíproca, siendo a la constante de red de la red directa y a^* el parámetro de red de la red recíproca. Por tanto:

$$\lambda_e = 2d_H \sin \theta_H \quad (4.29)$$

es decir, esta construcción satisface la ley de Bragg [59]. Por tanto, la condición de difracción de Bragg se puede expresar también de la siguiente forma:

$$\vec{k}_0 - \vec{k} = \vec{g} \quad (4.30)$$

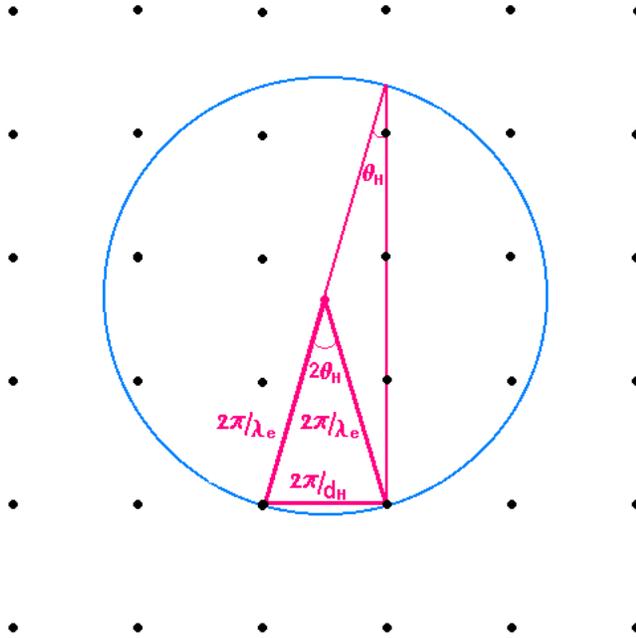


Figura 4.23: Construcción de la esfera de Ewald [59].

ya que las dos formulaciones son equivalentes. Por tanto, un haz difractado se formará si la esfera intercepta a algún punto de la red recíproca. Si no hay puntos de la red recíproca sobre la esfera, entonces:

$$\vec{k}_0 - \vec{k} \neq \vec{g} \quad (4.31)$$

y para este \vec{k}_0 incidente no hay difracción.

Cuando el haz de electrones atraviesa una zona con una disposición tridimensional de átomos, es decir, un “bulk” el desarrollo anterior es válido y los haces difractados se distribuirán de forma que aparecen puntos luminosos sobre la pantalla. Sin embargo, cuando el haz sólo penetra unos pocos Å en la muestra, los electrones ya no interactúan con un “bulk”, sino con una disposición bidimensional de átomos. En esta situación la ecuación 4.31 ya no es estrictamente cierta. Se comprueba experimentalmente que la intensidad difractada por una red bidimensional también será diferente de cero incluso si el vector $\vec{k} - \vec{k}_0$ difiere un poco de un vector de la red recíproca. Esta desviación de la condición de difracción exacta se describe mediante el vector \vec{s} , llamado *parámetro de desviación* (figura 4.24) [65]. El vector \vec{s} mide la distancia entre el nodo de la red recíproca G_H y la esfera de Ewald y es positivo cuando el nodo de la red recíproca está dentro de la esfera de Ewald y negativo en caso contrario. Entonces la dirección positiva de \vec{s} es la dirección de propagación de los electrones.

Capítulo 4. Difracción de electrones de alta energía (RHEED).

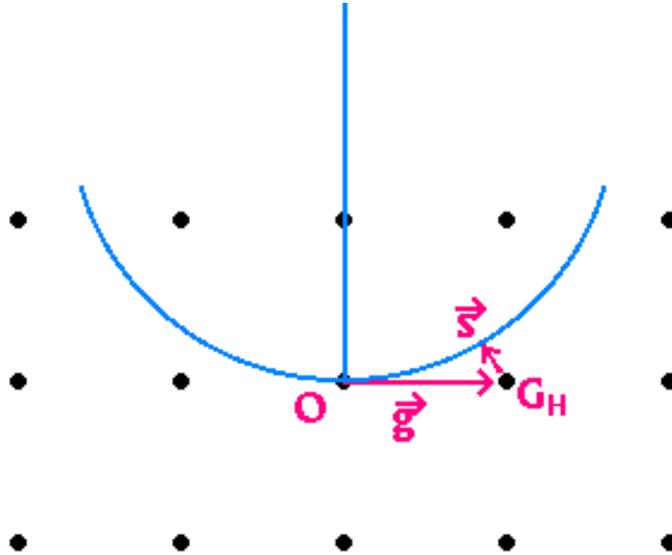


Figura 4.24: Diagrama de la esfera de Ewald donde se observa el parámetro de desviación, \vec{s} [65].

La figura 4.25 muestra una representación gráfica de la variación de la intensidad difractada en función de la desviación respecto del ángulo de Bragg.

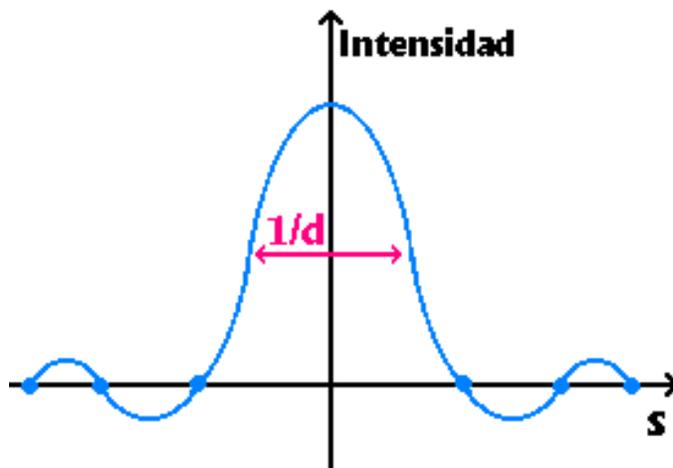


Figura 4.25: Variación de la intensidad difractada en función del parámetro de desviación del ángulo de Bragg [59].

Por tanto, esta teoría predice que, si bien la intensidad de difracción es máxima para el ángulo de Bragg, ($s=0$), también se producirá difracción

Capítulo 4. Difracción de electrones de alta energía (RHEED).

cuando s no sea cero [59]. La anchura del pico a la mitad de su altura es, como se indica en la gráfica de la figura 4.25, igual a $1/d$, siendo d la profundidad de penetración de los electrones en la muestra. Por tanto, se observa que para casos en los que los electrones no penetren mucho en la muestra, como es el caso del RHEED, la anchura del pico será grande e incluso cuando haya una gran desviación del ángulo de Bragg se producirá difracción. En términos de la construcción de la esfera de Ewald, se puede representar la relajación de las condiciones de difracción como que los puntos de la red recíproca ya no son puntos matemáticos, sino que se alargan en la dirección perpendicular a la superficie de la muestra formando varillas, como se ve en la figura 4.26. Comparando las figuras 4.24 y 4.26, obtenemos que el número de intersecciones de la esfera de Ewald con las varillas de la red recíproca se ve ahora incrementado. Como la longitud de las varillas es inversamente proporcional al espesor de penetración de los electrones en la muestra, se ve que cuanto menor sea el ángulo de incidencia del haz, menos penetrará en el interior del material y las varillas serán más alargadas. Por tanto, se verán una mayor cantidad de puntos de difracción en el patrón de difracción debido a que puntos de la red recíproca que antes no cortaban a la esfera de Ewald, al alargarse y convertirse en varillas, ahora sí cortarán a la esfera y producirán difracción. Además, si tenemos en cuenta que el radio de la esfera de Ewald es muy grande (k_0 está relacionado con la energía E a través de la relación $E = \hbar^2 k_0^2 / 2m_e$), en algunos lugares la intersección entre las varillas y la esfera no será un punto sino una línea y sobre la pantalla se proyectará una barra de difracción.

Otra forma de ver que la red recíproca de un cristal bidimensional no está formada por puntos como en el caso de un cristal 3D, sino por varillas, es a través de la definición de red recíproca [66]. Si \vec{a}_1 , \vec{a}_2 y \vec{a}_3 son los vectores de la red directa o real en tres dimensiones, se definen los vectores que forman la red recíproca, \vec{a}_1^* , \vec{a}_2^* y \vec{a}_3^* como:

$$\vec{a}_1 \cdot \vec{a}_1^* = \vec{a}_2 \cdot \vec{a}_2^* = \vec{a}_3 \cdot \vec{a}_3^* = 2\pi \quad (4.32)$$

$$\vec{a}_1 \cdot \vec{a}_2^* = \vec{a}_1 \cdot \vec{a}_3^* = \vec{a}_2 \cdot \vec{a}_3^* = \vec{a}_2 \cdot \vec{a}_1^* = \vec{a}_3 \cdot \vec{a}_1^* = \vec{a}_3 \cdot \vec{a}_2^* = 0 \quad (4.33)$$

es decir:

$$\vec{a}_i \cdot \vec{a}_j^* = 2\pi \delta_{ij} \quad (4.34)$$

donde δ_{ij} vale 1 si $i = j$ y 0 si $i \neq j$. Por tanto, vemos que podemos escribir:

$$a_1^* = \frac{2\pi}{a_1} \quad (4.35)$$

Capítulo 4. Difracción de electrones de alta energía (RHEED).

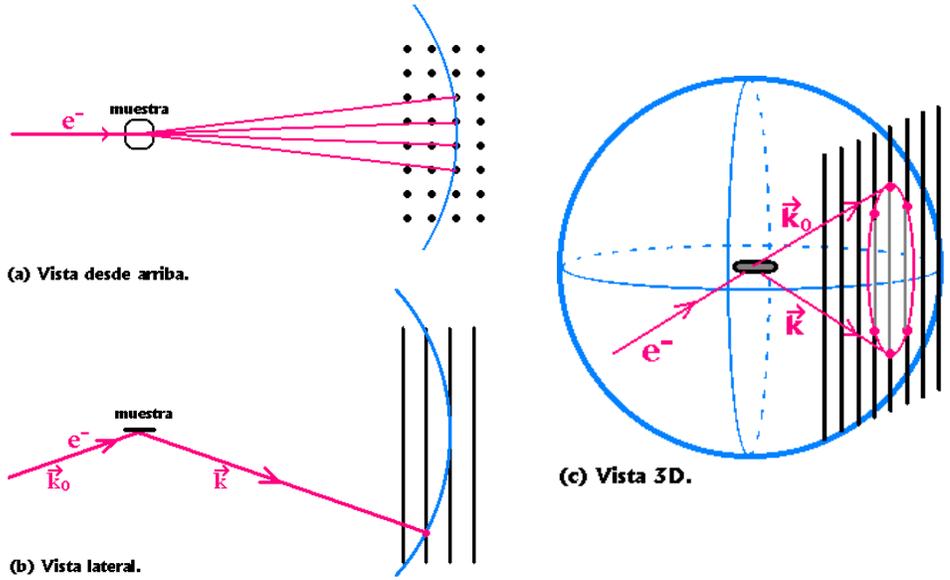


Figura 4.26: Diagrama mostrando la intersección de la esfera de Ewald con una serie de varillas de la red recíproca, perpendiculares a la superficie de la muestra; (a) vista desde arriba, (b) vista lateral y (c) vista tridimensional [59].

$$a_2^* = \frac{2\pi}{a_2} \quad (4.36)$$

$$a_3^* = \frac{2\pi}{a_3} \quad (4.37)$$

Consideremos una red bidimensional en la que la normal a la superficie tiene la dirección 3. En este caso, el parámetro de red en la dirección 3, \vec{a}_3 , podemos considerarlo de módulo infinito ya que al no haber átomos en esta dirección, podemos pensar que el siguiente átomo que formaría parte de la red tridimensional estaría en el infinito. Si hacemos tender a_3 a infinito en la ecuación 4.37, obtenemos que a_3^* tiende a cero, es decir, que los puntos que forman la red recíproca en la dirección 3 estarán infinitamente juntos. Esto es análogo a pensar que en esa dirección la red recíproca ya no está formada por puntos discretos sino por rectas (o varillas) perpendiculares a las direcciones 1 y 2. Una representación de una red directa bidimensional y su correspondiente red recíproca se ve en las figuras 4.27(a) y 4.27(b).

Tomando esta descripción y dado que el haz incidente es de gran energía y, por lo tanto, el vector de onda del haz incidente, \vec{k}_0 , es muy grande comparado con la red recíproca (k_0 aumenta al aumentar la energía E de los electrones incidentes), entonces, la superficie de la esfera de Ewald (de radio k_0) es casi plana y corta a la red recíproca formando barras. Esto da lugar a que en la pantalla ya no se vean puntos sino líneas verticales (figura 4.28) [8].

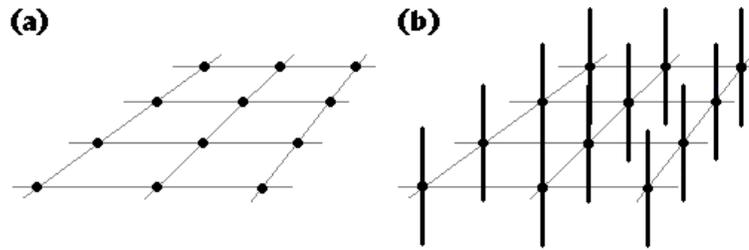


Figura 4.27: (a) Esquema de una red real formada por los átomos de una superficie, (b) esquema de la red recíproca correspondiente a la red bidimensional de la figura (a).

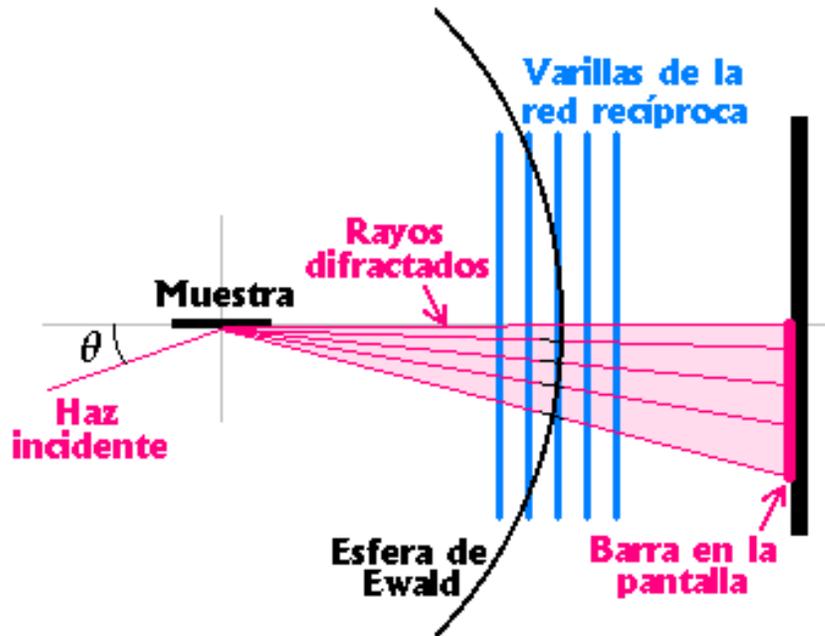


Figura 4.28: Esquema de la intersección de la esfera de Ewald (de radio muy grande) con las varillas de la red recíproca, dando lugar a la aparición de líneas verticales en el patrón de difracción [8].

A partir del espaciado observado entre las barras de difracción que aparecen en la pantalla podemos calcular el parámetro de red de la muestra, en la dirección de observación, es decir, en la dirección del haz de electrones incidente [67]. La relación entre el espaciado de las varillas de la red recíproca a^* y el espaciado entre las barras de difracción que aparecen en la pantalla se ilustra en la figura 4.29. En esta figura, L es la distancia desde el punto de incidencia del haz sobre la muestra hasta la pantalla.

Como la distancia entre las varillas de la red recíproca es mucho menor

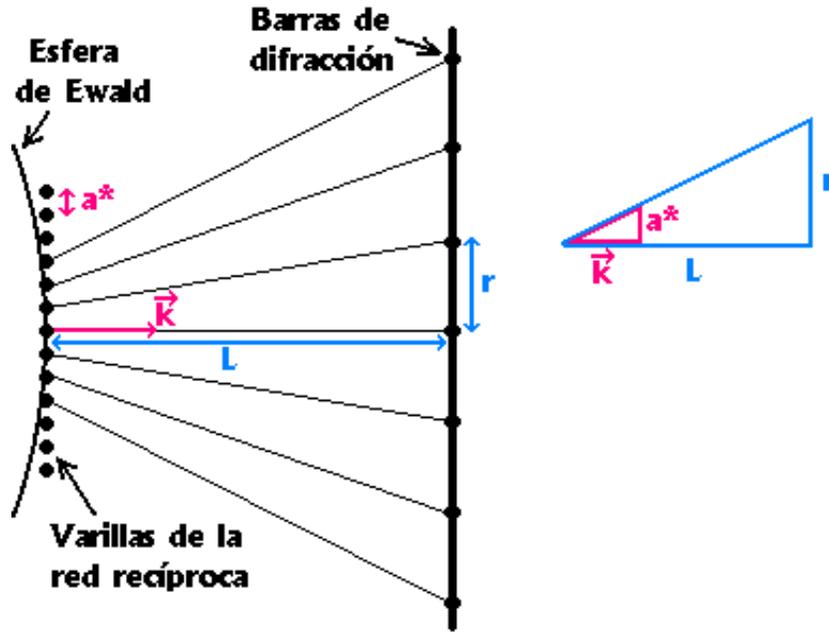


Figura 4.29: Relación entre el espaciado entre las varillas de la red recíproca, a^* , y la distancia observada entre las barras de difracción en la pantalla, r . En la parte derecha se muestra la aproximación realizada en los cálculos teóricos [67].

que la distancia entre las barras en la pantalla debido a que la pantalla está bastante lejos, podemos hacer la aproximación de que todos los haces difractados de cada una de las varillas de la red recíproca tienen su origen en el mismo punto, dando lugar a la aparición de los triángulos mostrados en la parte derecha de la figura 4.29. Entonces, aplicando el principio de triángulos semejantes, de la figura 4.29 se deriva:

$$\frac{r}{L} = \frac{a^*}{k} = \frac{a^*}{2\pi/\lambda_e} \quad (4.38)$$

y despejando:

$$a^* = \frac{2\pi r}{\lambda_e L} \quad (4.39)$$

como la relación entre los parámetros de red de la red recíproca y la directa viene dada por:

$$a^* = 2\pi/a \quad (4.40)$$

la relación entre la distancia de las barras en la pantalla y el espaciado en la red directa para la dirección de los electrones incidentes será:

$$a = \frac{\lambda_e L}{r} \quad (4.41)$$

Capítulo 4. Difracción de electrones de alta energía (RHEED).

Por tanto, con esta información, podemos averiguar a lo largo de qué dirección cristalina de la muestra se está incidiendo con el haz de electrones.

Una característica importante de los patrones de difracción es la aparición de unas líneas oblicuas que aparecen en la pantalla cuando la muestra tiene una superficie plana. A estas líneas se las llama generalmente *líneas de Kikuchi* y serán más intensas cuanto más plana sea la superficie a nivel atómico. El fenómeno que provoca su aparición son las *resonancias superficiales* [68]. Se producen cuando algunos de los electrones difractados por los átomos superficiales lo hacen de forma que su trayectoria después del “scattering” es paralela a la superficie de la muestra. En términos de la representación de Ewald, esta condición se cumple cuando la esfera de Ewald es tangente a una de las varillas de la red recíproca bidimensional y, así, el vector de onda de los electrones difractados está contenido en el plano de la superficie de la muestra (figura 4.30). De esta forma, una parte

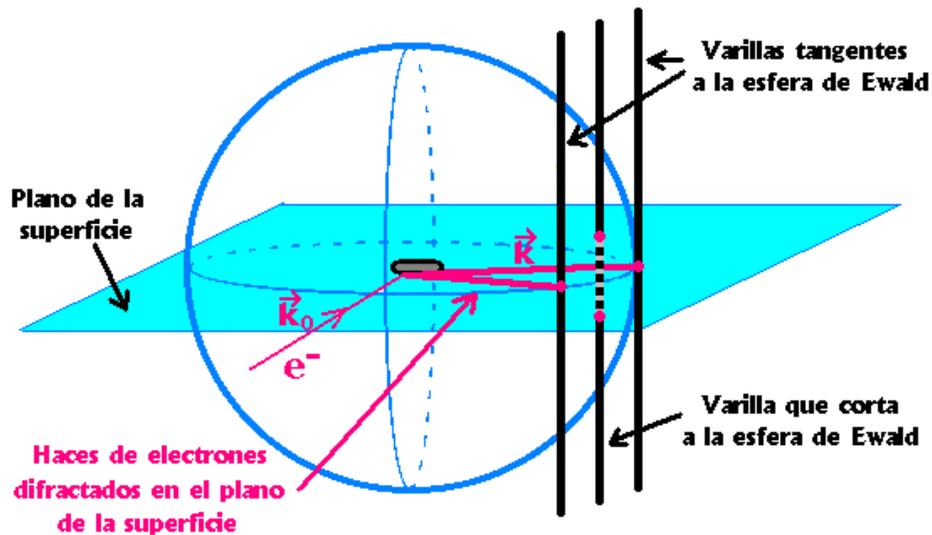


Figura 4.30: Condición de resonancia superficial en la representación de la esfera de Ewald. Esta condición se cumple cuando la esfera de Ewald es tangente a alguna de las varillas de la red recíproca. En este caso, dos haces adquieren una trayectoria contenida en el plano de la superficie después de la difracción [68].

del haz de electrones incidente se propagará por la superficie, en un estado cuasi-ligado, hasta sufrir otro “scattering” y desprenderse de la superficie de la muestra para dirigirse a la pantalla. No todos los electrones sufren la segunda difracción a la vez, sino que lo van haciendo poco a poco a lo largo de toda la trayectoria del haz sobre la superficie (véase figura 4.31). El resultado de este complejo fenómeno es que se observan unas líneas ligeramente curvadas en forma de parábolas que en la pantalla fluorescente, que

Capítulo 4. Difracción de electrones de alta energía (RHEED).

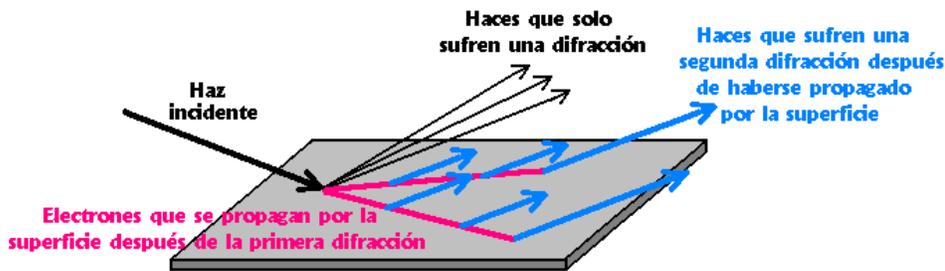


Figura 4.31: Esquema de la trayectoria de los electrones que sufren una resonancia superficial, dando lugar a líneas de Kikuchi [68].

se distribuyen de la manera que se ve en la figura 4.32.

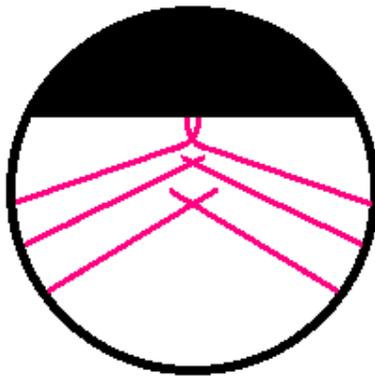


Figura 4.32: Esquema de la distribución de las líneas de Kikuchi sobre la pantalla fluorescente.

Otra de las características más usuales en las figuras de difracción son las *líneas de Chevron*, las cuales aparecen en muestras con puntos cuánticos. La presencia de islas con caras cristalinas bien definidas provoca la aparición de unas barras adicionales en el patrón de difracción [69]. Las caras cristalinas de las islas son vistas por los electrones incidentes como una nueva superficie con cierta inclinación respecto a la dirección del sustrato. Cuando se produce el fenómeno de difracción, sobre la pantalla se proyecta la intersección de la esfera de Ewald para el haz incidente con las redes recíprocas del interior de las islas y de las caras de éstas. Los electrones ven a las caras de las islas como una disposición bidimensional de átomos y, por tanto, la red recíproca correspondiente está compuesta por una serie de varillas perpendiculares a la superficie de las caras, al igual que ocurría con la red recíproca en el caso de una superficie plana. Sobre la pantalla aparecen los puntos de difracción correspondientes a la red recíproca tridimensional del interior de las islas y, superpuesto a este patrón, aparecen también barras de difracción oblicuas debidas a las caras cristalinas. La intensidad de las

Capítulo 4. Difracción de electrones de alta energía (RHEED).

barras de difracción procedentes de las caras de las islas es muy pequeña debido a que la mayoría de los electrones penetran lo suficiente en las islas como para interactuar con su interior y solamente una pequeña parte se difracta en su superficie. Esto nos lleva a que las barras debidas a las caras sean líneas débiles que normalmente solo se aprecian encima de los puntos de difracción o en las posiciones de las barras de 2º orden

El ángulo entre las líneas de Chevron y la horizontal coincide con el ángulo de las caras de las islas y la superficie del sustrato [70]. En el caso de islas con forma de pirámides, las caras predominantes son las $\{105\}$. Estas caras forman un ángulo de $\approx 11^\circ$ con la dirección (001) de la superficie de la oblea. El ángulo de inclinación de las barras de difracción de las islas respecto de las barras correspondientes al sustrato también será $\approx 11^\circ$. En el caso de las islas con forma de “dome”, las caras predominantes son las $\{113\}$ inclinadas $\approx 25^\circ$ respecto al sustrato y, por tanto, las líneas de Chevron formarán un ángulo de $\approx 25^\circ$ con las barras procedentes del sustrato.

Hasta ahora, siempre hemos supuesto que los electrones se difractaban de forma elástica al interactuar con los átomos de la muestra, es decir, sin sufrir pérdida de energía en el choque. Pero esto no siempre es cierto. Algunos electrones pueden sufrir un “scattering” inelástico en el interior del cristal. La energía perdida en el choque es mucho menor que la energía de los electrones incidentes y, por tanto, podemos considerar que su longitud de onda permanece prácticamente inalterada. El “scattering” inelástico explica una característica importante de los patrones de difracción: el *fondo difuso* o “background” [59]. El “scattering” inelástico tiene como resultado que la dirección de salida de los electrones después de haberse producido el choque, dada por el *ángulo de “scattering”*, sea aleatorio, aunque lo harán preferentemente en la dirección de avance de los electrones incidentes (figura 4.33). Por tanto, se producirá una distribución continua de electrones que llegan a la pantalla, dando lugar a la aparición de un fondo iluminado, generalmente de poca intensidad.

4.5. Interpretación de los patrones de difracción.

En este apartado se van a resumir los patrones de difracción más usuales, así como las morfologías superficiales que dan lugar a estos patrones.

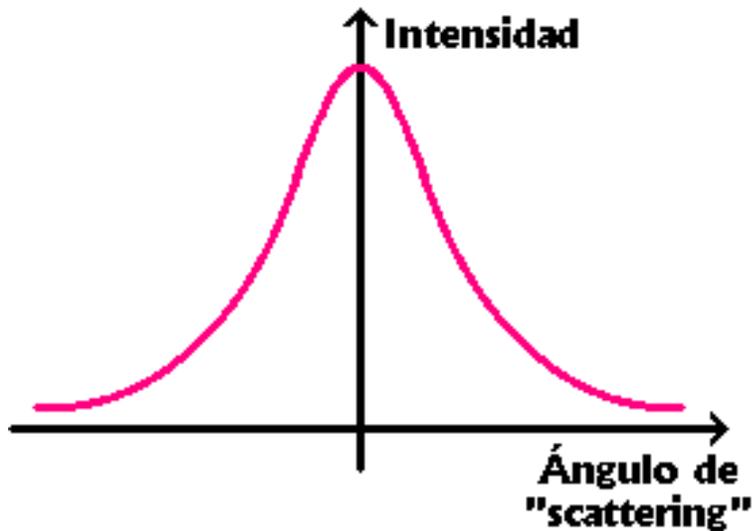


Figura 4.33: Intensidad de electrones que han sufrido un “scattering” inelástico en función de su ángulo a la salida de la muestra, o ángulo de “scattering” [59].

4.5.1. Superficie amorfa.

La falta de periodicidad en los materiales amorfos impide la formación de haces difractados coherentemente y, como consecuencia, no pueden formarse ni puntos ni barras sobre la pantalla. Los electrones, al llegar a la superficie de la muestra, sufren un “scattering” inelástico, emergiendo de la muestra en todas las direcciones posibles, pero preferencialmente en la dirección de avance de los electrones. A la pantalla llegará una distribución continua de electrones que dará lugar a un “background” intenso y la pantalla aparece uniformemente iluminada. Si la superficie es muy rugosa, como suele pasar con el óxido de Si creado por el contacto directo con la atmósfera, el “background” será lo único que se observe en la pantalla, tal y como se representa en la figura 4.34.

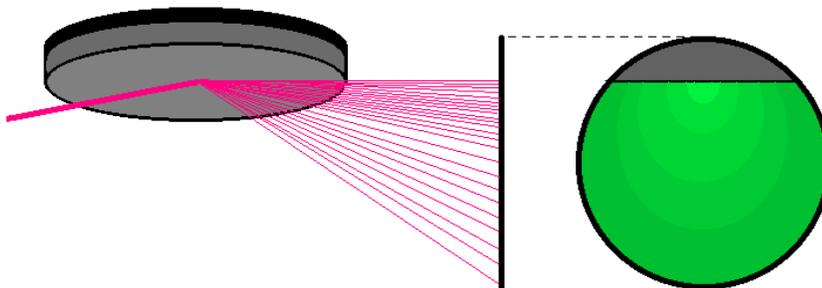


Figura 4.34: Esquema del patrón de difracción de un material amorfo.

Es importante hacer notar que en la parte superior de la pantalla aparece una zona oscura a la cual no llegan electrones. Esta zona oscura es la sombra que la oblea crea al paso de electrones y que se proyecta sobre la pantalla.

4.5.2. Superficies cristalinas planas.

Cuando la muestra observada sea una superficie de un material cristalino, la periodicidad de los átomos de la superficie generará un patrón formado por barras verticales. La separación entre las barras depende del parámetro de red superficial de la estructura y, por tanto, de su reconstrucción superficial. En los patrones que analizaremos más adelante, las reconstrucciones superficiales que se considerarán serán la (1×1) y la (2×1) , por ser las más habituales en la orientación (001) en los semiconductores tipo IV. Las líneas de Kikuchi siempre estarán presentes cuando estemos ante superficies planas, debido a la existencia de resonancias superficiales, siendo más intensas cuanto mayor sea la perfección superficial, es decir, cuanto más lisa sea la superficie.

La reconstrucción (1×1) se observa al barrer la superficie de una oblea con una fina capa de óxido creado químicamente durante la limpieza. Esta capa de óxido, a pesar de ser amorfa y aumentar, por tanto, la intensidad del “background”, es lo suficientemente fina como para dejar pasar gran cantidad de electrones que llegan hasta el Si que hay debajo y allí se difractan. Como la capa más superficial de átomos de Si no constituye una superficie limpia, pues encima de ella está el óxido, no existe reconstrucción superficial y los átomos tienen la misma periodicidad del “bulk”, es decir, los parámetros de red de la superficie y del “bulk” son iguales. Esto es equivalente a decir que existe una reconstrucción (1×1) . El patrón de difracción que aparecerá en la pantalla estará formado por un “background” intenso y un conjunto de barras verticales en una disposición que se asemeja al esquema mostrado en la figura 4.35. Las líneas oblicuas que aparecen en los laterales de la pantalla son las líneas de Kikuchi.

La reconstrucción (2×1) se forma en las superficies limpias de Si(001), Ge(001) y en la aleación de ambos. El patrón generado por esta reconstrucción está caracterizado por la aparición de un conjunto de barras verticales. Como en una de las direcciones de una superficie con reconstrucción (2×1) el parámetro de red es el doble que el parámetro del “bulk”, la distancia entre barras de difracción será la mitad que en la reconstrucción (1×1) . El patrón de difracción tendrá el aspecto que se muestra en el esquema de la figura 4.36. A las barras de difracción que aparecen en las posiciones en las que estaban las barras de la reconstrucción (1×1) se las llama *barras de*

Capítulo 4. Difracción de electrones de alta energía (RHEED).

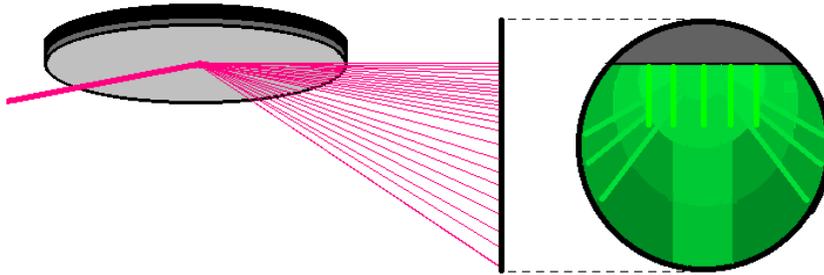


Figura 4.35: Esquema del patrón de difracción de una superficie con una reconstrucción (1×1) .

1^{er} orden. Las barras que aparecen entre cada par de barras de 1^{er} orden se denominan *barras de 2º orden*.

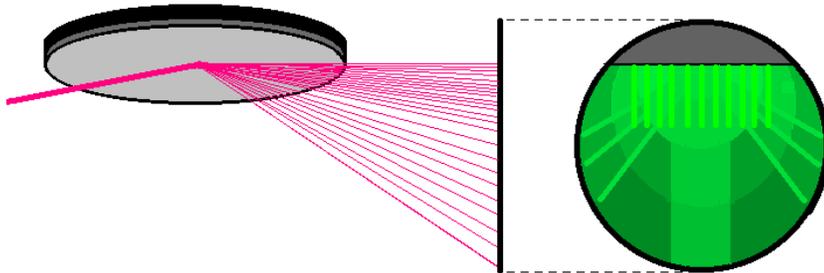


Figura 4.36: Esquema del patrón de difracción de una superficie con una reconstrucción (2×1) .

Una forma de distinguir si las barras que aparecen sobre la pantalla forman una reconstrucción (1×1) ó (2×1) es contar el número de barras que caen dentro de la banda ancha vertical situada en el centro del patrón. A esta banda se le llama habitualmente *banda de Kikuchi*. Como se observa en las figuras 4.35 y 4.36, en la reconstrucción (1×1) se cuentan tres barras, mientras que en la reconstrucción (2×1) se observan cinco.

4.5.3. Superficie con islas tridimensionales.

Si la superficie es cristalina pero muy rugosa o presenta núcleos tridimensionales, el patrón de difracción se obtiene por transmisión a través de éstos. Si el haz incidente atraviesa islas o rugosidades, en el patrón de difracción se formarán puntos dispuestos a lo largo de las líneas donde deberían aparecer las barras cuando la superficie es lisa [71]. Este tipo de patrones aparece, por ejemplo, cuando sobre la superficie se han formado islas de Ge, $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ o

Capítulo 4. Difracción de electrones de alta energía (RHEED).

estamos ante una superficie ondulada de Si o de aleación $\text{Si}_{1-y}\text{C}_y$.

La forma de los puntos de difracción debidos a la transmisión del haz en el interior de las islas es una indicación de la geometría de las islas existentes en la superficie [72].

Cuando las islas son muy altas y anchas, sobre la pantalla aparece una disposición de puntos como muestra la figura 4.37. En este caso aparece un patrón sin líneas de Kikuchi ni “background”, que consiste en una disposición de puntos circulares en forma de “V”.

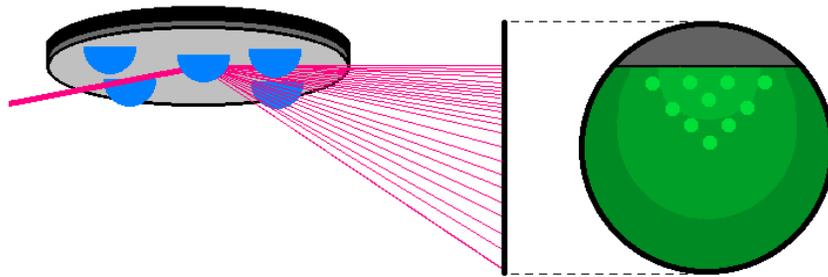


Figura 4.37: Esquema del patrón de difracción de una muestra con islas de gran tamaño.

Cuando las islas son altas pero muy estrechas, es decir, con forma de agujas, los puntos de difracción se ensanchan en la dirección paralela a la superficie del sustrato, como se ve en la figura 4.38.

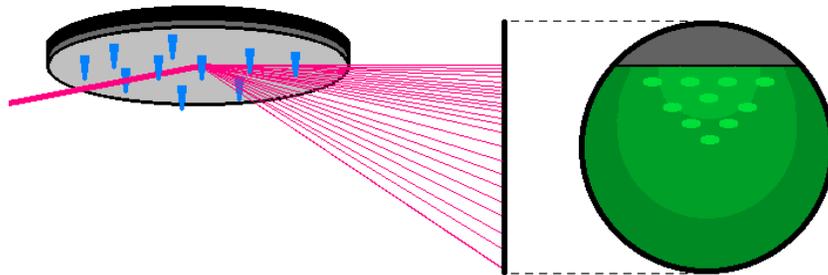


Figura 4.38: Esquema del patrón de difracción de una muestra con islas altas y estrechas, en forma de aguja.

Sin embargo, si las islas son anchas y bajas, es decir, con forma lenticular, el ensanchamiento de los puntos se producirá en la dirección perpendicular a la superficie de la muestra (figura 4.39). Si en lugar de islas tenemos una superficie ondulada con una rugosidad muy elevada, el patrón de difracción

Capítulo 4. Difracción de electrones de alta energía (RHEED).

será el mismo que para islas anchas y bajas.

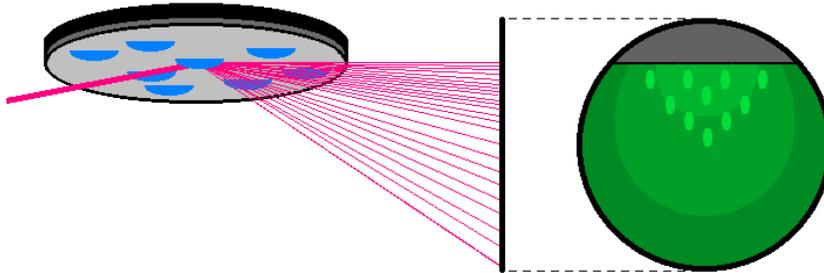


Figura 4.39: Esquema del patrón de difracción de una muestra con islas anchas y bajas o de una muestra con la superficie ondulada.

Existe otra característica que modifica los patrones vistos hasta ahora para las islas. Las islas que hemos considerado anteriormente tienen una forma elipsoidal pero, por regla general, las islas que se forman en heteroepitaxia suelen tener formas poliédricas con caras bien definidas. Estas caras provocan que sobre la pantalla aparezcan las líneas de Chevron, las cuales forman un pequeño ángulo con la vertical. Como ya vimos anteriormente, la magnitud de su inclinación está relacionada con la inclinación de los planos cristalográficos que forman las caras en las islas.

Uno de los tipos de islas con caras bien definidas que habitualmente aparece en las muestras de heteroepitaxia son los “domes”. Las caras $\{113\}$, que son las predominantes en estas islas, provocan la aparición de líneas de Chevron en la pantalla: tres líneas cortas que aparecen en la parte superior de cada punto de difracción. En la figura 4.40 se muestra el esquema de un patrón de difracción de una muestra que contiene “domes” sobre la superficie.

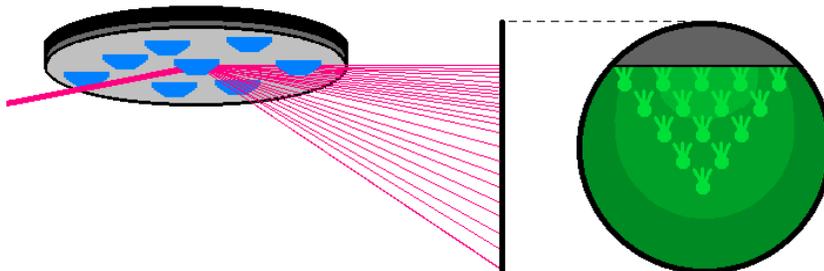


Figura 4.40: Esquema del patrón de difracción de una muestra con “domes”.

Otros tipos de islas habituales en heteroepitaxia son las pirámides y los

Capítulo 4. Difracción de electrones de alta energía (RHEED).

“hut clusters”, cuyas caras son planos $\{105\}$. En la figura 4.41 se muestra el patrón de difracción que se obtiene en una muestra con pirámides. Como tienen las mismas caras $\{105\}$, el patrón de difracción de ambos tipos de islas es idéntico. Estas islas son bastante bajas, y por tanto, los puntos de difracción se alargan en la dirección perpendicular a la superficie de la oblea, es decir, en vertical. Aparecen líneas de Chevron debido a la inclinación de las caras, en el lugar donde antes aparecían las barras de difracción de 2º orden para la superficie plana, antes de la heteroepitaxia.

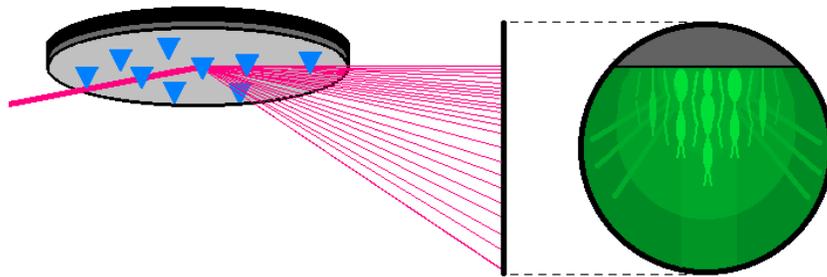


Figura 4.41: Esquema del patrón de difracción de una muestra con pirámides.

4.5.4. Superficie policristalina.

Cuando las superficies tienen muchos dominios monocristalinos orientados al azar, es decir, es policristalino, la imagen que se forma en la pantalla será la suma de los patrones de difracción procedentes de cada una de las regiones. Esto da lugar a la formación de un conjunto de anillos concéntricos. La red recíproca de la muestra completa es el resultado de rotar la red recíproca de un cristal individual alrededor de su origen. Cada punto de la red recíproca forma una esfera con centro el origen, la cual es interceptada por la esfera de Ewald en un círculo, que se proyecta sobre la pantalla. El patrón con anillos se le llama a menudo *patrón de Debye-Sherrer* (figura 4.42).

4.6. Oscilaciones en la intensidad del haz especular.

Una de las aplicaciones más importantes del RHEED es el análisis de la variación temporal de la intensidad del patrón de difracción durante el crecimiento de una muestra. De este análisis podemos obtener información sobre la velocidad de crecimiento y el espesor de la capa depositada. La

Capítulo 4. Difracción de electrones de alta energía (RHEED).

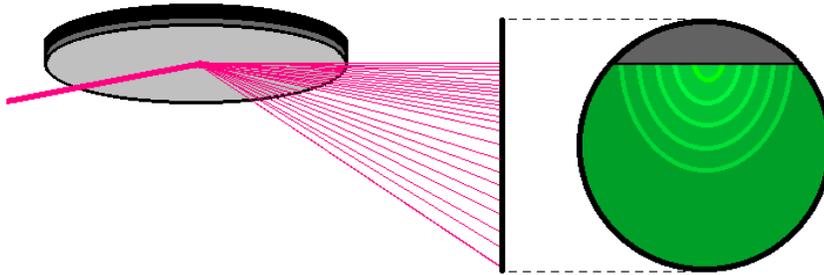


Figura 4.42: Esquema del patrón de difracción de una superficie policristalina.

variación de la intensidad se produce en todo el patrón de difracción, pero es más fácilmente observable en el haz especular. Para ángulos pequeños, una parte considerable del haz incidente no sufre difracción, sino que se refleja en la superficie de la oblea, formando el haz especular. El análisis de la reflectividad en función del tiempo nos genera una gráfica con la forma que se observa en la figura 4.43 [1].

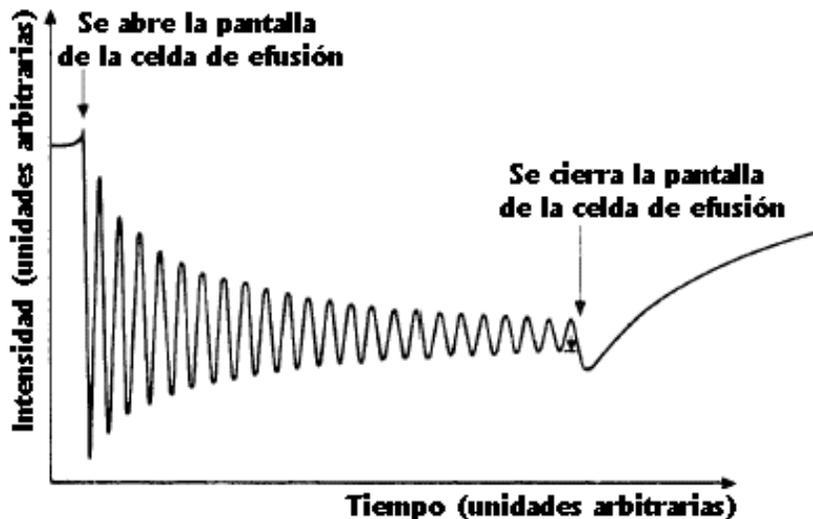


Figura 4.43: Oscilaciones en la intensidad del haz especular en un patrón de RHEED [1].

El periodo de la oscilación de la curva de la figura 4.43 se corresponde exactamente con el crecimiento de una monocapa de material en el régimen de crecimiento capa a capa, y la intensidad decrece gradualmente.

La figura 4.44 es un esquema de la intensidad del haz especular en función del tiempo, junto con dos vistas del estado de la superficie [2]. Los cambios en la intensidad del haz especular tienen su origen en los cambios que se

Capítulo 4. Difracción de electrones de alta energía (RHEED).

producen en la rugosidad de la superficie durante el crecimiento capa a capa por nucleación de islas bidimensionales. En equilibrio, la superficie tiende a estar plana, y en este caso la reflectividad tiene un máximo. A medida que llegan los átomos procedentes de las celdas y se incorporan a la superficie, se forman islas bidimensionales en posiciones aleatorias sobre la superficie del cristal, dando lugar a una disminución de la reflectividad. El mínimo de reflectividad se produce cuando una capa está medio completa. A partir de este momento, la reflectividad vuelve a aumentar hasta alcanzar otra vez el valor máximo, cuando las islas hayan recubierto completamente la superficie y una nueva capa haya crecido en su totalidad. De esta manera, las oscilaciones en el haz especular del RHEED nos proporcionan un método preciso para medir la velocidad de crecimiento y el espesor depositado en tiempo real.

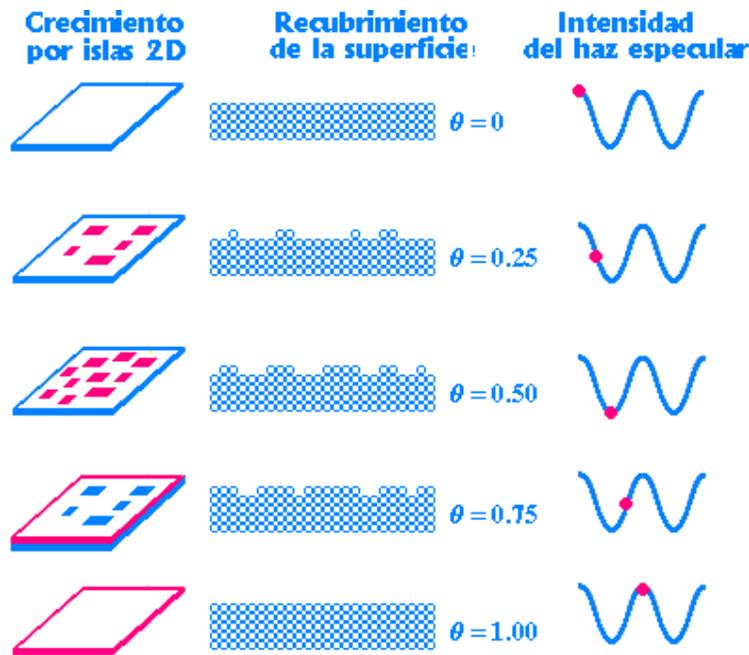


Figura 4.44: Dibujo esquemático de la correlación entre el recubrimiento de la superficie por islas 2D, θ , y las oscilaciones ideales en la intensidad del haz especular del RHEED [2].

Normalmente, en el crecimiento de las primeras monocapas atómicas, hasta que una capa no está completa no comienza el crecimiento de la siguiente, y la reflectividad aumenta cuando la superficie vuelve a estar lisa a nivel atómico hasta su valor máximo al principio del crecimiento. Sin embargo, a medida que avanza el tiempo, el crecimiento no se restringe a una sola monocapa, sino que se nuclean islas 2D sobre la última capa antes de que ésta esté completa. Esto da lugar a un aumento de la rugosidad superficial

Capítulo 4. Difracción de electrones de alta energía (RHEED).

y, por tanto, una disminución en el máximo de la amplitud de la curva de reflectividad. Este proceso causa que las oscilaciones en la reflectividad se amortigüen gradualmente hasta un valor casi constante, a medida que sobre la superficie aparecen varias capas atómicas incompletas [73].

Cuando el crecimiento de la superficie está en el régimen de crecimiento por propagación de escalones, la intensidad se amortigua mucho más rápidamente hasta un valor estacionario casi constante, ya que nunca se tiene una sola capa que recubra toda la superficie.

Capítulo 5

Resultados de los análisis de crecimiento epitaxial mediante RHEED.

Una vez analizadas las características que aparecen en los patrones que se obtienen por RHEED, estaremos en condiciones de interpretar las figuras de difracción que aparecen en la pantalla del dispositivo. En este capítulo se van a analizar los patrones más importantes que nos podemos encontrar durante un crecimiento típico por MBE, a través de varios ejemplos que se realizaron durante el transcurso de este trabajo. Todos los patrones están tomados a lo largo de la dirección $\langle 110 \rangle$ y con un ángulo de incidencia de 1° aproximadamente.

Capítulo 5. Resultados de los análisis de crecimiento epitaxial mediante RHEED.

5.1. Sustratos de Si(001).

En todo crecimiento por MBE, el primer paso a realizar es la limpieza de la oblea, ya que es de vital importancia conseguir una superficie adecuada, libre de impurezas e imperfecciones, para que se pueda producir un crecimiento epitaxial.

Como ya se ha explicado en capítulos anteriores, las obleas, tal y como se reciben del fabricante, tienen en su superficie una capa de óxido de silicio, SiO_2 , la cual es relativamente gruesa y contiene gran cantidad de defectos e impurezas. Esta capa es muy estable, y es necesario eliminarla para poder llevar a cabo un crecimiento epiaxial, haciendo uso de una serie de productos químicos.

Durante la realización de este trabajo en el ICMAB, en primer lugar se llevaron a cabo dos experimentos en los cuales se usó una limpieza de tipo hidrofóbica sencilla, consistente en la exposición directa de la oblea a los vapores de HF durante 5 y 10 minutos, respectivamente. Esta limpieza no dió buenos resultados, ya que el óxido inicial de la oblea no pudo ser eliminado totalmente, provocando que el crecimiento epitaxial no pudiera producirse sobre este tipo de sustratos. El patrón de difracción que apareció sobre la pantalla fluorescente era el correspondiente a la superficie de una capa amorfa, es decir, un fondo intensamente iluminado sin la aparición de puntos o barras de difracción (véase figura 5.1).



Figura 5.1: Fotografía de la pantalla del RHEED obtenida cuando se analiza una superficie de una oblea de Si(001) tratada con vapores de HF.

Después de estos primeros intentos fallidos, se decidió llevar a cabo un tipo de limpieza distinto, de tipo hidrofílico. Este nuevo método de limpieza da lugar a la creación de una fina capa de óxido en la superficie, que la protege de una posterior contaminación u oxidación. Esta capa es muy fina

Capítulo 5. Resultados de los análisis de crecimiento epitaxial mediante RHEED.

e inestable y se puede eliminar fácilmente por aumento de la temperatura en el ambiente de vacío ultra-alto existente en el interior de la cámara de crecimiento.

Al hacer una caracterización por RHEED de la superficie de la muestra antes de desorber el óxido protector se obtiene un patrón de difracción similar a los mostrados en la figura 5.2. La capa de óxido químico es tan fina que permite el paso de gran cantidad de los electrones incidentes, si éstos son suficientemente energéticos, permitiendo que el fenómeno de “scattering” se produzca mayoritariamente en capas de átomos más internos. Estos átomos que producen la difracción de los electrones son átomos de silicio colocados en su posición del “bulk”, es decir, no presentan ningún tipo de reordenamiento superficial, ya que todos sus enlaces en la interfase silicio-óxido se encuentran saturados por átomos de oxígeno. La simetría de los átomos de Si próximos a la interfase sigue siendo cúbica, lo cual es equivalente a decir que se observa una reconstrucción (1×1) . La reconstrucción (1×1) está caracterizada por la aparición de barras verticales de difracción en la pantalla. En la figura 5.2(a) se puede ver una fotografía de un patrón de una reconstrucción (1×1) sacada de la bibliografía existente sobre el tema y en la figura 5.2(b) se muestra una fotografía de un patrón de difracción de una oblea recubierta de su óxido químico, tomada a temperatura ambiente en el Instituto de Ciencia de Materiales de Barcelona durante la realización de este proyecto.

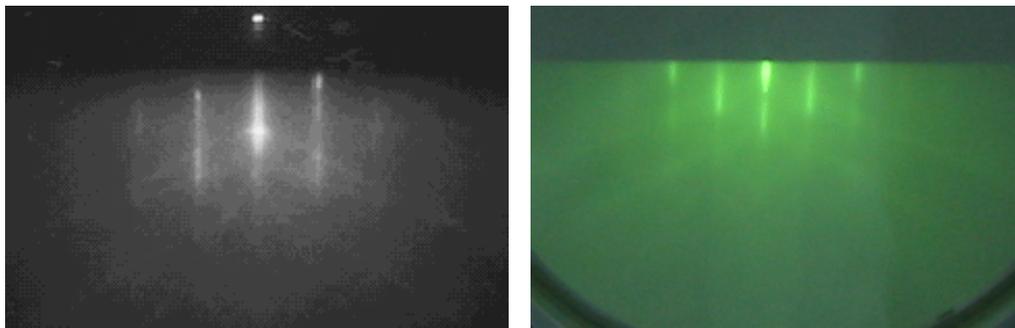


Figura 5.2: Patrón de difracción de la superficie de una oblea de Si(001) recubierta por el óxido resultante de la limpieza química: (a) obtenido de la bibliografía [74], (b) obtenido experimentalmente en el ICMAB.

Aumentando paulatinamente la temperatura de la oblea hasta los 900°C y manteniéndola a esta temperatura durante 10 minutos el óxido se sublima, dejando una superficie de silicio libre de impurezas. Debido a cuestiones energéticas, los átomos de la superficie combinan los enlaces que han quedado libres enlazándose entre sí, sufriendo un proceso de reconstrucción. En el caso del Si(001), aparece una reconstrucción superficial (2×1) , en la cual la

Capítulo 5. Resultados de los análisis de crecimiento epitaxial mediante RHEED.

periodicidad de la red de la superficie en una de las direcciones es el doble que la de los átomos del “bulk”, mientras que en la otra dirección la periodicidad es la misma. El patrón de difracción de esta superficie está formado por una serie de barras verticales, separadas entre sí por una distancia que es la mitad de la distancia de separación de las barras de difracción en la reconstrucción (1×1) . En la figura 5.3(a) se puede ver una fotografía de un patrón de una reconstrucción (2×1) de la superficie limpia de una oblea, sacada de la bibliografía. En la figura 5.3(b) se muestra una fotografía de un patrón de difracción de una oblea después de la desorción del óxido químico, tomada durante el transcurso de un experimento en el ICMAB.

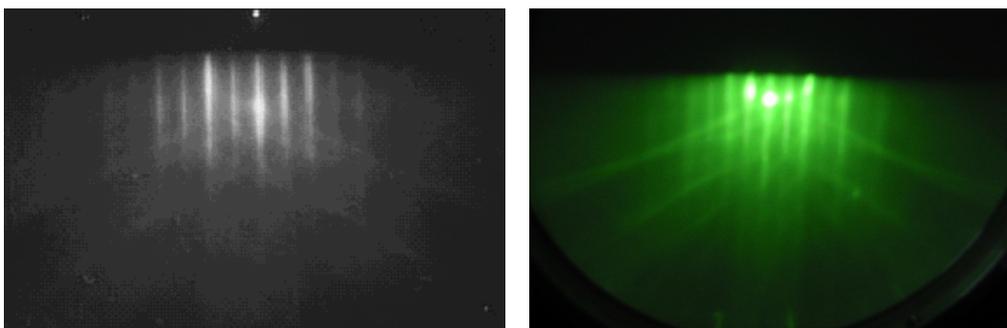


Figura 5.3: Patrón de difracción de una superficie limpia de Si(001), después de haber sido desorbido el óxido procedente de la limpieza química a 900°C durante 10 minutos: (a) obtenido de la bibliografía [74], (b) obtenido experimentalmente.

Dado el buen resultado obtenido con la limpieza hidrofílica, se ha realizado este tipo de tratamiento previo a la totalidad de las muestras que se han crecido posteriormente. Una vez limpiadas las obleas y libres de su óxido, se está en condiciones adecuadas de comenzar un crecimiento epitaxial sobre ellas. A continuación se analizarán los patrones que aparecen durante la homoepitaxia del silicio y la heteroepitaxia del germanio y de las aleaciones de silicio-germanio y silicio-carbono sobre los sustratos de Si(001).

5.2. Si/Si(001).

Crece una capa de Si sobre Si puede parecer de poca utilidad a simple vista, pero esto no es cierto, ya que se mejora aún más la perfección cristalina sobre la que crecer otros materiales distintos del silicio. De esta forma, se entierran los defectos cristalinos y los átomos de impurezas que no hayan podido ser eliminados con la limpieza química realizada previamente. A la capa de silicio depositada epitaxialmente se la denomina generalmente *capa*

Capítulo 5. Resultados de los análisis de crecimiento epitaxial mediante RHEED.

“buffer” y suele tener un espesor de al menos 100 nm.

Si el crecimiento del Si se realiza a una temperatura suficiente (superior a 300-400° C), la energía térmica de los átomos que llegan y se adhieren a la muestra es lo bastante grande como para permitir su difusión por la superficie. Los átomos se pueden colocar en las posiciones correctas para continuar la red cristalina de la oblea, produciéndose un crecimiento epitaxial. El material crecerá capa a capa dando lugar a una superficie plana y cristalina en todo momento del crecimiento. Si se observa por RHEED la superficie de una capa crecida en estas condiciones, obtendremos una figura de difracción característica de una reconstrucción (2×1), típica del Si. En la figura 5.4(a) se puede ver una fotografía de un patrón de una reconstrucción (2×1) de la superficie de una capa de silicio crecida a temperatura elevada (800° C), sacada de la bibliografía. En la figura 5.4(b) se muestra una fotografía de un patrón de difracción de una capa “buffer” crecida a 800° C y 1 Å/s en el ICMA B. El espesor de esta capa es de 300 nm, con lo cual, a esta velocidad de crecimiento, tardó un tiempo de 50 minutos en depositarse.

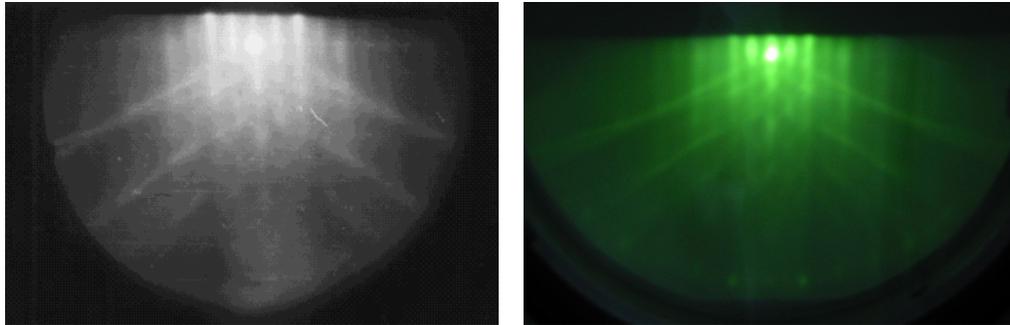


Figura 5.4: Patrón de difracción de la superficie de una capa epitaxial plana de Si crecida sobre una oblea de Si(001): (a) obtenido de la bibliografía [75], (b) obtenido experimentalmente.

Sin embargo, si la capa “buffer” se crece a 300° C, manteniendo la misma velocidad de crecimiento que para la muestra anterior (1 Å/s) se observa una considerable variación en los patrones de difracción obtenidos en función del espesor de la capa depositada. En los primeros momentos de la deposición de Si, aparecen sobre la pantalla las barras verticales típicas de la reconstrucción (2×1). Esto indica que el crecimiento en esta primera etapa es epitaxial y la superficie plana. El patrón de difracción será el mismo que para el crecimiento a alta temperatura (figura 5.4).

A medida que se va incrementando el espesor de la capa depositada, la superficie se va haciendo progresivamente más rugosa debido a la baja difusión de los átomos que se incorporan a la superficie. Las barras de

Capítulo 5. Resultados de los análisis de crecimiento epitaxial mediante RHEED.

difracción características de una superficie plana van perdiendo intensidad a la vez que empiezan a aparecer puntos de difracción del “bulk”. Se observa que estos puntos están alargados en la dirección perpendicular a la superficie de la muestra. Por lo tanto, el rayo de electrones debe haber atravesado aglomeraciones de material con una altura muy pequeña, de tan solo unas monocapas de altura. Es decir, la superficie se debe haber vuelto muy rugosa. El patrón de difracción de una superficie de Si de estas características se ve en la figura 5.5. A partir de este momento se observa que si se sigue aumen-

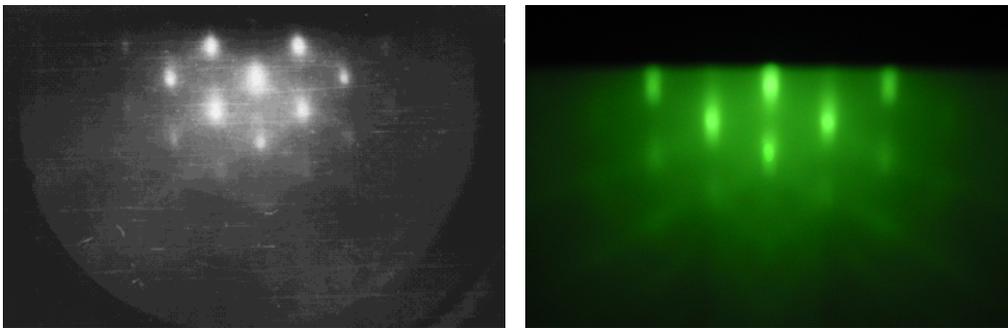


Figura 5.5: Patrón de difracción de la superficie de una capa muy rugosa de la aleación Si crecida sobre una oblea de Si(001), justo después de producirse la transición al crecimiento tridimensional: (a) obtenido de la bibliografía [75], (b) obtenido experimentalmente en el ICMAB.

tando el espesor depositado (a partir de 100 nm), los puntos de difracción comienzan a desaparecer. Se forman anillos de difracción y se aumenta la intensidad del fondo de la pantalla, debido a que la rugosidad ha aumentado en gran medida, hasta el punto de que se crea una fase policristalina, o incluso amorfa. El patrón de difracción correspondiente se muestra en la figura 5.6.

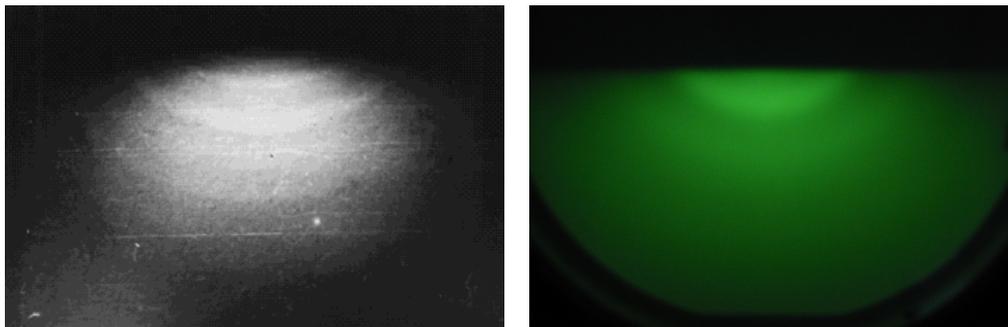


Figura 5.6: Patrón de difracción de una superficie de una capa policristalina de Si crecida sobre una oblea de Si(001): (a) obtenido de la bibliografía [75], (b) obtenido en el ICMAB.

5.3. Ge/Si(001).

Después de haber crecido una capa “buffer” sobre una oblea limpia de silicio, tenemos una superficie con la suficiente perfección cristalina como para depositar una capa de otros materiales. En primer lugar trataremos el crecimiento del germanio.

Las primeras monocapas de átomos de Ge que llegan a la superficie continúan la red del Si, creciendo pseudomórficamente. Se crea sobre la superficie una capa plana comprimida, coherentemente deformada en relación con la red del sustrato. La superficie de la capa de Ge se reordena formando una reconstrucción (2×1), similar a la reconstrucción de una superficie de Si, por ser ambos materiales semejantes. En la figura 5.7(a) se puede ver una fotografía del patrón de la reconstrucción (2×1) de una capa pseudomórfica de Ge sacada de la bibliografía. En la figura 5.7(b) se muestra una fotografía del patrón emergente en la pantalla para una capa de Ge de 7 \AA (5 monocapas) crecida a 620° C y a 0.07 \AA/s . El Ge tiene un coeficiente de difusión mayor que el del Si y por tanto no es necesario aumentar tanto la temperatura para tener suficiente difusión de los átomos que se adhieren a la superficie y tener un crecimiento epitaxial.

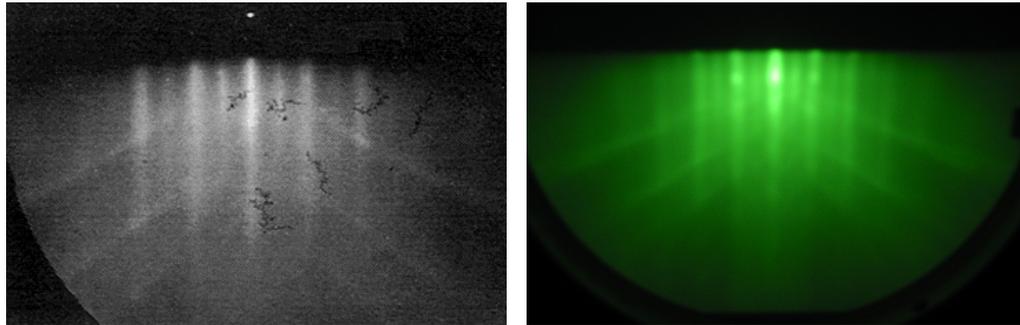


Figura 5.7: Patrón de difracción de la superficie de una capa pseudomórfica de Ge crecida sobre una oblea de Si(001), antes de producirse la transición al crecimiento tridimensional: (a) obtenido de la bibliografía [76], (b) obtenido experimentalmente en el ICMAE.

En otra muestra posterior, se depositó Ge a 350° C y a 0.08 \AA/s . El espesor depositado se determinó mediante elipsometría, dando un valor de 8 \AA (5.5 monocapas). En este caso, la tensión acumulada en la capa coherentemente deformada (capa de mojado o “wetting layer”) es demasiado grande y la película se vuelve inestable. Es en este instante cuando se produce la transición al régimen de crecimiento tridimensional y la consiguiente aparición de islas sobre la superficie. En este momento, las barras de difracción comienzan a desaparecer, y empiezan a aparecer y a aumentar de intensidad los puntos de difracción característicos de un “bulk” de Ge,

Capítulo 5. Resultados de los análisis de crecimiento epitaxial mediante RHEED.

a medida que se van nucleando las islas. El patrón de difracción durante la transición 2D-3D se muestra en la figura 5.8, en el cual se observa que se superponen las barras verticales debidas a una superficie plana con los puntos de difracción debidos a que parte de los electrones atraviesan las islas cuyos átomos están dispuestos en una estructura de “bulk”.

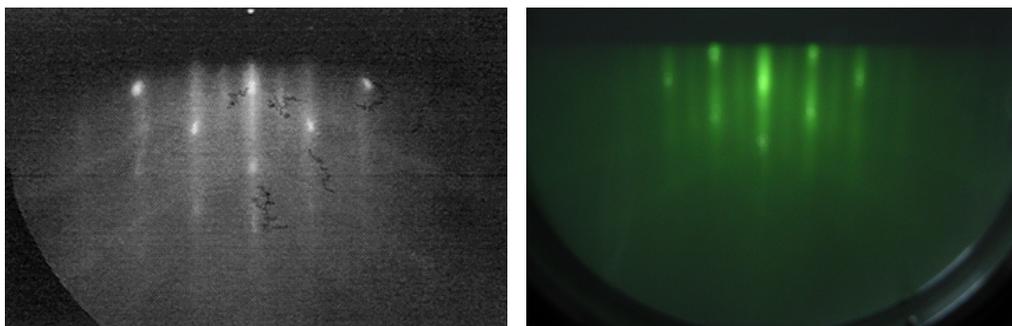


Figura 5.8: Patrón de difracción de la superficie de una capa de Ge crecida sobre una oblea de Si(001), justo después de producirse la transición al crecimiento tridimensional: (a) obtenido de la bibliografía [76], (b) tomado en el ICMAB.

El patrón de la figura 5.8 aparece en la pantalla tan solo unos instantes durante los cuales nuclean las islas. Una vez que se supera el espesor característico para que se produzca la transición, la superficie está casi completamente recubierta de islas y las barras verticales desaparecen completamente.

La forma de las islas que aparecen en la superficie de las muestras viene determinada fundamentalmente por la temperatura del sustrato, y esta forma influye en gran medida en las características de las figuras de difracción que aparecen sobre la pantalla del RHEED. Para averiguar qué tipo de islas se obtuvieron en cada crecimiento realizado, se hizo uso de un microscopio de fuerza atómica (AFM).

Las islas con forma de pirámide o los “hut clusters” son las más pequeñas en tamaño y en altura. Por tanto los puntos de difracción del “bulk” se alargarán en la dirección vertical. Además de los puntos de difracción, aparecen sobre la pantalla gran cantidad de pequeñas líneas con un ligero ángulo de inclinación con respecto a la vertical. Estas líneas son las llamadas *líneas de Chevron* y aparecen como consecuencia de que las islas formadas tienen facetas en su superficie exterior. Como tanto las caras de las pirámides como de los “hut clusters” son planos $\{105\}$, muestras con uno u otro tipo de islas dan origen al mismo patrón de difracción y, por tanto, son indistinguibles entre sí mediante esta técnica. En la figura 5.9(a) se muestra una fotografía de un patrón de una muestra con pirámides de Ge en la superficie, sacada

Capítulo 5. Resultados de los análisis de crecimiento epitaxial mediante RHEED.

de la bibliografía. En la figura 5.9(b) se ve una fotografía de la pantalla del RHEED para una muestra con pirámides de Ge sobre la superficie. Se depositaron 16 monocapas de Ge (22.4 \AA) a 350° C y a 0.09 \AA/s . El tiempo necesario para depositar la cantidad de germanio necesaria fue de unos 4 minutos.

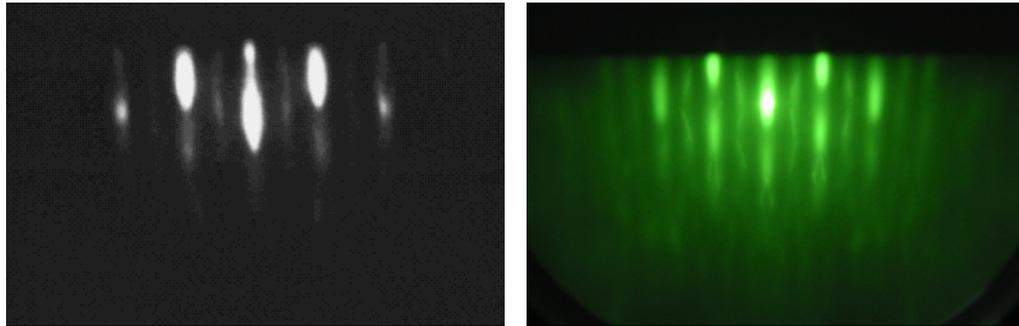


Figura 5.9: Patrón de difracción de una superficie que contiene islas de Ge en forma de pirámides crecidas sobre una oblea de Si(001): (a) obtenido de la bibliografía [77], (b) obtenido experimentalmente en el ICMAB.

Cuando las islas que se forman en la superficie son “domes” o “superdomes”, el patrón de difracción cambia con respecto al caso de las pirámides. Como este tipo de islas tienen un tamaño relativamente grande, los puntos de difracción del “bulk” se verán muy claramente sobre la pantalla. De cada punto saldrán, de su parte superior, unas pequeñas líneas inclinadas debidas a las caras cristalinas de las islas. Éstas son las líneas de Chevron. El patrón esperado para una muestra en este tipo de islas se ve en la figura 5.10(a), mientras que la imagen de la pantalla para una muestra formada mayoritariamente por “domes” o “superdomes” se expone en la figura 5.10(b). Esta muestra fue realizada a 620° C y a 0.08 \AA/s y su espesor era de 56 monocapas (80 \AA). El tiempo necesario para crecer esta capa de Ge fue de 16 minutos aproximadamente.

Para su uso en dispositivos electrónicos u optoelectrónicos, las islas de Ge deben recubrirse por una fina capa de Si. Esta capa se crece epitaxialmente sobre la muestra con islas y, por tanto, presentará una reconstrucción (2×1) en su superficie. En cada muestra con islas de Ge realizada anteriormente se tapó la mitad de la oblea mediante una pantalla, impidiendo la llegada de átomos desde las celdas a la zona tapada. De este modo, se depositó la capa de recubrimiento solo en la parte destapada. Así, en una misma oblea, se tiene a la vez la estructura de islas con y sin recubrimiento por una capa de silicio.

Capítulo 5. Resultados de los análisis de crecimiento epitaxial mediante RHEED.

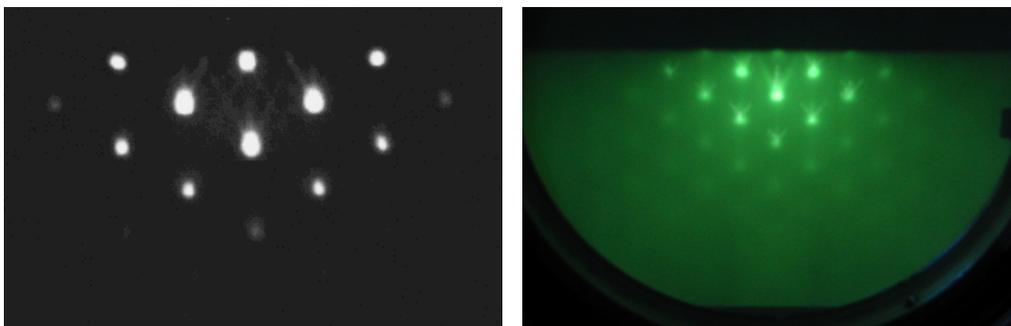


Figura 5.10: Patrón de difracción de una superficie que contiene islas de Ge en forma de “domes” y “superdomes” crecidas sobre una oblea de Si(001): (a) obtenido de la bibliografía [77], (b) tomado en el ICMAB.

Las capas de recubrimiento fueron depositadas a 300°C y a 1 \AA/s . Se utilizó una temperatura tan baja para evitar en la medida de lo posible el cambio de forma de las islas tapadas debido a la difusión de los átomos de Si y de Ge. El espesor del recubrimiento era de 30 \AA . El patrón de difracción de la zona en la que se deposita el recubrimiento de Si será semejante al mostrado en la figura 5.4 para la homoepitaxia del silicio.

5.4. $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x/\text{Si}(001)$.

La capas de la aleación $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ depositadas sobre Si se comportan de manera similar a cómo lo hacían las capas de Ge puro. La mayor diferencia radica en el hecho de que la diferencia entre el parámetro de red de la aleación y el Si es menor que entre el Ge y del Si. Por tanto la energía acumulada por la deformación de la red de la capa crecida es menor en el caso de la aleación y, como consecuencia de esto, se produce un aumento del espesor para el cual se produce la transición al crecimiento tridimensional y un mayor tamaño de las islas formadas. El aumento de espesor de la capa de mojado y del tamaño de las islas no tiene consecuencias apreciables en los patrones de difracción y, por tanto, sobre la pantalla aparecerá la misma serie de figuras de difracción que para el caso del crecimiento de Ge puro.

Como ya vimos para el sistema Ge/Si(001), las primeras monocapas atómicas depositadas de aleación $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ crecen pseudomórficamente sobre el sustrato. Por tanto, su patrón de difracción estará formado por un conjunto de barras verticales debido a la existencia de una reconstrucción (2×1) sobre la superficie (figura 5.11). En el ICMAB se realizó una muestra de estas características a una temperatura del sustrato de 550°C y a una velocidad de crecimiento de 0.84 \AA/s para el Si y 0.2 \AA/s para el Ge. La concentración

Capítulo 5. Resultados de los análisis de crecimiento epitaxial mediante RHEED.

de Ge en la aleación es de un 18 %, determinado mediante Raman. El espesor de esta capa es de 55 Å, tardando algo menos de 1 minuto en depositarse.

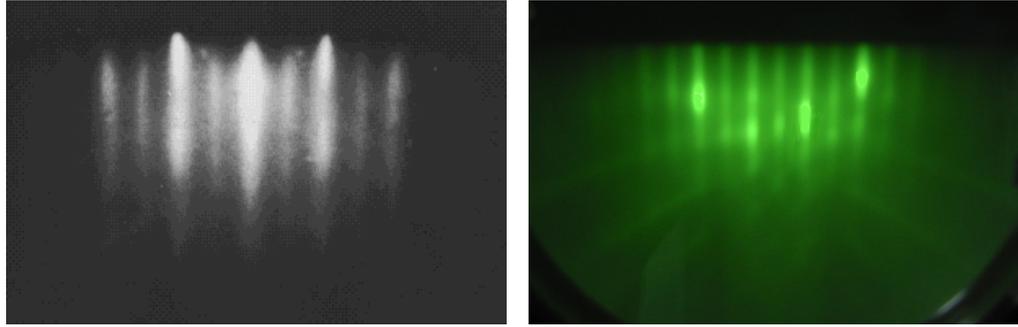


Figura 5.11: Patrón de difracción de la superficie de una capa pseudomórfica de la aleación $\text{Si}_{0.82}\text{Ge}_{0.18}$ crecida sobre una oblea de $\text{Si}(001)$, antes de producirse la transición al crecimiento tridimensional: (a) obtenido de la bibliografía [78], (b) obtenido experimentalmente en el ICMAB.

Una vez que se ha superado el espesor de la transición 2D-3D, nuclean una gran cantidad de islas sobre la superficie. Dependiendo de la forma de las islas, se obtendrán diferentes figuras de difracción. En el caso de pirámides o “hut clusters”, análogamente a lo que pasaba para el Ge, obtendremos el patrón mostrado en la figura 5.12. Esta muestra fue crecida a 550°C y a 0.84 \AA/s para el Si y 0.2 \AA/s para el Ge. La concentración de Ge en la aleación fue de un 18 %.

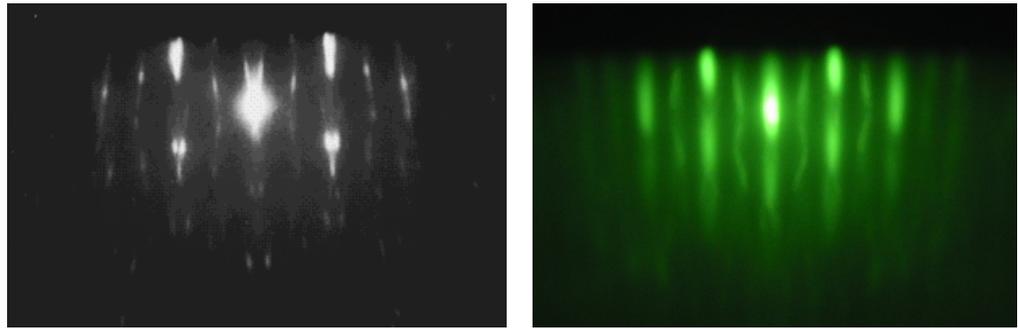


Figura 5.12: Patrón de difracción de una superficie que contiene islas de la aleación $\text{Si}_{0.82}\text{Ge}_{0.18}$ en forma de pirámides o “hut clusters”, crecidas sobre una oblea de $\text{Si}(001)$: (a) obtenido de la bibliografía [78], (b) obtenido experimentalmente en el ICMAB.

Sin embargo, si las islas formadas en la superficie son mayoritariamente “domes” o “superdomes”, el tipo de patrón obtenido será el mostrado en la figura 5.13. En este caso se depositaron 400 \AA de aleación a 550°C y a 0.093 \AA/s para el Si y 0.014 \AA/s para el Ge. El tiempo necesario para

Capítulo 5. Resultados de los análisis de crecimiento epitaxial mediante RHEED.

depositar esta cantidad de germanio fue de 1 hora aproximadamente. La aleación resultante contenía un 13 % de Ge.

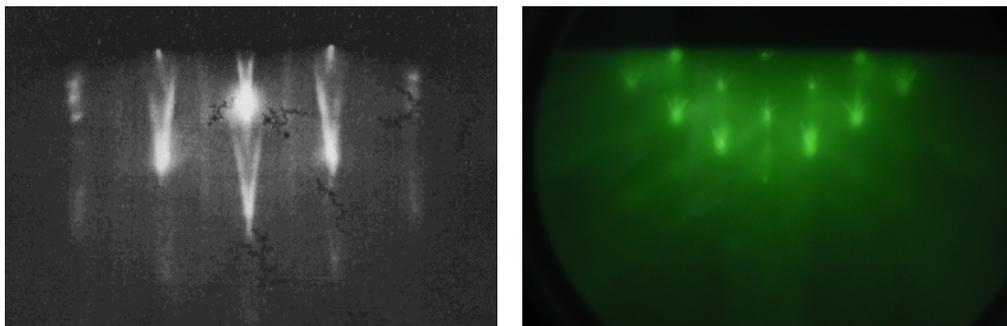


Figura 5.13: Patrón de difracción de una superficie que contiene islas de la aleación $\text{Si}_{0.87}\text{Ge}_{0.13}$ en forma de “domes” o “superdomes”, crecidas sobre una oblea de $\text{Si}(001)$: (a) obtenido de la bibliografía [79], (b) obtenido experimentalmente en el ICMAB.

Al igual que en el caso de las islas de Ge, las islas de la aleación $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ se recubrieron con una capa epitaxial de Si. Las condiciones de crecimiento fueron las mismas que para el recubrimiento de las islas de Ge puro. El patrón de difracción observado fue, una vez más, el de la reconstrucción (2×1) mostrado en la figura 5.4.

5.5. $\text{Si}_{1-y}\text{C}_y/\text{Si}(001)$.

En el crecimiento de una capa de aleación de silicio-carbono sobre una superficie de Si, la morfología de la capa depositada y, por tanto, el patrón de difracción resultante, depende en gran medida de la concentración de carbono de la aleación y de la temperatura del sustrato.

Para concentraciones de C menores del 2 % y temperaturas del sustrato menores de 500°C , se espera obtener capas pseudomórficas con la superficie plana, que se reordenan formando una reconstrucción (2×1) , debido a que casi toda la aleación está constituida por Si. Por tanto, el patrón que se obtuvo de una muestra crecida en el ICMAB a 450°C y a 0.04 \AA/s para el Si y 0.0002 \AA/s para el C, está formado por un conjunto de barras verticales, característico de la reconstrucción (2×1) (figura 5.14).

Existe una región muy amplia en temperaturas y concentraciones para las cuales se da un crecimiento tridimensional de la capa depositada. En estas condiciones, la rugosidad de la superficie es muy alta y, como consecuencia, en el patrón formado sobre la pantalla aparecen puntos de difracción muy

Capítulo 5. Resultados de los análisis de crecimiento epitaxial mediante RHEED.

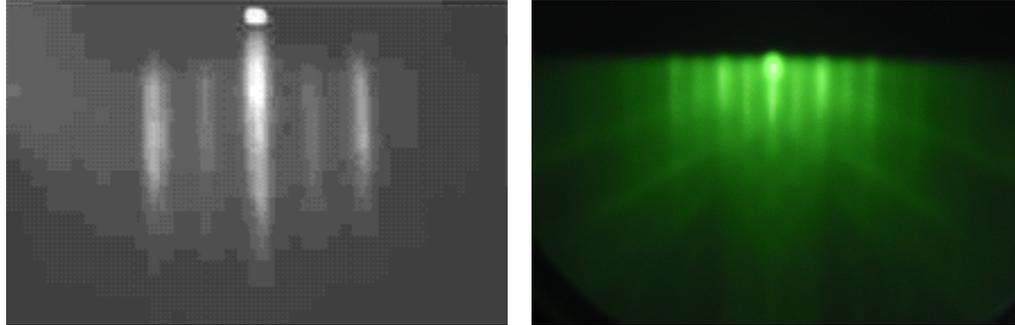


Figura 5.14: Patrón de difracción de la superficie de una capa pseudomórfica de la aleación $\text{Si}_{0,995}\text{C}_{0,005}$ crecida sobre una oblea de $\text{Si}(001)$, antes de producirse la transición al crecimiento tridimensional: (a) obtenido de la bibliografía [54], (b) obtenido experimentalmente en el ICMAB.

alargados en la dirección perpendicular a la superficie de la oblea, como se muestra en la figura 5.15. En la parte de la derecha de esta figura se observa el patrón generado por una muestra donde se creció una capa de la aleación de silicio-carbono con un contenido del 0.5 % de carbono. La temperatura del sustrato durante la deposición fue de 450°C y la velocidad de crecimiento fue de 0.0098 \AA/s para el Si y 0.0002 \AA/s para el C. El espesor de la capa depositada fue de 200 \AA .

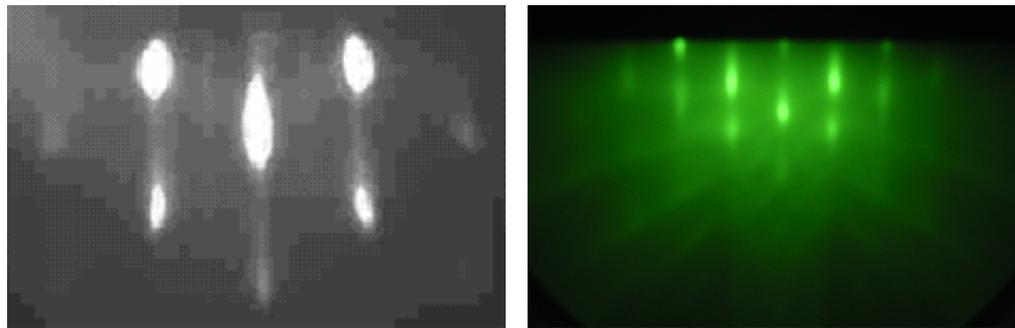


Figura 5.15: Patrón de difracción de la superficie de una capa de la aleación $\text{Si}_{0,98}\text{C}_{0,02}$ crecida sobre una oblea de $\text{Si}(001)$, justo después de producirse la transición al crecimiento tridimensional: (a) obtenido de la bibliografía [54], (b) obtenido en el ICMAB.

Por último, temperaturas no demasiado altas y concentraciones de carbono mayores del 4 % nos dan como resultado muestras policristalinas. La figura de difracción típica para este tipo de muestras, así como una fotografía de la pantalla del RHEED tomada durante el transcurso de un experimento, se exponen en la figura 5.16. Este experimento se llevó a cabo a 500°C y la velocidad de crecimiento fue de 0.0065 \AA/s para el Si y 0.0002 \AA/s para el C. La concentración de carbono en la aleación es de un 3 %.

Capítulo 5. Resultados de los análisis de crecimiento epitaxial mediante RHEED.

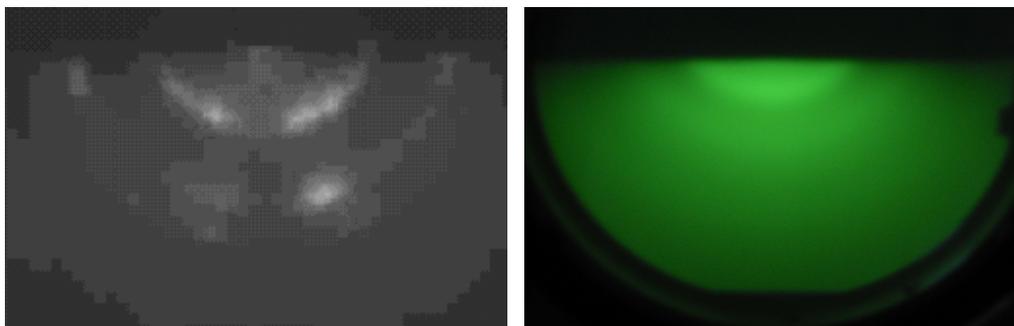


Figura 5.16: Patrón de difracción de una superficie de una capa policristalina de la aleación $\text{Si}_{0,97}\text{C}_{0,03}$ crecida sobre una oblea de $\text{Si}(001)$: (a) obtenido de la bibliografía [54], (b) obtenido experimentalmente en el ICMAE.

Una vez analizados mediante RHEED los resultados obtenidos en los crecimientos de capas de Si, Ge, $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ y $\text{Si}_{1-y}\text{C}_y$ sobre obleas de $\text{Si}(001)$ por MBE, se expondrán en el capítulo siguiente las conclusiones más relevantes que se derivan de este trabajo.

Capítulo 6

Conclusiones.

El método de crecimiento epitaxial de haces moleculares (MBE) es una técnica adecuada para la fabricación de estructuras multicapas con uniones abruptas y dopados muy precisos, necesarios para el desarrollo de nuevos dispositivos electrónicos u optoelectrónicos. Además, la técnica de difracción de electrones de alta energía con incidencia rasante (RHEED) es una herramienta "in situ" muy útil a la hora de determinar la morfología superficial de una muestra de forma sencilla, rápida, no destructiva y en tiempo real, y permite corregir los fallos en un crecimiento MBE durante el transcurso de un proceso.

Las conclusiones más relevantes del trabajo desarrollado han sido las siguientes:

a) Respecto a la epitaxia de haces moleculares:

- Durante la realización de este trabajo, en el Instituto de Ciencia de Materiales de Barcelona se ha llevado a cabo el montaje, puesta a punto y control de las variables de un sistema MBE de semiconductores tipo IV.
- Se ha realizado la calibración de las celdas de efusión de los elementos Si, Ge y C. Esta calibración ha consistido en la obtención de una función que represente adecuadamente, para cada elemento concreto, la variación de la velocidad de crecimiento del material que se deposita sobre el sustrato en función de la temperatura a la cual se someten las celdas de efusión. Para realizar dicha calibración, se han ideado y llevado a cabo una serie de experimentos, consistentes en el crecimiento de capas de Si, Ge, aleación $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ o aleación $\text{Si}_{1-y}\text{C}_y$ sobre una oblea de Si(001).
- Se ha realizado un estudio de las condiciones adecuadas de temperatura del sustrato y velocidad de deposición para la consecución de

Capítulo 6. Conclusiones.

crecimiento epitaxial y obtención de estructuras de puntos cuánticos.

- Aunque las estructuras crecidas durante la realización de este proyecto han sido muy sencillas, establecen los primeros pasos para la realización de estructuras multicapas complicadas con mayor interés tecnológico e industrial, imposibles de realizar con otras técnicas de crecimiento epitaxial.

b) Respecto a la difracción de electrones de alta energía con incidencia rasante:

- Se ha llevado a cabo el montaje y puesta en funcionamiento de un sistema RHEED acoplado a la cámara de crecimiento del MBE, para la caracterización "in situ" de las muestras crecidas.
- Se ha realizado la calibración del ángulo de incidencia del haz de electrones en la muestra. Este parámetro es decisivo a la hora de obtener información de los patrones de difracción de electrones, ya que para valores del ángulo de incidencia mayores que 2° , los electrones penetran demasiado en la muestra y no es posible observar la figura de difracción correspondiente solo a la capa más superficial.
- Esta técnica ha permitido comparar diferentes métodos de limpieza de las obleas de Si, y seleccionar el más adecuado a través del estudio de los patrones de difracción y de la información que éstos nos proporcionan sobre la perfección cristalina de la superficie, una vez realizada la limpieza. Se ha visto que el método más adecuado en nuestro caso es un método de tipo hidrofóbico, teniéndose en cuenta las necesidades de perfección superficial requeridas en el tipo de crecimientos que se han llevado a cabo.

Bibliografía

- [1] “Molecular beam epitaxy”, B.A. Joyce, Rep. Prog. Phys. **48**, 1637 (1985).
- [2] “Molecular beam epitaxy”, J.R. Arthur, Surf. Sci. **500**, 189 (2002).
- [3] <http://www.waferworld.com>
- [4] “Crystal growth” B. Pamplin, Ed. Pergamon Press (1980).
- [5] “Film Deposition by Molecular-Beam Techniques”, A.Y. Cho, J. Vac. Sci. Technol. **8**, S31 (1971).
- [6] “caracterización in situ de la morfología y los procesos de relajación durante el crecimiento mediante epitaxia por haces moleculares de heteroestructuras de semiconductores III-V”, María Ujué González Sagar-doy, Tesis Doctoral, Universidad Complutense de Madrid (2002).
- [7] “Tecnologías epitaxiales de crecimiento de cristales semiconductores”, V.A. Mishournyi, I.C. Hernández del Castillo, A.Yu. Gorbachev y A. Lastras Martínez, Avance y Perspectiva **21**, 21 (2002).
- [8] “Estudio por difracción de electrones (RHEED) y espectroscopía Auger (AES) de la heteroestructura ZnSe/CdTe/GaAs(100) crecida por epitaxia de haces moleculares (MBE)”, Francisco Servando Aguirre Tostado, Tesis Doctoral, Centro de Investigación de Estudios Avanzados del I.P.N. México (1998).
- [9] “Thermal response of a Knudsen cell-type effusion source to sudden heating-power changes”. A. Zehe, A. Ramírez y B.W. Muller, Surfaces y vacío **13**, 72 (2001).
- [10] <http://www.mbe-components.com/products/effusion/effusion.html>
- [11] “Basics of molecular beam epitaxy (MBE)”, F. Rinaldi. http://www-opto.e-technik.uni-ulm.de/forschung/jahresbericht/2002/ar2002_fr.pdf
- [12] “Analytical study of volumetric scroll pump for liquid hydrogen circulating system”, J. Nucl. Sci. Technol. **39**, 101 (2002).

BIBLIOGRAFÍA

- [13] <http://www.siemens.es>
- [14] “Phaenomenologische Theorie der Kristallabscheidung an Oberflaechen.I”, E. Bauer, Z. Kristallogr. **110**, 372 (1958).
- [15] “Nucleation and growth in metal-on-metal epitaxy: the influence of strain and surface reconstruction”, B. Fischer, Trabajo Fin de Carrera, Ecole Polytechnique Federale de Lausanne, Suiza (1998).
- [16] http://www.nottingham.ac.uk/ppzpjim/sect4_5.htm
- [17] “Thermal desorption of ultrathin silicon oxide layers on Si(111)”, A. Irajizad, N. Taghavinia, M. Ahadian y A. Mashaei, Semicond. Sci. Technol. **15**, 160 (2000).
- [18] “Kinetics of high-temperature thermal decomposition of SiO₂ on Si(100)”, M. Liehr, J.E. Lewis y G.W. Rubloff, J. Vac. Sci. Technol. A **5**, 1559 (1987).
- [19] “High-temperature SiO₂ decomposition at the SiO₂/Si interface”, R. Tromp, G.W. Rubloff, P. Balk y F.K. LeGoues, Phys. Rev. Lett. **55**, 2332 (1985).
- [20] http://www.nottingham.ac.uk/ppzpjim/sect2_3.htm
- [21] <http://www.venables.asu.edu/grad/sect14.html>
- [22] http://www.chem.qmw.ac.uk/surfaces/scc/scat1_6.htm
- [23] “Self-organization of nanostructures in semiconductor heteroepitaxy”, C. Teichert, Phys. Rep. **365**, 335 (2002).
- [24] “The structure of silicon surfaces from (001) to (111)”, A.A. Baski, S.C. Erwin y L.J. Whitman, Surf. Sci. **392**, 69 (1997).
- [25] “Stabilities of single-layer and bilayer steps on Si(001) surfaces”, D.J. Chadi, Phys. Rev. Lett. **59**, 1691 (1987).
- [26] “Fundamental processes in Si/Si and Ge/Si epitaxy studied by scanning tunneling microscopy during growth”, B. Voigtlander, Surf. Sci. Rep. **43**, 127 (2001).
- [27] “Analysis of growth on 75 mm Si(100) wafers by molecular beam epitaxy using in vacuo scanning tunneling microscopy”, G.G. Jernigan, P.E. Thompson y M.E. Twigg, Mater. Sci. Eng. B **89**, 133 (2002).

- [28] “Equilibrios de fase y procesos de cristalización”, V.A. Mishournyi, I.C. Hernández del Castillo, A.Yu. Gorbachev y A. Lastras Martínez, *Avance y Perspectiva* **21**, 205 (2002).
- [29] <http://www.nottingham.ac.uk/ppzpj/sect4.6.htm>
- [30] “Transition from island growth to step-flow growth for Si/Si(100) epitaxy”, B. Voigtlander, T. Weber, P. Smilauer y D.E. Wolf, *Phys. Rev. Lett.* **78**, 2164 (1997).
- [31] “Gas-source growth of group IV semiconductors:II. Growth regimes and the effect of hydrogen”, J.H.G. Owen, K. Miki, D.R. Bowler, C.M. Goringe, I. Goldfarb y G.A.D. Briggs, *Surf. Sci.* **394**, 91 (1997).
- [32] “New insight into the kinetics of Stranski-Krastanov growth of Ge on Si(001)”, V. Le Thanh, *Surf. Sci.* **492**, 255 (2001).
- [33] “Dislocation-free Stranski-Krastanow growth of Ge on Si(100)”, D.J. Eaglesham y M. Cerullo, *Phys. Rev. Lett.* **64**, 1943 (1990).
- [34] “Equilibrium size distributions of clusters during strained epitaxial growth”, G. Medeiros-Ribeiro, T.I. Kamins, D.A.A. Ohlberg, R. Stanley Williams, *Mater. Sci. Eng. B* **67**, 31 (1999).
- [35] “Kinetically self-Limiting growth of Ge islands on Si(001)”, M. Kästner, B. Voigtländer, *Phys. Rev. Lett.* **82**, 2745 (1999).
- [36] “Atomic force microscopy study of self-organized Ge islands grown on Si(100) by low pressure chemical vapor deposition”, G. Capellini, L. Di Gaspare, F. Evangelisti y E. Palange, *Appl. Phys. Lett.* **70**, 493 (1997).
- [37] “Surface evolution of faceted islands”, A. Rastelli y H. von Kanel, *Surf. Sci.* **515**, L493 (2002).
- [38] “Equilibrium size distributions of clusters during strained epitaxial growth”, G. Medeiros-Ribeiro, T.I. Kamins, D.A.A. Ohlberg y R. Stanley Williams, *Mat. Sci. Eng. B* **67**, 31 (1999).
- [39] “Cyclic growth of strain-relaxed islands”, F.K. LeGoues, M.C. Reuter, J. Tersoff, M. Hammar y R.M. Tromp, *Phys. Rev. Lett.* **73**, 300 (1994).
- [40] “Manipulations of size and density of self-assembled quantum dots grown by MOVPE”, J. Johansson, N. Carlsson y W. Seifert, *Physica E* **2**, 667 (1998).
- [41] “Properties of $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ three-dimensional islands”, J.S. Sullivan, E. Mateeva, H. Evans, D.E. Savage y M.G. Lagally, *J. Vac. Sci. Technol. A* **17**, 2345 (1999).

BIBLIOGRAFÍA

- [42] “Growth of self-assembled homogeneous SiGe-dots on Si(100)”, P. Schittenhelm, G. Abstreiter, A. Darhuber, G. Bauer, P. Werner y A. Kosogov, *Thin Solid Film* **294**, 291 (1997).
- [43] “AFM and RHEED study of Ge/Si(001) quantum dot modification by Si capping”, J.L. Bischoff, C. Pirri, D. Dentel, L. Simon, D. Bolmont y L. Kubler, *Mater. Sci. Eng. B* **69**, 374 (2000).
- [44] “Role of hydrogen during Si capping of strained Ge or Si_{1-x}Ge_x hut clusters”, D. Dentel, J.L. Bischoff, L. Kubler y D. Bolmont, *Thin Solid Film* **336**, 49 (1998).
- [45] “Surface smoothing induced by epitaxial Si capping of rough and strained Ge or Si_{1-x}Ge_x morphologies: a RHEED and TEM study”, D. Dentel, J.L. Bischoff, L. Kubler, J. Werckmann y M. Romeo, *J. Cryst. Growth* **191**, 697 (1998).
- [46] “Si overgrowth of self-assembled Ge clusters on Si(001)-a scanning tunnelling microscopy study”, M. Kummer, B. Vogeli y H. von Kanel, *Mater. Sci. Eng. B* **69**, 247 (2000).
- [47] “Electronic structure and optical properties of Si_{1-x}Ge_x alloys”, F. Ben Zid, A. Bhouiri, H. Mejri, M. Said, N. Bouarissa, J.L. Lazzari, F. Arnaud d’Avitaya y J. Derrien, *Physica B* **322**, 225 (2002).
- [48] “On the effective lattice parameter of binary alloys”, V.A. Lubarda, *Mech. Mater.* **35**, 53 (2003).
- [49] “Si/Si_{1-x}Ge_x and Si/Si_{1-y}C_y heterostructures: materials for high-speed field-effect transistors”, F. Schaffler, *Thin Solid Films* **321**, 1 (1998).
- [50] “Strain symmetrization effects in pseudomorphic Si_{1-y}C_y/Si_{1-x}Ge_x superlattices”, K. Eberl, S.S. Iyer y F.K. LeGoues, *Appl. Phys. Lett.* **64**, 739 (1994).
- [51] “Electrical properties of Si_{1-x}C_x alloys and modulation doped Si/Si_{1-x}C_x/Si structures”, W. Faschinger, S. Zerlauth, G. Bauer y L. Palmethofer, *Appl. Phys. Lett.* **67**, 3933 (1995).
- [52] “The growth and characterization of Si_{1-y}C_y alloys on Si(001) substrate”, K. Eberl, S.S. Iyer, J.C. Tsang, M.S. Goorsky y F.K. LeGoues, *J. Vac. Sci. Technol. B* **10**, 934 (1992).
- [53] “Growth conditions for complete substitutional carbon incorporation into Si_{1-y}C_y layers grown by molecular beam epitaxy”, S. Zerlauth, H. Seyringer, C. Penn y F. Schäffler, *Appl. Phys. Lett.* **71**, 3826 (1997).

- [54] “Epitaxy of carbon-rich silicon with MBE”, P. Laveant, G. Gerth, P. Werner y U. Gosele, *Mater. Sci. Eng. B* **89**, 241 (2002).
- [55] “Synthesis of $\text{Si}_{1-y}\text{C}_y$ alloys by molecular beam epitaxy”, S.S. Iyer, K. Eberl, M.S. Goorsky, F.K. LeGoues, J.C. Tsang y F. Cardone, *Appl. Phys. Lett.* **60**, 356 (1992).
- [56] “Electron microprobe analysis”, S.J.B. Reed, Ed. Cambridge University Press (1993).
- [57] “Microscopía electrónica de barrido y microanálisis por rayos X”, M. Aballe, J. López Ruiz, J.M. Badía y P. Adeva, Ed. Rueda/CSIC (1996).
- [58] “Introduction to solid state physics”, C. Kittel, Ed. John Wiley and Sons, 7^a ed. (1996).
- [59] “Electron microscopy and analysis”, P.J. Goodhew y F.J. Humphreys, Ed. Taylor & Francis (1988).
- [60] “Instruction manual. RHEED system RH30”, Staib instrumente (2002).
- [61] <http://www.terra.es/personal3/cjdl2001/webrasca/Html/curie.htm#luminescencia>
- [62] “Reflection high-energy electron diffraction (RHEED)”, Y. Jiu Jin, <http://spintronics.inha.ac.kr/lecturenote/surface022/RHEED.ppt>
- [63] “A review of the geometrical fundamentals of reflection high-energy electron diffraction with application to silicon surfaces”, J.E. Mahan, K.M. Geib, G.Y. Robinson, R.G. Long, *J. Vac. Sci. Technol. A* **8**, 3692 (1990).
- [64] http://www.tu-chemnitz.de/physik/HLPH/vl_ws_03_04/wpf01.pdf
- [65] “Electron microscopy, principles and fundamentals”, Ed. S. Amelinckx, D. van Dyck, J. van Landuyt y G. van Tendeloo, VCH (1997).
- [66] “Elaboration et caractérisation structurale des jonctions Fe/MgO/Fe”, J. Faure-Vincent, Trabajo Fin de Carrera, Universidad Henri Poincaré, Nancy I (2001).
- [67] “Analysis of RHEED pattern from semiconductor surfaces”, M. Dabrowska-Szata. *Mater. Chem. Phys.* **81**, 257 (2003).
- [68] <http://mrlxp2.mrl.uiuc.edu/rheed/index.html>
- [69] “Determination of the shape of self-organized InAs/GaAs quantum dots by reflection high energy electron diffraction”, H. Lee, R. Lowe-Webb, W. Yang y P. C. Sercel. *Appl. Phys. Lett.* **72**, 812 (1998).

BIBLIOGRAFÍA

- [70] “Diffraction determination of the structure of metastable three-dimensional crystals of Ge grown on Si(001)”, C.E. Aumann, Y.-W. Mo, M.G. Lagally, *Appl. Phys. Lett.* **59**, 1061 (1991).
- [71] “Epitaxia por haces moleculares (MBE) de heteroestructuras semiconductoras III-V con fuerte desajuste de parámetros de red”, Ana Ruiz y Ruiz de Gopegui, Tesis Doctoral, Universidad Complutense de Madrid (1989).
- [72] “Reflection high-energy electron diffraction study of Si(100) homoepitaxy by femtosecond pulsed laser deposition”, M.S. Hegazy, Tesis Doctoral, Universidad de El Cairo (1997).
- [73] “On the origin of RHEED intensity oscillations”, G.S. Petrich, P.R. Pukite, A.M. Wowchak, G.J. Whaley, P.I. Cohen y A.S. Arrott, *J. Cryst. Growth* **95**, 23 (1989).
- [74] “Surface preparation of Si substrates for epitaxial growth”, K. Miki, K. Sakamoto y T. Sakamoto, *Surf. Sci.* **406**, 312 (1998).
- [75] “RHEED investigation of limiting thickness epitaxy during low-temperature Si-MBE on (100) surface”, A.I. Nikiforov, B.Z. Kanter y O.P. Pchelyakov, *Thin Solid Films* **336**, 179 (1998).
- [76] “On the formation of self-assembled Ge/Si(001) quantum dots”, V. Le Thanh, P. Boucaud, Y. Zheng, A. Younsi, D. Debarre, D. Bouchier y J.-M. Lourtioz, *J. Cryst. Growth* **201**, 1212 (1999).
- [77] “Temperature dependence of the transition from two-dimensional to three-dimensional growth of Ge on (001)Si studied by reflection high-energy electron diffraction”, V. Cimalla and K. Zekentes, *Appl. Phys. Lett.* **77**, 1452 (2000).
- [78] “New insights into the kinetics of the stress-driven two-dimensional to three-dimensional transition”, K.M. Chen, D.E. Jesson, S.J. Pennycook, T. Thundat y R.J. Warmack, *J. Vac. Sci. Technol. B* **14**, 2199 (1996).
- [79] “Fabrication of SiGe quantum dots: a new approach based on selective growth on chemically prepared H-passivated Si(100) surfaces”, V. Le Thanh, *Thin Solid Films* **321**, 98 (1998).