

DEPARTAMENTO DE FÍSICA APLICADA

CRECIMIENTO DE LOS COMPUESTOS II-VI MEDIANTE
MOCVD: APLICACIÓN AL CRECIMIENTO DE CdTe, HgTe y
 $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$

IVÁN MORA SERÓ

UNIVERSITAT DE VALENCIA
Servei de Publicacions
2004

Aquesta Tesi Doctoral va ser presentada a València el dia 23 de Juliol de 2004 davant un tribunal format per:

- D. Alfredo Segura García Del Río
- D^a. M^a Carmen Martínez Tomás
- D^a. Carmen Ocal García
- D^a. Magdalena Aguiló Díaz
- D. Ernesto Dreguez Delgado

Va ser dirigida per:

D. Vicent Muñoz Sanjosé

©Copyright: Servei de Publicacions
Iván Mora Seró

Depòsit legal:

I.S.B.N.:84-370-6078-8

Edita: Universitat de València
Servei de Publicacions
C/ Artes Gráficas, 13 bajo
46010 València
Spain
Telèfon: 963864115

VNIVERSITAT Đ VALÈNCIA

Departament de Física Aplicada i Electromagnetisme



“Crecimiento de compuestos II-VI mediante
la técnica MOCVD: Aplicación al
crecimiento
de CdTe, HgTe y $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ ”

Tesis Doctoral
Iván Mora Seró
2004



UNIVERSITAT DE VALÈNCIA

Departamento de Física Aplicada
Edificio de Investigación
c/ Dr. Moliner nº 50
46100 Burjassot (Valencia) Spain
Tel: +34 96-3864345
FAX : +34 96-3983146

En Vicente Muñoz Sanjosé,
Catedràtic de Física Aplicada de la Universitat de Valencia

INFORMA:

Que la present memòria de investigació titulada **“Crecimiento de compuestos II-VI mediante la técnica MOCVD: Aplicación al crecimiento de CdTe, HgTe, y $Hg_{1-x}Cd_xTe$ ”**, ha estat realitzada sota la seua direcció en el Departamento de Física Aplicada i Electromagnetisme de la Universitat de València pel llicenciat En Iván Mora Seró, i que constitueix la seua Tesi per a optar al grau de Doctor en Física.

I perquè així conste, en compliment de la legislatura vigent, presenta en la Universitat de València la referida Tesi Doctoral.

Burjassot, 1 de maig de 2004

Signat: Vicente Muñoz Sanjosé

A Belén

A mi familia

Índice

Agradecimientos.....	v
Capítulo 1: Introducción.....	1
Referencias Capítulo 1.....	10
Capítulo 2: Técnicas Experimentales.....	13
2.1. La técnica de crecimiento de capas delgadas MOCVD.....	14
2.1.1. Las técnicas de crecimiento de capas delgadas.....	14
2.1.2. Fundamentos de la técnica MOCVD.....	18
2.1.3. Condiciones cinéticas.....	21
2.1.4. Condiciones hidrodinámicas y transporte de masa.....	22
2.1.5. Simulación numérica del crecimiento MOCVD.....	24
2.1.6. Mecanismos limitadores del proceso de crecimiento.....	26
2.1.7. El gas portador.....	29
2.1.8. Los precursores metalorgánicos.....	31
2.1.9. Los substratos.....	33
2.1.10. Nuestro laboratorio MOCVD.....	35
2.1.11. Nuestro sistema MOCVD.....	40

2.2. Técnicas de caracterización.....	51
2.2.1. Microscopía de fuerzas atómicas.....	52
2.2.2. Microscopía electrónica de barrido.....	53
2.2.3. Difracción de rayos X.....	56
2.2.3.1. Difractómetro de polvo.....	58
2.2.3.2. Análisis de texturas.....	60
2.2.4. Espectroscopía Raman.....	62
2.2.5. EDS.....	64
Referencias Capítulo 2.....	66

Capítulo 3: Los Materiales y su crecimiento mediante MOCVD:

Generalidades.....	69
3.1. El CdTe.....	70
3.1.1 Características físicas del CdTe.....	70
3.1.2 Aplicaciones tecnológicas del CdTe.....	74
3.2. El HgTe.....	76
3.2.1 Características físicas del HgTe.....	76
3.2.2 Aplicaciones tecnológicas del HgTe.....	78
3.3. El $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$	79
3.3.1 Características físicas del $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$	79
3.3.2 Aplicaciones tecnológicas del $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$	80
3.4. Antecedentes.....	82
3.4.1 Crecimiento MOCVD del CdTe.....	82
3.4.2 Crecimiento MOCVD del HgTe.....	87
3.4.3 Crecimiento MOCVD del $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$	89
3.5. Gas portador en el crecimiento del CdTe, HgTe y $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$	90
3.6. Precursores metalorgánicos en el crecimiento del CdTe, HgTe y $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$	91
Referencias Capítulo 3.....	98

Capítulo 4: Crecimiento del CdTe.....105

4.1. Crecimiento de CdTe sobre vidrio.....	106
4.1.1. Consideraciones previas y condiciones experimentales.....	107
4.1.2. Estudio del crecimiento y de la morfología superficial en función de la ratio VI/II.....	112
4.1.3. Estudio en función de la temperatura de crecimiento.....	116
4.1.4. Simulación numérica.....	118
4.1.5. Estudio en función del tratamiento térmico <i>in situ</i> post-crecimiento.....	120
4.2. Crecimiento de CdTe sobre GaAs.....	130
4.2.1. Consideraciones previas y condiciones experimentales.....	131
4.2.2. Estudio en función del tratamiento químico y térmico pre-crecimiento.....	132
4.2.3. Estudio en función de la temperatura de crecimiento.....	143
4.2.4. Estudio en función del tiempo de crecimiento.....	146
4.3. Crecimiento de CdTe sobre GaS.....	160
Referencias Capítulo 4.....	164

Capítulo 5: Crecimiento del HgTe.....169

5.1. Consideraciones previas.....	170
5.2. Estudio en función de la temperatura de crecimiento.....	179
5.3. Problema de la doble entrada.....	184
5.3.1. Simulación numérica de la doble entrada.....	185
5.3.2. Resultados experimentales.....	188
Referencias Capítulo 5.....	193

Capítulo 6: Crecimiento del Hg_{1-x}Cd_xTe.....197

6.1. Consideraciones previas.....	197
6.2. Caracterización de las capas de Hg _{1-x} Cd _x Te.....	200
Referencias Capítulo 6.....	211

Capítulo 7: Principales aportaciones y conclusiones.....	213
Apéndice I: Ejemplo de programa de crecimiento en el reactor	
Quantax 226.....	219
Apéndice II: Introducción a la Teoría del Escalado Dinámico.....	225
Referencias Apéndice II.....	233
Apéndice III: Siglas y abreviaturas empleadas.....	235

Agradecimientos

Hace seis años nos encontrábamos esperando con ilusión un camión. Un camión que traía un reactor MOCVD, y con él, el principio de una nueva aventura. Desde entonces la instalación de un nuevo laboratorio, el inicio de una nueva línea de investigación, el primer crecimiento, el primer análisis EDS, la primera foto SEM donde se veían apenas unas micras de material sobre un substrato de GaAs, lo teníamos, eso sólo era el principio. El principio de un camino que ha conducido hasta esta tesis, camino que no ha sido llano, pero afortunadamente he encontrado unos magníficos compañeros de viaje, sin su ayuda, no hubiera podido remontar las cuestas que han ido apareciendo. Tantos compañeros y tanto que agradecerles, a todos muchas gracias.

En primer lugar quiero agradecer a Vicent Muñoz, que dirigiera esta tesis, el enorme trabajo que ha invertido, la ilusión con la que lo ha hecho y ha sabido transmitir, pero sobre todo quiero agradecer su amistad, trabajar con un amigo es un lujo que no esta al alcance de todos, yo he tenido esa suerte, moltíssimes gràcies Vicent.

Pero aunque parezca mentira mi suerte no se ha acabado aquí, sin mis compañeros y amigos Ramón y Jesús este trabajo hubiera sido imposible, como imposible enumerar todos los favores y ayuda que me han ofrecido y todas las conversaciones que han ayudado a configurar esta memoria, os debo una bien gorda. También quiero agradecer al resto de miembros del grupo de crecimiento, que han ido pasando a lo largo de este viaje, su ayuda abnegada, Carmén, siempre dispuesta ayudar, Cándid, que me guió en mis primeros pasos de laboratorio, M^a José, que puso orden en el caos, Nicolai y Yuri, su ayuda fue

fundamental para instalar el laboratorio. Trabajar en este grupo no ha sido trabajar, ha sido disfrutar.

De igual modo quiero hacer extensivo este agradecimiento a todos los miembros del departamento de Física Aplicada de la Universitat de València, me habéis enseñado y aguantado un montón de cosas. Gracias a Alfredo Segura por estar siempre dispuesto a aclararme múltiples dudas y por habernos proporcionado GaS en forma de substrato, También quiero agradecer especialmente a Jesús González su ayuda en las medidas de espectroscopía Raman. Gracias a Pepe, en el taller hemos trabajado y reído mucho, gracias a Juan y a Carmina y todo el personal de administración que ha pasado por el departamento, me habéis sacado de más de un apuro. Quiero recordar especialmente al personal “joven” del departamento, y los buenos momentos que hemos pasado, gracias Lluís, Julio, Antonio, Javi, Cándid, Juan Francisco, Benito, Pepe, Ángela, Chimo, Pere, Jaume, Martina... colectivo que se va ampliando y con el que da gusto trabajar.

Desde hace dos años he compartido la investigación para la realización de la tesis doctoral con la investigación en el grupo de materiales electroactivos y fotoactivos de la Universitat Jaume I de Castelló donde trabajo actualmente, quiero agradecer a mis compañeros, Juan, Germà, Fran, Jorge y Àngela, su comprensión y apoyo en mi “doble vida” investigadora.

De nuevo he de estar muy agradecido a Lluís, no sólo tuve el privilegio de estudiar con él, sino que hemos hecho el doctorado en el mismo departamento y ahora también trabaja en Castellón, a lo largo de todos estos años he acumulado una lista enorme de deudas con él, y siempre ha estado ahí para lo que haya hecho falta, moltes gràcies Lluís. También quiero recordar a mis otros compañeros de estudios que al igual que nosotros se han embarcado en el viaje del doctorado, Ricard, Miquel, Alícia, Pere, Pep, Pau, Luis, moltes gràcies amics.

También quiero agradecer especialmente su ayuda y las múltiples cosas que me han enseñado al personal de los distintos centros que han colaborado para que este trabajo salga adelante. En especial a Vicent Sallet, Jean François Rommelluere, y Robert Triboulet del Laboratoire de Physique des Solides de Bellevue, ellos me enseñaron los principios del reactor MOCVD, a Celia Polop y Carmen Ocal del Instituto de Ciencia de los Materiales de Madrid, que han realizado las medias de AFM y con las que hemos pasado muy buenos

momentos discutiendo de los resultados, a Magdalena Aguiló de la Universitat Rovira i Virgili de Tarragona, que ha realizado las medidas de texturas mediante difracción de rayos X de las muestras de CdTe, y que me ha enseñado multitud de aspectos de esta técnica tan importante a la hora de caracterizar materiales.

Por último quiero hacer una mención especial a mi familia, mis padres, mi hermano mis iaios, ellos han aguantado mis neuras con buen carácter y sin ellos no estaría aquí. Y a ti, Belén, que me has apoyado en tantos y tantos momentos, y con quien ahora tengo la suerte de compartir mi vida, has estado conmigo todos y cada uno de los días que he dedicado a esta tesis y siempre me has brindado tu apoyo con la mejor de las sonrisas, gracias.

Finalmente quiero agradecer a todas las personas que no he mencionado explícitamente, pero que han estado ahí, serían imposibles de enumerar, así como a los miembros del tribunal de tesis doctoral que han aceptado amablemente juzgar mi trabajo. A todos muchas gracias.

Capítulo 1

Introducción

En este comienzo del siglo XXI y con el fin del siglo XX, ese siglo que aun sentimos tan nuestro que nos cuesta reconocerlo como pasado, no es mal momento para la reflexión. En este mundo cambiante se hace necesario saber de dónde venimos, dónde estamos y a dónde queremos ir. Creo que es una reflexión que no está de más en una tesis científica ya que uno de los principales motivos de los cambios, de la forma y del camino del futuro actual se debe, sin lugar a dudas, a la revolución científica y tecnológica del siglo XIX y sobretodo del XX.

Pese a que en las llanuras africanas homínidos anteriores al Homo Sapiens ya conocían la tecnología del fuego, no fue hasta miles de años después que la ciencia logro explicar ese fenómeno. Pero a partir de la revolución industrial, la necesidad de nueva y más potente tecnología, así como la existencia de una base científica cada vez más sólida hicieron que los papeles de la ciencia y de la tecnología se invirtieran. Así, la tecnología actual requiere de la ciencia aplicada para su avance, pero también requiere de la ciencia básica, ya que la ciencia básica de hoy será la base de la tecnología del mañana.

Nuestro país ha tardado es subirse al carro de este proceso. Con una revolución industrial prácticamente inexistente, no es extraño que no pocos de nuestros mayores recuerden el trillo tirado por mulos o hayan usado un arado, con el mismo sistema de tracción, prácticamente idéntico al de los romanos. Afortunadamente el desarrollo económico ha permitido un mayor acceso a la universidad y ha demostrado que la escasa

producción científica de nuestro país comparada con los países de nuestro entorno europeo, tenía su origen en los obsoletos planteamientos económicos y sociales, además de en una inadecuada política científica, y no en la falta de capacidad del personal investigador. Cada vez son más los investigadores españoles reconocidos internacionalmente y los grupos de investigación que trabajan codo con codo con grupos punteros de todo el mundo. Pero con mucha más frecuencia de la deseable, mucho de este trabajo se realiza en el extranjero. La ciencia de vanguardia requiere, cada vez más, de costosos equipos para no detener su avance, equipos que eran de difícil acceso en nuestro país. Pero, más lentamente de lo que deseáramos, estas carencias se van parcialmente subsanando, y creo que se debería apostar sin miedo por la ciencia hecha desde aquí. Esto sin duda plantea un coste económico que yo no sabría valorar, pero también unos beneficios que sí me son mucho más imaginables. El desarrollo de tecnologías y ciencia propia producirá un doble beneficio económico, el propio de su rentabilización y el correspondiente al ahorro en tecnología foránea, además de un mayor grado de formación del personal investigador, siempre recomendable en este mundo cada vez más globalizado, y cabe esperar un beneficio social intrínseco a los avances tecnológicos y científicos.

Este panorama general sigue siendo aplicable, en grandes líneas, cuando nos abrimos camino entre las ramas del árbol de la ciencia, y en concreto, desde el punto de vista del trabajo científico que supone esta tesis, cuando encontramos la rama del crecimiento cristalino, rama que centrará nuestro interés de ahora en adelante.

La fascinación del ser humano por los cristales es antigua, las formas regulares y las caras lisas de cristales como la sal, contrastaban significativamente con otros aspectos, a primera vista, caóticos y aleatorios de la naturaleza. Sin embargo, la capacidad de formar estos cristales artificialmente es relativamente reciente. El uso de cristales sintéticos fue escaso antes de la Segunda Guerra Mundial, reduciéndose prácticamente a los rubíes. Durante ese conflicto bélico se emplearon cristales como transductores piezoeléctricos, dispositivos resonantes para el control de frecuencias de radio, diodos de punto de contacto y en el comienzo de aplicaciones militares en el infrarrojo. Sin lugar a dudas, si los campos de aplicación del crecimiento cristalino se vieron ampliados durante la guerra, la invención del transistor en 1948 dio el impulso definitivo de cara a la investigación en este campo, investigación que se nutrió de los trabajos de múltiples autores de comienzos del siglo XX

(Nernst, Czochralski, Bridgman, por citar a algunos) y que rápidamente encontró una salida tecnológica al trabajo científico realizado con anterioridad [1].

La invención del transistor, así como el desarrollo de la base teórica, abrieron un amplio abanico de posibilidades que inmediatamente plantearon nuevos retos en el crecimiento cristalino de materiales semiconductores. Para perfeccionar los dispositivos existentes era necesaria una mayor calidad cristalina, un mayor control de las impurezas, que juegan un papel clave en los semiconductores, así como una mayor capacidad de integración. Estos retos requerían nuevas y más perfeccionadas técnicas de crecimiento cristalino. La fabricación de dispositivos complejos con dimensiones del orden de 10-1000 Å requiere de métodos de crecimiento epitaxial con un preciso control del crecimiento, incluyendo la habilidad de cambiar de composición en un periodo de unos pocos Å de capa delgada. Otro requisito a exigir a estas técnicas es la capacidad de crecer capas de alta pureza, así como poder introducir controladamente impurezas para obtener un comportamiento tipo n , tipo p o semiaislante, sin olvidar los requerimientos económicos [2].

Este es el caso de la técnica de crecimiento de capas delgadas mediante la pirólisis de compuestos metalorgánicos, a la que nos referiremos de ahora en adelante por su acrónimo en inglés MOCVD (MetalOrganic Chemical Vapour Deposition). En la actualidad el MOCVD se ha convertido en una importante técnica en la manufactura de capas delgadas para su aplicación en dispositivos optoelectrónicos de estado sólido [3, 4]. Por otro lado el MOCVD es una técnica de crecimiento que está siendo utilizada con profusión en el estudio de materiales semiconductores III-V y II-VI. En concreto, los materiales semiconductores II-VI presentan unas características que los hacen muy interesantes de cara al desarrollo de dispositivos optoelectrónicos en el rango del infrarrojo al ultravioleta. Si bien estas expectativas se han visto satisfechas en muchos casos, en otros se han planteado dificultades sobre todo debidas a la aparición de defectos durante el crecimiento así como la dificultad de dopado debido a fenómenos de autocompensación. El estudio de los materiales II-VI se extiende a los semiconductores tanto de gap estrecho, como el $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ y sus materiales constituyentes CdTe y HgTe [5, 6], como de gap ancho como el ZnTe , ZnSe [5], o ZnO [7, 8, 9], por citar algunos de los materiales más representativos.

En este sentido, el grupo de crecimiento cristalino de la Universidad de Valencia ha querido hacer un apuesta por introducir técnicas actuales, que pese haber demostrado su valía en el contexto internacional no han sido lo suficientemente explotadas en el panorama nacional. Esta apuesta ha requerido un esfuerzo tanto económico como logístico de cara a la instalación, desde cero, de un laboratorio MOCVD, con un considerable esfuerzo por parte de todos los miembros del grupo. Pero creemos que el esfuerzo se ha visto recompensado y ha servido de base para poder plantearnos investigaciones experimentales antes sólo concebibles en el extranjero. La reciente instalación de un segundo reactor MOCVD es un claro indicador de la consolidación del trabajo desarrollado en el laboratorio MOCVD dentro del marco global de investigaciones que el grupo de crecimiento cristalino de la Universidad de Valencia realiza en la actualidad.

Así, el trabajo realizado en la presente tesis se ha encaminado a conseguir un doble objetivo, por un lado iniciar y consolidar una nueva línea de investigación de nuestro grupo, centrada en el crecimiento y caracterización estructural de materiales semiconductores II-VI crecidos mediante la técnica MOCVD, y por otro estudiar diferentes aspectos del crecimiento MOCVD de CdTe, HgTe y $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ que no han sido analizados suficientemente en la literatura. Las diferentes características de estos materiales nos han permitido explorar en un amplio rango las posibilidades de esta técnica. A la hora de conseguir estos objetivos ha resultado de gran interés la experiencia previa del grupo en el crecimiento de estos materiales en volumen, de CdTe mediante el método de Bridgman, y del HgTe y $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ mediante el Travelling Heated Method (THM).

La primera experiencia de crecimiento de CdTe se remonta a 1971 y fue realizada por Manasevit y Simpson [10], que por otro lado son unos de los pioneros de la técnica MOCVD. Los primeros trabajos informando del crecimiento MOCVD de $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ [11, 12], tuvieron que esperar una década debido principalmente a las dificultades en mantener la presión de vapor del Hg, sobre la capa que se estaba creciendo, superior a la presión de vapor de equilibrio, con el fin de evitar la reevaporación del Hg depositado en la capa. Desde entonces se ha dedicado un gran esfuerzo a su estudio [2, 5, 6, 13, 14, 15, 16, 17], por citar algunas revisiones y libros.

El CdTe es un material bien establecido empleado en la fabricación de detectores de rayos X y gamma [18], de guías ópticas [19] y de células solares [20, 21]. Entre otras

posibilidades, el CdTe se puede obtener por MOCVD mediante un proceso estándar, los precursores de ambos elementos se introducen por una misma entrada de gases alcanzando el sustrato caliente mediante convección y difusión, donde se pirolizan y dan lugar al depósito de CdTe. Debido a la alta plasticidad del CdTe, se pueden obtener capas sobre sustratos con un fuerte desacople de parámetro de red o sobre sustratos amorfos. Como veremos posteriormente, hemos aprovechado estas propiedades para estudiar el crecimiento MOCVD de CdTe sobre diversos tipos de sustratos: sobre un sustrato con estructura cúbica como el GaAs, un sustrato amorfo como el vidrio y un sustrato laminar como el GaS. El trabajo aquí expuesto se ha completado con el realizado por otro miembro del grupo, Jesús Zúñiga [22], donde se estudia el crecimiento MOCVD del CdTe sobre un sustrato hexagonal como el zafiro. El crecimiento del CdTe sobre cada uno de estos sustratos presenta un interés específico. El crecimiento de CdTe sobre GaAs permite crecer capas de alta calidad que se pueden emplear como capa de transición en el crecimiento de $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ y en la fabricación de detectores de rayos X y gamma, pero la discrepancia entre los parámetros de red del CdTe y del GaAs, 14.7%, motiva que se pueda crecer CdTe con orientación (111) o (100) sobre GaAs(100). La obtención de capas de uno u otro tipo requiere de un estudio sistemático de las condiciones de crecimiento, así como del tratamiento del sustrato, lo que se ha analizado con detenimiento.

Por otro lado, el crecimiento de CdTe sobre vidrio por MOCVD ha recibido históricamente poca atención, el trabajo de T.L. Chu et al. [23] es uno de los escasos ejemplos, principalmente debido a que el MOCVD se presentaba como una opción cara en la fabricación de células solares. Pero el crecimiento sobre vidrio por MOCVD ha cobrado un nuevo interés debido a que el CdTe presenta grandes posibilidades para aplicaciones fotovoltaicas en el espacio [24, 25], donde un mayor gasto de producción es aceptable, y en el guiado de ondas [19]. Así, hemos analizado este problema prestando un especial interés al estudio del tratamiento térmico in situ postcrecimiento que nos ha permitido obtener capas de CdTe sobre vidrio con granos de gran tamaño, lo que es clave en la obtención de una buena célula solar.

Por lo que respecta al crecimiento MOCVD de CdTe sobre GaS, el interés radica en el tipo de enlace que forma el CdTe con el GaS(001). El GaS es un material laminar que presenta enlaces covalentes fuertes en las direcciones (100) y (010), pero en la dirección

(001) presenta enlaces débiles de tipo Van der Waals que lo hacen fácilmente exfoliable en esta dirección. Se ha determinado que el enlace entre el CdTe crecido sobre GaS es también débil lo que ha permitido adicionalmente separar la capa del substrato y poder estudiar la capa de CdTe bajo alta presión en una celda de yunques de diamante.

El HgTe, por su parte, ha sido empleado como substrato para el crecimiento epitaxial, contacto óhmico [26] o como capa absorbente de rayos X blandos en detectores [27]. La mezcla del CdTe y el HgTe constituye el compuesto ternario $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ que es el material más empleado en la fabricación de detectores infrarrojos [6]. El crecimiento MOCVD de HgTe plantea requerimientos significativamente diferentes a los del crecimiento del CdTe. La necesidad de mantener una presión relativa de Hg alta sobre la capa, para evitar la evaporación del mercurio, junto a la peligrosidad de los precursores metalorgánicos de Hg, hacen que se emplee el Hg elemental como precursor, lo que varía notablemente las condiciones del crecimiento respecto al proceso estándar, debido principalmente a que este hecho implica introducir el Hg elemental en el reactor a través de una entrada diferente a la del precursor metalorgánico del Te, lo que incide sobre las condiciones hidrodinámicas de crecimiento.

En este sentido, otro aspecto que hemos considerado de gran interés ha sido la simulación numérica del crecimiento MOCVD que ha realizado nuestro grupo [28, 29]. El alto número de variables significativas en el crecimiento MOCVD ha dificultado su estudio teórico habiendo pocos modelos analíticos [30], que si bien describen en algunos casos el comportamiento cualitativo, no simulan el comportamiento cuantitativo. Debido a esto se necesita recurrir a métodos numéricos para una correcta descripción del sistema. Un primer acercamiento experimental al sistema permite calcular los parámetros de Arrhenius del proceso. Esta información es introducida en el modelo numérico que, mediante un proceso iterativo, nos permite calcular los parámetros de interés como flujos, concentración de especies o velocidad de crecimiento de la capa, por citar algunos, en cualquier punto del reactor. Logrando un buen acuerdo cuantitativo entre la simulación y el experimento. Esta es una herramienta de gran utilidad para el crecedor de cristales, ya que le permite evaluar previamente las variables del crecimiento con el consabido ahorro de tiempo y dinero. El avance de los ordenadores ha permitido realizar los complejos y numerosos cálculos que una simulación de este tipo requiere en un ordenador personal, lo que lo ha hecho más

asequible de cara a la investigación, propiciando el estudio de problemas hidrodinámicos. Esto permite estudiar la influencia de la geometría del reactor así como de las entradas y salidas de gas en el proceso de crecimiento [31], lo que es especialmente interesante en el caso del HgTe, ya que se utilizan dos entradas de gas en el reactor y se ha estudiado numéricamente su influencia en el crecimiento [28], obteniendo un buen acuerdo cualitativo entre teoría y experimento.

Por lo que respecta al tercer material, el $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$, es un material de extraordinario interés en el campo de la detección infrarroja, variando el valor de x desde 0, donde tenemos el semimetal HgTe, hasta 1, el semiconductor CdTe, la energía del gap varía entre ~ -0.3 eV hasta ~ 1.6 eV, lo que implica que detectores con una respuesta de pico sobre un amplio espectro de longitudes de onda pueden ser fabricados a partir de este sistema. Desde el punto de vista del crecimiento de $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ mediante la técnica MOCVD, este puede ser crecido directamente, introduciendo simultáneamente los precursores de los tres elementos, pero las muestras así obtenidas presentan una baja uniformidad composicional en x , debido precisamente a la discrepancia entre los parámetros óptimos de crecimiento del CdTe y del HgTe. Para mejorar esta uniformidad se ha utilizado el proceso de interdifusión de múltiples capas IMP (Interdiffused Multylayer Process) [32], en el que se depositan capas alternadas de CdTe y HgTe, que al interdifundirse dan lugar a una capa de $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$. Lo que permite también el estudio del MOCVD desde el punto de vista de la realización de estructuras multicapa.

En la actualidad la continua evolución experimentada por las técnicas de caracterización de materiales así como el desarrollo de nuevas teorías del crecimiento cristalino han abierto nuevas vías para el estudio de estos materiales. Técnicas como la microscopía de fuerzas atómicas (AFM, Atomic Force Microscopy) o el análisis de texturas mediante difracción de rayos X [33], relativamente comunes en la actualidad, han sido escasamente aplicadas en la caracterización de estos materiales crecidos mediante MOCVD, y pueden proporcionar abundante información estructural de las capas, así como la obtención de imágenes 3D que permiten una detallada caracterización morfológica de las muestras. Estas técnicas junto con otras más comunes como, la microscopía óptica, la microscopía electrónica de barrido, la espectroscopia Raman, la difracción de rayos X o el

EDS, nos han permitido relacionar el proceso de crecimiento con las características del material.

La tesis se ha estructurado en siete capítulos, al final de cada capítulo se muestran las referencias bibliográficas citadas en el mismo. El primer capítulo lo forma la presente introducción. En el segundo se estudia por un lado la técnica de crecimiento epitaxial MOCVD, encuadrándola dentro del marco general de las técnicas de crecimiento epitaxial y analizando sus ventajas y desventajas respecto a otras técnicas. A continuación se describe nuestro laboratorio MOCVD, así como nuestro equipo, para pasar después a analizar otros aspectos importantes de este método de crecimiento, como son el gas portador, los precursores y el papel de los substratos. Por otro lado se describen brevemente los aspectos fundamentales de las técnicas de caracterización de las muestras empleadas.

En el tercer capítulo se describen las diferentes características estructurales, mecánicas, ópticas y eléctricas de los materiales que hemos depositado en capas delgadas, repasando los antecedentes en la literatura del crecimiento de estos materiales mediante MOCVD y mostrando algunas de las carencias de su estudio en las que hemos centrado nuestro trabajo. La parte final del capítulo está dedicada a analizar los aspectos concretos del crecimiento MOCVD de CdTe, HgTe y $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$, la elección del gas portador y los precursores organometálicos utilizados en su crecimiento.

El cuarto capítulo está dedicado al crecimiento de CdTe sobre diferentes substratos. Hemos estudiado con especial profundidad el crecimiento sobre GaAs y vidrio, y presentamos algunas características del crecimiento sobre GaS. Junto a dichos resultados también se presentan los resultados de la caracterización empleando distintas técnicas.

Análogamente el capítulo quinto se dedica al crecimiento de HgTe. El crecimiento de este material se realiza mediante una técnica mixta empleando por un lado un precursor metalorgánico para el telurio y por otro mercurio elemental, y donde el flujo de cada uno de ellos se introduce en el reactor por entradas diferentes. En este capítulo se estudia el efecto de esta doble entrada en el crecimiento, así como el crecimiento en general del HgTe. Al igual que el capítulo anterior las muestras crecidas son sistemáticamente caracterizadas mediante diferentes técnicas.

El sexto capítulo está dedicado al crecimiento, mediante IMP, y a la caracterización del compuesto ternario $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$. Finalmente en el último capítulo enumeramos las principales aportaciones y conclusiones del presente trabajo.

Por otra parte hemos incorporado tres apéndices. En el primero describimos el protocolo de un crecimiento MOCVD mediante nuestro sistema, con un ejemplo concreto. En el segundo apéndice introducimos la teoría del escalado dinámico [34], que hemos empleado en el estudio de las capas de $\text{CdTe}(111)$ crecidas sobre $\text{GaAs}(100)$. Finalmente en el tercer apéndice se recopilan las abreviaturas y los símbolos que hemos utilizado.

Referencias Capítulo 1

- [1] J.C. Brice, “*Crystal Growth Processes*”, John Wiley and Sons, New York (1986).
- [2] G. B. Stringfellow, “*Organometallic Vapor-Phase Epitaxy*”, Academic Press Inc. Boston (1989).
- [3] R.L. Moon, *J. Crystal Growth* 170, (1997) 1-10.
- [4] S. Nakamura and G. Fasol, “*The Blue Laser Diode*”, Springer, Berlín (1997)
- [5] S.J.C. Irvine, A. Stafford, M.U. Ahmed, P. Prete, and R. Berrigan, *Prog. Crystal Growth and Charact.* 35(2-4), (1997) 177-206.
- [6] “*Narrow Gap Cadmium-Based Compounds*”, Edited by P. Capper, Inspec, Exeter, (1994).
- [7] Th. Gruber, C. Kirchner, K. Thonke, R. Sauer, and A. Waag, *phys. stat. sol. (a)*, 192 (1), (2002) 166-170.
- [8] V. Sallet, C. Thiandoume, J.F. Rommeluere, A. Lusson, A. Rivière, J.P. Rivière, O. Gorochoy, R. Triboulet, and V. Muñoz-Sanjosed, *Materials Letters* 53, (2002) 126-131.
- [9] W.I. Park, D.H. Kim, S.-W. Jung, and Gyu-Chu Yi, *Appl. Phys. Lett.* 80(22), (2002) 4232-4234.
- [10] H.M. Manasevit and W.I. Simpson, *J. Electrochem. Soc.* 118, (1971) 647-664.
- [11] J.B. Mullin, and S.J.C. Irvine, *J. Phys. D: Appl. Phys.* 14, (1981) L149-L151.
- [12] S.J.C. Irvine and J.B. Mullin, *J. Crystal Growth* 55, (1981) 107-115.
- [13] S.J.C. Irvine, J.B. Mullin, J. Giess, J.S. Gough, and A. Royle, *J. Crystal Growth* 93, (1988) 732-743.
- [14] L.M. Smith and J. Thompson, *CHEMTRONICS* 4, (1989) 60-70.
- [15] R. Triboulet, A. Trompson-Carli, D. Lorans, and T. Nguyen Duy, *J. Electron. Mater.* 22(8), (1993) 827-834.
- [16] J.B. Mullin and S.J.C. Irvine, *Proc. Crystal Growth and Charact.* 29, (1995) 217-252.
- [17] D. Amingual, *Proceedings of the workshop: "Advanced Infrared, Technology and Applications"* N 1-2, (1996) 25-35.
- [18] J.F. Buter, CdTe and CdZnTe as gamma-ray and X-ray detector materials in : “*Properties of Narrow Gap Cadmium-based Compounds*”. Ed. by Peter Capper INSPEC IEE London (1994) 587-590.
- [19] J. Rams, N.V. Sochinskii, V. Muñoz, and J.M. Cabrera, *Appl. Phys. A* 71, (2000) 277-279.
- [20] A.W. Brinkman, CdTe-based solar cells in: “*Properties of Narrow Gap Cadmium-based Compounds*”. Ed. by Peter Capper (1994) 591-597.
- [21] T. Aramoto, S. Kumazawa, H. Higuchi, T. Arita, S. Shibutani, T. Nishio, J. Nakajima, A. Hanafusa, T. Hibino, K. Omura, H. Ohyama, and M. Murozomo, *Jpn. J. Appl. Phys.* 36, (1997) 6304-05.
- [22] J. Zúñiga-Pérez, trabajo del D.E.A. “*Crecimiento de CdTe sobre zafiro: Método MOCVD*”, Universitat de Valencia, (2003).
- [23] T.L. Chu, S.S. Chu, C. Ferekides, J. Britt, and C.Q. Wu, *J. Appl. Phys.* 69(11), (1991) 7651-55.
- [24] R.A. Berrigan, N. Maung, S.J.C. Irvine, D.J. Cole-Hamilton, and D. Ellis, *J.C.G.* 195, (1998) 718-724.
- [25] S.J.C. Irvine, A. Hartley, and A. Stafford, *J.C.G.* 221, (2000) 117-123.
- [26] G. Asa and Y. Nemirovsky, *J. Appl. Phys.* 77 (9), (1995) 4417-4424.

- [27] C.K. Stahle, R.L. Kelley, D. McCammon, S.H. Moseley and A.E. Szymkowiak, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A*. 370 (1996) 173-176.
- [28] R. Tena-Zaera, I. Mora-Seró, C. Martínez-Tomás, and V. Muñoz-Sanjosé, *J. Crystal Growth* 240, (2002) 124-134.
- [29] R. Tena-Zaera, I. Mora-Seró, C. Martínez-Tomás, and V. Muñoz-Sanjosé, *J. Optoelectron. Adv. Mater.* 5(1), (2003) 97-108.
- [30] J. Van de Ven, G.M.J. Rutten, M.J. Raaijmakers and L.J. Giling, *J. Crystal Growth* 76 (1986) 352-372.
- [31] H. Hardtdegen, A. Kaluza, D. Gauer, M.v.d. Ahe, M. Grimm, P. Kaufmann, and L. Kadinski, *J. Crystal Growth* 223, (2001) 15-20.
- [32] J. Tunncliffe, S.J.C. Irvine, O.D. Dosser, and J.B. Mullin, *J. Crystal Growth* 68, (1984) 245-253.
- [33] C. Brundle, “*Encyclopedia of Materials Characterization*”, Ed. By C.R. Brundle, C.A. Evans, S. Wilson, Butterworth-Heinemann, Boston (1992)
- [34] A.L. Barabási, H.E. Stanley, “*Fractal concepts in Surface Growth*”, Cambridge University Press, Cambridge (1995).

Capítulo 2

Técnicas Experimentales

En este capítulo describimos las técnicas experimentales empleadas, tanto en lo referente al crecimiento cristalino, como a la caracterización de las capas obtenidas. Así pues, lo hemos dividido en dos apartados, el primero destinado a dar una visión general de la técnica de crecimiento de capas delgadas basada en la reacción y depósito químico en fase gaseosa a partir de la pirólisis de compuestos metalorgánicos, en inglés MetalOrganic Chemical Vapour Deposition (MOCVD). El segundo dedicado a las técnicas de caracterización estructural y morfológica de las muestras, centrándonos en las técnicas que hemos empleado para relacionar las características de la muestra con las condiciones de crecimiento.

Como comentamos en la introducción, uno de los objetivos que nos planteamos a la hora de realizar el presente trabajo era el de desarrollar una nueva línea de investigación, centrada en el crecimiento y caracterización estructural de materiales semiconductores II-VI crecidos mediante la técnica MOCVD. Este objetivo presentaba un interés adicional, debido a que, pese al uso extensivo de esta técnica a nivel internacional tanto en investigación como a nivel industrial [1, 2, 3], el método MOCVD no ha sido particularmente desarrollado en nuestro país.

El apartado destinado a la descripción de la técnica MOCVD lo comenzaremos encuadrándola dentro de las distintas técnicas de crecimiento de capas delgadas,

comparándola con estas y mostrando las ventajas y desventajas del MOCVD. Después explicaremos el fundamento del crecimiento MOCVD y describiremos tanto las condiciones hidrodinámicas como cinéticas en las que tiene lugar el depósito de la capa delgada, así como el régimen limitante del proceso de crecimiento, poniendo un especial interés en su simulación numérica. A continuación estudiaremos algunos de los elementos de especial interés a la hora de realizar un proceso MOCVD, como el gas portador, los precursores metalorgánicos y los sustratos sobre los que se deposita la capa. De este plano más general pasaremos a analizar nuestro caso, describiendo nuestro laboratorio y nuestro sistema¹ MOCVD.

En el segundo apartado describiremos las características fundamentales de las diversas técnicas que hemos empleado en la caracterización estructural y morfológica de las muestras.

2.1. La técnica de crecimiento de capas delgadas MOCVD

2.1.1. Las técnicas de crecimiento de capas delgadas

Entre las diversas posibilidades disponibles para el crecimiento de materiales en capa delgada, podemos destacar cuatro grandes metodologías, si bien dentro de cada una de ellas existen múltiples variantes. Estas metodologías son: la epitaxia² en fase líquida (LPE Liquid Phase Epitaxy), la epitaxia en fase vapor (VPE Vapour Phase Epitaxy), las técnicas físicas de deposición de capas delgadas, entre las que destaca la epitaxia de haces moleculares (MBE Molecular Beam Epitaxy) y el MOCVD. En esta última técnica, como ya hemos anunciado, centraremos el resto del apartado, de las otras pasamos a hacer una breve descripción comparativa. Siguiendo el excelente texto de Stringfellow [1], en la tabla 2.1.I aparecen resumidas las ventajas y desventajas de cada una de estas técnicas:

¹ Durante toda la tesis nos referiremos como sistema MOCVD al conjunto compuesto por la cabina de gases, sistemas de control y evacuación, así como al reactor. Mientras que cuando hablemos del reactor nos referiremos a la celda de cuarzo en cuyo interior se sitúan los sustratos y se realiza el crecimiento.

² Estrictamente hablando la epitaxia (del griego *epi*, sobre, *taxis*, orden) es el crecimiento de un material sobre un sustrato, donde el material crecido reproduce la estructura del sustrato, lo que no es el caso general en los depósitos de capas delgadas, aunque frecuentemente encontramos el término “crecimiento epitaxial” como sinónimo de crecimiento de capas delgadas lo que es un abuso del lenguaje, que se ha hecho bastante común.

Técnica	Ventajas	Desventajas
LPE	<ul style="list-style-type: none"> · Simple · Alta pureza 	<ul style="list-style-type: none"> · Falta de flexibilidad · Falta de versatilidad · Dificultad en lograr uniones abruptas
VPE	<ul style="list-style-type: none"> · Simple · Producción en gran escala 	<ul style="list-style-type: none"> · No permite crecer compuestos con Al y difícilmente de Sb · Dificultad en lograr uniones abruptas. · Posibles fuentes peligrosas
MBE	<ul style="list-style-type: none"> · Uniformidad de las capas · Uniones abruptas · Monitorización del proceso <i>in situ</i> · Alta pureza 	<ul style="list-style-type: none"> · Dificultad en el crecimiento de compuestos de As/S/P · Cara · Baja producción
MOCVD	<ul style="list-style-type: none"> · Alta versatilidad · Uniones abruptas · Alta pureza 	<ul style="list-style-type: none"> · Fuentes caras. · Hay que controlar muchos parámetros cuidadosamente · Precursores potencialmente peligrosos

Tabla 2.1.I: Ventajas y desventajas de las distintas técnicas de crecimiento epitaxial [1].

La epitaxia en fase líquida es una técnica que ha jugado un papel clave en las primeras investigaciones en semiconductores III-V y II-VI, así como en su producción. Es un método de crecimiento en equilibrio termodinámico. Básicamente la técnica consiste en una solución líquida, a relativamente alta temperatura, del material a crecer en un disolvente tal que el material presente un buen coeficiente de difusión en el disolvente (por ejemplo, una solución de GaAs en Ga), al tiempo que se disminuye la temperatura de la transición de fase líquido/sólido. El objetivo es crecer a una temperatura más baja que el punto de fusión del material lo que se consigue con esta concentración del líquido no estequiométrica. Esta solución se encuentra sobresaturada de forma que al poner en contacto el baño líquido con el sustrato se deposita en este el material a crecer [4]. Se trabaja en una atmósfera de gas inerte, generalmente H₂, con un flujo constante que va

limpiando la atmósfera residual. Se trata de un sistema de crecimiento extremadamente simple que produce capas de excelente calidad y que alcanza unos niveles de pureza admirables, debido en parte a los materiales de alta pureza que se usan típicamente como disolventes y a la purificación inherente al proceso que sucede durante la transición de líquido a sólido para solutos con unos coeficientes de distribución menores a la unidad [5]. Pero también esta simplicidad, que la hace tan atractiva, limita en último término su flexibilidad, el crecimiento de estructuras multicapa con uniones extremadamente abruptas es difícil por LPE. Por otro lado la uniformidad en el grosor de las capas es pobre. También presenta dificultades en crecer ciertos materiales, como los compuestos que contienen Al y In, debido a su alto coeficiente de distribución. Pero, pese a sus limitaciones, la LPE, para algunos materiales y aplicaciones, es la técnica que da resultados más adecuados [1].

La epitaxia en fase vapor permite en algunos casos crecer a temperaturas más bajas que las empleadas en el crecimiento LPE lo que ayuda a evitar en mayor medida la contaminación por impurezas [6]. Dentro de esta categoría cabe incluir una gran variedad de técnicas basadas en la reacción química de diversos compuestos para producir un material en forma de capa delgada. De especial interés tecnológico es el uso de hidruros (HVPE Hydride Vapour Phase Epitaxy), donde los elementos del grupo V (para materiales III-V) y del grupo VI (para materiales II-VI) son transportados a la superficie de crecimiento usando hidruros, y el uso de cloruros (CIVPE Chloride Vapour Phase Epitaxy), donde el catión y el anión son transportados usando sus respectivos cloruros [1]. Aunque, la versión más comercial es una técnica mixta donde el catión se transporta en forma de cloruro y el anión en forma de hidruro. Esta técnica ha jugado un papel determinante en el desarrollo de los compuestos III-V, siendo obtenido por ella el primer GaAs de alta pureza y produciéndose LEDs de GaAsP [5], a escala comercial. En esta técnica se hace necesario un adecuado control de los gases, con control de presión y de flujo que permita mantener condiciones constantes de reacción durante todo el proceso y aseguren la uniformidad y reproducibilidad que se han mostrado excelentes [7]. Pero el control de estructuras multicapa es difícil, y las capas alternadas se obtienen normalmente moviendo físicamente el substrato entre varios reactores de un mismo sistema. También presenta el problema de la práctica imposibilidad del transporte de Al con cloruros, debido a la química de los cloruros de aluminio, y de la dificultad del transporte de Sb [5]. La utilización como

precursores de compuestos metalorgánicos da lugar al MOVPE (MetalOrganic Vapour Phase Epitaxy) o como lo venimos llamando MOCVD, que por su importancia y sus características se estudia como una técnica independiente aunque tiene su fundamento en la VPE.

La epitaxia de haces moleculares (MBE, Molecular Beam Epitaxy) es la técnica más avanzada del conjunto de técnicas que emplean métodos físicos en la preparación de capas delgadas. Dentro de este grupo de métodos encontramos la evaporación en vacío y la pulverización catódica (más conocida por su nombre en inglés sputtering) y dentro de cada una de ellas multitud de variantes. Centrándonos en el MBE, esta es la técnica principal responsable de la revolución en los dispositivos físicos debido a la posibilidades que presenta en la obtención de estructuras multicapa y superredes. En la MBE se forma un haz de moléculas o átomos neutros del material a depositar mediante calentamiento del material, en un recinto pequeño, denominado célula de efusión. El recinto está herméticamente cerrado a excepción de un pequeño orificio, consiguiéndose altas presiones, que hacen que el gas salga despedido por el orificio en forma de haz que se hace incidir sobre el sustrato. Controlando la apertura y corte de las diferentes células se consigue formar capas alternadas de distinta composición, con uniones abruptas [7]. Así, las fuentes elementales se evaporan a una velocidad controlada consiguiendo un depósito en el sustrato calentado, y a bajas velocidades de crecimiento una capa epitaxial. El crecimiento requiere de ultra alto vacío (UHV Ultra-High-Vacuum) para evitar que el haz de partículas sea absorbido o reaccione con el oxígeno del aire, además de prevenir el depósito de impurezas. En este ambiente de UHV el proceso de crecimiento puede ser monitorizado a medida que la película crece capa a capa [1]. Esta técnica ha permitido el desarrollo de una ingeniería de materiales siendo posible diseñar y fabricar a medida materiales que dan lugar a dispositivos con propiedades muy específicas.

Por otro lado la necesidad de UHV hace de ella una técnica cara y de costoso mantenimiento, además el diseño de los reactores limita parcialmente una producción a gran escala, siendo estos los principales inconvenientes de la técnica, que dificultan la introducción del MBE en la producción industrial. Su mayor problema de cara a su uso en el crecimiento de materiales es la dificultad en el crecimiento de compuestos que contengan fósforo ya que se deposita en las paredes contaminando el aparato para posteriores

crecimientos. Además el crecimiento de compuestos que tengan arsénico es particularmente difícil [5]. Pero a pesar de estos inconvenientes el MBE es una técnica que produce heteroestructuras con uniones abruptas de magnífica calidad, de alta pureza y uniformidad, con el inconveniente económico como principal handicap.

2.1.2. Fundamentos de la técnica MOCVD

El MOCVD es una técnica de crecimiento epitaxial en fase vapor donde se utilizan precursores metalorgánicos como material fuente, de los elementos a depositar. Generalmente se considera que la investigación en esta técnica empezó con los trabajos de Manasevit y Simpson a final de los sesenta y principios de los setenta [8, 9, 10, 11], aunque recientemente se han dado a conocer dos patentes que remontan su primer empleo a 1953, donde Scott y colaboradores utilizan TEIn y SbH_3 para formar InSb , y una posterior para el crecimiento de GaAs [12].

Las nuevas exigencias impuestas a los dispositivos electrónicos requieren de complejas estructuras de alta pureza que la mayoría de las veces necesitan heteroestructuras con uniones abruptas. Como hemos visto la LPE y la VPE se encuentran con serias dificultades a la hora de llevar a cabo estos dispositivos, lo que llevó a la investigación de otros sistema de crecimiento que cumplieran estos requisitos. El MOCVD y el MBE se han mostrado como dos técnicas capaces de producir dispositivos de estas características [13]. El MBE es capaz de hacer uniones que consten de una única monocapa, y aunque el MOCVD no llega a este nivel de control se producen uniones prácticamente atómicas, haciendo que, en general, los dispositivos producidos por MBE y MOCVD presente características parecidas. Frente a la posibilidad de control del crecimiento capa a capa que ofrece el MBE, el mayor atractivo del MOCVD es su capacidad de producción a gran escala y su versatilidad. El MOCVD es la técnica más versátil, virtualmente se pueden crecer con ella todos los compuestos III-V y II-VI, mientras que las otras técnicas, como hemos visto en el apartado anterior, presentan dificultades para cierto tipo de elementos [1].

Por otro lado el MOCVD también presenta una serie de inconvenientes, como el elevado número de parámetros que es necesario controlar para asegurar la uniformidad y reproductibilidad del proceso. Además en muchos de los casos los precursores

metalorgánicos son peligrosos y caros, aunque el coste de un sistema MOCVD es sensiblemente inferior al de un sistema MBE.

La fuente de material para el crecimiento MOCVD son los precursores metalorgánicos. En la epitaxia en fase vapor con un sistema de flujo abierto, el gas portador, en el caso del MOCVD generalmente H_2 , N_2 , He o Ar, que contiene las especies reactivas, se hace pasar sobre o hacia el substrato caliente. La temperatura a la que se encuentra el substrato hace que las moléculas metalorgánicas se pirolizen, produciéndose, en la superficie del substrato, una serie de procesos químicos y físicos que dan lugar al depósito del material que forma la capa delgada, obteniéndose además otros productos que deben abandonar la capa para que el proceso de crecimiento se siga desarrollando [6, 14]. Esta secuencia se muestra esquemáticamente en la figura 2.1.2.I.

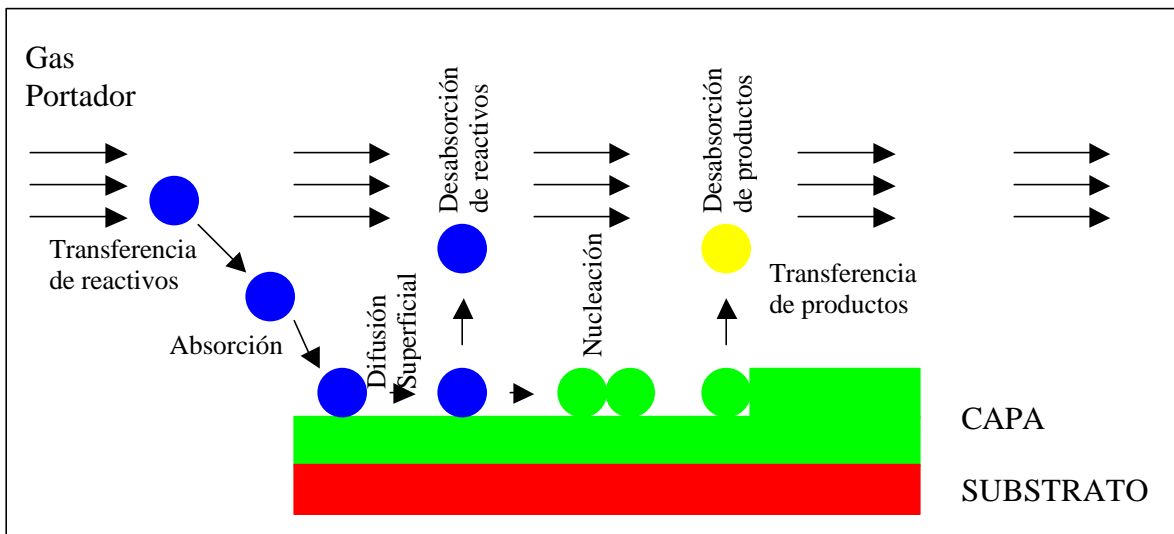


Figura 2.1.2.I: Esquema de la secuencia de eventos en el crecimiento en fase gaseosa [6].

La secuencia de pasos que, en general, ocurren durante el crecimiento MOCVD según el esquema señalado son:

1. Transporte de los precursores a la región de crecimiento.
2. Transferencia de los reactivos a la superficie del substrato.
3. Ruptura de los enlaces de las moléculas organometálicas y absorción de uno o más radicales en la superficie del substrato.

4. Procesos superficiales que incluyen reacciones, difusión superficial y nucleación.
5. Desabsorción de productos.
6. Transferencia de los productos al flujo principal de gas.
7. Transporte de los productos fuera de la región de crecimiento.

Durante el paso 2 es recomendable que los reactivos se difundan hacia la superficie evitando reacciones en la fase gaseosa ya que pueden producir nucleación homogénea en el gas con el subsiguiente depósito microcristalino. En algunos casos, debido a la naturaleza de los precursores, estos pueden reaccionar en la fase gaseosa a una temperatura más baja que la temperatura del sustrato, para evitarlo, una posibilidad es hacer llegar a los diferentes reactivos hasta la zona de depósito por diferentes vías, un ejemplo lo tenemos en el crecimiento MOCVD del ZnO [15, 16]. Los pasos que hemos enumerado en la secuencia de crecimiento ocurren en serie, de manera que si uno de ellos es más lento que los otros, ese paso determinará la velocidad del proceso de deposición, a este paso se le llama paso limitante.

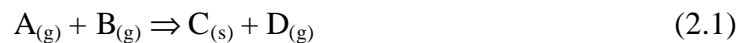
Los siete pasos de un proceso MOCVD podemos agruparlos en dos procesos principales que llevan al crecimiento de la capa delgada. Los pasos 1, 2, 6 y 7 están relacionados con el transporte de material, son los pasos que suministran reactivos a la zona de crecimiento cristalino y que retiran los productos. Los pasos 2 y 6 representan la transferencia de especies entre el flujo principal de gas y la superficie de crecimiento, lo que ocurre mediante procesos físicos como la difusión o la convección. En ellos juega un papel determinante las condiciones hidrodinámicas en las que se efectúa el crecimiento. Aquellos procesos cuya velocidad este limitada por estos pasos se dice que están limitados por el transporte de masa o por difusión³. Los pasos 3, 4 y 5 (absorción, reacciones superficiales, desabsorción) representan reacciones químicas y físicas que involucran la superficie del sustrato y que ocurren allí. La velocidad a la que acontecen estos pasos está determinada por la cinética de las reacciones. Los procesos limitados por estos pasos se dice que están químicamente, superficialmente o cinéticamente limitados. Se puede

³ Aunque normalmente se hable de limitación por difusión, no hay que olvidar que en la llegada de precursores al sustrato influye tanto la difusión, como la convección.

distinguir otro caso y es el de procesos en los cuales la velocidad de transferencia entre el flujo principal del gas y el sustrato y la velocidad de las reacciones en el sustrato son mayores que la velocidad de entrada de reactivos (el paso limitante sería el 1), en este caso se dice que el proceso está limitado por la entrada de material [14]. No consideraremos este último caso y vamos a considerar la limitación cinética y por difusión, para lo cual deberemos profundizar en las condiciones hidrodinámicas y cinéticas del proceso MOCVD.

2.1.3. Condiciones cinéticas

Uno de los procesos principales que puede limitar la velocidad del crecimiento es la velocidad de reacción en el sustrato. Este es un proceso complejo ya que a la absorción, reacción en la superficie, y desabsorción tenemos que añadir la difusión superficial de las especies, la incorporación a la capa de los reactivos, la desabsorción de reactivos de la capa, toda una serie de procesos que son difíciles de analizar por separado, por lo que en algunos casos todo este complejo proceso se modeliza mediante una única ecuación general, véase, entre otras, las referencias [17, 18, 19, 20]:



Donde A y B serían los reactivos en fase gaseosa (indicado por el subíndice (g)), C el material sólido depositado en la capa (indicado por el subíndice (s)) y D los residuos, el resto de productos de la reacción. La velocidad de formación de la especie C, es decir de la capa, R_C seguirá un comportamiento exponencial con la inversa de la temperatura, y vendrá determinada por:

$$R_C = \nu M A_0 \prod_{j \text{ reactivos}} C_j \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \quad (2.2)$$

donde ν es el coeficiente estequiométrico de C en la reacción, M es la masa molecular de C, C_j es la concentración molar de la especie j , R es la constante de los gases ideales, A_0

es el factor preexponencial que se puede entender como la frecuencia de reacción entre las moléculas de los precursores, E_a es la energía de activación del proceso y T la temperatura en grados Kelvin. A_0 y E_a son conocidos como parámetros de Arrhenius.

2.1.4. Condiciones hidrodinámicas y transporte de masa

En las técnicas de crecimiento por transporte en fase gaseosa juega un papel fundamental la hidrodinámica del sistema, sobre todo en las de flujo abierto, como es el caso del MOCVD. Así, para la correcta comprensión del fenómeno de crecimiento se hace necesario un estudio hidrodinámico del sistema. En el MOCVD la llegada de los reactivos al sustrato está controlada por el campo de flujo dentro del reactor y por la difusión de los reactivos en el gas portador. El campo de flujo está determinado, en el caso de flujo laminar, convección forzada y estado estacionario por la ecuación de continuidad:

$$\nabla \cdot \mathbf{r} \bar{\mathbf{v}} = 0 \quad (2.3)$$

la ecuación de conservación del momento:

$$\nabla \cdot \mathbf{r} \bar{\mathbf{v}} \bar{\mathbf{v}} + \nabla p + \nabla \cdot \mathbf{t} = \mathbf{r} \bar{\mathbf{g}} \quad (2.4)$$

la ecuación de continuidad de las especies:

$$\nabla (\mathbf{r} \bar{\mathbf{v}} m_i) = \nabla J_{i,j} \quad (2.5)$$

y la ecuación de conservación de la energía:

$$\nabla \cdot \mathbf{r} \bar{\mathbf{v}} \hat{H} + \nabla \cdot \bar{\mathbf{q}} + p \nabla \cdot \bar{\mathbf{v}} + \nabla \cdot \hat{H} \bar{\mathbf{J}}_{i,j} + \mathbf{t} : \nabla \bar{\mathbf{v}} = -S_h \quad (2.6)$$

Donde \mathbf{r} es la densidad del gas, $\bar{\mathbf{v}}$ su velocidad, p es la presión estática, \mathbf{t} es el vector convencional de estrés, \hat{H} es la entalpía por unidad de masa, q es la energía del flujo relativa a la velocidad de la masa media, S_h es un término fuente que incluye fuentes de entalpía debidas a reacciones, m_i es la fracción másica de la especie i , y $\bar{J}_{i,j}$ el flujo de difusión de la especie i en el gas portador j [20, 21].

El flujo de difusión viene determinado por:

$$\bar{J}_{i,j} = -\mathbf{r}D_{i,m}\bar{\nabla}m_i - D_i^T \frac{1}{T}\bar{\nabla}T \quad (2.7)$$

donde T es la temperatura del fluido, $D_{i,m}$ es el coeficiente de difusión de la especie i en la mezcla y su valor es proporcional a $T^{3/2}$, y D_i^T es el coeficiente de difusión térmico para la especie i , es la contribución al flujo del efecto Soret, difusión de masa debida a gradientes térmicos que en algunos casos, como en el nuestro, es despreciable frente a $D_{i,m}$, y por lo tanto no lo consideraremos de ahora en adelante. Así, la velocidad de transferencia de masa desde el flujo principal hasta el substrato vendrá determinada por la ecuación (2.7) y será proporcional a $T^{3/2}$.

La resolución de la ecuación (2.7), no es sencilla lo que ha justificado que el tratamiento, en alguno de los casos, haya sido de carácter empírico [1] y se hayan podido desarrollar muy pocos modelos analíticos del proceso hidrodinámico. Encontramos uno de los escasos ejemplos en el trabajo de Van de Ven y colaboradores [22]. Desafortunadamente, las aproximaciones que incluye este modelo hace que no se describan correctamente los resultados experimentales en muchos casos, por lo que la solución más efectiva pasa por la resolución numérica de las ecuaciones diferenciales involucradas. Sin embargo, históricamente el estudio numérico del crecimiento MOCVD ha recibido poca atención, a pesar de que trabajos como el de Moffat y Jensen [23] sobre el crecimiento de GaAs por MOCVD mostraran el enorme potencial de esta herramienta a la hora de caracterizar el proceso. Esta escasa atención se ha debido fundamentalmente a los complejos cálculos necesarios para obtener la solución numérica, que implican un consumo

considerable de tiempo de cálculo. El rápido avance de los sistemas de computación, junto con el indudable interés que presenta el estudio de las condiciones hidrodinámicas del proceso MOCVD ha hecho que, más recientemente, los estudios de este tipo hayan aumentado, siendo las siguientes referencias un ejemplo de ello [6, 17, 24, 25, 26, 27, 28, 29], así como las de nuestro grupo [19, 20, 30].

2.1.5. Simulación numérica del crecimiento MOCVD

El estudio numérico del proceso MOCVD se muestra como una herramienta extremadamente útil, a la hora de entender diferentes aspectos del crecimiento difícilmente visualizables sin la ayuda de un modelo hidrodinámico. Por otro lado la simulación numérica es una herramienta de gran utilidad para evaluar previamente las variables del problema con el consabido ahorro de tiempo y de dinero.

Para la resolución numérica de las ecuaciones diferenciales que gobiernan el proceso MOCVD existen varias posibilidades. No haremos un estudio exhaustivo de ellas, ya que queda fuera del alcance de esta memoria, centrándonos en las que se han aplicado en este estudio. En este sentido se ha colaborado en el trabajo de simulación numérica que se ha llevado a cabo en nuestro grupo [19, 20], y se han comparado las predicciones numéricas con los resultados experimentales obteniéndose un buen acuerdo entre ambos, como se mostrará en los capítulos dedicados a la exposición de resultados.

La aplicación informática que hemos empleado (FLUENT), permite la integración numérica de las ecuaciones de movimiento de fluidos, transmisión de calor y reacciones químicas, con la ventaja añadida de poderse ejecutar en un ordenador personal en un tiempo razonable. Estas ventajas, lo han hecho especialmente atractivo para el estudio hidrodinámico del proceso de crecimiento MOCVD [6, 17, 18, 19, 20, 24, 26, 30]. El objetivo de la simulación es calcular la velocidad, la temperatura, la concentración de precursores en el reactor MOCVD y, en especial, como éstas afectan al depósito en el sustrato. En primer lugar se requiere una descripción de la geometría del sistema, ya que la hidrodinámica del sistema depende en gran medida de la geometría del reactor MOCVD. Así, el primer paso a realizar en la simulación consiste en discretizar la geometría del reactor, estableciendo una malla compuesta por celdas en las cuales se integrarán

numéricamente las ecuaciones diferenciales. Este trabajo se lleva a cabo mediante la utilización de la aplicación PreBFC. En el caso concreto de las experiencias mostradas en esta tesis [19, 20], el dominio de integración es de 2624 (82×32) celdas adaptadas a la geometría del reactor, que definen los elementos finitos de volumen que serán empleados en la integración. Para evitar problemas de divergencia debidos a variaciones locales del valor del flujo, se ha utilizado una densidad de celdas no uniforme, de forma que la densidad es mayor, cerca del susceptor, donde los gradientes son mayores. Los resultados obtenidos para esta malla han sido testados con una celda de doble densidad, comprobando que se obtienen los mismos resultados, lo que justifica la utilización de la malla escogida. Con este tamaño de malla no se han detectado problemas de divergencia.

Una vez establecida la malla es necesario definir el modelo físico a seguir, las condiciones de contorno del problema, así como las propiedades físicas del fluido a estudiar. Cuando el problema se encuentra completamente definido se pasa a la resolución de las diferentes ecuaciones con las correspondientes simplificaciones introducidas por el modelo físico. FLUENT emplea una técnica basada en los elementos finitos de volumen para convertir las ecuaciones diferenciales, ecs. (2.3), (2.4), (2.5), (2.6) y (2.7) pudiéndose introducir reacciones definidas por los parámetros de Arrhenius (ecs. (2.1) y (2.2)), en ecuaciones algebraicas que se resuelven numéricamente por el método de diferencias finitas, teniendo en cuenta las condiciones de contorno. El método de elementos finitos de volumen consiste en integrar las ecuaciones diferenciales en cada elemento de volumen considerado, de forma que la ecuación para las diferencias finitas conserve cada cantidad dentro del volumen considerado [6]. Como la solución simultánea es computacionalmente intensa y las ecuaciones son no lineales y están acopladas, se utiliza un proceso iterativo para resolver el conjunto de las ecuaciones, que sigue un modelo iterativo semi-implícito [31] que comienza con unas condiciones iniciales arbitrarias, excepto en lo que respecta a las condiciones de contorno, y realiza iteraciones hacia una solución que satisfaga las ecuaciones de conservación, con un cierto error residual. Estos errores residuales están definidos como la suma de las desviaciones en la solución de la ecuación diferencial para todas las celdas de cálculo. El proceso iterativo concluirá cuando estos errores residuales sean menores a un valor que previamente se habrá definido, que típicamente será de 10^{-3} para la suma de los errores residuales del campo de velocidad y de 10^{-6} para los campos de

entalpía y de cada una de las especies [18]. En la Figura 2.1.5.I se presenta un diagrama de flujo del proceso de simulación numérica.

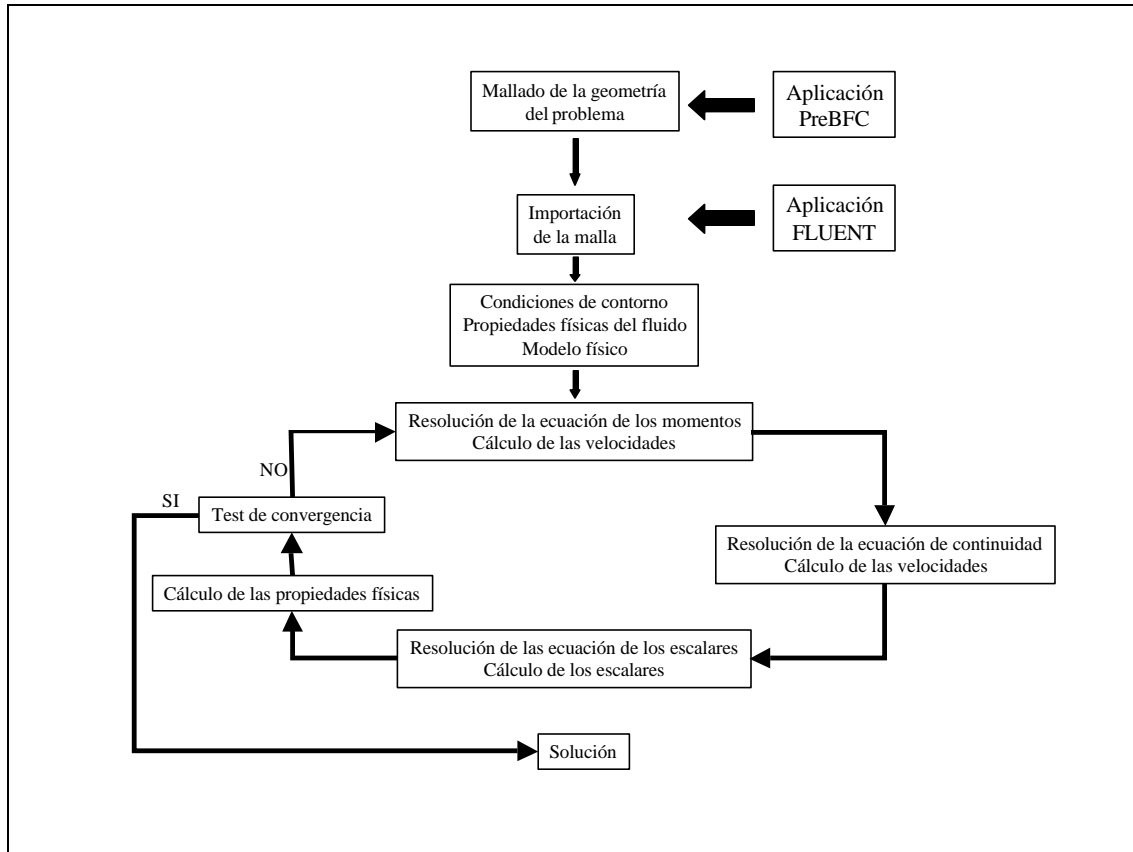


Figura 2.1.5.I: Procedimiento de resolución de un problema de simulación numérica.

2.1.6. Mecanismos limitadores del proceso de crecimiento

Como hemos visto en el apartado 2.1.2 los procesos de llegada de los precursores a la superficie, por convección y difusión, y de reacción en el sustrato se presentan de forma sucesiva en el crecimiento MOCVD, por lo que si uno de estos procesos es intrínsecamente más lento, será ese proceso el que gobierne la velocidad de crecimiento de la capa depositada. En los dos apartados anteriores hemos estudiado la dependencia de la velocidad de crecimiento para cada uno de estos procesos, que en ambos casos depende de la temperatura, pero con una dependencia diferente en cada uno de ellos. Así, si representamos la velocidad de crecimiento (v_c) frente a la temperatura de crecimiento (T_c),

podemos obtener una valiosa información sobre el proceso limitante de la velocidad de crecimiento, como se muestra esquemáticamente en la figura 2.1.6.I.

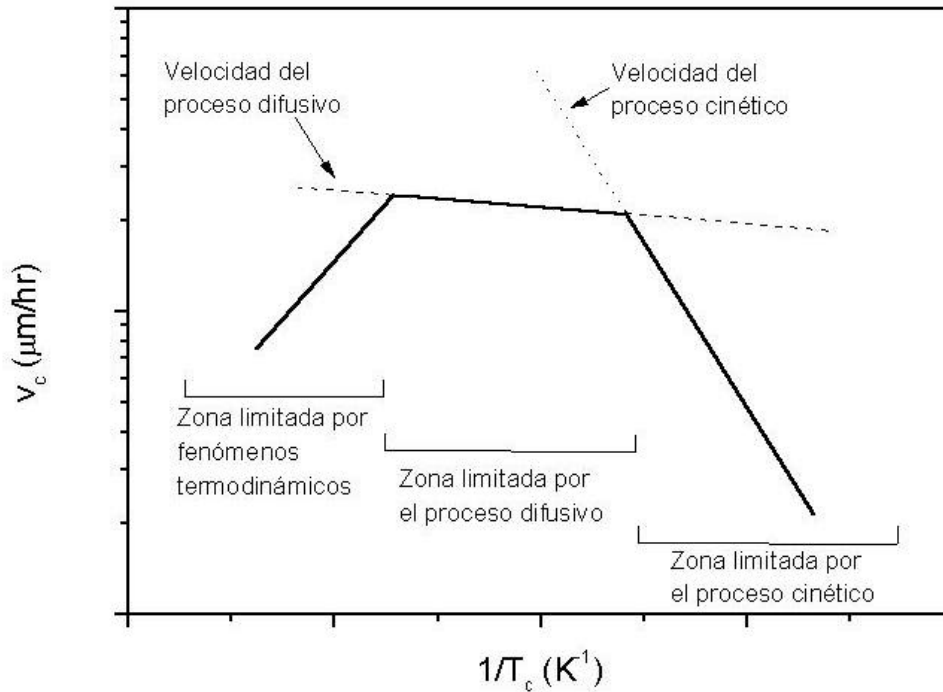


Figura 2.1.6.I: Representación esquemática la velocidad de un crecimiento MOCVD (línea continua) frente a la T_c . Nótese la escala logarítmica de la velocidad de crecimiento [6].

A baja temperatura, la v_c depende exponencialmente de la T_c por lo que el proceso limitante será la cinética de la reacción como lo predice la ecuación (2.2), la energía de activación del proceso dependerá de los diferentes procesos enumerados en los pasos 3, 4 y 5, y es fácilmente calculable experimentalmente. Dentro de la región de control cinético la v_c disminuye al bajar T_c debido a que la reacción está menos favorecida como consecuencia de la menor descomposición de los precursores metalorgánicos. En esta zona cobra gran importancia el sustrato ya que, de su naturaleza y morfología, dependerán en gran medida los procesos superficiales que limitan la reacción.

A medida que aumenta la temperatura, la dependencia de v_c con T_c pasa de ser exponencial a ser del tipo $v_c \propto T_c^{-3/2}$, pasando a la región limitada por la difusión, al aumentar T la velocidad de la reacción aumenta exponencialmente mientras que la

velocidad del proceso difusivo lo hace más lentamente, hasta que el proceso difusivo pasa a ser el proceso limitante. Como veremos en los capítulos posteriores el cambio de una región a otra no es tan brusco como se muestra en el esquema 2.1.6.I, sino que es más gradual. En esta región v_c varía relativamente poco con T_c , dependiendo esencialmente de los fenómenos de transferencia de la fase gaseosa a la superficie del sustrato, que están relacionados con la concentración total de precursores en el gas portador y con el sistema de crecimiento (presión, geometría del reactor,...) que determinan el comportamiento del fluido en el reactor, en esta región las condiciones hidrodinámicas juegan un papel determinante en la velocidad de crecimiento [6, 14].

Además de estas dos zonas ya analizadas se observa una tercera región, si continuamos aumentando T_c , donde la velocidad de crecimiento disminuye [1]. Esta disminución puede ser atribuida a distintos fenómenos tales como la desabsorción de reactivos de la superficie, la reevaporación de material de la capa, la disminución de reactivos debido a su deposición en las paredes del reactor (proceso limitado por la entrada de reactivos), o razones de tipo termodinámico en procesos exotérmicos, por lo que normalmente recibe el nombre de zona limitada por los procesos termodinámicos [14]. Esta región, generalmente, presenta poco interés a la hora de realizar los crecimientos debido al escaso control que se tiene sobre los procesos que en ella intervienen y a que siempre es recomendable reducir la temperatura de crecimiento, por diferentes motivos que enumeraremos más detalladamente en el subapartado 2.1.8., por lo que no la hemos considerado a la hora de realizar el presente trabajo. En el trabajo de investigación del D.E.A. de Zúñiga-Pérez [32], podemos encontrar un interesante estudio en el que se analiza el crecimiento de CdTe por MOCVD sobre zafiro en un amplio especto de temperaturas, lo que permite identificar los tres regímenes de crecimiento que hemos mencionado y se observa que la temperatura de transición de un régimen a otro depende significativamente de otros parámetros del crecimiento como la ratio II/VI.

Como ya hemos mencionado, es conveniente realizar los crecimientos a baja temperatura. Sin embargo, si la temperatura de crecimiento se disminuye considerablemente, la velocidad de difusión superficial de los átomos es pequeña, con lo cual estos no podrán difundirse hasta las posiciones energéticamente más favorecidas (las de la red cristalina), lo que va en detrimento de la calidad de la capa, y tendremos la

formación de una capa amorfa o microcristalina. Además, a baja temperatura la eficiencia de la pirólisis de los precursores metalorgánicos disminuye exponencialmente con T_c , lo que no es recomendable debido al elevado coste de éstos. En la zona limitada por el transporte de masa variaciones de T_c no entrañan cambios significativos en la velocidad de crecimiento, además en esta región al ser la T_c más elevada los átomos disponen de más energía para colocarse en los lugares energéticamente más favorables y formar así una capa epitaxial. Por estos motivos el régimen limitado por la transferencia de masa es el que generalmente se utiliza en el crecimiento MOCVD [1, 6].

2.1.7. El gas portador

Una vez estudiados los fundamentos del método MOCVD vamos a centrarnos en algunos de los aspectos de especial interés a la hora de realizar los crecimientos mediante esta técnica. Comenzaremos este análisis estudiando el gas portador, que es el encargado de llevar los precursores metalorgánicos disueltos hasta el sustrato. El tipo de gas portador juega un papel importante en el crecimiento MOCVD, ya que de sus características dependerá el comportamiento hidrodinámico del proceso. La primera condición que ha de cumplir el gas portador es la de presentar un carácter inerte de forma que no se produzcan reacciones químicas entre él y los precursores metalorgánicos. Por este motivo los gases más utilizados como portadores suelen ser el H_2 , el He, el N_2 y el Ar. En este sentido, también se debe tener en cuenta la reactividad del gas portador con el sustrato y con la capa a depositar, ya que este factor también puede limitar la elección del gas portador, como en el caso de los crecimientos MOCVD de óxidos II-VI, como el ZnO y el CdO donde no es recomendable el empleo de H_2 como gas portador, ya que, debido a su carácter reductor, afecta al crecimiento y propiedades de las capas.

Otra de las características que hemos de tener en cuenta a la hora de la elección del gas portador, es el tipo de flujo en el interior del reactor al que dará lugar. Para la reproductibilidad del proceso y para la homogeneidad de la capa depositada es preferible tener un flujo laminar libre de torbellinos. Así, es conveniente realizar una caracterización hidrodinámica general del sistema que nos permita decantarnos por un tipo u otro de gas portador. Una manera sencilla y práctica de realizar esta caracterización es mediante los

números adimensionales de Reynolds (Re) y de Rayleigh (Ra), [26, 33, 34] que son el resultado de escalar las ecuaciones de transporte. Tanto para el número de Reynolds, como para el número de Rayleigh, se pueden definir unos valores críticos Re_{crit} y Ra_{crit} [21]. Si un sistema presenta un Re inferior al Re_{crit} el flujo será laminar, mientras que si presenta un $Ra < Ra_{crit}$ el flujo no presentará torbellinos debidos a la convección libre.

El número de Reynolds caracteriza el comportamiento dinámico del flujo dándonos la relación entre las fuerzas inerciales y las viscosas:

$$Re = \frac{\mathbf{r} v h}{\mathbf{m}} \quad (2.8)$$

donde \mathbf{r} es la densidad del fluido, v es la velocidad media, h es la altura del reactor y \mathbf{m} la viscosidad dinámica del fluido. Para un Re bajo, el flujo es laminar y dominan las fuerzas viscosas, por el contrario si Re es grande, el flujo será turbulento y dominarán las fuerzas inerciales. El valor crítico del número de Reynolds para el cual se produce la transición de flujo laminar a flujo turbulento en un tubo es $Re_{crit} \sim 2300$.

Por otro lado el hecho de tener un gradiente de temperaturas en el reactor puede introducir convección libre que da lugar a torbellinos longitudinales (eje de rotación paralelo a la dirección de desplazamiento del fluido), esto ocurrirá en un tubo cuando el valor del número de Rayleigh

$$Ra = \frac{g C_p \mathbf{r}^2 h^3 \Delta T}{\mathbf{m} l T} \quad (2.9)$$

exceda el valor crítico $Ra_{crit} \sim 1707$. En la expresión (2.9) g es la aceleración de la gravedad, C_p el calor específico y \mathbf{l} la conductividad térmica del fluido.

El análisis de los números de Re y Ra nos permite hacer una evaluación previa, comparando el tipo de régimen hidrodinámico que obtendremos en caso de usar un determinado gas portador u otro, ya que para unas mismas condiciones de flujo y

temperatura, y para un mismo reactor, el valor de Re y Ra dependerá de parámetros propios del gas portador como I , C_p , m y r :

2.1.8. Los precursores metalorgánicos

Las moléculas metalorgánicas usadas en el crecimiento MOCVD están generalmente formadas por un átomo de los grupos II, III, V o VI, ligado a uno o varios radicales orgánicos y/o hidrógeno. La notación más común empleada en los trabajos de MOCVD para nombrar a los precursores es M, E, NP, IP, NB, IB, TB y A para designar a los radicales metil, etil, n-propil, i-propil (o isopropil), n-butil, i-butil, t-butil y alil. La naturaleza química de estas moléculas permite su pirólisis a temperaturas relativamente bajas, liberando los átomos de interés y dando lugar al depósito de la capa, dejando como residuo diversas moléculas orgánicas.

Existen diferentes moléculas metalorgánicas de un mismo elemento, la elección de una u otra a la hora de realizar una determinada experiencia de crecimiento dependerá por un lado de las condiciones en las que se quiere realizar el crecimiento, como por ejemplo la temperatura, y por otro de las características específicas del precursor o precursores metalorgánico/s. Hay cuatro aspectos fundamentales que se han de tener en cuenta a la hora de elegir los precursores metalorgánicos de cara a realizar un determinado depósito, la pirólisis del precursor, su volatilidad, su estabilidad y su pureza.

Una consideración fundamental merece la pirólisis de los precursores en la que juega un papel relevante la energía del enlace metal-carbono, que es de especial importancia en la homólisis del radical libre aunque menos importante en otros mecanismos de pirólisis como la eliminación- β ⁴. La energía del enlace metal-carbono depende del metal (electronegatividad) y del tamaño y configuración del radical. Por lo general una mayor electronegatividad implica una mayor energía del enlace y la energía del enlace disminuirá a medida que el número de carbonos ligados al carbono central del radical aumente como se puede apreciar en la tabla 2.1.8.I., donde el debilitamiento del enlace se asocia a la

⁴ En la homólisis del radical libre, el radical orgánico libre se separa de la molécula metalorgánica, mientras que en la eliminación β uno de los H del radical queda ligado a la molécula y es el resto del radical el que se separa, en el capítulo tres veremos unos ejemplos concretos.

deslocalización del electrón libre, el que forma el enlace, del radical. Una mayor energía del enlace conlleva una temperatura de pirólisis superior.

Radical	M	E	NP	IP	TB	A
Energía (kcal/mol)	104	98	98	95	91	88

Tabla 2.1.8.I: Fuerza del enlace radical-hidrogeno, para varios tipos de radicales [1].

A la hora de diseñar el crecimiento de un material concreto es conveniente elegir los precursores de los diferentes elementos con unas temperaturas de pirólisis lo más parejas posibles para evitar problemas de uniformidad, manteniendo la denominada ratio, relación entre las cantidades de los precursores, lo más constante posible en un amplio rango de temperaturas y, así mismo, aprovechar en lo más posible los precursores. Por otro lado siempre es recomendable realizar el crecimiento a baja temperatura, siempre que esto no vaya en detrimento de la calidad cristalina del depósito, por las siguientes razones [35, 36, 37]:

- Para reducir la incorporación de impurezas.
- Para permitir cambios abruptos en los perfiles de dopado, debido a los coeficientes de difusión relativamente altos de la mayoría de los dopantes.
- Para permitir altas concentraciones de dopado ya que esta no está limitada por la pirólisis en comparación con la incorporación de los elementos del material.
- Para permitir la obtención de uniones abruptas entre capas de distinta composición. La anchura de las uniones está principalmente determinada por la velocidad de difusión que depende fuertemente de la temperatura de crecimiento.
- Para obtener un crecimiento uniforme sobre áreas grandes.
- Para evitar la nucleación homogénea en la fase gaseosa que produce una disminución de reactivos y la formación de polvo.
- Para reducir o evitar el estrés producido en el proceso de enfriamiento postcrecimiento sobre un sustrato de distinto material que la capa crecida, aumenta al aumentar la temperatura de crecimiento.

El segundo aspecto importante, a considerar en el precursor, es su volatilidad, que por lo general será mayor cuanto más ligera sea la molécula [1]. Si un precursor es poco volátil, su presión de vapor será baja, por lo que para conseguir presiones relativamente altas en el reactor deberemos o bien aumentar el flujo de arrastre del gas portador, lo que afecta a las condiciones de crecimiento, o aumentar la presión de vapor aumentando la temperatura, lo que plantea el inconveniente técnico de tener que calentar los conductos que llevan el precursor metalorgánico hasta el reactor para evitar el depósito en éstos.

La tercera característica importante a considerar, es la estabilidad del compuesto metalorgánico. Si el precursor no es estable, este se irá descomponiendo con el tiempo en su contenedor de almacenaje, lo que claramente va en detrimento de la eficiencia y la reproductibilidad del proceso.

El último aspecto a considerar son las condiciones de síntesis de las moléculas, no sólo por el encarecimiento del producto, si no por la posible incorporación de impurezas que el proceso pueda introducir, ya que el control de estas es clave en el diseño de cualquier dispositivo semiconductor, por lo que lógicamente sólo será recomendable el empleo de precursores que garanticen un grado elevado de pureza.

2.1.9. Los substratos

En los procesos superficiales involucrados en el crecimiento de la capa delgada mediante MOCVD, absorción-desabsorción, difusión superficial, reacciones superficiales e incorporación a la capa, la naturaleza del substrato juega un papel clave, debido a que en el proceso de nucleación de la capa el tipo de enlaces que ésta podrá realizar con el substrato dependerá del tipo de átomos de éste y de cómo estén ordenados.

El papel básico del substrato es actuar como soporte de la capa delgada, aunque también influye en la estructura y orientación de la capa, de forma que en algunas ocasiones la capa crece reproduciendo la orientación y estructura del substrato. Cuando esto se produce se habla de epitaxia o de crecimiento epitaxial. La forma más obvia de realizar el crecimiento epitaxial de un material es utilizar un substrato orientado del mismo material, con un adecuado control de las condiciones de crecimiento la capa crecerá con la misma orientación y estructura del substrato, este tipo de epitaxia se conoce como homoepitaxia

[38]. Pero no siempre es posible encontrar sustratos del mismo material a crecer con la suficiente calidad cristalina, área o bajo coste, por lo que en numerosas ocasiones se opta por crecer sobre un sustrato alternativo que reúna las cualidades mencionadas. En estas condiciones el sustrato de material alternativo también puede influir en la estructura y orientación de la capa que se crece sobre él, cuando esto ocurre se habla de heteroepitaxia.

En la heteroepitaxia es de especial interés que los parámetros de malla del sustrato y de la capa sean lo más parejos posibles, ya que de no ser así, la capa, forzada a crecer con un parámetro de red, el del sustrato, crece tensionada. Esta tensión crece conforme aumenta el espesor de la capa, cuando la capa alcanza un cierto espesor crítico la tensión es tan grande que la capa se ve forzada a relajarse a su parámetro de red mediante la creación de defectos como dislocaciones. En este sentido también es conveniente que el coeficiente de expansión térmica del sustrato y capa también sean lo más cercanos posibles para evitar la introducción adicional de defectos en el proceso de enfriamiento tras el crecimiento. Para determinados materiales tampoco es sencillo encontrar sustratos alternativos que reúnan todas estas cualidades por lo que se hace imprescindible optimizar y caracterizar el proceso de crecimiento para reducir al máximo estos defectos que van en detrimento de la calidad cristalina de la muestra.

Sin embargo, también se pueden obtener capas orientadas sobre sustratos con estructura cristalina distinta a la de la capa, un ejemplo lo tenemos en el crecimiento de CdTe(111) sobre zafiro [32], ya que no sólo es la diferencia entre los parámetros de malla lo que es significativo a la hora de acoplar dos estructuras distintas, y aspectos como la reactividad del material en la interfase y formas de acople de los enlaces serán determinantes.

Por otro lado los sustratos cristalinos son caros y en determinadas aplicaciones tecnológicas su empleo eleva considerablemente el coste del dispositivo, un ejemplo lo tenemos en el estudio de nuevos dispositivos fotovoltaicos alternativos a las células monocristalinas de Si, basados en materiales amorfos o policristalinos crecidos habitualmente sobre vidrio, lo que reduce significativamente el coste de producción.

Todos estos motivos originan que sea conveniente caracterizar el crecimiento de un material sobre distintos tipos de sustrato para poder aprovechar al máximo las posibilidades de éste en todas sus posibles aplicaciones.

2.1.10. Nuestro laboratorio MOCVD

Tras analizar los aspectos generales de la técnica MOCVD en los subapartados anteriores, en el presente subapartado y en el siguiente, pasaremos de este ámbito general a uno más concreto describiendo el caso particular de nuestro laboratorio y nuestro sistema MOCVD. Guiados por nuestro objetivo de desarrollar una nueva línea de investigación basada en el crecimiento MOCVD, hemos creído conveniente dedicar un apartado a la descripción del laboratorio, ya que las especiales características de esta técnica obligan a la instalación y disponibilidad de una serie de infraestructuras, sobre las que no se hace mucho hincapié en el estudio teórico de la técnica y que no se encuentran frecuentemente en la literatura científica, pero que son fundamentales a la hora de ponerla en funcionamiento.

En la instalación de un laboratorio MOCVD se debe prestar especial atención a las medidas de seguridad a fin de evitar fugas, debido a que los precursores organometálicos, usados como material fuente en esta técnica, son generalmente peligrosos. Adicionalmente, como veremos en el siguiente capítulo, el gas portador empleado ha sido el hidrógeno, lo que también incide en el hecho de extremar los sistemas de seguridad, ya que el H_2 es un gas inodoro, altamente inflamable y que en alta concentración resulta explosivo en aire. En este sentido se han instalado tres detectores Dragër de H_2 , que emiten una alarma sonora cuando detectan una concentración de H_2 en el aire de 40 p.p.m. Por otro lado el sistema MOCVD presenta una serie de detectores que hacen que este pase a funcionar en modo seguro cuando se detecta algún posible fallo en la seguridad. La tabla 2.1.10.I muestra las alarmas que provocan que el sistema entre en estado seguro durante el crecimiento.

Alarma	Causa	Motivo
Agua	La presión del agua es inferior a 4atm	Evitar el calentamiento de la RF y del reactor.
Aire	La presión del aire comprimido cae por debajo de 60 p.s.i	Las válvulas del sistema son neumáticas una caída de presión impide su funcionamiento.
Extracción de aire	Si la extracción es menor a 700 m ³ /hr	En caso de fuga la extracción permite evacuar los gases a la atmósfera.
Ventana del Reactor	Algunas de las ventanas que dan acceso al reactor están abiertas.	Se para el crecimiento por motivos de seguridad.
Llave bypass	Llave en la posición bypass	Para evitar errores. En esta posición se permite actuar manualmente sobre las válvulas.
Sobrepresión del reactor	La presión en el reactor alcanza 850 Torr	Evitar rotura del reactor, con esta alarma no pasa flujo de N ₂ a través del reactor, para no aumentar la presión

Tabla 2.1.10.I: Alarmas de seguridad que llevan al sistema al estado seguro.

Nuestro laboratorio se localiza en la planta baja del edificio de investigación de la Universitat de València. La figura 2.1.10.I. muestra un croquis del laboratorio donde se destacan los elementos más significativos.

El laboratorio, inicialmente una pieza única, ha sido dividido mediante mamparas en cuatro estancias, la sala del reactor, la sala de control, la sala de tratamiento de muestras y el vestíbulo. En la sala del reactor se halla el sistema de crecimiento MOCVD, que necesita un suministro eléctrico trifásico (380 V, 50 Hz), mas tierra. El resto de detalles del sistema, más directamente relacionados con el crecimiento, serán analizados con detalle en el siguiente subapartado, por lo que pasaremos a describir las infraestructuras más significativas.

Las características del H₂ obligan a almacenarlo en un lugar ventilado, en nuestro caso en la terraza del edificio (quinta planta). Las botellas de H₂ se comunican con el laboratorio mediante una tubería de acero inoxidable que circula por un patinillo del edificio, donde se ha colocado uno de los detectores de H₂.

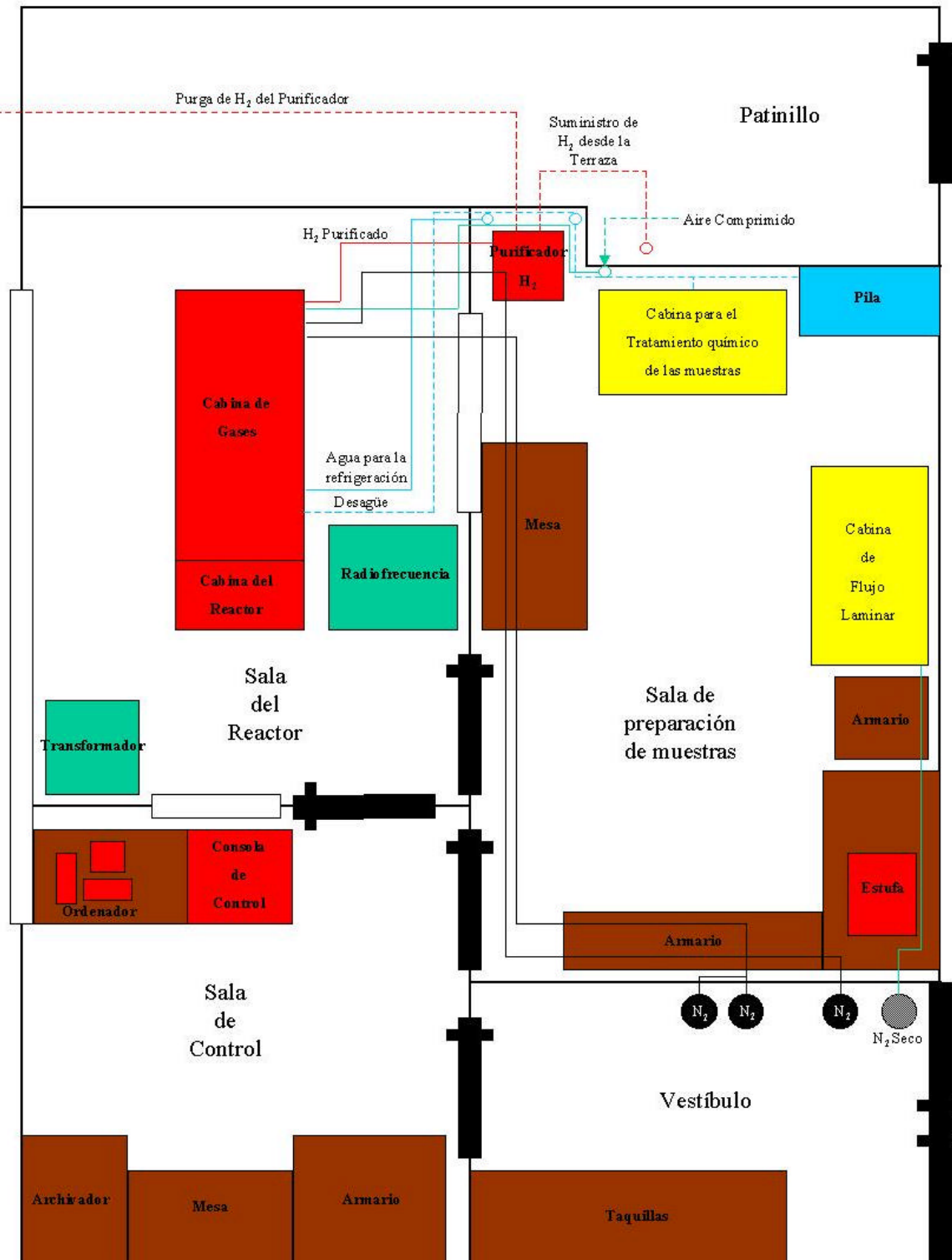


Figura 2.1.10.I: Croquis de nuestro laboratorio MOCVD.

En el crecimiento de materiales semiconductores hay que controlar al máximo la pureza de los materiales crecidos, ya que cualquier impureza introducida accidentalmente en el material puede variar sus propiedades, haciendo el material inútil para su aplicación en determinados dispositivos y disminuyendo la reproductibilidad del proceso. Por este motivo tanto los precursores como el gas portador han de ser de elevada pureza. Partiendo de botellas de H_2 de pureza 4N, empleamos un purificador de H_2 con membrana de paladio-plata, Johnson Matthey EP40, sobre el que se ha situado el segundo detector de H_2 . El principio de operación del purificador es sencillo, el H_2 es absorbido en la superficie de la membrana, rompiéndose y dando lugar a dos protones y a dos electrones que se unen a la nube electrónica alrededor de la membrana. Al calentar la membrana esta sufre una expansión que sólo permite el paso de protones, que son movidos por gradientes de concentración y presión. Cuando los protones llegan al otro lado de la membrana se recombinan con dos electrones, de la nube electrónica de la aleación, para formar de nuevo la molécula de H_2 , que se desabsorbe según llega más hidrógeno a esa parte de la membrana.

El hidrógeno así purificado es el que se introduce en el sistema MOCVD para su uso como gas portador. Con este proceso se consigue tener una tasa de impurezas de 0.5 p.p.m. Para canalizar el H_2 purificado hace falta tuberías de mayor calidad, estas son de acero inoxidable electropulido hasta $2\ \mu\text{m}$ con el fin de no contaminar el H_2 . Los repetidos procesos de calentamiento y enfriamiento de la membrana acortan su tiempo de vida dramáticamente, por lo que es recomendable mantener el purificador en continuo funcionamiento, esto también es recomendable desde el punto de vista del mantenimiento del sistema de crecimiento, ya que un flujo continuo de H_2 contribuye a mantenerlo libre de contaminación. El H_2 tras pasar por el sistema es recolectado en una única tubería que a través del patinillo alcanza la terraza vertiendo el H_2 a la atmósfera, tras pasar previamente a través de un filtro de partículas y otro de carbono activado.

Además del H_2 , en los procesos de crecimiento también se usa N_2 . En el vestíbulo hay cuatro botellas de N_2 , una, de nitrógeno seco, está conectada a una pistola de aire situada en la campana de flujo laminar de la sala de tratamiento de muestras, que se utiliza para el secado de estas. Otra botella es de nitrógeno de alta pureza (6N), este nitrógeno se canaliza hasta el sistema MOCVD a través de una tubería de acero inoxidable

electropulido. Este nitrógeno juega un doble papel en el sistema de crecimiento, por un lado es el gas que atraviesa el reactor en los momentos de carga y descarga de este, y por otro, como ya hemos comentado, el sistema posee un sistema de seguridad que al activarse lo lleva a un estado seguro, en el que se para la RF, se corta la entrada de H_2 y se hace fluir N_2 a través del sistema a modo de purga. Las otras dos botellas N_2 , también son de alta pureza, y dan servicio al segundo reactor, recientemente instalado. En este caso el N_2 también se utiliza como gas portador.

En la sala del reactor también se halla un generador de radiofrecuencia (RF), Eni Power Systems modelo EGR9600B, utilizado para calentar el susceptor sobre el cual se colocan los substratos, a través de una bobina de tubo de cobre, en cuyo interior se encuentra la celda de cuarzo donde se produce el crecimiento. La elevada intensidad eléctrica que requiere para su funcionamiento, se obtiene mediante un transformador, también situado en la sala. El sistema de RF debe ser refrigerado, el equipo RF lo hace mediante 8 ventiladores situados en su parte trasera y la bobina de cobre encargada de calentar el susceptor es atravesada por un flujo continuo de agua. También se utiliza agua como refrigerante para enfriar los gases tras atravesar el reactor durante el crecimiento, como veremos posteriormente.

El flujo de gas en el sistema está controlado por una serie de válvulas neumáticas. Para su funcionamiento el laboratorio dispone de una línea de aire comprimido, que proporciona un compresor general a todo el edificio de investigación. Adicionalmente hemos colocado un filtro de partículas y humedad antes de la conexión del aire comprimido al sistema.

Nuestro sistema MOCVD está dividido en dos cabinas. Cada una de estas partes esta sometida a una continua extracción de aire de al menos $700 \text{ m}^3/\text{hr}$ a través de unas tuberías de PVC de 20 cm de diámetro, tuberías, que por el patinillo conectan con el motor de extracción, situado en la terraza y que expulsa este aire a la atmósfera. Esta fuerte extracción permite, en caso de fuga, evacuar los posibles gases tóxicos vertiéndolos en un lugar ventilado. Esta extracción provoca que el laboratorio se encuentre con una pequeña subpresión, evitando que posibles gases nocivos salgan de él. Debido al gran caudal de la extracción se han tenido que practicar unos orificios, de $45 \times 45 \text{ cm}$, en las diferentes mamparas, entre la sala del reactor y la puerta del laboratorio a fin de permitir la entrada de

aire. Para evitar la contaminación causada por las partículas arrastradas por la corriente producida por la extracción del sistema, estos orificios están cubiertos con filtros de aire, que se cambian regularmente.

En la sala de control se halla el panel eléctrico que suministra energía a las diferentes partes del laboratorio. En la mampara entre la sala de control y la de sala del reactor hay una ventana de vidrio que permite controlar la sala del reactor desde la sala de control. Así, después de cargar el reactor, el proceso de crecimiento se puede seguir desde esta sala, proporcionando una seguridad adicional. En esta estancia, también se encuentra la consola de control del sistema MOCVD.

En la sala de tratamiento de muestras disponemos de varios armarios con herramientas y piezas de repuesto para el sistema. También se dispone de estantes para el almacenamiento de muestras y substratos, así como útiles necesarios para su limpieza. En esta sala hay dos campanas. Una de flujo laminar, para evitar depósitos de polvo, que es donde se manipulan los substratos y las muestras. La otra es una campana de extracción para realizar distintos procesos químicos, generalmente de limpieza, bien sea de las muestras o de las diferentes partes del sistema. Junto a esta campana una pila sirve también para la limpieza convencional.

La instalación del laboratorio MOCVD y su puesta en operatividad han requerido una abundante cantidad de trabajo, pero también ha permitido un mejor conocimiento técnico de sus distintas partes complementando nuestra formación en aspectos que son fundamentales en el desarrollo y mantenimiento de esta metodología.

2.1.11. Nuestro sistema MOCVD

Nuestro sistema es un Quantax 226 de Cambridge Instruments que ha sido renovado por EMF Ltd. En la figura 2.1.11.I aparece el esquema de las líneas de gases y en la 2.1.11.II un esquema con las dimensiones y las distintas entradas y salidas del sistema. Como se puede apreciar en la figura 2.1.11.II, el sistema se compone de la cabina de gases y la cabina del reactor. En la cabina de gases se integran el panel de distribución del gas principal, el panel de distribución de energía eléctrica, la electrónica de control del sistema, el circuito de aire comprimido, con el que controlamos el estado de las válvulas neumáticas,

y los baños termostáticos donde se sitúan los precursores metalorgánicos, estos están contenidos en recipientes de acero inoxidable que reciben el nombre de burbujeadores (bubbler), figura 2.1.11.III. Los baños termostáticos aseguran un control sobre la temperatura a la que se encuentran los precursores metalorgánicos. Conociendo la temperatura precisa a la que se halla el precursor podemos determinar su presión de vapor que se encuentra tabulada [1].

Para transportar el precursor metalorgánico hasta el reactor se introduce el gas portador en el burbujeador por un conducto que lo lleva hasta la base de su interior, de forma que burbujee en el líquido metalorgánico antes de salir (ver figura 2.1.11.III), con el objetivo de que las burbujas que se elevan a través del líquido queden saturadas del vapor metalorgánico, y poder transportarlo hasta el reactor, utilizando el flujo de gas portador como flujo de arrastre. El flujo de gas a través del burbujeador se controla mediante controladores de flujo másico (MFC⁵).

Para cada línea de metalorgánico hay dos MFC iguales, ver fig. 2.1.11.I. Uno de estos MFC regula el flujo a través del burbujeador y el otro compensa este flujo automáticamente, de forma que el flujo que llega al reactor proveniente de cada línea de precursor es siempre constante e igual al valor máximo nominal de los dos MFC, independientemente del flujo que hagamos pasar por el burbujeador. Estos MFC nos permiten controlar el flujo con una precisión del 1% de su valor máximo nominal.

Si la temperatura del precursor permanece constante (su presión de vapor permanece constante) y la diferencia de presión a través del burbujeador no varía, la fracción molar de metalorgánico en el flujo puede ser controlada. Para controlar la cantidad de precursor con una precisión del 0.1% se requiere de un baño térmico que regule la temperatura al menos con una precisión de $\pm 0.1^{\circ}\text{C}$ [39], que es la precisión de la que disponen nuestros baños termostáticos. Controlando la temperatura del baño y el flujo de gas portador que circula a través de él, controlado mediante el MFC de la línea, se puede conocer la fracción molar de precursor metalorgánico en el reactor.

⁵ Del inglés Mass Flow Controller.

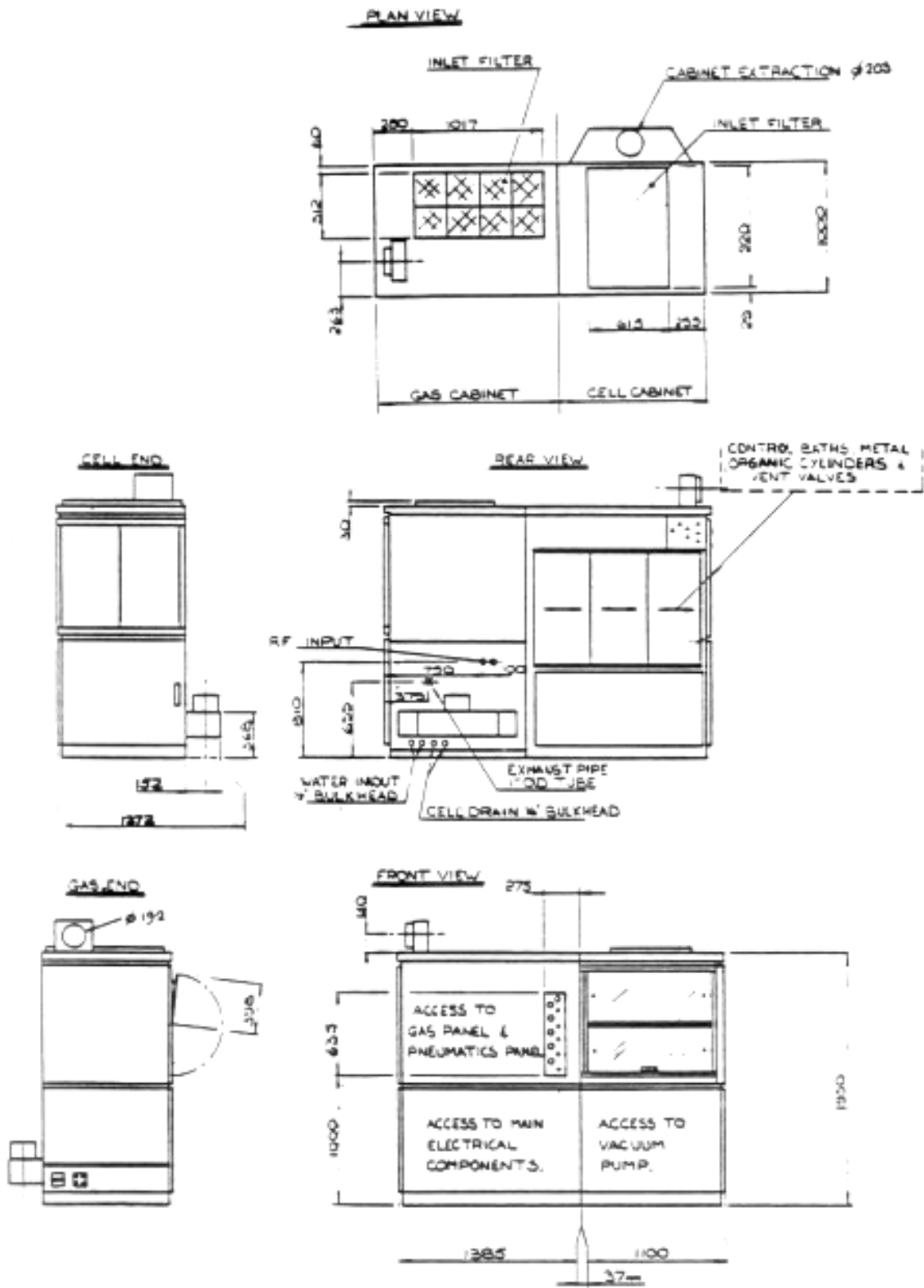


Figura 2.1.11.II: Esquema del sistema MOCVD Quantax 226 de Cambridge Instruments.

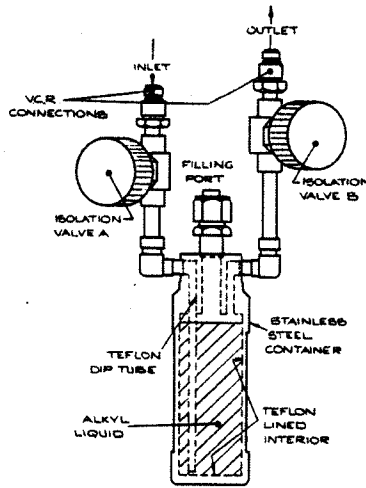


Figura 2.1.11.III: Esquema del burbujeador que contiene el precursor metalorgánico líquido.

Considerando que el gas portador, en nuestro caso H_2 , es insoluble en el metalorgánico, y que no se produce ninguna reacción entre él y el precursor, se puede calcular la masa del precursor metalorgánico transportada en g/min, la fracción molar de precursor y la presión parcial de éste en el reactor.

Aplicando la ley de los gases ideales al gas portador y al vapor metalorgánico en el burbujeador se obtiene:

$$\frac{n_{H_2}}{p_T} = \frac{V}{RT} \quad (2.10)$$

$$m_{mo} = p_{0mo} Mr(mo) \frac{V}{RT} \quad (2.11)$$

Donde n_{H_2} es el número de moles de H_2 , p_T , V y T son la presión, el volumen y la temperatura del burbujeador, m_{mo} , p_{0mo} y $Mr(mo)$ son, respectivamente, la masa, la presión de vapor y la masa molecular del precursor metalorgánico. En la ecuación (2.10) se ha considerado que $p_{0mo} \ll p_T$, y que, por lo tanto, $p_{H_2} \approx p_T$. Dividiendo la ecuación (2.11) entre el tiempo t se obtiene la masa por unidad de tiempo de precursor que llega al

reactor, considerando que la diferencia de presión entre el burbujeador y el reactor es despreciable, y combinando esta ecuación con (2.10), se obtiene:

$$\frac{m_{mo}}{t} = \frac{p_{0mo}}{p_T} \frac{n_{H_2}}{t} Mr(mo) \quad (2.12)$$

donde, teniendo en cuenta el volumen que ocupa un mol de gas ideal, en condiciones estándar, 22400 cm³/mol:

$$M_{mo} = \frac{p_{0mo}}{p_T} \frac{F_{H_2}}{22400} Mr(mo) \quad (2.13)$$

donde F_{H_2} es el flujo de H₂ que circula a través del burbujeador en s.c.c.m.(standard centimeter cubic per minute). Así, finalmente se obtiene M_{mo} , que es la velocidad de transporte del metalorgánico en g/min. También es posible calcular la fracción molar de precursor X_{mo} en el reactor:

$$X_{mo} = \frac{n_{mo}/t}{n_T/t} \quad (2.14)$$

donde n_T es el número total de moles gaseosos en el reactor. Teniendo en cuenta que:

$$\frac{M_{mo}}{Mr(mo)} = \frac{n_{mo}}{t} \quad (2.15)$$

combinando (2.13), (2.14) y (2.15):

$$X_{mo} = \frac{n_{mo}/t}{n_T/t} = \frac{p_{0mo}}{p_T} \frac{F_{H_2}}{\frac{n_T}{t} 22400} = \frac{p_{0mo}}{p_T} \frac{F_{H_2}}{F_T} \quad (2.16)$$

donde F_T es el flujo total de gases que atraviesa el reactor.

Se puede obtener la presión nominal del precursor metalorgánico en el reactor p_{mo} , suponiendo una disolución ideal ($X_{mo} = p_{mo}/p_T$) y teniendo en cuenta la ecuación (2.16):

$$p_{mo} = \frac{P_{0mo} F_{H_2}}{F_T} \quad (2.17)$$

Por otro lado, la cabina del reactor es la que contiene la celda de cuarzo, en cuyo interior se realiza el crecimiento propiamente dicho, y tiene conexiones externas a la extracción de aire, la entrada de agua, el circuito de RF, la bomba de vacío y la salida de gases del sistema. Este circuito de salida se halla en la parte inferior de la cabina, donde el gas antes de ser vertido a la atmósfera atraviesa un filtro de partículas y otro de carbono activado, como ya se comentó en un subapartado anterior.

El gas portador cargado de metalorgánico entra en la cabina del reactor llegando al panel vent-run. El panel vent-run es un circuito de tuberías y válvulas especiales diseñado para tener un control preciso de las condiciones de crecimiento. En condiciones normales las velocidades de crecimiento típicas en un sistema MOCVD son del orden de una monocapa atómica por segundo. En teoría, si la composición de precursores en el flujo de gas cambia en este tiempo, se obtendrá una variación en la composición de la capa crecida que tendrá lugar en una única monocapa. Pero en la práctica hay algunos factores que impiden que esto suceda:

- Desabsorción de reactivos de las paredes de las tuberías.
- Difusión atómica y efectos de autodopado.
- Volúmenes muertos dentro del sistema de gases que lentamente suministran reactivos al sistema.
- Flujos de recirculación en el interior del reactor.

Algunos de estos problemas pueden reducirse drásticamente utilizando el sistema vent-run. En este sistema cada línea de precursor va a parar a una válvula de tres vías, ver figura 2.1.11.IV, en panel vent-run.

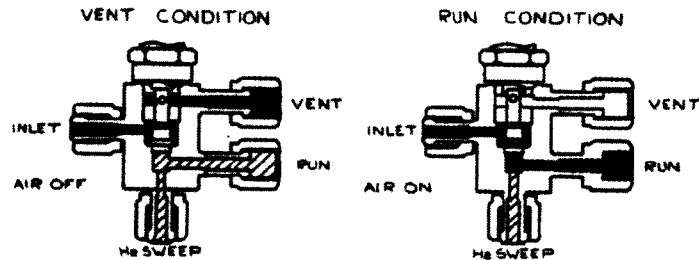


Figura 2.1.11.IV: Esquema de una válvula vent-run de tres vías.

Esta válvula en la posición run dirige el flujo de gas proveniente del burbujeador al reactor. Una proporción del flujo principal de gas portador se introduce en la válvula a través de la base. En la posición vent el flujo se envía a un circuito externo conectado con la salida de gases, lo que permite estabilizar el flujo de precursores en el vent antes de hacerlo pasar al reactor. La válvula está diseñada para que la cantidad de precursor que llega al reactor tras pasar la válvula del run al vent sea mínima, para poder cambiar abruptamente, en caso necesario, la concentración del precursor. El continuo flujo de H_2 a través de la base de la válvula produce que se purgue rápidamente el precursor en el lado run, que va al reactor. Los muelles de esta válvula, que actúan mediante aire comprimido, se encuentran en la parte del vent para que el espacio muerto en el run sea el mínimo. Cuando pasamos de la posición run a la vent el percutor que cierra el paso a la parte run sólo se desplaza 0.1 mm, empujando únicamente 0.02 cm^3 de gas con precursor a la parte run, pudiendo así controlar con gran precisión el paso del precursor metalorgánico al reactor. Para lograr una operatividad óptima del sistema la presión en el lado del vent y en el lado del run debe ser la misma, esto se consigue con un transductor diferencial Baratron conectado al MFC de la línea vent, de forma que el MFC del vent dejará pasar más o menos flujo para que la diferencia de presión entre la línea vent y la run sea mínima. Este sistema vent-run aporta muchos beneficios al crecimiento MOCVD pudiendo conseguir heteroestructuras con uniones abruptas [40].

El reactor MOCVD donde se realiza el proceso de crecimiento, es una celda de cuarzo, cuyo esquema se muestra en la figura 2.1.11.V., en el resto del subapartado, los números entre paréntesis, harán referencia a esta figura. La celda está formada por una cámara de sección rectangular, a través de la cual fluyen los gases del proceso, que está envuelta concéntricamente por otra cámara exterior cilíndrica. Ambas cámaras se conectan mediante unos pequeños agujeros (3) de forma que la presión en las dos cámaras es la misma. Este sistema de doble cámara da una mayor robustez al reactor, lo que es especialmente útil cuando se trabaja en condiciones de baja presión. La cámara externa se purga continuamente, con el mismo gas que se utiliza como gas portador, para evitar el depósito en ella y que ésta se convierta en un volumen muerto que afectaría al proceso de crecimiento. La región de entrada a la cámara rectangular está dividida en dos secciones para separar la entrada de gas principal, con los precursores metalorgánicos (1), de la entrada secundaria, donde se sitúa el baño de mercurio (2), con el objetivo de evitar la descomposición prematura de los precursores.

El suscepter se calienta mediante el generador de radiofrecuencia pudiéndose programar la temperatura deseada a través de la consola de control, de forma que el generador suministra la potencia en función de la temperatura que se quiera alcanzar y del gradiente que le hayamos programado, regulando esta potencia según la lectura del termopar situado en el reactor (6). El suscepter es de grafito y sobre él se coloca una placa de molibdeno (20), para homogeneizar la temperatura. Como se aprecia en la figura 2.1.11.V la placa de Mo presenta dos portasubstratos, diseñados para albergar obleas de 2 pulgadas, aunque en nuestro estudio siempre hemos empleado substratos de menor tamaño.

El reactor MOCVD donde se realiza el proceso de crecimiento, es una celda de cuarzo, cuyo esquema se muestra en la figura 2.1.11.V., en el resto del subapartado, los números entre paréntesis, harán referencia a esta figura. La celda está formada por una cámara de sección rectangular, a través de la cual fluyen los gases del proceso, que está envuelta concéntricamente por otra cámara exterior cilíndrica. Ambas cámaras se conectan mediante unos pequeños agujeros (3) de forma que la presión en las dos cámaras es la misma. Este sistema de doble cámara da una mayor robustez al reactor, lo que es especialmente útil cuando se trabaja en condiciones de baja presión. La cámara externa se purga continuamente, con el mismo gas que se utiliza como gas portador, para evitar el depósito en ella y que ésta se convierta en un volumen muerto que afectaría al proceso de crecimiento. La región de entrada a la cámara rectangular está dividida en dos secciones para separar la entrada de gas principal, con los precursores metalorgánicos (1), de la entrada secundaria, donde se sitúa el baño de mercurio (2), con el objetivo de evitar la descomposición prematura de los precursores.

El suscepter se calienta mediante el generador de radiofrecuencia pudiéndose programar la temperatura deseada a través de la consola de control, de forma que el generador suministra la potencia en función de la temperatura que se quiera alcanzar y del gradiente que le hayamos programado, regulando esta potencia según la lectura del termopar situado en el reactor (6). El suscepter es de grafito y sobre él se coloca una placa de molibdeno (20), para homogeneizar la temperatura. Como se aprecia en la figura 2.1.11.V la placa de Mo presenta dos portasubstratos, diseñados para albergar obleas de 2 pulgadas, aunque en nuestro estudio siempre hemos empleado substratos de menor tamaño.

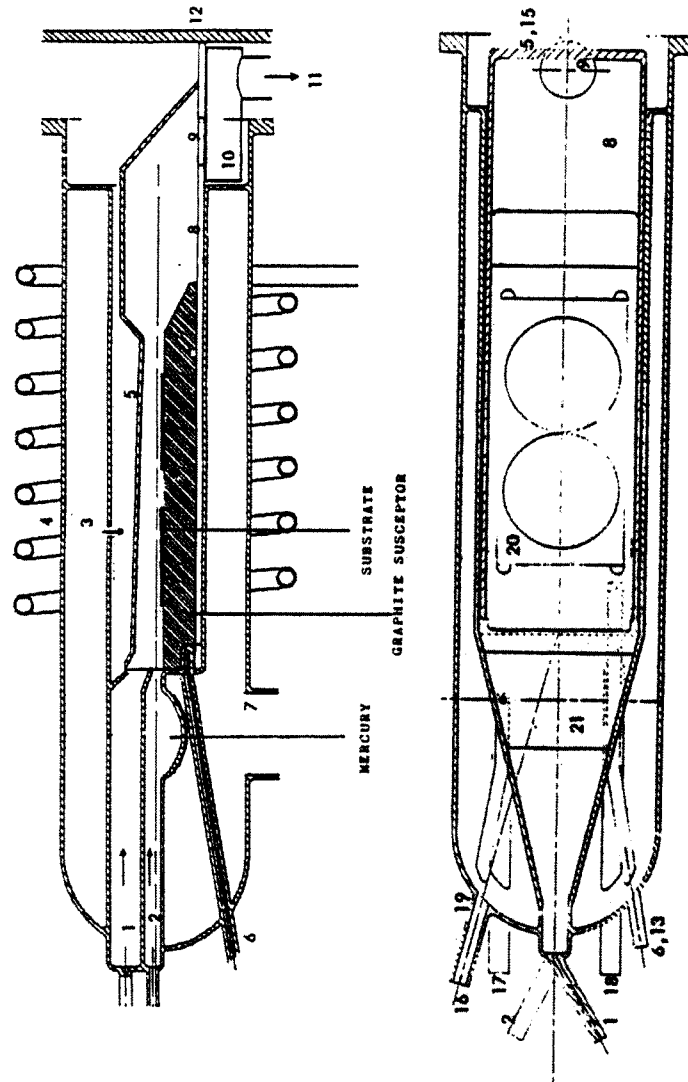


Figura 2.1.11.V: Esquema de nuestro reactor MOCVD, celda de cuarzo donde se produce el crecimiento. 1) Entrada del gas principal con los precursores, 2) entrada de H_2 al baño de mercurio, 3) entrada del gas de barrido de la cámara exterior a la interior, 4) bobina inductora de radiofrecuencia, 5) inclinación de la pared superior para compensar la disminución de la concentración de precursores a lo largo del reactor debido a su depósito, 6) termopar para el control de la temperatura del susceptor, 7) entrada del calentador al baño de Hg, 8) placa de Mo, 9) agujero en la placa de Mo para la salida de gases, 10) salida de gases, 11) tubería de salida, 12) placa de cierre del reactor, 13-14,-15) no aplicables en la configuración usada, 16) línea de entrada del flujo de barrido, 17-18) tubería para enfriar la parte inferior del reactor mediante el paso de un gas, (no se ha utilizado), 19) línea para el llenado del baño de Hg, 20) placa de Mo para homogeneizar la temperatura, 21) superficie del baño de Hg.

Como ya se ha indicado, nuestro sistema dispone de un baño de mercurio situado en el propio reactor (21), lo que permite utilizar Hg elemental como precursor del mercurio, en lugar de un precursor metalorgánico. Este proceso híbrido fue introducido por Irvine y Mullin [41] los primeros autores en obtener $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ mediante MOCVD. Pese a que se han realizado estudios usando como precursor el DMHg [42], actualmente el uso de Hg elemental se encuentra generalizado. Esto se debe a que los precursores metalorgánicos de Hg son extremadamente peligrosos (de cuatro a cinco veces más que el propio Hg), no se pueden conseguir con el mismo grado de pureza que el Hg elemental y son mucho más caros que este. Un sistema gravitatorio permite que el baño se rellene, a medida que se va consumiendo, de un depósito exterior mediante un sistema de control por infrarrojos, que asegura que el nivel del baño se mantenga fijo. El baño se calienta mediante una resistencia de forma que podemos controlar la presión de vapor de este, fijando la temperatura del baño y controlando el flujo de H_2 que pasa sobre él (2), lo que permite regular la presión de Hg en el reactor, ecuación (2.17). Por otro lado, los precursores metalorgánicos son transportados desde sus respectivos burbujeadores mediante flujos controlados de gas precursor y se introducen en el reactor a través de la entrada superior (1).

Después de que el flujo de gas atraviese la zona de deposición, el gas se enfría mediante la refrigeración por agua, produciendo que el mercurio en exceso se condense y quede atrapado en un primer filtro de partículas, antes de expulsar el gas del sistema.

Los diferentes crecimientos que se llevan a cabo en el reactor, se programan previamente en la consola de control, para pasar posteriormente a su realización en modo automático. El programa de crecimiento está dividido en una serie de pasos. El primero siempre contiene una instrucción que iguala las presiones de la entrada y la salida del burbujeador, para poder abrirlo sin riesgo de que el líquido metalorgánico sea aspirado por las líneas del sistema, a causa de un desequilibrio en la presión. Los pasos posteriores contienen el tratamiento térmico previo, el paso de los precursores al vent para estabilizarlos, el paso de los precursores al reactor que da lugar al crecimiento, un posible tratamiento térmico post-crecimiento y un paso final donde se incluye la instrucción que finaliza el crecimiento. Un ejemplo de programa empleado se puede encontrar en el apéndice I.

2.2. Técnicas de caracterización

Uno de los objetivos del crecedor de cristales es poder relacionar las propiedades del cristal con las condiciones de crecimiento, y para poder hacerlo es fundamental la aplicación sistemática de las diferentes técnicas de caracterización disponibles. En el caso del MOCVD la caracterización sistemática es imprescindible debido al gran número de parámetros que hay que controlar. En el presente trabajo, nos hemos centrado en las propiedades estructurales y morfológicas de las capas delgadas que hemos crecido. En los siguientes subapartados describiremos brevemente los fundamentos de las distintas técnicas que hemos utilizado en esta caracterización, y comentaremos el tipo de equipo que hemos empleado. En primer lugar, estudiaremos dos técnicas de microscopía que nos han permitido caracterizar la morfología de las muestras: la microscopía de fuerzas atómicas (Atomic Force Microscopy (AFM)), y la microscopía electrónica de barrido (Scanning Electron Microscopy (SEM)). En la caracterización estructural hemos empleado técnicas de difracción de rayos X, y describiremos el difractor de polvo y el difractor de texturas, de una forma colateral también hemos empleado la espectrometría Raman. Por último la técnica EDS (Energy-Dispersive X-Ray Spectroscopy) nos ha permitido identificar la composición de las muestras.

2.2.1. Microscopía de fuerzas atómicas

Un microscopio de fuerzas atómicas (Atomic Force Microscope (AFM), también llamado Scanning Force Microscope (SFM)), permite medir la fuerza entre la superficie de la muestra y una pequeña punta montada en un fleje que tiene una constante de fuerza del orden de 0.1-1.0 N/m, que es más que un orden de magnitud superior a las constantes de fuerza típicas entre dos átomos [43]. Esta técnica permite obtener imágenes de gran resolución de la topografía de la superficie de la muestra. La punta que barre la superficie es controlada por un tubo piezoeléctrico, en la mayoría de los casos, sobre el que se asienta la muestra. El fleje actúa como un resorte que recorre la superficie de la muestra siguiendo

la topografía de ésta, los movimientos del extremo del fleje se detectan mediante un láser que se refleja en el extremo y que es recogido por un fotodiodo orientado perpendicularmente a la dirección del haz reflejado, como se muestra en la figura 2.2.1.I. El fotodiodo está constituido por cuatro sectores independientes que suministran un voltaje proporcional a la luz recibida. La diferencia de señal entre los sectores superiores AB y los inferiores CD proporciona el incremento Δz que ha experimentado el fleje, lo que permite calcular la fuerza que experimenta la punta en la dirección z, mediante la ley de Hooke $F_z = k_z \Delta z$, donde k_z es la constante elástica en la dirección z; un circuito de retroalimentación permite mantener F_z constante. La representación de Δz para cada punto del barrido reconstruye la topografía de la superficie. Análogamente, en el desplazamiento lateral la fuerza de fricción producirá una torsión lateral que podremos medir comparando la señal detectada en los sectores AC con la de los sectores BD [44].

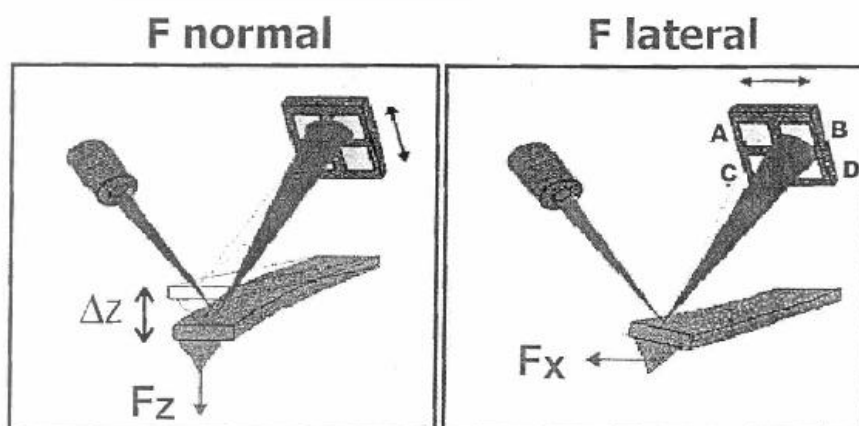


Figura 2.2.1.I: Fuerza normal y lateral sobre el fleje que producen una desviación del haz reflejado [44].

Esta técnica a supuestamente una revolución no sólo en la caracterización de materiales, sino también en su manipulación a escala nanométrica. La caracterización mediante AFM también permite cuantificar las variaciones morfológicas de una muestra en distintas escalas, lo que unido a una serie de programas adecuados para el tratamiento de los datos permite realizar un análisis estadístico de diferentes magnitudes características como la altura media, la rugosidad o la longitud de correlación. Esta posibilidad ha alentado nuevas vías en el estudio teórico del crecimiento de materiales, como la teoría del escalado dinámico [45], que introducimos brevemente en el apéndice II, basadas en el estudio del

comportamiento de estas magnitudes que sin la ayuda de esta técnica son difícilmente medibles.

Las imágenes AFM de nuestras muestras han sido obtenidas por Celia Polop y Carmen Ocal, del Instituto de Ciencias de los Materiales de Madrid. Las medidas de AFM se han realizado en condiciones ambientales, en el modo de contacto, en un microscopio con cabezal “home-made” [46], combinado con una unidad de control SPM100 y con programas de control, adquisición y tratamiento de datos de NanotecTM. Los flejes utilizados son de Si_3N_4 con una punta en forma de V, con una constante de fuerza nominal de $K=0.1-0.5$ N/m (Park Scientific Instruments). Se han realizado sistemáticamente curvas de fuerza en función de la distancia para chequear la condición de la punta a través de medidas de la fuerza de adhesión. Las escalas verticales y horizontales se han calibrado usando respectivamente los escalones monoatómicos (2.35 \AA) y la periodicidad de la red (2.88 \AA) de un monocristal de (111)Au. A partir de las imágenes con gran aumento se pueden obtener detalles de la morfología. Se han tomado imágenes de una misma muestra con diferentes escalas, las imágenes para un área grande, hasta $80 \mu\text{m}^2$, se han usado para obtener la rugosidad de las muestras, que se da en términos de la raíz cuadrada media de la rugosidad de saturación (rugosidad de saturación r.m.s.).

2.2.2. Microscopía electrónica de barrido

El desarrollo de la microscopía electrónica ha constituido una verdadera revolución dentro del campo de la microscopía [47]. En un microscopio electrónico se aprovecha el comportamiento ondulatorio de los electrones para obtener imágenes aumentadas de las muestras. En la mayoría de las técnicas se usan haces de electrones monocromáticos con una longitud de onda que dependerá del potencial aplicado para acelerar los electrones. Una de sus principales ventajas respecto a los microscopios ópticos radica en que disponen de una capacidad muy superior para obtener imágenes con un mayor aumento que las obtenidas con el microscopio óptico. Esto se debe a que la resolución, la distancia r a la que se tienen que encontrar dos puntos para poderlos discriminarlos mediante el microscopio, es directamente proporcional a la longitud de onda. Así, r viene determinada por la expresión [47]:

$$r = 0.61 \frac{\lambda}{A} \quad (2.18)$$

donde λ es la longitud de onda en nm que empleamos y A la apertura numérica. Así que mientras la luz visible comprende longitudes de onda entre 300 y 700 nm, aproximadamente, un electrón acelerado por un potencial de 50 kV presenta una longitud de onda asociada de 0.005 nm, por lo que el microscopio electrónico puede conseguir cerca de 500000 aumentos resolubles.

Una visión esquemática del microscopio electrónico de barrido, SEM (Scanning Electron Microscopy), la encontramos en la figura 2.2.2.I. El haz de electrones se acelera mediante un voltaje aplicado en el rango de entre 0 y 30 kV (aunque a veces puede llegar hasta los 60 kV), dependiendo del tipo de instrumento y de aplicación. El microscopio nos permite condensar el haz, procedente de la fuente de electrones, en un pequeño punto de la superficie de la muestra (se pueden alcanzar sondas electrónicas de tamaño inferior a 6 nm con fuentes convencionales de emisión termoiónica). La muestra es barrida por el haz de electrones incidente, de forma que los electrones emitidos por la superficie son recolectados y amplificados por los sistemas de detección del microscopio, en forma de señal de video que se puede visualizar. En los últimos años las posibilidades y prestaciones del SEM se han mejorado significativamente debido al gran avance en la tecnología de control, así como de tratamiento de imágenes.

Para realizar las observaciones con el microscopio electrónico la muestra se coloca en un recinto, habilitado en su interior, conectada al potencial de tierra. Tras depositar la muestra se hace el vacío para evitar la interacción del aire con el haz de electrones. Los microscopios están diseñados para poder mover la muestra a lo largo de tres ejes X, Y y Z convenientemente definidos, así como para rotar alrededor de uno o más ejes.

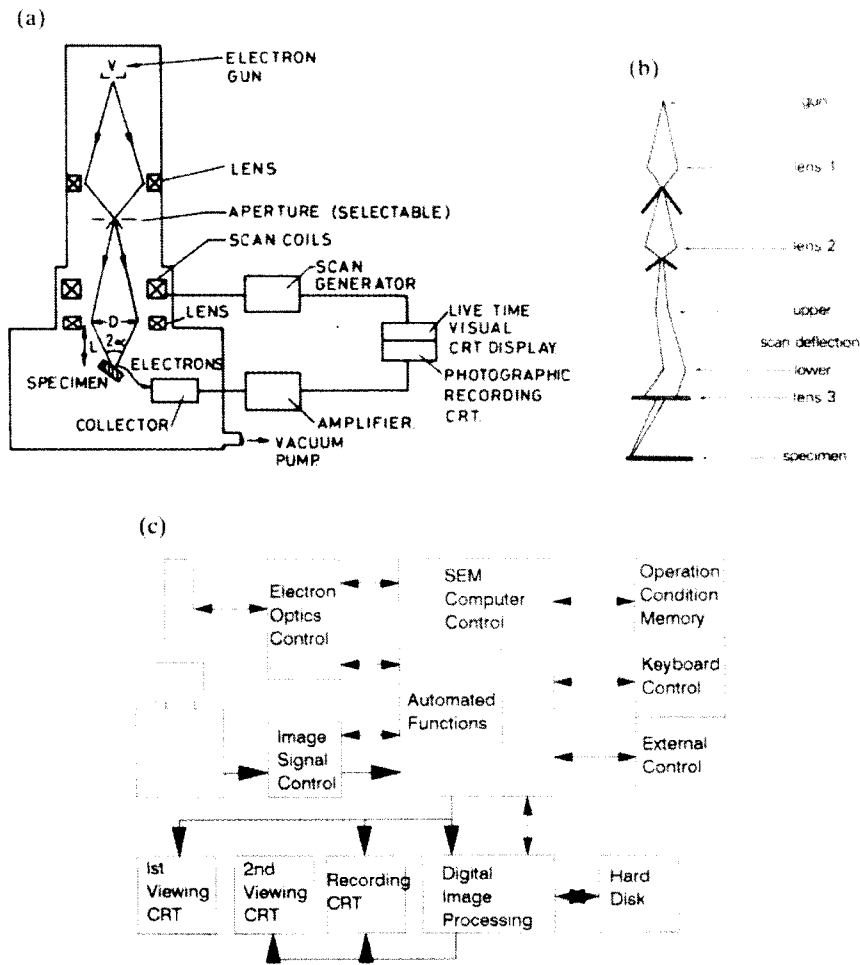


Figura 2.2.2.I: (a) Esquema de un microscopio SEM. (b) Camino seguido por un haz de electrones en el SEM en la configuración estándar para la formación de imágenes. (c) Esquema del sistema de control del SEM. Ref. [48].

Los electrones al llegar a la materia interactúan con ésta de diversas formas: dispersión elástica, interacción con la carga positiva del núcleo, difusión inelástica con la producción de electrones secundarios, ionización de las capas internas de los átomos de la muestra, lo que lleva a la emisión de rayos X característicos o electrones Auger, rayos X por bremsstrahlung... Estas interacciones producirán unos “productos” que podrán ser detectados, pudiéndose obtener como resultado imágenes de la muestra. De todos estos mecanismos, de cara a la formación de imágenes, los electrones secundarios son de especial interés. Dentro de los electrones secundarios podemos distinguir entre los de baja y los de alta energía. Los de baja están generados por la dispersión del haz de electrones por los

electrones de la banda de conducción de la muestra (electrones débilmente ligados). La energía transferida a los electrones de la banda de conducción es relativamente pequeña, entre 1 y 50 eV, por lo que su recorrido en el sólido es pequeño, del orden de 5 nm. A pesar de que se generan electrones secundarios a lo largo de toda la trayectoria del haz, sólo los electrones secundarios generados cerca de la superficie de la muestra tienen una probabilidad de escape significativa. Sólo los electrones que escapan de la superficie de la muestra pueden ser recogidos por el detector. Aunque la mayoría de electrones secundarios producidos son de baja energía, es posible que el haz interactúe con electrones más fuertemente ligados y los electrones del haz transmitan más energía al dispersarse, dando lugar a los llamados electrones secundarios rápidos, que son interesantes ya que su alcance es mayor, y su ángulo de emisión está cercano a los 90° respecto a la trayectoria del haz incidente [48, 49, 50].

Un problema que presenta el microscopio electrónico de barrido a la hora de caracterizar muestras no conductoras, es la acumulación de carga. Los electrones del haz incidente se acumulan en la superficie de la muestra debido a la falta de conductividad de ésta, lo que produce la aparición de una carga neta negativa que origina la desviación del haz incidente con el consiguiente mal funcionamiento del sistema. Para evitar este problema hay que poner en contacto la superficie de la muestra con el portamuestras conductor, una lengüeta metálica atornillada al portamuestras suele ser suficiente para solucionar el problema por lo que respecta a nuestras muestras. Si la muestra es muy aislante hace falta recubrirla con una delgada capa de material conductor generalmente oro o carbono.

El microscopio de barrido que hemos utilizado en nuestra caracterización es el SEM-Hitachi FE H4100.

2.2.3. Difracción de rayos X

La difracción de rayos X es una técnica ampliamente utilizada en la caracterización de materiales [48, 49, 51, 52, 53]. Los rayos X tienen longitudes de onda del orden de los Å. El espectro de los rayos X se sitúa entre los rayos γ , más energéticos, y los rayos UV, y se suelen diferenciar dos zonas, los rayos X fuertes y los débiles, dependiendo de la

longitud de onda de los rayos. Los fuertes tienen una frontera con los rayos γ , de 1 a 0.01 Å, mientras que la transición entre los rayos X débiles y los UV se sitúa entre los 10 y los 100 Å. Debido a su baja longitud de onda se trata de radiación muy energética, por lo que suele ser conveniente tratarlos como fotones de energía $h\nu$.

Las distancias interatómicas en los sólidos son del orden de los Å, que es precisamente el orden de la longitud de onda de los rayos X, lo que permite realizar experiencias de difracción de rayos X sobre muestras cristalinas, ya que esta radiación “ve” el espacio entre los planos cristalinos de un sólido como ranuras de una red de difracción [47]. Los rayos X nos permiten profundizar en la estructura de un material debido a que la difracción dependerá de la anchura de las ranuras, es decir, de la separación entre los planos cristalinos. El haz de rayos X penetrará algunas micras, dependiendo de su energía, en la muestra produciéndose difracción, de forma que la dirección del haz difractado estará determinada por la periodicidad de los planos atómicos en el sólido, pudiendo conocer así los planos cristalinos y por extensión su estructura.

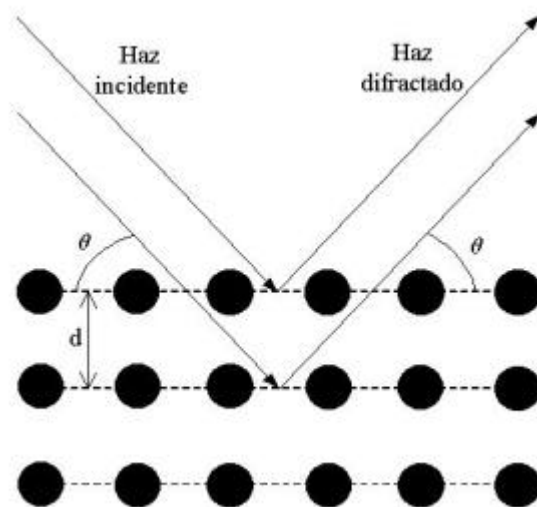


Figura 2.2.3.I: Esquema de la difracción de rayos X.

Si un haz de rayos X de longitud de onda λ incide sobre la superficie de un monocristal, formando un ángulo θ con esta, como se indica en la figura 2.2.3.I, se producirá un haz difractado con un ángulo θ si consideramos que los rayos sufren una reflexión especular en los planos atómicos paralelos. Los rayos difractados por la segunda

fila de átomos viajan una distancia mayor que los que lo hacen sobre la primera, estas filas de átomos están separadas una distancia interplanar d , por lo que para conseguir un máximo de difracción, la diferencia de camino óptico tendrá que ser un número entero de longitudes de onda, dándose el máximo de difracción cuando:

$$2d \sin \mathbf{q}_B = n\lambda \quad (2.19)$$

Expresión que se conoce con el nombre de ley de Bragg de la difracción, formulada en 1913, y \mathbf{q}_B recibe el nombre de ángulo de Bragg. Pero hace falta señalar que en la deducción de la expresión (2.19) hemos partido de la base de la reflexión especular en los planos cuando lo que en verdad tenemos son átomos individuales. Más tarde Von Laue desarrolló una teoría donde se considera esta discretización, cada átomo de la red de Bravais radia la radiación incidente, con la misma frecuencia en todas direcciones, de forma que donde la radiación difractada por todos los átomos interfiera constructivamente estará el pico de difracción. Con este formalismo Von Laue llega a una expresión vectorial que en su forma escalar no es más que la ley de Bragg, pero sin la necesidad de introducir la premisa *ad hoc* de la reflexión especular [52, 54].

De este modo, la difracción de rayos X nos permite obtener información de la estructura cristalina de los materiales. Dependiendo de la técnica concreta que usemos podremos determinar la simetría cristalina, los parámetros de red, la distribución de los átomos en la celda unidad, la orientación, el tamaño de grano, el estrés y el grosor de una capa fina o la textura. En este sentido dos han sido los sistemas de rayos X que hemos empleado en la caracterización de nuestras muestras: el difractómetro de polvo y el difractómetro de texturas.

2.2.3.1. Difractómetro de polvo

El difractómetro supuso una gran revolución en las técnicas de rayos X, ya que permite una mejor cuantificación de la intensidad difractada en contraposición con las primeras técnicas basadas en la impresión de una película fotográfica cuya interpretación era más cualitativa. Pese a ello, problemas con la estabilidad de los generadores y la baja

calidad de los detectores hicieron, que hasta los cincuenta, una vez solucionados estos problemas, no se extendiera su uso, siendo en la actualidad la técnica de difracción en polvo la más extensivamente utilizada.

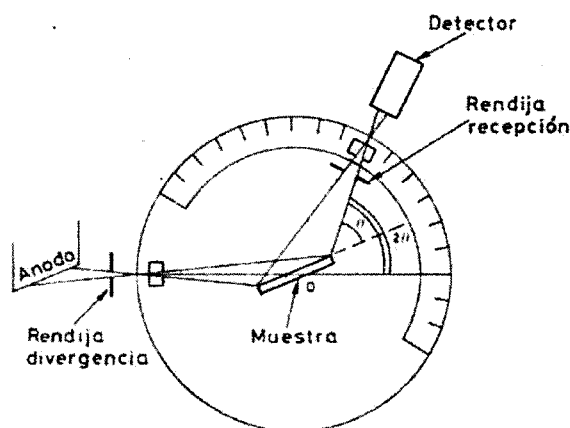


Figura 2.2.3.II: Esquema de un difractómetro de polvo Bragg-Brentano [54].

Un difractómetro de polvo básicamente consta, ver figura 2.2.3.II, de un portamuestras plano en el que se coloca la muestra y que gira en torno a su eje O (perpendicular al plano del dibujo). El haz de rayos X es el procedente del foco lineal de un tubo de rayos X, colimado mediante una rendija paralela al eje de giro del difractómetro. El haz difractado converge sobre una rendija de recepción e incide en la ventana del detector. Tanto la rendija de recepción como el detector forman una unidad móvil que se desplaza en torno al eje del difractómetro a una distancia r , radio del difractómetro. Para que la rendija y el detector puedan recoger los haces “reflejados” por la muestra deben situarse de forma que si la muestra forma un ángulo θ con el haz incidente, estos tendrán que formar un ángulo 2θ con dicho haz, ya que el haz se difractará con un ángulo θ , respecto a la superficie de la muestra. En un difractómetro el movimiento de la muestra y el detector están sincronizados de forma que la condición $\theta - 2\theta$ se cumpla en todo momento [54]. También existen difractómetros que dejan fija la posición de la muestra y son el tubo de rayos X y el detector los que giran para mantener la condición de difracción $\theta - 2\theta$. En nuestro caso, la mayoría de medidas las hemos hecho con un difractómetro Bruker AXS con portamuestras y detector móviles, aunque también hemos realizado medidas con un difractómetro Seifert 3000 TT donde las partes móviles eran el detector y el tubo de rayos

X. Las medidas en un difractómetro se pueden realizar de modo continuo o discontinuo, en nuestro caso las hemos hecho de modo discontinuo, en el cual la muestra y el detector se mantienen en una posición $\mathbf{q} - 2\mathbf{q}$ fija durante un tiempo determinado que se puede programar. Una vez registrado el número de cuentas en este tiempo, la muestra pasa a un ángulo $\mathbf{q} + \mathbf{d}$ donde \mathbf{d} es el paso del difractómetro que previamente también hemos programado. Por su parte, el detector ha de pasar a un ángulo $2\mathbf{q} + 2\mathbf{d}$ para que se siga conservando la condición $\mathbf{q} - 2\mathbf{q}$

Si bien este método se usa preferentemente para la determinación de fases y compuestos de una muestra en polvo mediante la identificación de sus picos de difracción característicos, también es útil a la hora de caracterizar capas delgadas, ya que es una técnica relativamente rápida y no destructiva para determinar la orientación cristalina de la capa, aunque sólo nos da información de los planos cuya normal es perpendicular (o casi perpendicular) a la superficie de la capa. Una caracterización más detallada requerirá de técnicas más sofisticadas como el análisis de texturas.

2.2.3.2. Análisis de texturas

Cada grano de un agregado policristalino normalmente presenta una dirección cristalográfica diferente a la de sus vecinos. Considerando la muestra como un todo, la orientación de todos los granos puede ser aleatoria o tender a agruparse en mayor o menor grado alrededor de alguna orientación particular, si esto ocurre, se dice que la muestra presenta una orientación preferencial o textura, lo que se define simplemente como una condición en la cual la distribución de orientaciones de los granos no es aleatoria. En este sentido los monocristales están fuertemente texturizados [52]. Los cristales, en general, no son rigurosamente perfectos, sino que en ellos se pueden diferenciar dominios de perfección, pero ligeramente desviados unos de otros. A este modelo de cristal, Darwin lo llamó cristal mosaico [54]. El análisis de texturas nos puede indicar qué grado de mosaicidad presenta una muestra, lo que es un claro indicador de su calidad cristalina.

Una representación cuidadosa de la textura de una muestra sólo se puede obtener mediante una representación gráfica, lo que se conoce como figura de polos. La orientación de un plano cristalino en un cristal se puede representar como la inclinación de su normal

respecto a un plano de referencia. Así todos los planos de un cristal pueden representarse por el conjunto de las normales de los planos radiando desde un mismo punto en el interior del cristal. Si ahora centramos una esfera de referencia en este punto, las normales de los planos intersectarán la superficie de la esfera en un conjunto de puntos que reciben el nombre de polos. Una figura de polos es una proyección estereográfica, que muestra la variación de la densidad de polos con la orientación de la muestra para la difracción de un plano dado, polo, en el que se cumple la condición $\mathbf{q} \cdot 2\mathbf{q}$. Para obtener esta información la configuración más popular es la de Schulz, figura 2.2.3.III(a). Para ella se requiere un goniómetro especial para colocar las muestras de forma que permita la rotación de éstas en su propio plano con un eje perpendicular a la superficie (BB') y alrededor de un eje horizontal (AA'). La fuente de rayos X y el detector se colocan de forma que se cumpla la condición $\mathbf{q} \cdot 2\mathbf{q}$ para el polo para el que queremos hacer la figura (por ejemplo, para el CdTe (111): $2\mathbf{q} = 23.758^\circ$, en el caso de utilizar la radiación K_α del Cu). El goniómetro permite girar la muestra un ángulo χ entre 0 y 360° y un ángulo φ entre -90 y 90° . La medida se realiza de un modo discontinuo, el goniómetro va cambiando los ángulos χ y φ de acuerdo con el paso de ángulo $\Delta\chi$ y $\Delta\varphi$ programado, realizando la medida durante el tiempo también previamente estipulado. Finalmente se representa en una figura de polos, figura 2.2.3.III(b), la densidad de intensidad en función de los ángulos χ y φ , uniendo, mediante curvas de nivel, los puntos de igual densidad.

La caracterización estructural mediante el análisis de texturas de las muestras de CdTe la hemos realizado en la Universitat Rovira i Virgili de Tarragona, bajo la tutorización de la profesora Magdalena Aguiló. El difractor empleado ha sido un Siemens D-5000 equipado con un goniómetro Schulz. En los experimentos se ha empleado la radiación Cu K_α . El análisis de las muestras de $Hg_{1-x}Cd_xTe$ se ha realizado en la Universitat de València, en colaboración con Jesús Zúñiga Pérez en un equipo MRD X'Pert de Philips.

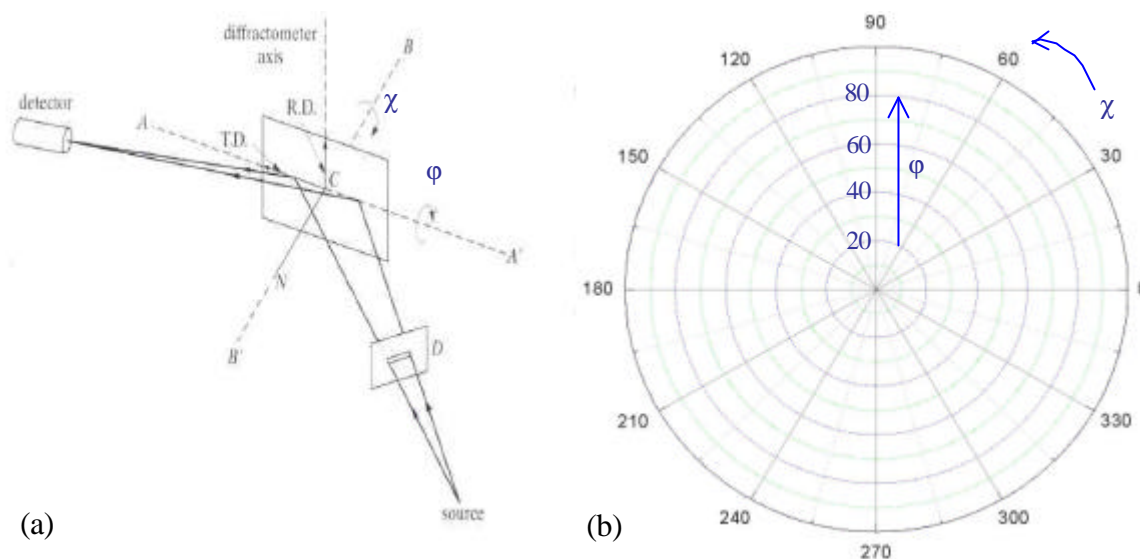


Figura 2.2.3.III: (a) Esquema del método de reflexión de Schulz [52]. (b) Ejes angulares en la figura de polos.

2.2.4. Espectroscopía Raman

Salvo fenómenos de dispersión, la luz que viaja a través de un medio es transmitida o absorbida siguiendo las leyes de la refracción y la reflexión, pero una pequeña fracción es dispersada en todas las direcciones por inhomogeneidades del medio. Estas inhomogeneidades pueden ser estáticas o dinámicas. Defectos, como las dislocaciones, son dispersores estáticos y dispersan la luz elásticamente (sin cambio de frecuencia). La dispersión inelástica de la luz por las vibraciones moleculares, fonones, fue descubierta por primera vez por Raman, que recibió el premio Nóbel en 1930 por este descubrimiento. Hoy en día la espectroscopía Raman se ha convertido en una importante técnica de caracterización de semiconductores [55].

En esta técnica se hace incidir un haz intenso de luz monocromática en la muestra. El campo eléctrico de la radiación incidente distorsiona la nube electrónica de la muestra, haciendo que los enlaces químicos almacenen energía, de manera análoga a como lo haría un muelle que se contrajera o expandiera. Al invertirse el campo, conforme pasa la onda, la nube electrónica se relaja y la energía almacenada se radia. El haz dispersado se radia en todas las direcciones, lo que permite que existan varias geometrías de dispersión. La mayoría de la energía almacenada se radia con la misma frecuencia que la luz incidente. A

esta componente se la conoce como dispersión de Rayleigh y da una intensa línea para una frecuencia igual a la frecuencia del haz incidente en el espectro de dispersión. Sin embargo una pequeña porción de esta energía se transfiere a la muestra, invirtiéndose en hacer vibrar la red produciendo fonones. Esta energía vibracional se sustrae de la energía del haz incidente haciendo que aparezcan unas débiles bandas a frecuencias inferiores a la del haz incidente. También se puede dar el proceso inverso, en equilibrio térmico en la muestra existen un cierto número de fonones excitados que dependerá de la temperatura. Estos fonones pueden ser aniquilados por acoplamiento con el haz incidente añadiendo su energía a la de la fuente, lo que produce la aparición de bandas con una frecuencia mayor a la de la fuente. Su separación de la banda de Rayleigh da una medida directa de las frecuencias de vibración de la muestra. El proceso Raman que excita vibraciones moleculares o de la red se denomina dispersión Stokes, mientras que el proceso que aniquila fonones ya existentes recibe el nombre de dispersión anti-Stokes. Estos dos espectros son imágenes espejo a ambos lados de la banda de Rayleigh. Sin embargo, ya que la dispersión anti-Stokes depende del número de fonones excitados térmicamente en la muestra, la intensidad de los picos anti-Stokes dependerá fuertemente de la temperatura, mientras que la dependencia en la temperatura de los picos Stokes es muy inferior [56].

En nuestro caso, el espectrómetro utilizado es un espectrómetro Raman de transformada de Fourier, que proporciona una mejor relación señal-ruido, mejor resolución, mayor precisión en la longitud de onda y una significativa disminución en el tiempo de adquisición de datos [57]. El sistema empleado ha sido un Bruker RFS100, equipado con un detector de Ge, que se enfría mediante nitrógeno líquido. Las medidas se han realizado, en colaboración con Jesús González, a temperatura ambiente y en la geometría de retrodispersión. En las medidas se ha usado la radiación de 1064 nm de un láser de Nd:YAG con una potencia de 80 mW. Esta potencia es lo suficientemente pequeña como para evitar efectos espurios causados por el calentamiento de la muestra, inducido por el láser, lo que se ha verificado variando la potencia incidente; ni la relación de intensidad entre los picos Stokes y anti-Stokes, ni la frecuencia del modo LO varían dentro de la precisión experimental. Se muestra un esquema del espectrómetro en la figura 2.2.4.I.

La espectroscopía Raman es especialmente recomendada en la caracterización estructural de muestras, ya que los defectos estructurales producen ensanchamiento de las líneas Raman en la dispersión Stokes con poca dependencia con la temperatura [56].

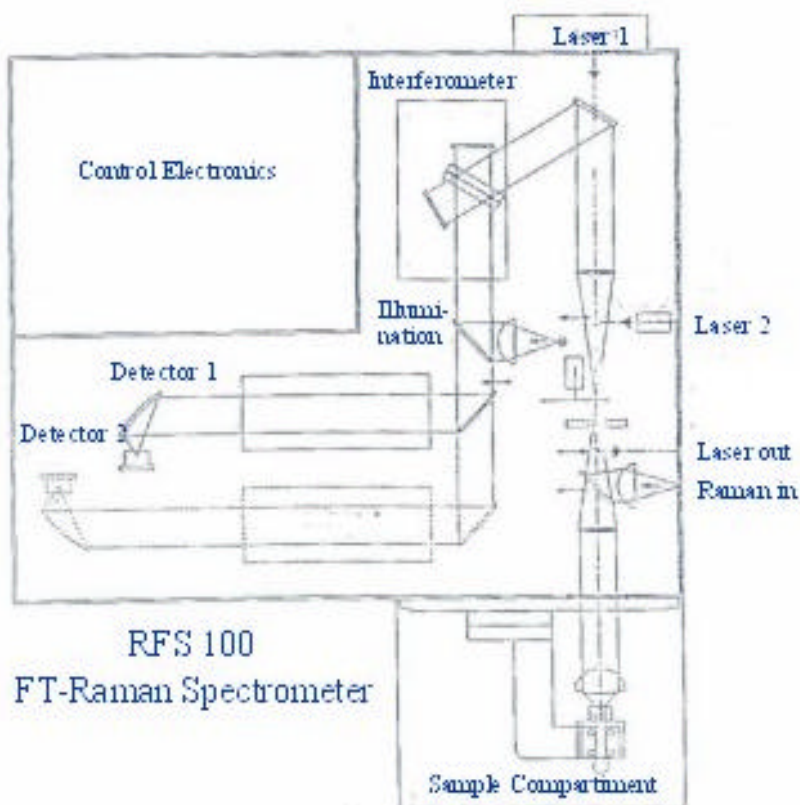


Figura 2.2.4.I: Esquema de un espectrómetro Raman utilizado (no se muestra el sistema óptico para recolectar el haz dispersado).

2.2.5. EDS

Cuando electrones con energías del orden de los kV, como las que tienen los electrones de un microscopio electrónico, interactúan con la materia producen rayos X característicos de los átomos presentes en dicha materia, ya que los electrones poseen la suficiente energía como para arrancar electrones de las capas profundas de los átomos que forman la muestra. En el átomo inestable un electrón de las capas superficiales pasa a ocupar el hueco dejado en las capas profundas, perdiendo el exceso de energía en forma de

radiación de rayos X⁶. En principio se pueden determinar dos cosas a partir del espectro de rayos X emitido por una muestra al ser bombardeada con electrones energéticos: midiendo la energía característica de los rayos X emitidos, podemos identificar qué elementos se encuentran presentes en la muestra, es lo que se conoce como análisis cualitativo; midiendo cuantos fotones de cada tipo son emitidos por segundo, podemos también estimar qué cantidad de cada compuesto tenemos en la muestra, es lo que se conoce como análisis cuantitativo [50].

Con los detectores modernos, la mayoría de los sistemas EDS (Energy-Dispersive X-Ray Spectroscopy) pueden detectar los rayos X característicos de todos los elementos de la tabla periódica con un peso atómico superior al del berilio ($Z=4$). El límite mínimo de detección de un elemento con número atómico mayor a $Z=11$ está en torno al 0.02% del peso de la muestra, aunque en la práctica para los EDS en microscopios electrónicos, debido al ruido, el límite mínimo se reduce al 0.1% del peso. Por lo que se refiere al análisis cuantitativo se han estimado porcentajes máxicos con un error relativo menor al 2% para los elementos de mayor concentración, usando estándares bien pulidos con una composición similar a la muestra. En caso de usar estándares de elementos puros y en las condiciones generales de medida el error relativo se sitúa entorno al 4-5% [43].

En nuestro caso hemos usado un sistema EDAX en la caracterización EDS de nuestras muestras, incorporado a un microscopio electrónico ambiental Philips XL-30.

⁶ El exceso de energía también puede comunicarse a un segundo electrón de las capas superficiales que pasa a ser un electrón libre con una energía característica, estos electrones son conocidos como electrones Auger.

Referencias Capítulo 2

- [1] G. B. Stringfellow, “*Organometallic Vapor-Phase Epitaxy*”, Academic Press Inc. Boston (1989).
- [2] R.L. Moon, J. Crystal Growth 170, (1997) 1-10.
- [3] S. Nakamura and G. Fasol, “*The Blue Laser Diode*”, Springer, Berlín (1997).
- [4] J.C. Brice, “*Crystal Growth Processes*”, John Wiley and Sons, New York (1986).
- [5] G. B. Stringfellow, Vapor Phase Epitaxial Growth of III-V Semiconductors, Ed. by E. Kaldis “*Crystal Growth of Electronic Materials*”, North Holland, Amsterdam (1985).
- [6] C. Thiandoume, Tesis doctoral “*Croissance par MOVPE et Caracterisation de Couches Minces et d’Heterostructures a Puits Quantiques a Base de ZnSe, ZnS et $\text{ZnS}_x\text{Se}_{1-x}$ sur GaAs*”, Université D’Evry Val D’Essone, (1998).
- [7] E. Diéguez y J.M. Albella, Preparación de Cristales y Películas Delgadas en “*Introducción a la Ciencia de Materiales*” coordinado por J.M. Albella, A.M. Cintas, T. Miranda y J.M. Serratos, CSIC (1993).
- [8] H.M. Manasevit and W.I. Simpson, Appl. Phys. Lett. 12, (1968) 156.
- [9] H.M. Manasevit, J. Electrochem. Soc. 116, (1969) 1725.
- [10] H.M. Manasevit and W.I. Simpson, J. Electrochem. Soc. 118, (1971) 647-664.
- [11] H.M. Manasevit J. Crystal Growth 13/14, (1972) 306.
- [12] G.B. Stringfellow, J. Crystal Growth (2004), en prensa.
- [13] D.W. Kisker and T.F. Kuech, The Principles and Practice of Organometallic Vapor Phase Epitaxy, edited by D.T.J. Hurle “*Handbook of Crystal Growth*” Vol. 3, Elsevier Science (1994).
- [14] D.W. Shaw, Mechanisms in Vapour Epitaxy of Semiconductors, edited by C.H.L. Goodman in “*Crystal Growth. Theory and Techniques*” Vol. 1, Plenum Press, Nueva York (1974).
- [15] V. Sallet, J.F. Rommeluere, A. Lusson, A. Rivière, S. Fusil, O. Gorochov, and R. Triboulet, phys. stat. sol. 229(2), (2002) 903-906.
- [16] C. Munuera, J. Zúñiga-Perez, J.F. Rommeleure, V. Sallet, R. Triboulet, F. Soria, V. Muñoz-Sanjosé and C. Ocal, J. Crystal Growth 264, (2004) 70-78.
- [17] W.S.Kuhn, D.Angermeier, R.Druilhe, W.Gebhardt and R.Triboulet, J. Crystal Growth 183 (1998) 535-544.
- [18] R. Tena Zaera, trabajo del D.E.A. “*Estudi del procés de creixement de CdTe, HgTe i $\text{Hg}_{(1-x)}\text{Cd}_x\text{Te}$ per MOCVD. Simulació numérica*”, Universitat de Valencia, (2001).
- [19] R. Tena-Zaera, I. Mora-Seró, C. Martínez-Tomás, and V. Muñoz-Sanjosé, J. Crystal Growth 240, (2002) 124-134.
- [20] R. Tena-Zaera, I. Mora-Seró, C. Martínez-Tomás, and V. Muñoz-Sanjosé, J. Optoelectron. Adv. Mater. 5(1), (2003) 97-108.
- [21] R.B. Bird, W.E. Stewart, and E.N. Lightfoot, “*Fenómenos de Transporte*”, Editorial Reverté, Barcelona (1964).

- [22] J. Van de Ven, G.M.J. Rutten, M.J. Raaijmakers, and L.J. Giling, *J. Crystal Growth* 76, (1986) 352-372.
- [23] H. Moffat, and K.F. Jensen, *J. Crystal Growth* 77, (1986) 108-119.
- [24] V. Sallet, Tesis Doctoral “*Croissance des Alliages $Cd_xHg_{1-x}Te$ et $Cd_yMn_{1-y}Te$ par OMCVD et Etude Physique d’Heterostructures*”, Université Paris VII, (1994).
- [25] W.S. Kuhn, *Semicond. Sci. Technol.* 11, (1996) 783-796.
- [26] W.S.Kuhn, D.Angermeier, R.Druilhe, W.Gebhardt and R.Triboulet, *J. Crystal Growth* 183 (1998) 525-534.
- [27] T. Bergunde, M. Dauelsberg, L. Kadinski, Yu.N. Makarov, V.S. Yuferev, D. Schmitz, G. Strauch, and H. Jüngensen, *J.C.G.* 180, (1997) 660-669.
- [28] H. Hardtdegen, A. Kaluza, D. Gauer, M.V.D. Ahe, M. Grimm, P. Kaufmann, and L. Kadinski, *J.C.G.* 233, (2001) 196-207.
- [29] S. Mazunder, and S.A. Lowry, *J.C.G.* 224, (2001) 165-174.
- [30] R. Tena-Zaera, J. Zúñiga-Pérez, C. Martínez-Tomás, and V. Muñoz-Sanjosé, *J. Crystal Growth* 264, (2004) 237-245.
- [31] S.V. Patankar, “*Numerical Heat Transfer and Fluid Flow*”, Hemisphere Publishing Corp., Washinton D.C. (1980).
- [32] J. Zúñiga-Pérez, trabajo del D.E.A. “*Crecimiento de CdTe sobre zafiro: Método MOCVD*”, Universitat de Valencia, (2003).
- [33] L.J. Giling, *Journal de Physique* 43(12), (1982) C5 235-246.
- [34] L.J. Giling, Principles of flow behavior: application to CVD-reactors en: “*Crystal Growth of Electronic Materials*”, Editado por E. Kaldis North Holland, Amsterdam (1985).
- [35] L.M. Smith and J. Thompson, *CHEMTRONICS* 4, (1989) 60-70.
- [36] F. Desjonqueres, Tesis doctoral “*Etude de la Croissance de HgCdTe par OMCVD a Basse Temperature*”, Université Paris VII, (1991).
- [37] J.B. Mullin and S.J.C. Irvine, *Proc. Crystal Growth and Charact.* 29, (1995) 217-252.
- [38] V.A. Mishournyi, I.C. Hernández del Castillo, A.Yu. Gorbachev, and A. Lastras Martínez, *Avance y Perspectiva* 21, (2002) 21-31.
- [39] R.J. Betsch, *J. Crystal Growth* 77, (1986) 210-218.
- [40] J.S. Roberts, N.J. Mason, and M. Robinson, *J. Crystal Growth* 68, (1984) 422-430.
- [41] S.J.C. Irvine and J.B. Mullin, *J. Crystal Growth* 55, (1981) 107-115.
- [42] J.D. Parsons and L.S. Lichtmann, *J. Crystal Growth* 86, (1986) 222.
- [43] C.R. Brundle, C.A. Evans Jr. and S. Wilson, “*Encyclopedia of Materials Characterization*”, Butterworth-Heinemann, Boston (1992).
- [44] E. Barrena Villas, Tesis doctoral: “*Fricción y Estructura Molecular de Películas de Alcalosilanos y Alcanotioles por Debajo de la Monocapa*”, Universidad Autónoma de Madrid, C.S.I.C., Madrid (2001).
- [45] A.L. Barabási, H.E. Stanley, “*Fractal concepts in Surface Growth*”, Cambridge University Press, Cambridge (1995).

- [46] W.F. Kolbe, D.F. Ogletree and M. Salmeron, *Ultramicroscopy* 369, (1992) 42-44.
- [47] J. Casas, “*Óptica*”, Ed. Cooperativa de artes gráficas, Zaragoza (1985).
- [48] P.E.J. Flewitt and R.K. Wild, “*Physical Methods for Materials Characterisation*”, Institute of Physics Publishing, London, (1994).
- [49] D.E. Newbury, D.C. Joy, P. Echlin, C.E. Fiori, and J.I. Goldstein, “*Advanced Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis*”, Plenum Press, London, (1986).
- [50] P.J. Goodhew and F.J. Humphreys, “*Electron Microscopy and Analysis*”, Taylor & Francis, London (1988).
- [51] B.E. Warren, “*X-ray Diffraction*”, Addison-Wesley, (1969).
- [52] B.D. Cullity and S.R. Stock, “*Elements of X-Ray Diffraction*” 3ª Edición, Prentice Hall, Nueva Jersey, (2001)
- [53] A.D. Krawitz, “*Introduction to Diffraction in Material Science and Engineering*”, John Wiley & Sons Inc., Nueva York, (2001).
- [54] M. Rodríguez Gallego, “*La Difracción de los Rayos X*”, Ed. Alhambra Universidad, (1982).
- [55] P.Y. Yu and M. Cardona, “*Fundamentals of Semiconductors*”, Springer, Berlín (1996).
- [56] W.B. White en “*Encyclopedia of Materials Characterization*”, editado por C.R. Brundle, C.A. Evans Jr. and S. Wilson, Butterworth-Heinemann, Boston (1992).
- [57] J.N. Cox en “*Encyclopedia of Materials Characterization*”, editado por C.R. Brundle, C.A. Evans Jr. and S. Wilson, Butterworth-Heinemann, Boston (1992).

Capítulo 3

Los Materiales y su crecimiento mediante MOCVD: Generalidades

El presente capítulo está dedicado a los materiales en los que se ha concretado nuestro estudio del crecimiento MOCVD y que hemos crecido en capas delgadas: el CdTe, el HgTe y el $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$. El segundo objetivo que nos marcamos, fue investigar el crecimiento MOCVD de estos materiales, ya que pese al intenso trabajo que se ha dedicado a este estudio, todavía quedan algunas lagunas que hemos creído interesante investigar. Por otro lado, debido a los requerimientos específicos de cada uno de estos materiales, de cara a su crecimiento mediante MOCVD, hemos podido explorar, en un amplio, rango las posibilidades y metodología de la técnica.

Los tres primeros apartados de este capítulo están destinados a repasar brevemente las características estructurales, mecánicas, ópticas y eléctricas del CdTe, el HgTe y $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$, mostrando, además, alguna de sus aplicaciones tecnológicas, aplicaciones que avalan el especial interés que tiene el estudio de su crecimiento. En el segundo apartado se han revisado los antecedentes del crecimiento MOCVD de estos materiales, mostrando algunos aspectos que merecen ser analizados con mayor profundidad. Finalmente, en el contexto metodológico del crecimiento cristalino nos centraremos, en los dos últimos apartados, en la elección del gas portador y de los precursores metalorgánicos adecuados, de los que analizaremos brevemente su pirólisis.

3.1. El CdTe

3.1.1 Características físicas del CdTe

El CdTe es un semiconductor de la familia II-VI. Presenta un gap directo, como se puede apreciar en la figura 3.1.I donde se representa su estructura de bandas, en torno a 1.49 eV a temperatura ambiente [1], lo que lo hace atractivo desde el punto de vista de las aplicaciones fotovoltaicas [2].

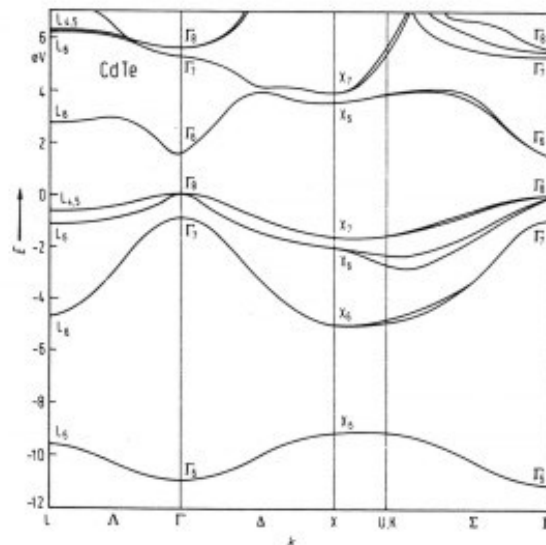


Figura 3.1.I: Estructura de bandas del CdTe [1].

En los semiconductores del grupo IV del sistema periódico (Si, Ge, diamante), los átomos están ligados entre sí mediante enlaces covalentes puros, ya que son enlaces entre átomos iguales. En el resto de familias de semiconductores los enlaces se realizan entre átomos distintos y por tanto con distinta electronegatividad, lo que provoca que los enlaces presenten una cierta ionicidad. La diferencia de electronegatividades entre los átomos que constituyen la familia III-V no es muy grande, de manera que la ionicidad del enlace que presentan no es muy pronunciada. Pero en el caso de la familia II-VI la diferencia de electronegatividades entre los átomos del grupo II y los del grupo VI es significativa,

produciendo enlaces de elevada ionicidad, como es el caso del CdTe con una ionicidad del enlace del 70% [1, 3]. Esta alta ionicidad produce un dimorfismo y en láminas delgadas, en condiciones ambientales, lo podemos encontrar con estructura hexagonal (wurtzita) o cúbica (zinc-blenda), siendo su estructura usual la zinc-blenda, que es la estructura estable del CdTe en volumen a presión atmosférica y a temperatura ambiente [4], ver figura 3.1.II.

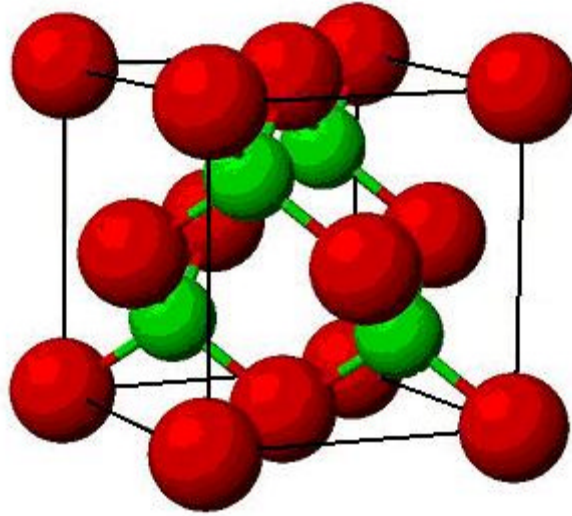


Figura 3.1.II: Disposición de los átomos de Cd, en verde, y de Te, en rojo, en el CdTe con estructura zinc-blenda.

Esta estructura cristalina pertenece al grupo espacial $F\bar{4}3m$ (T_d^2) y consiste en dos redes cúbicas centradas en caras, una de cada tipo de átomo, y desplazadas una de otra $1/4$ de la longitud de la diagonal del cubo, ver figura 3.1.II. El parámetro de red a temperatura ambiente (300 K) es $a = 6.481 \text{ \AA}$. Su celda unidad convencional contiene 8 átomos, cuatro de Cd y cuatro de Te, siendo las coordenadas relativas de los átomos de Te: $(0,0,0)$, $(0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$, $(\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2})$ y $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0)$, y las de los átomos de Cd: $(\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4})$, $(\frac{1}{4}, \frac{3}{4}, \frac{3}{4})$, $(\frac{3}{4}, \frac{1}{4}, \frac{3}{4})$ y $(\frac{3}{4}, \frac{3}{4}, \frac{1}{4})$. Los átomos están ordenados de forma que alrededor de cada átomo

hay cuatro átomos del otro elemento, igualmente distanciados una cantidad $\frac{\sqrt{3} a}{4}$, colocados en los vértices de un tetraedro con centro en el átomo estudiado.

Debido a la estructura zinc-blenda, las caras más estables de los cristales de CdTe son la (110), la (100) y la (111), siendo esta última la más estable de todas. La estructura zinc-blenda se exfolia fácilmente por los planos (110), que contienen el mismo número de átomos de Cd y de Te [5]. La estructura del CdTe $F\bar{4}3m$ no presenta centro de simetría, como en el caso de la estructura diamante, ya que los átomos que componen la base son diferentes. Esto da lugar a asimetrías en el crecimiento cristalino y en la reactividad química [6], lo que se conoce como polaridad cristalográfica y los planos (111) del Cd y $(\bar{1}\bar{1}\bar{1})$ del Te tienen propiedades físicas y químicas diferentes. La polaridad del CdTe fue determinada en primer lugar por Warekoi y colaboradores [7], mediante técnicas de ataque químico. Este trabajo fue ampliado por Fewster y Whiffin [6], que además de técnicas químicas usaron difracción de rayos X. La polaridad de la superficie y la orientación cristalina afectan tanto a la textura de la superficie, como a la velocidad de crecimiento [8, 9, 10, 11]. Así la orientación del substrato posee una gran importancia en el crecimiento epitaxial de CdTe a la hora de determinar las características de la capa.

Algunas de las principales propiedades estructurales, mecánicas, ópticas y eléctricas del CdTe, se presentan resumidamente en la tabla 3.1.I. Los datos presentados han sido recopilados del trabajo de investigación de R. Tena-Zaera para el D.E.A. [12], de la tesis de licenciatura de C. Polop [5], y de las referencias [1, 2, 3]. Dependiendo del material fuente y su proceso de crecimiento, algunas de las características del CdTe pueden variar de las de aquí citadas, sobre todo las propiedades eléctricas, muy sensibles al dopado y a los defectos en el material.

Propiedad	Símbolo (unidad)	Valor
Parámetro de red	a (Å)	6.481
Longitud del enlace Cd-Te	L_{CdTe} (Å)	2.81
Coefficiente térmico de expansión lineal (300 K)	α (K ⁻¹)	$7 \cdot 10^{-6}$
Ionicidad	f_i	70%

Temperatura de fusión	T_f (°C)	1092
Densidad	\tilde{n} (g·cm ⁻³)	5.85
Entalpía de fusión	$\ddot{A}H$ (J·g ⁻¹)	209
Entropía de fusión	$\ddot{A}S$ (J·g ⁻¹ ·K ⁻¹)	150
Calor específico	C_p (J·g ⁻¹ ·K ⁻¹)	0.29
Conductividad térmica	\hat{e} (W·K ⁻¹ ·cm ⁻¹)	0.01
Conductividad eléctrica	\acute{o} (\ddot{U} ·cm ⁻¹)	105
Movilidad de los huecos (300 K)	\grave{i}_h (V ⁻¹ ·cm ² ·s ⁻¹)	80
Movilidad de los electrones (300 K)	\grave{i}_e (V ⁻¹ ·cm ² ·s ⁻¹)	1050
Dureza	H (Gpa)	10
Constantes elásticas	c_{11} (N·m ⁻²)	$5.33 \cdot 10^{10}$
	c_{12} (N·m ⁻²)	$3.65 \cdot 10^{10}$
	c_{44} (N·m ⁻²)	$2.04 \cdot 10^{10}$
Constantes dieléctricas	\acute{a}_o	10.2
	\acute{a}_∞	7.21
Gap (2 K)	E_g (eV)	1.606
Gap (300 K)		1.49
Masa efectiva de los electrones	m_n^*	$0.090 \cdot m_b$
Masa efectiva de los huecos	Ligeros $m_{p,l}^*$	$0.12 \cdot m_b$
	Pesados $m_{p,h}^*$	$0.78 \cdot m_b$
Relación de dispersión fonónica	\acute{i}_{LO} (THz)	5.08
	\acute{i}_{TO} (THz)	4.20

Tabla 3.1.I: Propiedades físicas del CdTe.

3.1.2 Aplicaciones tecnológicas del CdTe

Desde el punto de vista tecnológico el CdTe es un material de gran interés en el desarrollo de células solares, guías ópticas y detectores de rayos X y gamma. En lo referente a las células solares, su gap directo es de 1.49 eV próximo al gap óptimo asignado teóricamente para las células solares (1.28 eV) [13], y su alto coeficiente de absorción para energías de la luz por encima de la energía del gap ($> 5 \cdot 10^4 \text{ cm}^{-1}$), lo hacen especialmente interesante. Como consecuencia, una capa de 2 μm de CdTe es totalmente opaca, mientras que, por ejemplo, hace falta una capa de 20 μm de Si para absorber una proporción similar de la luz incidente [14]. Cálculos teóricos sugieren que las células de CdTe pueden alcanzar una eficiencia del 30%.

Estas cualidades del CdTe como material fotovoltaico le han hecho ser objeto de intensa investigación, obteniéndose células de alta eficiencia. Aramoto y colaboradores [15] del grupo de investigación y desarrollo de Matsushita Battery Industry, han obtenido células de CdTe/CdS con una eficiencia del 16% donde el CdS se depositó mediante MOCVD y el CdTe por close-spaced sublimation (CSS). J.Britt y C. Ferekides de la Universidad de Tampa [16], han obtenido células con una eficiencia del 15.8%, en este caso el CdS se depositó mediante baño químico y el CdTe por CSS. El trabajo desarrollado en las aplicaciones fotovoltaicas del CdTe ha permitido que células de este material estén disponibles en el mercado.

Actualmente se está trabajando en el desarrollo de las llamadas eta¹-solar cells. Estas células son dispositivos fotovoltaicos de estado sólido que utilizan una capa de absorbente muy delgada entre dos semiconductores transparentes, de gran gap, altamente interpenetrados. La clave de este tipo de dispositivos está en el gran aumento del área efectiva, debido a la interpenetración y la porosidad de la capa donde se deposita el absorbente, que puede aumentar en un factor 100 o incluso mayor con respecto a los dispositivos planos. Uno de los materiales absorbentes más utilizados está siendo el CdTe, que se ha depositado sobre TiO₂ microporoso en SnO₂:F/vidrio [17, 18 19, 20], y sobre ZnO crecido columnarmente sobre SnO₂:F/vidrio mediante electrodeposición [21], trabajo

¹ Del inglés Extremely Thin Absorber (ETA).

en el que nosotros hemos colaborado depositando el CdTe mediante evaporación. Actualmente nuestro grupo, está estudiando los beneficios del depósito mediante MOCVD, ya que en condiciones de crecimiento en régimen cinético ofrece un mejor recubrimiento de las columnas de ZnO.

Por otro lado, el CdTe es un material de gran interés en aplicaciones de detección de rayos X y γ [22, 23]. La causa de ello es la combinación de un alto número atómico (buena eficiencia), gap relativamente grande (baja corriente de pérdidas), alto valor del producto de la movilidad por el tiempo de vida (buenas propiedades de transporte de los portadores libres) y la capacidad de operar a temperatura ambiente [24]. Estas características le abren un amplio espectro de aplicaciones en medicina y en instrumentación industrial, un ejemplo lo podemos encontrar en el trabajo de Glasser y colaboradores [25], donde se desarrolla un sistema de imagen 2D para radiografías dentales.

Una de las ventajas de CdTe, frente a otros materiales semiconductores, radica en que se ha demostrado su crecimiento sobre sustratos con parámetros de malla muy diferentes al suyo e incluso sobre materiales amorfos, debido a su alta plasticidad. De hecho se han obtenido guías de ondas de CdTe con alta calidad cristalina y óptica [26], depositadas sobre diferentes sustratos. Estas capas presentan tanto una buena adherencia como una buena resistencia mecánica, una alta homogeneidad en grosor y en índice de refracción, bajas pérdidas de propagación y un alto grado de confinamiento de la luz, lo que abre un interesante campo de investigación. Las guías ópticas de CdTe o de compuestos basados en CdTe tienen un interés potencial para microláseres e integración monolítica de dispositivos ópticos de comunicación para longitudes de onda superiores a 1.55 μm .

El CdTe en volumen también se ha empleado en la fabricación de moduladores electroópticos y como sensor de ultrasonidos debido a sus propiedades fotorrefractivas [4, 27]. Aunque el CdTe es un material ópticamente isótropo, un campo eléctrico produce un cambio en el índice de refracción dando lugar a una birrefringencia proporcional al campo eléctrico. Así, orientando adecuadamente el cristal se puede modular eléctricamente la intensidad, la fase o la polarización del haz de luz [5].

Por otro lado el CdTe es la base de otros materiales ternarios de gran interés como el $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$, $\text{CdSe}_{1-x}\text{Te}_x$, o el $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$. El $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$ tiene aplicaciones en la detección de rayos X y γ [24], y como material electroóptico [27]. El CdTe, el $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$ y

el CdSe_{1-x}Te_x se presentan como substratos potencialmente óptimos no sólo para la homoepitaxia, sino también para la heteroepitaxia de capas de Hg_{1-x}Cd_xTe [28], de hecho es su aplicación más extendida debido a la enorme importancia del Hg_{1-x}Cd_xTe como material de alta resolución en la detección del infrarrojo [2]. También el CdTe se comporta como un material casi perfecto a la hora de pasivar las estructuras de Hg_{1-x}Cd_xTe en fotodiodos [29, 30].

Tanto por sus aplicaciones, como por sus potencialidades, el CdTe se muestra como un semiconductor de particular interés, aunque todavía los dispositivos con él realizados están por debajo de su rendimiento teórico, muchas veces a causa de defectos cuyo control no ha sido optimizado en el proceso de crecimiento.

3.2. El HgTe

3.2.1 Características físicas del HgTe

El HgTe es un material de la familia II-VI, pero a diferencia de otros miembros de esta familia, no es estrictamente un semiconductor, se considera un semimetal debido a que presenta un pequeño gap negativo (-0.141 eV a 300 K). Como se aprecia en la estructura de bandas (figura 3.2.I), la banda de valencia y la de conducción se solapan a temperatura ambiente.

Pese a que, como acabamos de ver, el diagrama de bandas del HgTe y del CdTe son significativamente distintos, tanto el CdTe como el HgTe presentan la misma estructura cristalina zinc-blenda con grupo espacial $F\bar{4}3m (T_d^2)$. Así, si en la figura 3.1.II, que representa la estructura de CdTe, cambiamos los átomos de Cd por átomos de Hg obtendremos la estructura cristalina del HgTe, que presenta un parámetro de red a temperatura ambiente de $a = 6.46 \text{ \AA}$. Análogamente, toda la discusión sobre las posiciones relativas de los distintos átomos en la celda unidad convencional, sobre las direcciones más estables y sobre polaridad que comentamos para el CdTe en el apartado 3.1., es aplicable al HgTe.

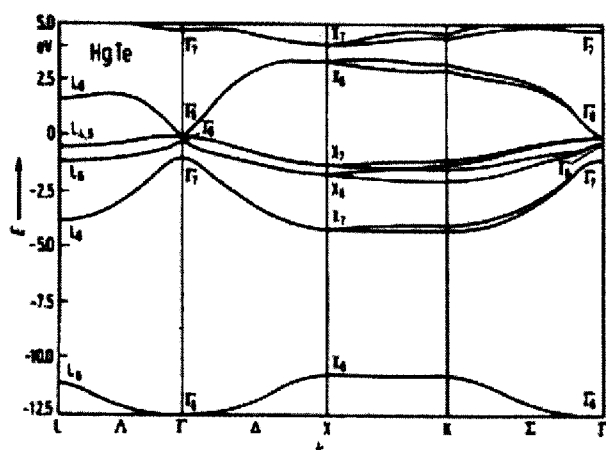


Figura 3.2.I: Estructura de bandas del HgTe [1].

Algunas de las principales propiedades estructurales, mecánicas, ópticas y eléctricas de este material se presentan resumidamente en la tabla 3.2.I. Los datos presentados han sido recopilados del trabajo de investigación para el D.E.A. de R. Tena-Zaera [12] y de las referencias [1, 2].

Propiedad	Símbolo (unidad)	Valor
Parámetro de red	a (Å)	6.461
Coefficiente térmico de expansión lineal (300 K)	α (K ⁻¹)	$4 \cdot 10^{-6}$
Ionicidad	f_i	75%
Temperatura de fusión	T_f (°C)	670
Densidad	ρ (g·cm ⁻³)	8.070
Entalpía de fusión	ΔH (J·g ⁻¹)	750
Calor específico (298.15 K)	C_p (J·g ⁻¹ ·K ⁻¹)	0.167
Conductividad térmica	κ (W·K ⁻¹ ·cm ⁻¹)	0.025
Movilidad de los electrones (4.2 K)	μ_e (V ⁻¹ ·cm ² ·s ⁻¹)	800
(300 K)		35
Dureza Vickers	HV (Kg·mm ⁻²)	20.45

Constantes elásticas	c_{11} (N·m ⁻²)	$5.361 \cdot 10^{10}$
	c_{12} (N·m ⁻²)	$3.660 \cdot 10^{10}$
	c_{44} (N·m ⁻²)	$2.123 \cdot 10^{10}$
Constantes dieléctricas	ϵ_0	21.0
	ϵ_∞	15.2
Gap (4.4 K)	E_g (eV)	-0.3025
Gap (300 K)		-0.141
Masa efectiva de los electrones	m_n^*	$0.03 \cdot m_0$
Masa efectiva de los huecos	m_p^*	$0.42 \cdot m_0$
Relación de dispersión fonónica	ω_{LO} (THz)	4.14
	ω_{TO} (THz)	3.54

Tabla 3.2.I: Propiedades físicas del HgTe.

3.2.2 Aplicaciones tecnológicas del HgTe

Como ya hemos comentado el HgTe es un semimetal, este hecho hace que sus posibilidades de cara a la aplicación tecnológica no sean tan amplias como las de otros materiales II-VI semiconductores. No obstante, el alto número atómico del Hg ($Z=80$) y del Te ($Z=52$) hace que la interacción entre el fotón y el cristal sea más efectiva donde domina el proceso fotoeléctrico, lo que hace que el HgTe tenga una gran eficiencia de cara a la detección de rayos X. En este sentido Stahle y colaboradores [31], han desarrollado un sistema de microcalorímetros de alta resolución para la espectroscopia de rayos X blandos, donde utilizan HgTe crecido por MOCVD como cristal absorbente, consiguiendo una eficiencia mayor al 98% para radiación de 1 keV.

Otra aplicación del HgTe es como contacto óhmico para el CdTe tipo p [32, 33, 34]. Así, en el trabajo de Asa y Nemirovsky [33] el HgTe se crece sobre CdTe por MOCVD, obteniéndose resistencias de contacto de entre 0.4 y $0.8 \text{ } \Omega \cdot \text{cm}^2$.

3.3. El $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$

3.3.1 Características físicas del $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$

El $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ es una aleación de los compuestos CdTe y HgTe, y al igual que estos, presenta una estructura cristalina perteneciente al grupo espacial $F\bar{4}3m$. En ella, los lugares destinados al elemento del grupo VI son ocupados por átomos de Te, mientras que los destinados a los elementos del grupo II, son ocupados aleatoriamente por átomos de Cd o Hg. Sus propiedades se hallan generalmente entre las del CdTe y las del HgTe, que ya hemos comentado en los apartados precedentes. Este material ha sido objeto de un intenso estudio que ha permitido obtener experimentalmente el valor de distintas propiedades en función de la fracción x. Algunas de estas características se muestran en la tabla 3.3.I., los datos presentados han sido recopilados del trabajo de investigación para el D.E.A. de R. Tena-Zaera [12], y de las referencias [2, 35].

Propiedad	Símbolo (unidad)	Valor
Parámetro de red	a (Å)	$6.461+0.0084\cdot x+0.1168\cdot x^2-0.00057\cdot x^3$
Coefficiente térmico de expansión lineal (280 K)	α (K^{-1})	$4.26\cdot 10^{-6}$
Densidad	ρ ($\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$)	$8.076-2.23\cdot x (\pm 0.02)$
Calor específico T [298-840 K]	C_p ($\text{J}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{átomo}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$)	$23.2555\cdot 10^{-3}+9.0047\cdot T$
Conductividad térmica $x=0.2, T=70$ K	\hat{e} ($\text{W}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{m}^{-1}$)	55
Constantes Dieléctricas	ϵ_0	$20.51-16.09\cdot x+6.958\cdot x^2$
	ϵ_∞	$15.03-12.59\cdot x+5.042\cdot x^2$
Gap	E_g (eV)	$-0.302+1.93\cdot x-0.81\cdot x^2+0.832\cdot x^3+5.35\cdot 10^{-4}\cdot (1-2x)\cdot T$

Masa efectiva de los electrones x=0.213, T=24 K	m_n^*	$0.0082 \cdot m_0$
Masa efectiva de los huecos ligeros (x=0.213, T=24 K)	$m_{p,l}^*$	$0.0083 \cdot m_0$
Energía de los fonones ópticos	$\hbar\omega_1$ (meV)	$17.25-x$
	$\hbar\omega_2$ (meV)	$19+2.25 \cdot x$

Tabla 3.3.I: Propiedades físicas del Hg_{1-x}Cd_xTe.

3.3.2 Aplicaciones tecnológicas del Hg_{1-x}Cd_xTe

El Hg_{1-x}Cd_xTe, al contrario que otros materiales, ha sido utilizado por la industria antes de ser objeto de la investigación sistemática del conjunto de la comunidad científica, debido a que este material desempeña un papel único para la detección infrarroja.

Ya a finales de la década de los 50 se observó que controlando la composición x se puede controlar el gap del material desde -0.141 eV del HgTe a 1.49 eV del CdTe a temperatura ambiente. Esto permite realizar dispositivos optoelectrónicos para diversas longitudes de onda, teniendo particular interés las ventanas de transmisión IR de $8-12 \mu\text{m}$ (x=0.2) y $3-5 \mu\text{m}$ (x=0.3), así como en el dominio de las telecomunicaciones por fibra óptica, la ventana de $1.3-1.55 \mu\text{m}$ (x=0.65-0.75).

Estas propiedades han convertido al Hg_{1-x}Cd_xTe en el material dominante en el campo de la detección infrarroja, como se puede apreciar de los datos de la tabla 3.3.II., donde se muestra que el material de detección dominante a principios de la década pasada fue sin lugar a dudas el Hg_{1-x}Cd_xTe con más de la mitad del mercado, principalmente en el rango de $8-12 \mu\text{m}$, observándose un incremento del InSb que sólo puede competir con el Hg_{1-x}Cd_xTe en el rango de $3-5 \mu\text{m}$.

Materiales para la detección		
	1990	1994
Hg _{1-x} Cd _x Te	60 %	60 %
InSb	10 %	20 %
Otros (SiX, PbS...)	30 %	20 %

Tabla 3.3.II: Porcentaje del mercado de la detección infrarroja ocupado por los distintos materiales de los años 1990 y 1994 [36].

Afortunadamente, el abundante estudio del que ha sido objeto el Hg_{1-x}Cd_xTe ha permitido que su uso para aplicaciones no militares aumente año tras año como se desprende de los datos de la tabla 3.3.III. Entre éstas podemos destacar las aplicaciones médicas, de reconocimiento, de vigilancia y de comunicación. En la tabla 3.3.III. también aparecen datos sobre el dinero que mueve este mercado, lo que nos da una idea de su importancia.

Año	Uso comercial	Uso militar	Gasto (millones \$)
1990	10 %	90 %	750
1994	22 %	78 %	600
2000	33 %	67 %	1360

Tabla 3.3.III: Evolución del mercado de los detectores infrarrojos para uso comercial y militar en los años 1990, 1994 y 2000 (los datos del año 2000 corresponden a las previsiones realizadas para este año, en el año 1995) [36].

Sin lugar a dudas las aplicaciones del Hg_{1-x}Cd_xTe como detector infrarrojo son las más relevantes, como hemos visto, aunque también hay estudios que muestran las posibilidades del Hg_{1-x}Cd_xTe como emisor de radiación infrarroja [37], habiéndose desarrollado tanto LEDs como diodos láser. También son destacables sus posibilidades como material fotovoltaico [38]. En este sentido recientemente ha aparecido un estudio de Belaidi et al. [20], que muestra las posibilidades del Hg_{1-x}Cd_xTe como material absorbedor, en las eta-solar cells, depositado sobre TiO₂ microporoso en SnO₂:F/vidrio.

3.4. Antecedentes

En este apartado haremos en repaso bibliográfico de los antecedentes relativos al crecimiento de CdTe, HgTe y $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ mediante la técnica MOCVD. Resaltaremos algunos aspectos del crecimiento, mediante MOCVD, de estos materiales que o bien no han sido tratados o bien no lo han sido en la suficiente profundidad.

El estudio del crecimiento MOCVD de CdTe, HgTe y $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ se halla muy interrelacionado y muchos de los trabajos que encontramos en la literatura versan sobre los tres materiales, por lo que en algunos casos los antecedentes que mostramos para el CdTe y HgTe, también lo son a su vez del $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$.

3.4.1 Crecimiento MOCVD del CdTe

Manasevit y Simpson, unos de los pioneros en el desarrollo del MOCVD, fueron los primeros en demostrar el crecimiento del CdTe mediante esta técnica usando DMCD y DMTe como precursores organometálicos, realizando depósitos de capas delgadas a 500°C sobre Al_2O_3 , MgAl_2O_4 , y BeO [39].

Desde entonces se ha estudiado ampliamente el crecimiento de este material mediante MOCVD². Por lo que respecta a su crecimiento, el principal campo de investigación ha estado centrado en la obtención de capas monocristalinas sobre diferentes sustratos para su uso como detectores de rayos X y gamma, y para poder crecer sobre él capas de $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ de alta calidad cristalina debido al especial interés tecnológico de este material. La alta calidad cristalina, sobretodo en lo referente a propiedades eléctricas y estructurales [40], es requisito fundamental en la fabricación de diodos detectores infrarrojos de $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$, con un óptimo funcionamiento. En el crecimiento de capas epitaxiales de $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$, el sustrato ideal, en cuanto acople entre los parámetros de red entre capa y sustrato, sería el CdTe, con una diferencia de parámetros de red de sólo el

² En el apartado 3.6. analizaremos más exhaustivamente los distintos precursores que se han utilizado para su obtención.

0.3%, para $x=0.2$, pudiéndose incluso reducir a prácticamente cero usando como sustrato la aleación $\text{Cd}_{1-y}\text{Zn}_y\text{Te}$. Variando “y” se puede controlar el parámetro de red del $\text{Cd}_{1-y}\text{Zn}_y\text{Te}$ de forma que coincida con el del $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ que se pretende crecer, por ejemplo para una $x=0.2$ una $y=0.04$ hace que ambas aleaciones presenten el mismo parámetro de red. Como ya señalamos en el capítulo anterior, la coincidencia de parámetros de red en el crecimiento epitaxial es de gran importancia, ya que parámetros diferentes entre sustrato y capa inducen estrés que puede relajarse produciendo defectos estructurales que afectan a las propiedades eléctricas y ópticas del material [41].

Desafortunadamente, los sustratos de CdTe son blandos y se pueden dañar fácilmente, no hay disponibles sustratos de gran área con la calidad cristalina necesaria para la obtención de dispositivos comerciales con precios razonables [42]. Pese a estos inconvenientes se han obtenido capas de buena calidad de CdTe, HgTe y $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ sobre sustratos de CdTe, aunque sobre áreas pequeñas, valgan de ejemplo las siguientes referencias [9, 29, 43, 44, 45, 46, 47, 48, 49, 50], o en las referencias que se señalan en diversas revisiones [42, 51, 52, 53, 54].

Estas desventajas de los sustratos de CdTe, así como la posibilidad de producción en gran escala del MOCVD estimularon el interés en sustratos alternativos [42, 52, 53, 54], como el InP [55, 56] o el InSb [45, 57]. Sin embargo los sustratos alternativos más empleados en el crecimiento MOCVD han sido el zafiro, el Si y el GaAs, en gran medida debido a que se puede disponer de sustratos de calidad de estos materiales con grandes áreas. Se han obtenido capas de CdTe y $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ con buena calidad sobre zafiro, pese a tener una estructura cristalina hexagonal [54, 58, 59, 60, 61, 62, 63, 64, 65, 66]. También es relevante el intenso trabajo desarrollado en los crecimientos sobre Si [54, 62, 67, 68, 69, 70, 71, 72, 73, 74, 75], pese a la discrepancia de su parámetro de red respecto al del CdTe, de ~19%, y a que se trata de un sustrato con estructura diamante, no polar, lo que origina dominios y antidominios en la capa crecida de CdTe. Su principal atractivo es, sin duda, la posibilidad de integración en la tecnología de circuitos de silicio.

Las ventajas del GaAs han hecho de él un sustrato de uso extensivo. Se pueden obtener sustratos de gran área y de excelente calidad. El GaAs es transparente para longitudes de onda superiores a $0.9\ \mu\text{m}$, con lo que se puede usar para dispositivos iluminados a través del sustrato, ya que es transparente en el rango de longitudes de onda

de 3-20 μm , de interés para los dispositivos infrarrojos, y de 1-2 μm de interés para dispositivos de comunicación por fibra óptica. Además el desarrollo de la tecnología de depósito de GaAs sobre Si permite explotar la circuitería optoelectrónica rápida del GaAs y la tecnología bien establecida del silicio para realizar sistemas monolíticos de detección de infrarrojos $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te} / \text{CdTe} / \text{GaAs} / \text{Si}$ [62, 69].

Pese a estas ventajas del uso de GaAs como sustrato, su parámetro de red presenta una gran discrepancia respecto al del CdTe y el del $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ (14.7% en el caso del $\text{Hg}_{0.8}\text{Cd}_{0.2}\text{Te}$). Para resolver este problema, así como reducir el autodopado del $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ desde el sustrato (el Ga es un difusor rápido) y para obtener una superficie poco rugosa es conveniente usar una capa de transición³ entre el sustrato y la capa, esta capa es normalmente de CdTe [52, 76]; si bien el proceso de autodopado se puede producir principalmente durante el crecimiento a través de la fase gaseosa [77].

El uso de una capa de transición aumenta significativamente la calidad cristalina de la capa de $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$, ya que el crecimiento y las características de la capa de transición influyen decisivamente en la calidad de la capa de $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ crecido sobre ella, como muestra el trabajo de Keir et al. [78], donde se estudia la calidad estructural de la capa de transición de CdTe y el la capa de $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ crecida sobre ella, mediante medidas de difracción de rayos X. Wasenczuk et al. [79] muestran que capas de transición uniformes pero rugosas microscópicamente dan lugar a capas de $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ con defectos morfológicos conocidos como hillocks, mientras que capas de transición suaves, que pueden presentar fisuras y valles, presentan capas libres de hillocks, de manera que la supresión de defectos extensos en la capa de transición previene de forma importante la aparición de hillocks.

Por otro lado, debido a la gran diferencia de parámetros de red entre el GaAs y el CdTe, es posible crecer CdTe con orientación (111) o (100) sobre (100)GaAs, mientras que el crecimiento sobre (111)GaAs da siempre lugar a (111)CdTe [80, 81, 82, 83, 84, 85, 86, 87, 88, 89, 90, 91]. La obtención de capas de una u otra orientación sobre (100)GaAs, así como de capas policristalinas con granos con ambas orientaciones o incluso con otras diferentes dependerá de los tratamientos previos a los que se ha sometido el sustrato, tanto químicos como térmicos, y a las condiciones de crecimiento. Diversos autores han

³ En inglés buffer layer.

abordado este problema y pese a ello no existe un método estándar para la obtención de cada una de las orientaciones. La aparición de estas dos orientaciones ha dado lugar a varias interpretaciones, por un lado el crecimiento (100)CdTe/(100)GaAs mediante MBE ha sido atribuido a la existencia de una capa de óxido residual en el sustrato, mientras que se obtienen crecimientos (111)CdTe/(100)GaAs en ausencia de la capa de óxido [80, 92], esta observación se ha aplicado también al crecimiento MOCVD, sin embargo, se han obtenido capas (100) de CdTe con tratamientos del sustrato a 600°C durante 20 minutos, temperatura y tiempo suficientes para eliminar la capa de óxido del sustrato [93]. Cohen-Solal et al. [94], han desarrollado un modelo que explica la aparición de estas dos orientaciones en función de la estabilización de la superficie del sustrato de GaAs: superficies no estabilizadas con pérdida de átomos As, debida a la sublimación preferencial del As frente al Ga durante el tratamiento térmico [87], dan lugar al crecimiento de (111)CdTe, mientras que superficies estabilizadas dan lugar al crecimiento (100). También se ha estudiado la reconstrucción de la superficie de GaAs con el tratamiento térmico [83, 89, 90].

Lu et al. [84] obtienen CdTe con orientación (111) sobre GaAs (100) sometiendo al sustrato a un tratamiento térmico, previo al crecimiento, a 585°C durante 10 minutos, mientras que si no se realiza este tratamiento térmico la muestra crece con orientación (100), Lu et al. realizan un decapado químico de los sustratos con H₂SO₄. Así mismo, Cheng et al. [90] obtienen CdTe policristalino con orientaciones (111) y (100) para capas depositadas a 280-320°C, este primer depósito se calienta hasta alcanzar la temperatura final de crecimiento, 370°C, lo que produce que los granos con orientación (111) pasen a tener orientación (100) tras el proceso térmico, obteniendo finalmente una orientación preferencial (100) sobre sustratos que no han sido sometidos a tratamiento químico, pero sí a un tratamiento térmico a 580°C durante 30 minutos. Estos mismos autores [89], muestran que si el sustrato es sometido a un tratamiento químico con H₂SO₄:H₂O:H₂O₂, comúnmente utilizado para el decapado de GaAs [95], la temperatura del tratamiento térmico juega un papel clave, en tratamientos a una temperatura ≤ 510°C aparecen regiones policristalinas en el CdTe, a altas temperaturas ≥ 630°C se observa una orientación mixta (111) y (100), mientras que a temperaturas intermedias se obtiene una capa (100). También se ha estudiado la introducción de un precursor durante el tratamiento térmico previo al

crecimiento, observándose que la introducción previa del precursor de Te da lugar a (100)CdTe [81, 82, 83, 87].

La orientación (100) presenta una mejor calidad cristalina que la orientación (111), pero presenta defectos morfológicos llamados hillocks [53]. Diversos autores han invertido un esfuerzo significativo en encontrar el origen de este comportamiento. Nishino y Nishijima [96], y Kim y colaboradores [97] han investigado los mecanismos involucrados en la formación de hillocks en el crecimiento (100)CdTe/(100)GaAs, aunque discrepan en el origen de los mismos. Este hecho nos ha llevado a prestar especial atención a la aparición de este tipo de defectos en nuestras muestras como veremos posteriormente.

La orientación (111) del CdTe presenta una superficie más suave que la orientación (100), pero presenta maclas [84, 85]: rotación de 180° alrededor de la dirección [111] normal a la superficie de crecimiento. La aparición de maclas en el CdTe (111) también ha sido ampliamente estudiada [8, 98, 99]. Una forma de evitar las micromaclas es crecer sobre un sustrato con un pequeño ángulo de inclinación respecto a la orientación (100)B [9], o emplear sustratos de GaAs con orientaciones (211)B, (311)B, (511)B [11, 62, 100]. A pesar del interés y el intenso trabajo dedicado al estudio de los mecanismos que actúan en el crecimiento (111)CdTe sobre (100)GaAs, este proceso no ha sido completamente entendido. En este sentido, la continua evolución experimentada por las técnicas de caracterización de materiales así como el desarrollo de nuevas teorías del crecimiento cristalino [101], han abierto otras vías para este tipo de estudio. Técnicas como la AFM o el análisis de texturas mediante difracción de rayos X, relativamente comunes en la actualidad, han sido escasamente aplicadas en la caracterización del CdTe crecido mediante MOCVD, y pueden proporcionar abundante información estructural de las capas, así como la obtención de imágenes 3D que permiten una detallada caracterización morfológica de las muestras.

Como ya hemos visto, el CdTe también presenta un gran interés como material fotovoltaico. Para esta aplicación la configuración que ha proporcionado mejores resultados ha sido el crecimiento sobre un sustrato de vidrio, sobre el que previamente se ha depositado un óxido conductor transparente, de una unión entre una capa p de CdS y una capa n de CdTe [15, 16, 102]. Además de las aplicaciones fotovoltaicas del CdTe sobre vidrio, estos depósitos también presentan un gran atractivo como guías de ondas ópticas

[26]. La técnica MOCVD supone un aumento de coste respecto a otras técnicas utilizadas como la electrodeposición, CSS o deposición por baño químico, lo que explica probablemente el poco trabajo que se ha realizado en el desarrollo de estas células mediante MOCVD. Sin embargo, la utilización para aplicaciones espaciales, donde el coste puede ser superior, y las cualidades de la técnica MOCVD, que ofrece un mayor control de la nucleación, del proceso de crecimiento y del dopado, ha suscitado que diversos investigadores hayan realizado trabajos estudiando el crecimiento MOCVD para el desarrollo de estos dispositivos. Chu y colaboradores han estudiado el crecimiento de CdTe sobre vidrio, SnO₂:F/vidrio y CdS/SnO₂:F/vidrio [103, 104] mediante MOCVD, obteniendo células, de un área superior al cm², con una eficiencia cercana al 10%. Más recientemente Berrigan y colaboradores [105] han crecido CdTe/CdS dopados mediante MOCVD sobre ITO/vidrio, estos primeros dispositivos crecidos íntegramente por MOCVD muestran una buena rectificación con un fotovoltaje en circuito abierto de 0.14 V y un factor de llenado de 35-50%. Así mismo, Irvine et al. [106] han caracterizado *in situ* el crecimiento MOCVD de CdS/CdTe mediante interferometría láser aportando un mayor conocimiento al proceso.

Por otro lado, se ha realizado trabajo en la heteroepitaxia en sustratos “exóticos” basada en el concepto de la epitaxia de Van der Waals, introducido por Koma [107], con el propósito de relajar las condiciones de ajuste del parámetro de malla. Takeyama ha demostrado la posibilidad de crecer capas de alta calidad de CdTe sobre un material laminar como la mica(100) [108], si bien el depósito sobre semiconductores convencionales no ha sido estudiado.

3.4.2 Crecimiento MOCVD del HgTe

Debido a que las aplicaciones directas del HgTe, son inferiores a las del CdTe, el número de estudios que se han realizado de su crecimiento es sensiblemente inferior al de los realizados sobre el CdTe, algunos ejemplos los podemos encontrar en las referencias [69, 109, 110, 111, 112].

Pese a que la primera demostración del crecimiento por MOCVD de CdTe tuvo lugar en 1971 y al elevado interés que presentaba el crecimiento de Hg_{1-x}Cd_xTe como material para aplicaciones infrarrojas, el crecimiento MOCVD de HgTe no se pudo lograr

hasta una década más tarde. En 1981 Keuch y McCaldin [109], e independientemente, Irvine y Mullin [53, 110, 113] reportaron el crecimiento MOCVD de HgTe, además estos dos últimos investigadores también crecieron $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$, demostrando que la clave para el crecimiento de este material ternario se hallaba en el crecimiento del HgTe. El motivo de este tardío desarrollo del crecimiento MOCVD del HgTe es que el punto clave en la obtención de HgTe mediante esta técnica se encuentra en mantener la presión parcial de Hg, sobre la capa en crecimiento de HgTe, superior a la presión de equilibrio a la temperatura de crecimiento, para evitar que el Hg se desabsorba de la capa. Pero esta presión es relativamente alta para los estándares del crecimiento convencional en fase vapor.

Para solucionar este problema, Irvine y Mullin [53, 110, 113], crearon lo que se conoce como proceso híbrido, en el que se usa un precursor organometálico para el Te y Hg elemental en un baño a temperatura alta de forma que podamos obtener la presión de Hg necesaria para conseguir el crecimiento. A pesar de que el empleo de precursores organometálicos facilitaría el control de la presión parcial de Hg y a que ayudaría a evitar reacciones indeseadas en fase gaseosa en las regiones a baja temperatura antes de llegar al substrato, como indican Parsons y Lichtmann [114], el uso del sistema híbrido se encuentra generalizado por varios factores: por un lado, los precursores metalorgánicos del Hg se consideran demasiado peligrosos debidos a su toxicidad, así mismo, se requieren altas presiones para el crecimiento de HgTe y no se pirolizan espontáneamente en aire produciendo óxidos menos tóxicos, lo que los hace mucho más peligrosos que el Hg elemental [115]. Por otro lado, estos precursores no se pueden conseguir con la pureza del Hg elemental y son sensiblemente más caros que este [43].

Por requerimientos técnicos y para evitar reacciones indeseadas en fase gaseosa en las regiones a baja temperatura antes de llegar al substrato, el gas portador que arrastra el Hg al pasar sobre el baño de este, se introduce en el reactor por una entrada distinta a la del precursor de Te. Este hecho condiciona sensiblemente las condiciones hidrodinámicas del proceso lo que no ha sido estudiado con detenimiento en la literatura.

3.4.3 Crecimiento MOCVD del $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$

Por lo íntimamente relacionado que se halla el crecimiento de $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ con el de CdTe y HgTe , una gran mayoría de los trabajos que versan sobre su crecimiento, también estudian el de sus constituyentes básicos, encontrándonos con los mismos problemas que ya hemos expuesto en los dos subapartados precedentes. Por otro lado, el primer crecimiento de $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ por MOCVD, a cargo de Irvine y colaboradores, se reportó en 1981 [55, 113], y se presentó en la primera conferencia sobre MOCVD celebrada en Ajaccio el mismo año. En esta experiencia el $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ se creció mediante el método directo de la aleación (DAG, del inglés Direct Alloy Growth), donde se introducen al mismo tiempo los precursores del Hg, Cd y Te en el reactor, y donde la composición de la aleación, x , está controlada por el suministro de Cd. Se demostró el interés del crecimiento de $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ por esta técnica, ya que la interdifusión entre la capa y el substrato de CdTe era sensiblemente menor que en los crecimientos por LPE, CSS o VPE de flujo abierto. Pero se encontraron problemas con el crecimiento directo de la aleación, debido a que las condiciones que favorecen el crecimiento de CdTe , entran en conflicto con las que favorecen el crecimiento de HgTe .

Se requiere una velocidad de flujo alta para evitar el depósito prematuro de CdTe , el polvo resultante de la pirólisis prematura de los precursores de Cd y Te, puede actuar como centro de nucleación en la superficie del substrato dando lugar a un crecimiento columnar. Por otro lado se necesitan velocidades de flujo bajas para favorecer la pirólisis del precursor de Te en el crecimiento de HgTe [42]. La pirólisis del precursor de Te se puede incrementar aumentando la temperatura de crecimiento, pero esto requiere una mayor presión de Hg para poder mantener la presión de vapor de Hg sobre la capa.

Como consecuencia, el crecimiento de $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ mediante DAG presenta una uniformidad lateral inferior a la requerida para la fabricación de dispositivos. Un avance significativo en el crecimiento de $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ mediante esta técnica se reportó en la segunda conferencia sobre MOCVD celebrada en Sheffiels en 1984. Tunnicliffe et al [46] presentaron el proceso de interdifusión de múltiples capas, IMP del inglés Interdiffused Multylayer Process, que implica el crecimiento alternado de capas delgadas de CdTe y de

HgTe, cada una de ellas crecidas en las condiciones de crecimiento optimizadas de cada material, a las que se permite que se interdifundan y se homogenicen. El uso de este proceso mejoró considerablemente la uniformidad composicional de las muestras de $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$.

3.5. Gas portador en el crecimiento del CdTe, HgTe y $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$

Tras el repaso a las características del CdTe, HgTe y $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$, y de los antecedentes de su crecimiento MOCVD, en el presente apartado y en el siguiente nos centraremos en dos aspectos técnicos del crecimiento MOCVD de estos materiales: el gas portador y los precursores metalorgánicos.

A la hora de determinar el tipo de gas portador hemos estudiado las condiciones hidrodinámicas de nuestro reactor, con unos parámetros de flujo estándares para el crecimiento del CdTe y el HgTe, mediante los números de Reynolds y de Rayleigh, para cuatro tipos distintos de gas H_2 , He, N_2 y Ar. Los números obtenidos se muestran en la tabla 3.5.I. Los valores obtenidos de Re para los cuatro gases son inferiores al $Re_{\text{crit}} \sim 2300$, lo que indica que se obtendrá un flujo laminar si se emplea cualquiera de estos gases. Sin embargo, el valor de Ra se sitúa por debajo de su valor crítico, $Ra_{\text{crit}} \sim 1707$, para el H_2 y el He, mientras que lo excede en varios ordenes en el caso del N_2 y el Ar, lo que indica que para estos dos gases aparecerán torbellinos longitudinales, como ha sido observado por Giling [116, 117] mediante interferometría holográfica, y también ha sido analizado mediante un estudio numérico del proceso [12]. Estos torbellinos afectarán a la uniformidad transversal del grosor de la capa depositada, lo que aconseja el uso del H_2 o del He en el crecimiento de CdTe y HgTe, al menos desde el punto de vista hidrodinámico.

Si comparamos el H_2 con el He, varios factores nos hacen decantarnos por el primero como gas portador. La velocidad de crecimiento es mayor usando el H_2 debido a que los precursores presentan un mayor coeficiente de difusión en él [12]. Por otro lado, el carácter reductor del H_2 ayuda a mantener el sistema libre de contaminación. Además se puede obtener H_2 de alta pureza a un precio sensiblemente inferior al del He. Por todas

estas consideraciones el gas portador que hemos elegido para realizar las experiencias ha sido el hidrógeno.

Portador	CdTe				HgTe			
	H ₂	He	N ₂	Ar	H ₂	He	N ₂	Ar
Re	8.5	0.1	89.8	74.0	10.0	7.8	100.1	27.1
Ra	4.1	59.7	1×10 ⁶	1×10 ⁵	28.9	66.1	1×10 ⁶	9×10 ³

Tabla 3.5.I: Valores de los números adimensionales *Re* y *Ra* en nuestro reactor tanto para el crecimiento de CdTe (flujo total de 3.5 s.l.m.) como de HgTe (flujo total de 1 s.l.m.) a una $T_c = 365^\circ\text{C}$ [12].

3.6. Precursores metalorgánicos en el crecimiento del CdTe, HgTe y Hg_{1-x}Cd_xTe

Las moléculas metalorgánicas de los átomos del grupo II, como el Cd y el Hg, tienen dos electrones en su capa de valencia. Para formar dos enlaces covalentes los orbitales se hibridan dando lugar a dos orbitales sp a los que se enlazan los radicales. Los radicales están separados por un ángulo de 180° dando lugar a moléculas lineales que sonceptoras de electrones (ácido de Lewis) debido a los orbitales p sin llenar. Las moléculas metalorgánicas de los átomos del grupo VI, como el Te, tienen dos electrones s y cuatro p en su capa de valencia, dando lugar, por hibridación, a dos enlaces covalentes sp³ separados aproximadamente por el ángulo del tetraedro y comportándose como bases de Lewis.

A la hora de diseñar el crecimiento de un material concreto es conveniente elegir los precursores con unas temperaturas de pirólisis lo más parejas posibles para evitar problemas de uniformidad. Como ya vimos en el apartado 2.1.7., siempre es recomendable realizar el crecimiento a baja temperatura [42, 53, 92], esta necesidad en el caso del HgTe y del Hg_{1-x}Cd_xTe se acentúa para poder mantener la alta presión de Hg requerida en la vecindad de la capa, no sólo para asegurar la eficiente incorporación de material sino también para suprimir la formación de vacantes de Hg eléctricamente activas. Estas vacantes actúan como aceptores en este material y su concentración es proporcional a la temperatura de crecimiento e inversamente proporcionales a la presión, como se muestra en

la figura 3.6.I. Además estas vacantes también pueden actuar como lugares preferenciales en la incorporación de impurezas.

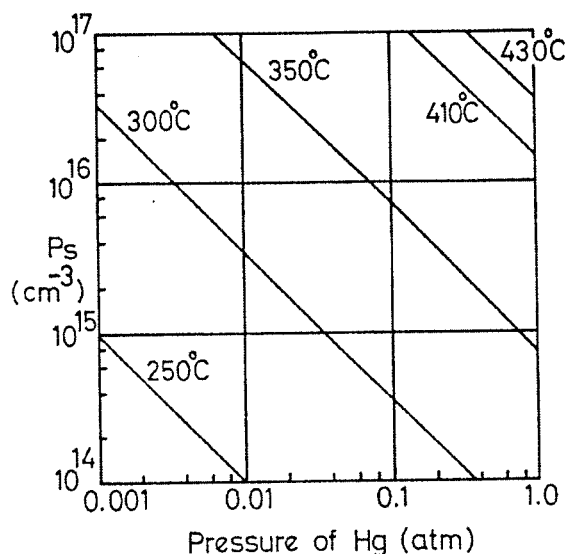


Figura 3.6.I: Concentración predicha de huecos p_s , en función de la presión de Hg para varias temperaturas para el $Hg_{0.8}Cd_{0.2}Te$ [53].

El precursor de cadmio usado en el crecimiento del CdTe es el DMCd (Dimetil Cadmio) que piroliza en atmósfera de H_2 en el rango de temperaturas de 275 a 400°C. La temperatura de pirólisis en un reactor MOCVD también depende de la velocidad del flujo es decir del tiempo que el gas permanece en la zona caliente. La energía de activación del DMCd es de 20.8 kcal/mol [115].

El verdadero problema a la hora de la elección de precursor para el crecimiento de CdTe y HgTe, es la elección del precursor de telurio. Una de las principales características que ha de poseer este precursor es la capacidad de pirolizar a temperaturas relativamente bajas, por los beneficios que acabamos de comentar y por los que expusimos en el apartado 2.1.7. La figura 3.6.II muestra los porcentajes de descomposición de distintos precursores de Te en función de T.

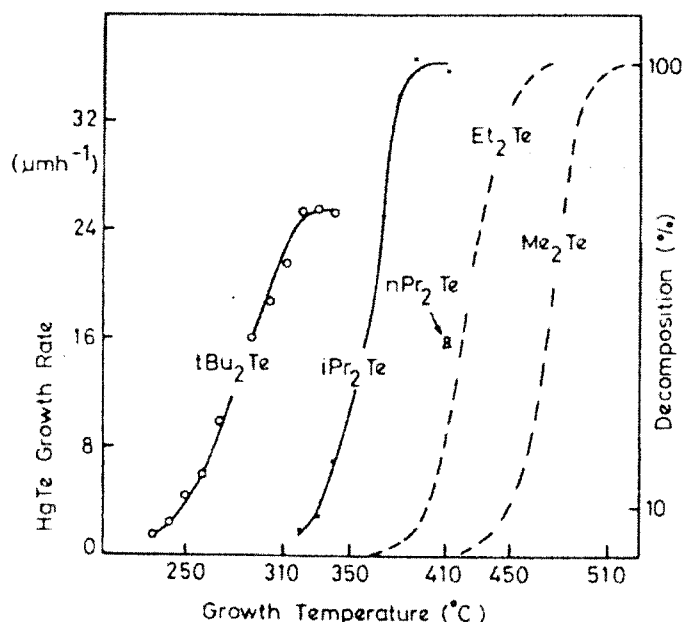


Figura 3.6.II: Comparación entre los porcentajes de descomposición en función de T, para el DMTe (Me_2Te en la gráfica) y para el DETe (E_2Te), y velocidades de crecimiento del HgTe en función de T, que están relacionadas con el porcentaje de pirólisis, para el DIPTe (iPr_2Te) y el TBTe (tBu_2Te) [53].

Históricamente, las primeras capas de $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ se crecieron con DETe, con una temperatura de pirólisis homogénea superior a 410°C , mayor a la de la pirólisis del DMCD aunque inferior en unos 70°C a la del DMTe. La presencia simultánea de DMCD con el DETe reduce la temperatura de pirólisis en unos 100°C , por el contrario la presencia de Hg no tiene efectos significativos en la pirólisis del DETe. Esto causa que la temperatura óptima para el crecimiento de CdTe es 100°C menor a la del HgTe, en esta discrepancia radica la pobre uniformidad composicional del $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ crecido con DETe [115]. Este motivo ha llevado a diversos investigadores a estudiar nuevos precursores organometálicos para el Te con un temperatura de pirólisis más baja que el DETe. El DIPTe (Di-isopropil Teluro), precursor que se puede obtener con el mismo grado de pureza que el DETe, presenta además un buen acople con la temperatura de pirólisis del DMCD. Al igual que en el caso del DETe la co-pirólisis del DIPTe y del DMCD reduce la temperatura de pirólisis del primero. A la temperatura usual de crecimiento de 370°C , sólo el 30% del DIPTe se piroliza mientras que si introducimos DIPTe y DMCD se piroliza el 70% [118]. Así el DIPTe es el precursor preferido en el rango de temperaturas de crecimiento de 350 a 400°C ,

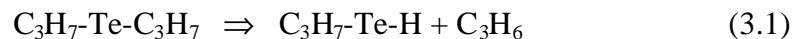
que es el rango de temperatura que se ha mostrado ideal para el crecimiento del Hg_{1-x}Cd_xTe por IMP. En este rango de temperaturas se puede obtener la completa interdifusión y sigue permitiendo el crecimiento de estructuras con uniones relativamente abruptas [54]. Por estos motivos hemos optado por utilizar el DIPTe junto con el DMCD en nuestras experiencias de crecimiento.

Sin embargo, la tarea de encontrar nuevos y mejores precursores de Te continúa, estos precursores deben reunir una serie de características, que hasta ahora no presentan los competidores del DIPTe, como estabilidad, alto grado de pureza y pirólisis a temperaturas bajas. Por lo que respecta a la estabilidad de los precursores de telurio, ésta disminuye como DMTe > DETe > DIPTe > DTBTe, como se puede deducir de la fig. 3.6.II, lo que puede ser debido a los mecanismos de descomposición de estos, la eliminación β que aumenta del DMTe al DTBTe, o la fisión homolítica del enlace C-Te para dar radicales libres, la estabilidad de los cuales aumenta del DMTe al DTBTe [119]. Cuanto más estable es el radical, menor es la energía de activación de la fisión del enlace, por lo que el organometálico TeR₂ (donde R representa el radical), será menos estable y por tanto su temperatura de pirólisis inferior [42]. Se han crecido capas de Hg_{1-x}Cd_xTe a T_c = 275°C usando DTBTe como precursor [120], pero un estudio realizado por Hails y colaboradores [121] muestra que el DTBTe no es estable a temperatura ambiente. También se han realizado estudios con MATE y con DATE como el realizado en la tesis doctoral de Desjonqueres [92], consiguiendo con ambos precursores capas a T_c = 275°C. Pero se ha observado que el MATE no es un precursor eficiente, ya que en su pirólisis parte del compuesto se convierte en DMTe₂ y DMTe que pirolizan a una temperatura más alta que el DIPTe [122], lo que se puede hacer extensible para todos aquellos precursores que contengan radicales metil, como ocurre con el MTBTe [123]. Otro factor importante a la hora de elegir precursor es su volatilidad. La volatilidad de un compuesto decrece conforme aumenta el peso molecular para series homólogas y se incrementa con el grado de ramificación de los radicales, esto hace que algunos posibles precursores carezcan de la adecuada volatilidad, para su aplicación óptima mediante la técnica MOCVD, a pesar de contar con temperaturas de pirólisis bajas [42]. Es el caso, por ejemplo, del DATE que presenta una presión de vapor baja, lo que obliga a calentar las líneas para que pueda llegar

al reactor la cantidad suficiente de precursor [92]. Además este precursor también plantea el inconveniente de que es inestable a temperatura ambiente [121].

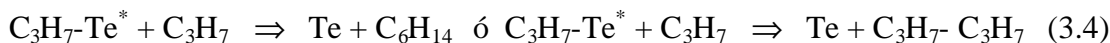
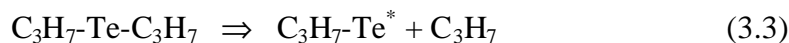
Los mecanismos de pirólisis del DIPTe y del DMCd son complejos y la naturaleza de las reacciones no está totalmente comprendida, otros mecanismos influyentes en el crecimiento epitaxial como los fenómenos de absorción, de reacción y de difusión en la superficie no han sido analizados con el suficiente detalle debido a las dificultades intrínsecas de este estudio. La termoquímica de los enlaces metal-alquil indica que en la descomposición de los precursores metalorgánicos sólo están involucradas reacciones heterogéneas, en el sustrato. La homólisis en fase gaseosa del DMCd o del DIPTe es demasiado lenta para explicar la cinética del crecimiento del CdTe. La energía de disociación del primer enlace carbono-cadmio es de 56 kcal/mol, mientras que la del enlace carbono-teluro es de 64 kcal/mol. Estas barreras de activación son muy grandes para poder limitar la velocidad de crecimiento del CdTe por MOCVD, con una energía de activación aparente⁴ de sólo 20-25 kcal/mol. La homólisis de los enlaces en la fase gaseosa implicaría que los radicales alquil o átomos de H podrían enlazarse con hidrógenos de los grupos alquil de los compuestos metalorgánicos. Sin embargo, este mecanismo produciría cantidades significativas de metano y propano, pero el experimento muestra lo contrario, en atmósfera de He sólo se producen estos productos en pequeña cantidad, por lo que todas las evidencias apuntan a que las moléculas metalorgánicas se descomponen en la superficie del semiconductor [124].

Por lo que respecta a la pirólisis del DIPTe, Hails y colaboradores [118], proponen el proceso más comúnmente aceptado. La pirólisis del DIPTe se puede hacer a través de dos mecanismos en un porcentaje mayor al 95% de los casos vía eliminación β :

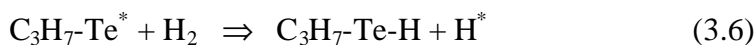
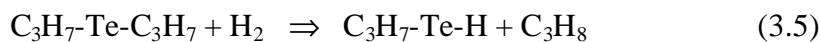


Obteniendo como residuo de la reacción (3.1) propeno y de la reacción (3.2) propano y Te que se depositará. En el resto de casos el DIPTe se descompondrá por fisión holítica:

⁴ Aparente debido a que no corresponde a un único proceso.

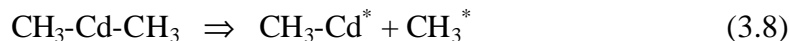


En el caso de que la descomposición se produzca en atmósfera de H₂, Qu'hen sugiere que el hidrógeno molecular puede intervenir de diversas maneras [125]:



Por hidrogenación directa de la molécula de DIPTe, reacción (3.5), o por hidrogenación indirecta de un radical de la descomposición, reacciones (3.6) y (3.7), lo que indica que el gas portador también puede jugar un papel en los mecanismos de reacción.

Por lo que respecta al DMCd los mecanismos propuestos para su pirólisis por fisión del radical libre [115, 126, 127] son:



observándose la aparición de metano, con la intervención del hidrógeno portador, y de etano como residuos.

Como es de esperar, la pirólisis conjunta de DMCd y DIPTe añade una mayor complejidad a los mecanismos descomposicionales, que la mera suma de los mecanismos que intervienen en la descomposición de estos precursores por separado. En la copirólisis del DMCd y del DIPTe, además de los residuos observados en las pirólisis por separado, se observan otros como el 2-metilpropano, que prueban la interacción de los precursores en su descomposición y que producen, como ya se ha mencionado, un porcentaje de DIPTe pirolizado en presencia de DMCd, superior al observado para la misma temperatura sin DMCd [118]. Adicionalmente la introducción de Hg elemental introduce nuevos mecanismos reaccionales entre el DMCd y el Hg, con productos que a su vez pueden reaccionar con radicales isopropil de la descomposición del DIPTe. Hails y colaboradores

han estudiado sistemáticamente la pirólisis del DMCd y del DIPTe tanto por separado como conjuntamente, y en combinación con Hg, proponiendo el esquema del proceso de pirólisis que se representa en la figura 3.6.III.

Así, este análisis previo nos ha permitido seleccionar tanto el gas portador, H_2 , como los precursores organometálicos, DMCd y DIPTe, para el crecimiento MOCVD de CdTe, que junto con el Hg elemental nos permitirán crecer también HgTe y $Hg_{1-x}Cd_xTe$, tres materiales que, como hemos analizado en la primera parte de este capítulo, poseen interesantes aplicaciones. En los siguientes capítulos se mostrarán los resultados de los crecimientos realizados, así como de la caracterización estructural y morfológica de las muestras obtenidas.

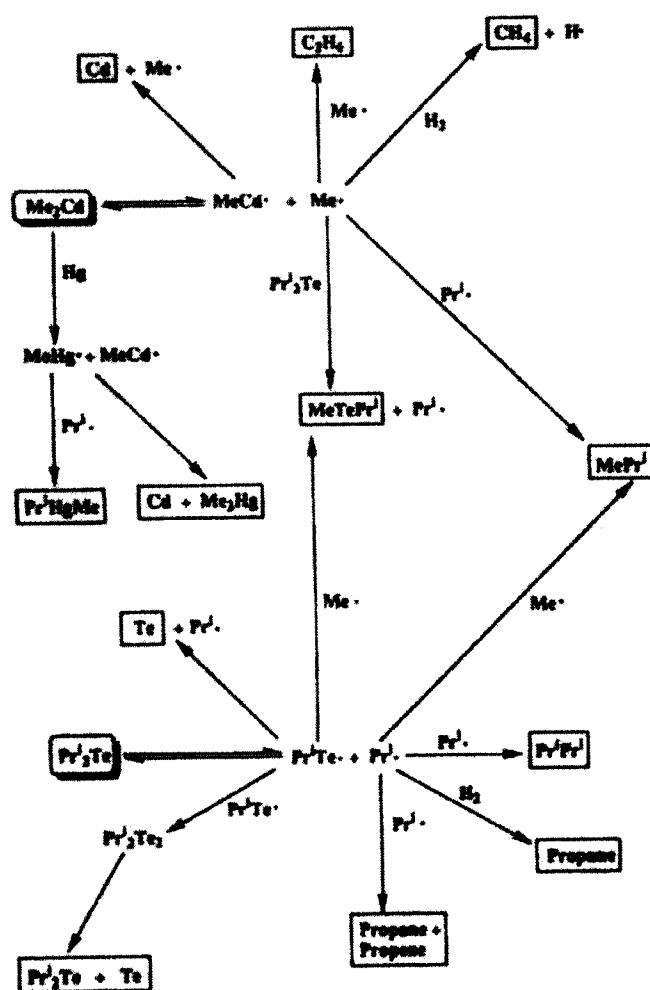


Figura 3.6.III: Esquema de la descomposición conjunta de DMCd, DIPTe y Hg [118]

Referencias Capítulo 3

- [1] O. Madelung, “*Semiconductors-Basic Data*” Springer, (1996).
- [2] Edited by P. Capper, “*Narrow Gap Cadmium-Based Compounds*”, Inspec, Exeter, (1994).
- [3] P. Rudolph, Prog. Crystal Growth and Charact. 29, (1994) 275-381.
- [4] K. Zanio, “*Cadmium Telluride*” Semiconductors and Semimetals Vol. 13, editado por R.K. Willardson y A.C. Beer, Academic Press, Nueva York, (1978).
- [5] C. Polop Jordá, tesis de licenciatura “*Crecimiento Cristalino del Teluro de Cadmio*”, Universitat de Valencia, (1996).
- [6] P.F. Fewster, and P.A.C. Whiffin, J. Appl. Phys. 54(8), (1983) 4668-70.
- [7] E.P. Warekoi, M.C. Lavine, A.N. Mariano, and H.C. Gatos, J. Appl. Phys. 33, (1962) 690.
- [8] M. Oron, A. Raizman, H. Shtrikman, and G. Cinader, Appl. Phys. Lett. 52(13), (1988) 1059-61.
- [9] G. Cinader, A. Raizman, and A. Sher, J. Vac. Technol. B 9(3), (1991) 1634-38.
- [10] G. Cinader, and A. Raizman, J. Appl. Phys. 71(5), (1992) 2202-2205.
- [11] A. Trompson-Carli, G. Patriarcho, R. Druilhe, A. Lusson, Y. Marfaing, R. Triboulet, P.D. Brown, A.W. Brinkman, Material Science and Engineering B16, (1993) 145-150.
- [12] R. Tena Zaera, tesis de licenciatura “*Estudi del procés de creixement de CdTe, HgTe i $Hg_{(1-x)}Cd_xTe$ per MOCVD. Simulació numérica*”, Universitat de Valencia, (2001).
- [13] S.L. Sheng, “*Semiconductor Physical Electronics*”, Plenum Press, Nueva York, (1993).
- [14] A.W. Brinkman en “*Properties of Narrow Gap Cadmium-based Compounds*”. Ed. by Peter Capper INSPEC IEE London (1994) 587-590.
- [15] T. Aramoto, S. Kumazawa, H. Higuchi, T. Arita, S. Shibutani, T. Nishio, J. Nakajima, A. Hanafusa, T. Hibino, K. Omura, H. Ohyama, and M. Murozomo, Jpn. J. Appl. Phys. 36, (1997) 6304-05.
- [16] J. Britt, and C. Ferekides, Appl. Phys. Lett. 62(22), (1993) 2851-52.
- [17] K.Ernst, M. Ch. Lux-Steiner, R. Könenkamp, 16th European Photovoltaic Solar Energy Conference, Glasgow (2000), p. 63.
- [18] C. Grasso, K.Ernst, R. Könenkamp, M. Burgelman, and M. Ch. Lux-Steiner, 17th European Photovoltaic Solar Energy Conference and Exhibition, München, (2001) p. 211.
- [19] S. Tiefenbacher and C. Pettenkofer, J. Appl. Phys. 91, (2002) 1984.
- [20] A. Belaidi, R. Bayón, L. Dloczik, K. Ernst, M.Ch. Lux-Steiner, and R. Könenkamp, Thin Solid Films 431-432, (2003) 488-491.
- [21] C. Lévy-Clement, A. Katty, S. Bastide, F. Zenia, I. Mora and V. Muñoz-Sanjosé, Physica E 14, (2002) 229-232.
- [22] J.F. Buter, en : “*Properties of Narrow Gap Cadmium-based Compounds*”. Ed. by Peter Capper INSPEC IEE London (1994) 587-590.
- [23] Y. Eisen and A. Shor, J. Crystal Growth 184/185, (1998) 1302-1312.

- [24] L. Verger, J.P. Bonnefoy, F. Glasser, and P. Ouvrier-Buffet, *J. Electron. Mater.* 26(6), (1997) 738-744.
- [25] F. Glasser, R. Campagnolo, F. Mathy, N. Louis, and R. Mermet, *Nucl. Inst. Meth. A* 380(1-2), (1996) 252-255.
- [26] J. Rams, N.V. Sochinskii, V. Muñoz, and J.M. Cabrera, *Appl. Phys. A* 71, (2000) 277-279.
- [27] L.A. de Montmorillon, P. Delaye, J.C. Launay, and G. Roose, *J. Appl. Phys.* 82(12), (1997) 5913-5922.
- [28] C.K. Ard, en: “*Properties of Narrow Gap Cadmium-based Compounds*”. Ed. by Peter Capper INSPEC IEE London (1994) 587-590.
- [29] G. Bahir, V. Ariel, V. Garber, and D. Rosenfeld, *Appl. Phys. Lett.* 65(21), (1994) 2725-27.
- [30] Y. Nemirovsky, N. Mainzer, and E. Weiss, en: “*Properties of Narrow Gap Cadmium-based Compounds*”. Ed. by Peter Capper INSPEC IEE London (1994) 587-590.
- [31] C.K. Stahle, R.L. Kelley, D. McCammon, S.H. Moseley, and A.E. Szymkowiak, *Nucl. Instr. and Meth. A* 370, (1996) 173-176.
- [32] N.V. Sochinskii, V.N. Babetson, S.V. Kletskii, M.D. Serrano, and E. Diéguez, *phys. stat. sol. (a)* 140, (1993) 445-451.
- [33] G. Asa, and Y. Nemirovsky, *J. Appl. Phys.* 77(9), (1995) 4417-24.
- [34] D. Goren, G. Asa, and Y. Nemirovsky, *J. Appl. Phys.* 80(9), (1996) 5083-88.
- [35] S.D. Yoo and K.D. Kwack, *J. Appl. Phys.* 81(2), (1997) 719-725.
- [36] D. Amingual, Proceedings of the Workshop “Advanced Infrared Technology and applications”, Capri (Italia) 19-20 septiembre (1995).
- [37] J.M. Arias en “*Properties of Narrow Gap Cadmium-based Compounds*”. Ed. by Peter Capper INSPEC IEE London (1994) 587-590.
- [38] I.M. Baker en “*Properties of Narrow Gap Cadmium-based Compounds*”. Ed. by Peter Capper INSPEC IEE London (1994) 587-590.
- [39] H.M. Manasevit and W.I. Simpson, *J. Electrochem. Soc.* 118, (1971) 647-664.
- [40] S.H. Shin, J.M. Arias, M. Zandian, J.G. Pasko, and R.E. DeWames, *Appl. Phys. Lett.* 59(21), (1991) 2718-2720.
- [41] D.W. Pashley, “*A Historical Review of Epitaxy*”, capítulo 1 de “*Epitaxial Growth. Part A*” editado por J.W. Matthews, Academic Press, Nueva York, (1975).
- [42] L.M. Smith and J. Thompson, *CHEMTRONICS* 4, (1989) 60-70.
- [43] W.E. Hoke and R. Tracezowski, *J. Appl. Phys.* 54(9), (1983) 9080-92.
- [44] I. Bhat and S.K. Ghandhi, *J. Electrochem. Soc.* 131(8), (1987) 1923-1926.
- [45] S.K. Ghandhi, and I. Bhat, *Appl. Phys. Lett.* 44(8), (1984) 779-781.
- [46] J. Tunnicliffe, S.J.C. Irvine, O.D. Dosser, and J.B. Mullin, *J. Crystal Growth* 68, (1984) 245-253.
- [47] I.B. Bhat, and K. Ghandi, *J. Crystal Growth* 75, (1986) 241-246.
- [48] P. Mitra, T.R. Schimert, F.C. Case, R. Starr, M.H. Weiler, M. Kestigian, and M.B. Reine, *J. Electron. Mater.* 24(5), (1995) 661-668.
- [49] V. Ariel, V. Garber, G. Bahir, A. Sher and G. Cinader, *J. Electro. Mater.* 24(5), (1995) 655-659.

- [50] V. Ariel, V. Garber, G. Bahir, A. Raizman, and A. Sher, *Appl. Phys. Lett.* 70(14), (1997) 1849-51.
- [51] G. B. Stringfellow, *Vapor Phase Epitaxial Growth of III-V Semiconductors*, Ed. by E. Kaldis “*Crystal Growth of Electronic Materials*”, North Holland, Amsterdam (1985).
- [52] S.J.C. Irvine, J.B. Mullin, J. Giess, J.S. Gough, and A. Royle, *J. Crystal Growth* 93, (1988) 732-743.
- [53] J.B. Mullin and S.J.C. Irvine, *Proc. Crystal Growth and Charact.* 29, (1995) 217-252.
- [54] S.J.C. Irvine, A. Stafford, M.U. Ahmed, P. Prete, and R. Berrigan, *Prog. Crystal Growth and Charact.* 35(2-4), (1997) 177-206.
- [55] J.B. Mullin, S.J.C. Irvine, and D.J. Ashen, *J. Crystal Growth* 55, (1981) 92-106.
- [56] J.L. Schmit, *J. Vac. Sci. Technol. A* 4, (1986) 2141-2149.
- [57] W.E. Hoke, P.J. Lemonias and R. Tracewski, *Appl. Phys. Lett.* 44, (1984) 1046-1048.
- [58] N.V. Sochinskii, E. Diéguez, E. Alves, M.F. da Silva, J.C. Soares, S. Bernardi, J. Garrido, and F. Agulló-Rueda, *Semicond. Sci. Technol.* 11(2), (1996) 248-251.
- [59] G.N. Pain, N. Bharatula, T.J. Elms, P. Gwynn, M. Kibel, M.S. Kwietniak, P. Leech, N. Petkovic, C. Sandford, J. Thompson, T. Warminski, D. Gao, S.R. Glanvill, C.J. Rossouw, A.W. Stevenson, S.W. Wilkins, and L. Wielunski, *J. Vac. Sci. Technol. A* 8(2), (1990) 1067-77.
- [60] H. Ebe, A. Sawada, K. Maruyama, Y. Nishijima, K. Shinohara, and H. Takigawa, *J.C.G.* 115, (1991) 718-722.
- [61] H.L. Glass, M.R. Appleby Woods, M.L. Buenhnerkemper, D.L. Varnum, and T.P. Weismuller, *J.C.G.* 128, (1993) 617-621.
- [62] R. Triboulet, A. Trompson-Carli, D. Lorans, and T. Nguyen Duy, *J. Electron. Mater.* 22(8), (1993) 827-834.
- [63] N.V. Sochinskii, J.C. Soares, E. Alves, M.F. da Silva, P. Franzosi, S. Bernardi, and E. Diéguez, *J.C.G.* 161, (1996) 195-200.
- [64] N.V. Sochinskii, V. Muñoz, S. Bernardi, J.I. Espeso, E. Alves, M.F. da Silva, J.C. Soares, C. Marin, and E. Diéguez, *J.C.G.* 179, (1997) 585-591.
- [65] S.J.C. Irvine, A. Stafford, and M.U. Ahmed, *J.C.G.* 197, (1999) 616-625.
- [66] J. Zúñiga-Pérez, trabajo del D.E.A. “*Crecimiento de CdTe sobre zafiro: Método MOCVD*”, Universitat de Valencia, (2003).
- [67] H. Ebe, and Y. Nishijima, *Appl. Phys. Lett.* 67(21), (1995) 3138-40.
- [68] H. Ebe, T. Okamoto, H. Nishino, T. Saito, Y. Nishijima, M. Uchikoshi, M. Nagashima, and H. Wada, *J. Electron. Mater.* 25(8), (1996) 1358-61.
- [69] S.J.C. Irvine, J. Bajaj, R.V. Gil, and H. Glass, *J. Electron. Mater.* 24(5), (1995) 457-465.
- [70] K. Maruyama, H. Nishino, T. Okamoto, S. Murakami, T. Saito, Y. Nishijima, M. Uchikoshi, M. Nagashima, and H. Wada, *J. Electron. Mater.* 25(8), (1996) 1353-57.
- [71] H. Nishino, and Y. Nishijima, *J.C.G.* 167, (1996) 488-494.
- [72] K. Shigenaka, K. Matsushita, L. Sugiura, F. Tanaka, K. Hirahara, M. Uchikoshi, M. Nagashima, and H. Wada, *J. Electron. Mater.* 25(8), (1996) 1347-52.

- [73] W.S.Kuhn, D.Angermeier, R.Druilhe, W.Gebhardt and R.Triboulet, J. Crystal Growth 183 (1998) 535-544.
- [74] W.S.Kuhn, D.Angermeier, R.Druilhe, W.Gebhardt and R.Triboulet, J. Crystal Growth 183 (1998) 525-534.
- [75] D.J. Smith, S.C.Y. Tsen, D. Chadrasekhar, P.A. Crozier, S. Rujirawat, G. Brill, Y.P. Chen, R. Sporken, S. Sivananthan, Mater. Sci. Eng. B77, (2000) 93-100.
- [76] H. Nishino, I. Sugiyama, and Y. Nishijima, J. Appl. Phys. 80(6), (1996) 3238-3243.
- [77] H. Nishino, S. Murakami, H. Ebe, and Y. Nishijima, J. Crystal Growth 146, (1995) 619-623.
- [78] A.M. Keir, A. Graham, S.J. Barnett, J. Giess, M.G. Astles, and S.J.C. Irvine, J. Crystal Growth 101, (1990) 572-578.
- [79] A. Wasenczuk, A.F.W. Willoughby, P. Mackett, E. O'Keefe, P. Capper, C.D. Maxey, J. Crystal Growth, 159, (1996) 1090-1095.
- [80] P.L.Anderson, J.Vac. Sci. and Technol. A4, (1986) 2162-68.
- [81] R.D.Feldman, D.W.Kisker, R.F.Austin, K.S.Jeffers and P.M. Briderbaugh, J.Vac. Sci. and Technol. A4, (1986) 2234-38.
- [82] R.D.Feldman and R.F. Austin, Appl. Phys. Lett. 49(15), (1986) 954-956.
- [83] R.D.Feldman, R.F. Austin, D.W.Kisker, K.S.Jeffers and P.M. Briderbaugh, Appl. Phys. Lett. 48(3), (1986) 248-250.
- [84] P.Y.Lu, L.M.Williams, S.N.G.Chu, J. Vac. Sci. and Technol. A4, (1986) 2137-40.
- [85] P.D.Brown, J.E.Hails, C.J.Russell and J. Woods, Appl. Phys. Lett. 50, 1144 (1987).
- [86] J.Geiss, J.S.Gough, S.J.C.Irvine, J.B.Mullin and G.W.Blackmore, Mat.Res. Soc. Symposium, 90, (1987) 389.
- [87] M. Ekawa, K. Yasuda, S. Sone, Y. Sugiura, M. Saji, and A. Tanaka, J. Appl. Phys. 67(11), (1990) 6865-70.
- [88] T.T.Cheng, M. Aindow, I.P. Jones, "Compound Semiconductor Epitaxy Symposium" p581-586 (1994) Mat. Res. Soc.
- [89] T.T. Cheng, M. Aindow, I.P. Jones, J.E. Hails, and D.J. Williams, J. Crystal Growth 154, (1995) 251-261.
- [90] T.T. Cheng, M. Aindow, I.P. Jones, J.E. Hails, D.J. Williams and M.G. Astles, J. Crystal Growth 135, (1994) 409-422.
- [91] Yu. Yu. Loginov, P.D. Brown, C.J. Humphreys, Phys. Solid State 38(2), (1996) 272-277.
- [92] F. Desjonqueres, Tesis doctoral "*Etude de la Croissance de HgCdTe par OMCVD a Basse Temperature*", Université Paris VII, (1991).
- [93] D.S. Buhaenko, S.M. Francis, P.A. Goulding, and M.E. Pemble, J. Vac. Sci. Technol. B 6(6), (1988) 1688-1693.
- [94] G. Cohel-Solal, F. Bailly, and M. Barbé, Appl. Phys. Lett. 49(22), (1986) 1519-1521.
- [95] S. Iida and K. Ito, J. Electrochem. Soc. 55, (1971) 768-771.

- [96] H. Nishino, and Y. Nishijima, J. Crystal Growth 173, (1997) 330-335.
- [97] Y.K. Kim, J.Y. Lee, H.S. Kim, J.H. Song, and S.H. Suh, J. Crystal Growth 192, (1998) 109-116.
- [98] J.E. Hails, G.J. Russell, A.W. Brinkman, and J. Woods, J. Crystal Growth 79, (1986) 940-945.
- [99] I.V. Sabinina, A.K. Gutakovskii, Y.G. Sidorov, and V.D. Kuzmin, phys. stat. sol. (a) 126, (1991) 181-188.
- [100] A. Tromson-Carli, A. Girard-François, R. Druilhe, C. Grattapain, and R. Triboulet, Materials Letters 23, (1995) 93-98.
- [101] A.L. Barabási, H.E. Stanley, “*Fractal concepts in Surface Growth*”, Cambridge University Press, Cambridge (1995).
- [102] K. Durose, P.R. Edwards, and D.P. Halliday, J. Crystal Growth 197, (1999) 733-742.
- [103] T.L. Chu, S.S. Chu, C. Ferekides, J. Britt, and C.Q. Wu, J. Appl. Phys. 69(11), (1991) 7651-55.
- [104] T.L. Chu, S.S. Chu, C. Ferekides, J. Britt, and C.Q. Wu, J. Appl. Phys. 71(8), (1992) 3870-76.
- [105] R.A. Berrigan, N. Maung, S.J.C. Irvine, D.J. Cole-Hamilton, and D. Ellis, J. Crystal Growth 195, (1998) 718-724.
- [106] S.J.C. Irvine, A. Hartley, A. Stafford, J. Crystal Growth 221, (2000) 117-123.
- [107] A. Koma, Thin Solid Film 216, (1992) 72.
- [108] S. Takeyama, Jpn. J. Appl. Phys. 35 part 2 6A, (1996) L715-L718.
- [109] T.F. Keuch, and J.O. McCaldin, J. Electrochem. Soc. 128, (1981) 1142-1144.
- [110] S.J.C. Irvine and J.B. Mullin, J. Crystal Growth 53, (1981) 458.
- [111] C.H. Wang, P.Y. Lu, and L.M. Williams, Appl. Phys. Lett. 48(16), (1986) 1085-1086.
- [112] W.K. Au, M.J. Kappers, and R.F. Hicks, J. Crystal Growth 173, (1997) 386-392.
- [113] S.J.C. Irvine and J.B. Mullin, J. Crystal Growth 55, (1981) 107-115.
- [114] J.D. Parsons and L.S. Lichtmann, J. Crystal Growth 86, (1986) 222.
- [115] G. B. Stringfellow, “*Organometallic Vapor-Phase Epitaxy*”, Academic Press Inc. Boston (1989).
- [116] L.J. Giling, Journal de Physique 43(12), (1982) C5 235-246.
- [117] L.J. Giling, Principles of flow behavior :application to CVD-reactors en: “*Crystal Growth of Electronic Materials*”, Editado por E. Kaldis North Holland, Amsterdam (1985).
- [118] J.E. Hails, Advanced Materials for Optics and Electronics 3, (1994) 151-161.
- [119] W. Bell, J. Stevenson, D.J. Cole-Hamilton, and J.E. Hails, Polyhedron 13(8), (1994) 1253-65.
- [120] K. Yasuda, H. Hatano, T. Ferid, K. Kawamoto, T. Maejima, and M. Minamide, J. Electron. Mater. 24(9), (1995) 1093-97.
- [121] J.E. Hails, S.J.C. Irvine, J.B. Mullin, Mat. Res. Soc. Symp. Proc. Vol. 161, (1990) 343-349.
- [122] J.E. Hails, D.J. Cole-Hamilton, and W. Bell, J. Crystal Growth 145, (1994) 596-601.
- [123] J.E. Hails, D.J. Cole-Hamilton, A.E.D. McQueen, J. Crystal Growth 183, (1998) 594-603.
- [124] A.H. McDaniel, K.J. Wilkerson and R.F. Hicks, J. Phys. Chem. 99, (1995) 3574-3582.

- [125] B. Qu'hen, Tesis doctoral "*Etude des mécanismes réactionnels lors de la croissance par EPVOM de matériaux semiconducteurs II-VI: Cas particulier des couches minces de ZnTe et de Zn_{1-x}Mg_xTe*", Université Paris VI, (1995).
- [126] V. Sallet, Tesis Doctoral "*Croissance des Alliages Cd_xHg_{1-x}Te et Cd_yMn_{1-y}Te par OMCVD et Etude Physique d'Heterostructures*", Université Paris VII, (1994).
- [127] M.R. Czerniak, and B.C. Easton, J. Crystal Growth 68, (1984) 124.

Capítulo 4

Crecimiento del CdTe

Tras los capítulos anteriores de carácter más genérico, pasamos ahora al estudio detallado de los procesos de crecimiento, y del análisis y caracterización de las capas obtenidas.

La revisión bibliográfica, realizada en el capítulo 3, nos enmarca adecuadamente el problema del crecimiento del CdTe. Por un lado, el crecimiento sobre vidrio, de interés en el campo de la conversión fotovoltaica, y que, en nuestra opinión, presenta lagunas en la sistemática del proceso, así como el requerimiento de tratamientos térmicos para la mejora de la calidad de las capas. Así mismo, la bibliografía también pone de manifiesto el interés y profundidad de los estudios del crecimiento de CdTe sobre GaAs. No obstante, la variedad de tratamientos del sustrato para obtener una determinada orientación de la capa y la discrepancia entre algunos resultados de la literatura nos inducen a querer profundizar en varios de estos aspectos, aprovechando las técnicas de caracterización estructural y morfológica, en correlación con las condiciones de crecimiento.

Por último, y en la sistemática global de esta memoria, la posibilidad de crecer CdTe sobre una estructura laminar, nos ha parecido un reto de interés académico al tiempo que una posibilidad de obtener capas de CdTe separables con relativa facilidad del sustrato debido a la debilidad del enlace.

Por tanto, en este capítulo realizaremos un análisis sistemático del crecimiento MOCVD de CdTe sobre vidrio y GaAs, estudiando el proceso en función de la ratio de precursores VI/II y de la temperatura, analizando estos resultados en el marco de un modelo de simulación numérica. Adicionalmente, se ha estudiado el efecto del tratamiento térmico post-crecimiento de las muestras de CdTe sobre vidrio, ya que las células solares precisan de tamaños de grano relativamente grandes para mejorar su funcionamiento. Por otro lado en el estudio del crecimiento de CdTe sobre GaAs se han analizado las características morfológicas y estructurales mediante AFM y análisis de texturas mediante difracción de rayos X. De este análisis, junto con la teoría del escalado dinámico, se desprenden algunas conclusiones sobre los mecanismos de crecimiento. Finalmente el estudio realizado sobre GaS ha demostrado la posibilidad de obtención de capas de CdTe con textura (111) que han sido caracterizadas mediante SEM y difracción de rayos X.

4.1. Crecimiento de CdTe sobre vidrio

Con el fin de clarificar la metodología y los resultados, hemos estructurado este apartado en cinco subapartados. Comenzaremos comentando algunas de las consideraciones previas que ha sido necesario analizar para poder llevar a cabo los crecimientos, así como las condiciones experimentales en las que estos han sido realizados. Luego mostraremos los resultados del análisis sistemático en función de la ratio VI/II entre las presiones parciales de los precursores y de la temperatura, para pasar a estudiar la bondad de la simulación numérica del proceso MOCVD, comparando los resultados obtenidos experimentalmente con las predicciones de dicha simulación. Por último nos centraremos en el estudio del efecto del tratamiento térmico “in situ” post-crecimiento, que presenta un interés de cara al desarrollo de dispositivos fotovoltaicos a partir del CdTe crecido mediante la técnica MOCVD.

4.1.1. Consideraciones previas y condiciones experimentales

Uno de los parámetros fundamentales que hemos de controlar a la hora de realizar una experiencia es la temperatura de crecimiento. Como se explica en el subapartado 2.1.9, el sistema de RF que permite calentar el susceptor hasta la temperatura programada, recibe la información de un termopar situado en el reactor tal y como se muestra en la figura 2.1.10.V. Debido a que el termopar no contacta directamente con la superficie del susceptor, cabe esperar que la lectura de temperatura del termopar no se corresponda con la temperatura de la placa de molibdeno sobre la que se sitúan los substratos. Para hallar la relación entre la lectura del termopar y la temperatura real en el susceptor, hemos medido directamente la temperatura de la superficie del susceptor, con un error de $\pm 1^\circ\text{C}$, con otro termopar que hemos introducido en el reactor a través de un pasamuros de la placa de cierre. Los resultados obtenidos se muestran en la figura 4.1.1.I.

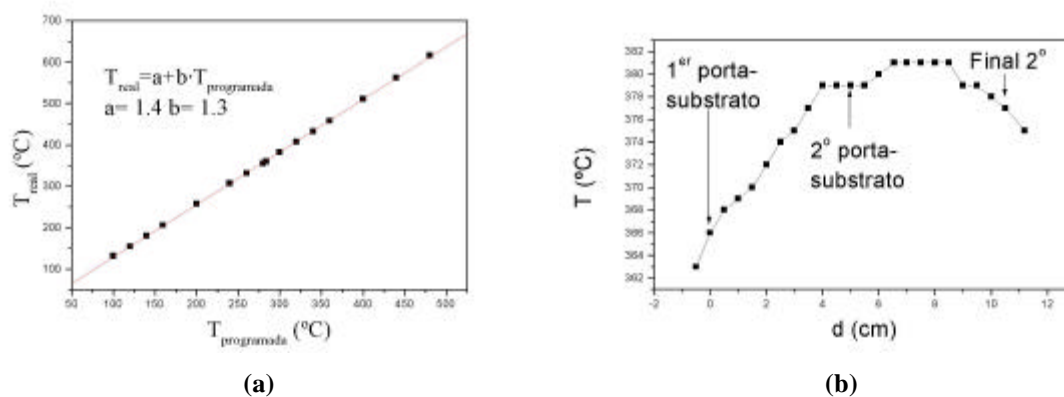


Figura 4.1.1.I: (a) Temperatura real, en la superficie del susceptor, en la posición media del segundo porta-substrato, frente a la temperatura que lee el termopar fijo en el reactor. (b) Perfil de temperaturas reales del susceptor en función de la distancia a la entrada de gases al reactor, para una temperatura programada de 300°C .

El perfil de temperaturas en función de la distancia d , a la entrada de gases en el reactor, para una temperatura programada de 300°C , se muestra en la figura 4.1.1.I(b), donde se señala la posición de los portasubstratos. Como se aprecia en la figura, la temperatura en el segundo portasubstrato es considerablemente uniforme, apreciándose

diferencias de sólo un 1%. La variación del primer portasubstrato es mayor, de forma que la variación de temperatura a lo largo del susceptor es de un 3.5%. En este sentido, hemos tomado como referencia la temperatura del centro del segundo portasubstrato, donde se ha estudiado la temperatura real en función de la temperatura programada (figura 4.1.1.I(a)).

Otro de los aspectos previos a considerar es el régimen de crecimiento en el que realizaremos los experimentos [1], figura 2.1.5.II. Como se señala en el apartado 2.7, es de especial interés que la temperatura de crecimiento sea suficientemente baja, por lo que descartamos trabajar en la zona de más altas temperaturas, ver figura 2.1.5.II, y donde, además, la velocidad de crecimiento varía fuertemente con la temperatura. También es interesante que, manteniendo la calidad cristalina, el proceso sea eficiente, lo que nos lleva a utilizar el régimen limitado por la difusión de masa, que se obtiene a temperaturas intermedias presentando velocidades de crecimiento más altas que la región limitada por la cinética, además de una variación menor con la temperatura, por lo que en principio es la región más interesante para hacer los crecimientos [2]. La región de temperaturas donde el proceso está determinado por la cinética de la reacción, bajas T_c , presenta una variación exponencial de la velocidad de crecimiento con la temperatura, y además disminuye la energía de la que dispondrán las partículas para difundirse y nuclear en los sitios más favorables, por lo que, en general, a bajas temperaturas la calidad cristalina de las capas se ve mermada.

Además de estas consideraciones, el régimen de crecimiento también influye en la uniformidad de espesor de las muestras a lo largo del susceptor. En el régimen cinético, la velocidad de reacción es la que limita el proceso de crecimiento, en todo el susceptor tendremos una cantidad de precursores que habiendo llegado por difusión al sustrato, no se pueden incorporar a él, ya que la velocidad de la reacción es más lenta que la de llegada de precursores a la superficie. Este hecho causa que la velocidad de crecimiento sea uniforme a lo largo del susceptor e igual a la velocidad de la reacción, ec.(2.2). Por otro lado, si el crecimiento está limitado por el transporte de masa, la velocidad de la reacción es rápida comparada con el transporte, así que, a medida que lleguen los precursores a la superficie del sustrato se irán incorporando a la capa en formación. Por lo que, como vimos en el capítulo 2, en el régimen difusivo el flujo de llegada de precursores será el que nos proporcionará la velocidad de crecimiento del sistema. Este flujo dependerá de la

geometría del reactor y, en el caso más general en un reactor horizontal, dependerá de la posición en el suscepter, es decir, de la distancia a la entrada de gases d , por lo que el espesor de las capas variará longitudinalmente en el régimen limitado por el transporte de masa.

Para el correcto funcionamiento de dispositivos electrónicos y optoelectrónicos, así como para su obtención con una adecuada reproducibilidad, es importante conseguir capas de espesor uniforme [3], sobre todo en el caso de dispositivos de grandes áreas. Para abordar este problema se han llevado a cabo varias soluciones, entre otras, entrada de gas con varios inyectores para un reactor vertical [4] y crecimientos a baja presión [5, 6, 7]. El efecto de la baja presión es aumentar la velocidad del flujo, lo que aumenta la uniformidad longitudinal, aunque a costa de una disminución considerable de la velocidad de crecimiento, lo que va en detrimento de la eficiencia del proceso [8, 9, 10]. Uno de los métodos más empleados para mejorar la uniformidad en grosor de las muestras es la utilización de susceptores rotatorios. Algunos ejemplos de su uso se pueden encontrar en las referencias [4, 6, 11, 12, 13, 14, 15, 16].

En nuestro caso, el reactor no dispone de suscepter rotatorio, y en la fecha de inicio de las experiencias tampoco de sistema de control para crecimientos a baja presión, sistema que se ha incorporado recientemente, realizándose todas las experiencias a presión atmosférica. Por estos motivos ha sido importante prestar especial atención a las condiciones de flujo, ya que las condiciones del crecimiento pueden ser seleccionadas para tratar de mejorar la uniformidad longitudinal de las capas. La optimización experimental de los parámetros de crecimiento requiere de un gran número de experiencias con el consiguiente gasto económico, de precursores e hidrógeno, y de tiempo: el de las experiencias más el de la caracterización. Una manera eficaz de solventar este problema es la utilización de métodos de simulación numérica que nos permitan integrar las ecuaciones, tanto del transporte como de la reacción, que expusimos en el capítulo 2. En este sentido se ha colaborado en el trabajo realizado de modelización del reactor y estudio numérico del crecimiento MOCVD del CdTe [9, 10]. En los citados trabajos se ha estudiado la velocidad de crecimiento a lo largo del suscepter en función de diferentes parámetros y la influencia de estos en la uniformidad longitudinal de los crecimientos. La influencia de la presión y de la temperatura de crecimiento ya ha sido señalada, otros parámetros que pueden influir son

la ratio entre las presiones parciales de los precursores y el flujo total a través del reactor. Por lo que respecta a la ratio de precursores, ésta además juega un papel muy importante a la hora de determinar la morfología superficial de las capas [4, 17, 18, 19, 20], por lo que no es conveniente variarla para mejorar la uniformidad, ya que esto puede ir en detrimento de la morfología.

El flujo total de gas a través del reactor permite variar la uniformidad de las muestras a lo largo del suceptor. En la figura 4.1.1.II, se muestra la velocidad de crecimiento a lo largo del reactor, obtenida mediante simulación para distintos flujos totales, los restantes parámetros de crecimiento empleados en la simulación se mantienen constantes en todos los casos y se indican en el pie de la figura. En condiciones de flujo constante de precursores, un mayor flujo total implica una menor presión parcial de estos y por consiguiente una disminución en la velocidad de reacción (2.2). Debido a que la transición entre la zona limitada por la difusión y la zona limitada por la cinética no es abrupta, una disminución en la velocidad de la reacción proporciona un mayor peso a la limitación cinética, con una disminución en la velocidad de crecimiento y una menor eficiencia del proceso. No obstante, como también se puede apreciar de la figura, este mayor control cinético también implica una mayor uniformidad, característica de los procesos limitados cinéticamente, a medida que aumentamos el flujo. Así, a la hora de realizar un crecimiento se tendrá que llegar a un compromiso entre velocidad de crecimiento y uniformidad. En este sentido, hemos elegido realizar las experiencias con un flujo total de 3.55 slm¹ que aumenta la uniformidad respecto a flujos menores, sin reducir dramáticamente la velocidad de crecimiento. Además no es conveniente reducir significativamente el flujo total, ya que una menor velocidad de flujo puede dar lugar a que se produzcan reacciones heterogéneas en la fase vapor. El polvo resultante de la prematura pirólisis de los precursores puede actuar como centro de nucleación en el sustrato [21].

Por lo que respecta a la uniformidad transversal de las capas, factores geométricos de diseño del reactor juegan un papel fundamental. Se obtendrá una buena uniformidad transversal en un reactor horizontal si la razón entre la anchura, b , y la altura, h , $b/h > 4$

¹ El hecho de escoger un flujo total de 3.55 slm en vez de los 3.5 que se muestran en la figura 4.1.1.II, se debe a que los debímetros que controlan el flujo del DMCD aportan al flujo total 50 sccm, que no puede ser compensado por el debímetro que controla el flujo principal de H₂, ya que este está diseñado para controlar caudales superiores y sólo se puede regular en pasos de 100 sccm.

[22], condición que se cumple en nuestro reactor, dando lugar a capas con uniformidad transversal como también se ha comprobado experimentalmente.

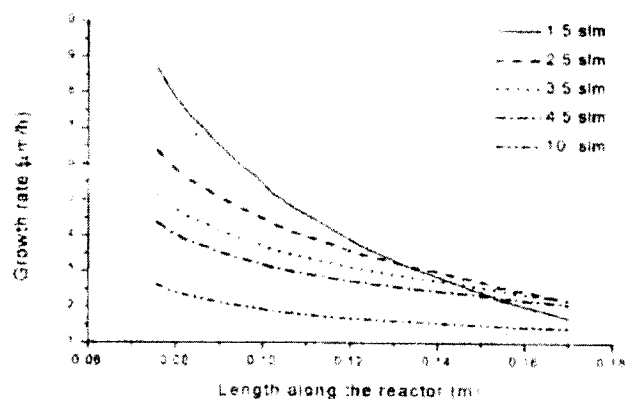


Figura 4.1.1.II: Simulación numérica de la velocidad de crecimiento en función de la posición a largo del reactor (distancia a la entrada de gases), para diferentes valores del flujo total. $n_{\text{DIPTe}} = 20 \mu\text{mol/min}$, VI/II= 1, presión 1 atm y $T_c = 365^\circ\text{C}$ [10].

Las capas de CdTe han sido crecidas a presión atmosférica. Los precursores empleados han sido DMCD y DIPTe con grado de pureza electrónico. Todos los crecimientos se han realizado empleando un flujo total de H_2 , a través del reactor, de 3.55 slm.

Como sustrato se ha empleado vidrio de la casa Knittel Gläser con un grosor de 1 mm y áreas de $15 \times 15 \text{ mm}^2$ ó $22 \times 32 \text{ mm}^2$ dependiendo del crecimiento. Antes del crecimiento los sustratos han sido sometidos a un tratamiento químico consistente en un desengrasado de una hora con un mezcla 1:1:1 de metanol:acetona:tricloroetileno, seguido de un ataque en una solución de $\text{HF}:\text{H}_2\text{O}$ (1:9) durante 10 minutos, tras los cuales los sustratos son aclarados con abundante agua deionizada. Después del tratamiento los sustratos se introducen en una estufa a 120°C para secarlos.

4.1.2. Estudio del crecimiento y de la morfología superficial en función de la ratio VI/II

En la caracterización sistemática del crecimiento de CdTe sobre vidrio se ha estudiado, en primer lugar, la velocidad de crecimiento del CdTe en función de la ratio VI/II, para $T_c = 363^\circ C^2$. Temperaturas de este orden son las que se suelen emplear en la literatura en el crecimiento MOCVD de CdTe. Es una temperatura de compromiso ya que al no ser muy elevada permite el crecimiento de estructuras con uniones relativamente abruptas y tampoco es lo suficientemente baja como para mermar las propiedades cristalinas de la capa [23]. Por otro lado se ha empleado un flujo de precursor n_{DMCd} de $10 \mu mol/min$, flujo que permite obtener velocidades de crecimiento de $1-2 \mu m/hr$, con un consumo reducido de precursor.

Para medir el grosor de las capas depositadas las muestras han sido clivadas, empleando un lápiz con punta de diamante, y observando su sección mediante el SEM. Se ha considerado una velocidad de crecimiento constante. Los resultados obtenidos se muestran en la figura 4.1.2.I.

Para la temperatura de crecimiento empleada, el proceso de depósito está limitado por el transporte de masa, como veremos en el apartado siguiente, y por tanto la velocidad de crecimiento depende de la posición en el suscepter. La velocidad de crecimiento, v_c , aumenta en función de la ratio VI/II hasta que se satura para un ratio de 1.5 en la posición "a" y a 1 en la posición "b" (ver definiciones en el pie de figura). La causa de la saturación de v_c a distintos ratios para distintas posiciones del sustrato la justificaremos en el apartado 4.1.4. con la ayuda de la simulación numérica, que nos permitirá correlacionar esta saturación con la ratio efectiva de los precursores en cada posición del sustrato.

² Se usa esta temperatura porque es la temperatura real que podemos programar en el rango de $360-365^\circ C$, por limitaciones en la consola de control.

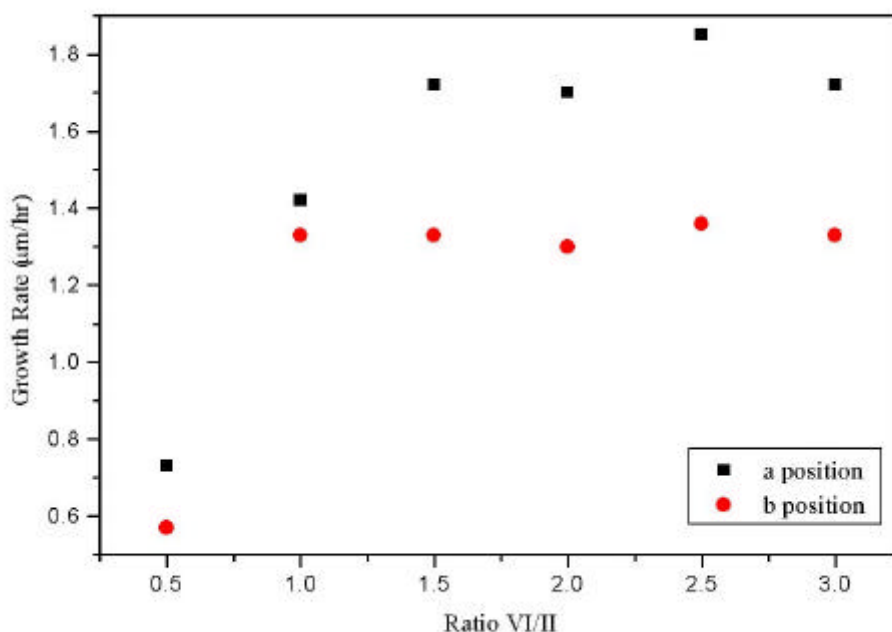


Figura 4.1.2.I: Velocidad de crecimiento del CdTe sobre vidrio en función de la ratio VI/II ($T_c = 363^\circ\text{C}$, $n_{\text{DMCd}} = 10 \mu\text{mol/min}$), para dos posiciones distintas de los substratos en el susceptor. Los substratos en la posición “a” y “b” están situados a 6.4 y 11.7 cm de la entrada de gas al reactor, respectivamente.

De la figura 4.1.2.I podemos extraer la conclusión de que en el crecimiento MOCVD de CdTe, el DIPTe actúa como precursor limitante. Como ya hemos comentado, en los crecimientos representados en la fig. 4.1.2.I. el proceso estaba limitado por difusión, es decir, en estos procesos la velocidad de crecimiento está determinada por la llegada de los precursores al sustrato. En la llegada de precursores influyen dos procesos, la convección y la difusión. La convección, movimiento debido al flujo de H_2 a través del reactor, afecta por igual a las moléculas de DMCd y a las de DIPTe. En la difusión, flujo de precursores debido a la existencia de gradientes de concentración, el coeficiente de difusión D , constante de proporcionalidad entre el flujo y el gradiente de concentración, juega un importante papel. La teoría cinética de gases predice que el coeficiente de difusión D de una molécula i , está relacionada con su peso molecular M_i en un medio j de peso molecular M_j de forma $D \propto \sqrt{M_i^{-1} + M_j^{-1}}$ [9, 24]. Por lo que cuanto mayor sea el peso molecular de una sustancia menor será su coeficiente de difusión. El DMCd y el DIPTe, con pesos

moleculares de 142.4 y 213.6 gr/mol respectivamente, presentan unos coeficientes de difusión del orden de $2 \text{ cm}^2/\text{s}$ para el DMCd y de $1 \text{ cm}^2/\text{s}$ para el DIPTe. Este menor coeficiente de difusión del DIPTe hace que la llegada de este precursor al sustrato sea más lenta, convirtiéndolo en el precursor limitante cuando el proceso está limitado por difusión.

Por otro lado, la ratio VI/II empleada para el crecimiento del CdTe sobre vidrio, tiene una fuerte influencia en la morfología de la superficie. La figura 4.1.1.II muestra imágenes del SEM de capas crecidas con distintos ratios VI/II sobre sustratos de vidrio.

Como se aprecia en la figura 4.1.2.II, la morfología más suave se obtiene para una ratio VI/II= 2. Trabajos previos [25] habían comprobado que la rugosidad en la estructura CdTe/CdS/vidrio se debía fundamentalmente a la rugosidad introducida por la capa de CdTe y, en el rango por ellos estudiado (ratios: 0.4-2), una menor rugosidad aparecía para una ratio de VI/II=2, en coincidencia con nuestro estudio que abarca un rango más extenso.

Los resultados del presente estudio nos han llevado a utilizar una ratio VI/II= 2 en los siguientes crecimientos. Las capas crecidas con esta ratio y $T_c = 363^\circ\text{C}$ son, como se puede apreciar en las imágenes de la fig. 4.1.2.II, policristalinas con un tamaño de grano medio inferior a $1 \mu\text{m}$.

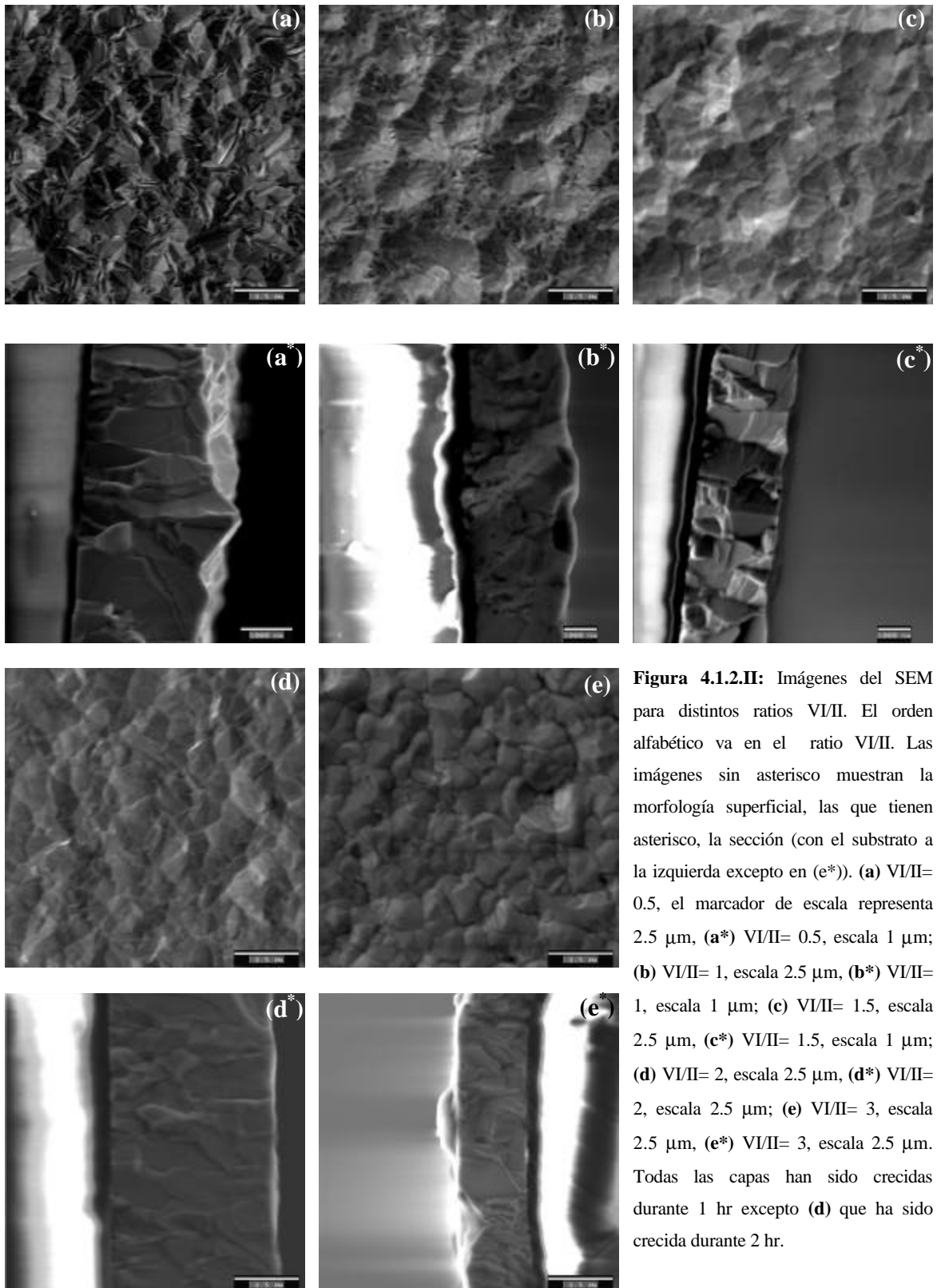


Figura 4.1.2.II: Imágenes del SEM para distintos ratios VI/II. El orden alfabético va en el ratio VI/II. Las imágenes sin asterisco muestran la morfología superficial, las que tienen asterisco, la sección (con el sustrato a la izquierda excepto en (e*)). (a) VI/II= 0.5, el marcador de escala representa 2.5 μm , (a*) VI/II= 0.5, escala 1 μm ; (b) VI/II= 1, escala 2.5 μm , (b*) VI/II= 1, escala 1 μm ; (c) VI/II= 1.5, escala 2.5 μm , (c*) VI/II= 1.5, escala 1 μm ; (d) VI/II= 2, escala 2.5 μm , (d*) VI/II= 2, escala 2.5 μm ; (e) VI/II= 3, escala 2.5 μm , (e*) VI/II= 3, escala 2.5 μm . Todas las capas han sido crecidas durante 1 hr excepto (d) que ha sido crecida durante 2 hr.

4.1.3. Estudio en función de la temperatura de crecimiento

El siguiente paso, en la caracterización sistemática de las capas de CdTe crecidas sobre sustratos de vidrio, ha sido estudiar el crecimiento en función de T_c . En este estudio se ha mantenido la ratio VI/II constante e igual a 2. Hemos evaluado la velocidad de crecimiento en el rango de temperaturas de 297-387°C. El resultado se muestra en la figura 4.1.3.I., donde v_c se representa en escala logarítmica.

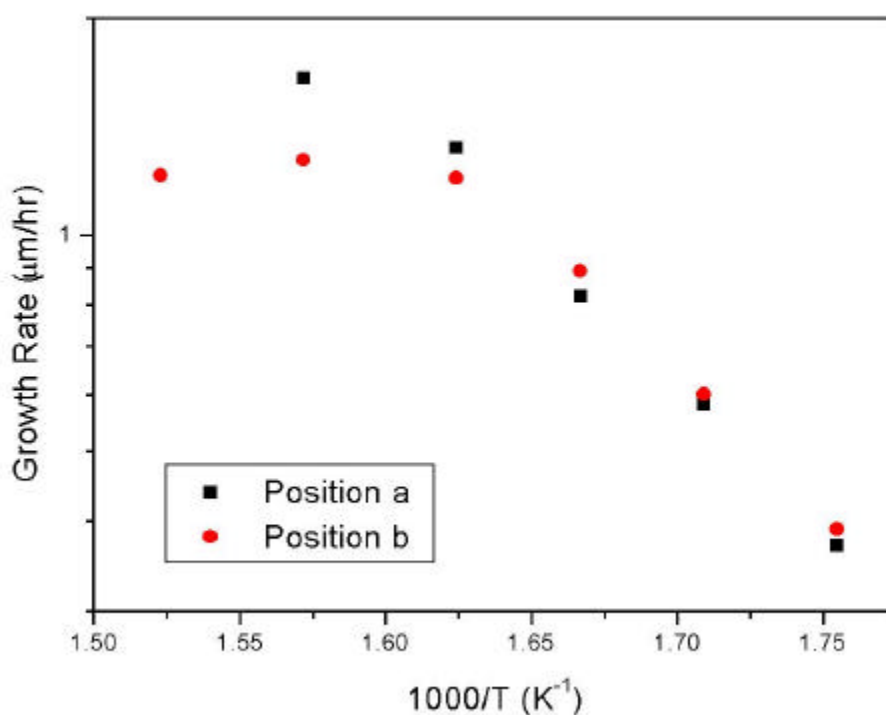
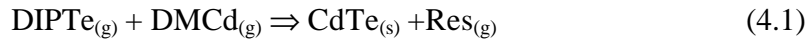


Figura 4.1.3.I: Velocidad de crecimiento del CdTe sobre sustrato de vidrio, en función de la inversa de la temperatura de crecimiento (ratio VI/II= 2, $n_{\text{DMCd}}= 10 \mu\text{mol/min}$), para dos posiciones distintas de los sustratos en el suscepto. Los sustratos en la posición “a” y “b” están situados a 6.4 y 11.7 cm de la entrada de gas al reactor, respectivamente.

Para temperaturas bajas (~297-327°C), se observa que la velocidad de crecimiento muestra una dependencia exponencial con la inversa de la temperatura, como predice la

ecuación (2.2), indicando que el proceso está limitado por la cinética de la reacción. En este rango de temperaturas la velocidad de crecimiento es uniforme a lo largo del susceptor. Como se ha comentado en el apartado 3.6. varias reacciones entrelazadas son las responsables de la formación de la capa de CdTe [26, 27]. En primera aproximación hemos simplificado toda la serie de reacciones en una única reacción superficial global [10, 20]:



Ecuación particular para el CdTe de la genérica (2.1) comentada en el capítulo 2. En esta reacción $\text{Res}_{(g)}$ representa los productos residuales. La velocidad de la reacción R_{CdTe} , y por tanto la velocidad de crecimiento en los procesos limitados cinéticamente, puede ser evaluada a partir de la expresión:

$$R_{\text{CdTe}} = M_{\text{CdTe}} A_{0\text{CdTe}} C_{\text{DIPTe}} C_{\text{DMCd}} \exp(-E_{\text{CdTe}} / RT) \quad (4.2)$$

donde M_{CdTe} es el peso molecular del CdTe, $A_{0\text{CdTe}}$ es un factor preexponencial, C_{DIPTe} y C_{DMCd} son las concentraciones molares de DIPTe y DMCd respectivamente, E_{CdTe} es la energía de activación, R es la constante de los gases ideales y T la temperatura en K. El factor preexponencial $A_{0\text{CdTe}}$ y la energía de activación E_{CdTe} son los parámetros de Arrhenius de la reacción global (4.1). Un ajuste de la velocidad de crecimiento en el rango de bajas temperaturas, a la ecuación (4.2), nos ha permitido encontrar la energía de activación de la reacción global (4.1) para el crecimiento de CdTe sobre substrato de vidrio de $E_{\text{CdTe}} = 20.7$ kcal/mol. En el subapartado 4.2.3., donde expondremos los resultados obtenidos del estudio de la velocidad de crecimiento en función de la temperatura para los crecimientos de CdTe sobre GaAs, estudiaremos con mayor detenimiento este valor de la energía de activación.

En el caso de temperaturas elevadas la dependencia con la temperatura es más suave y la velocidad de crecimiento dependerá de la posición del substrato en el susceptor, como corresponde a los procesos controlados por la difusión de los precursores.

4.1.4. Simulación numérica

De todo el proceso de crecimiento la parte más compleja de reproducir es la referente a las reacciones que tienen lugar para producir el depósito de la capa, no todas las reacciones se hallan completamente determinadas y no son conocidos todos los parámetros de estas. Ante este serio inconveniente se ha optado por simplificar la cadena de reacciones por una reacción global superficial (4.1), como se ha señalado en el apartado anterior. Los parámetros de Arrhenius obtenidos, A_{0CdTe} y E_{CdTe} , del ajuste de la ecuación (4.2) a bajas temperaturas de crecimiento (limitación cinética), se han introducido en la simulación para reproducir el efecto de la reacción superficial. El valor de A_{0CdTe} obtenido del ajuste es una estimación, ya que para calcularlo suponemos, en primera instancia, que la concentración de precursores en la superficie del sustrato es la nominal, suponiendo que la concentración es uniforme en todo el volumen del reactor. Pero esta suposición no es estrictamente correcta ya que en el reactor existen gradientes de concentración. No obstante, este valor nominal se introduce en la simulación permitiendo calcular la velocidad, la temperatura y la concentración de precursores en el reactor MOCVD. Esta primera simulación nos da unos valores de concentración de DIPTe y DMCd en el sustrato, con estos nuevos valores se vuelve a ajustar la ecuación (4.2), obteniéndose un nuevo valor de A_{0CdTe} , que se introduce en la simulación dando unos nuevos valores de concentración de DIPTe y DMCd en el sustrato. Este proceso iterativo se repite hasta que la diferencia entre los valores obtenidos para la concentración de precursores de una iteración y la siguiente sea inferior a 10^{-6} , obteniéndose un valor final de $A_{0CdTe} = 7.64 \cdot 10^{11} \text{ m}^4 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$. Una vez determinado A_{0CdTe} , se utilizan los parámetros de Arrhenius hallados para realizar el estudio completo.

En la figura 4.1.4.I, se muestra la velocidad de crecimiento de las capas de CdTe sobre vidrio en función de la posición en el suscepter para dos temperaturas de crecimiento diferentes, donde d representa la posición en el suscepter desde la entrada de gases al reactor. Los puntos son valores experimentales de v_c determinados mediante la observación del grosor de la capa mediante microscopía electrónica de barrido, las líneas son el resultado de la simulación numérica para cada temperatura, utilizando los mismos

parámetros (flujo total, ratio VI/II, flujo de precursores, presión), que en los crecimientos experimentales.

A pesar de la simplicidad de la reacción (4.1), la velocidad de crecimiento predicha se halla en buen acuerdo con los resultados experimentales.

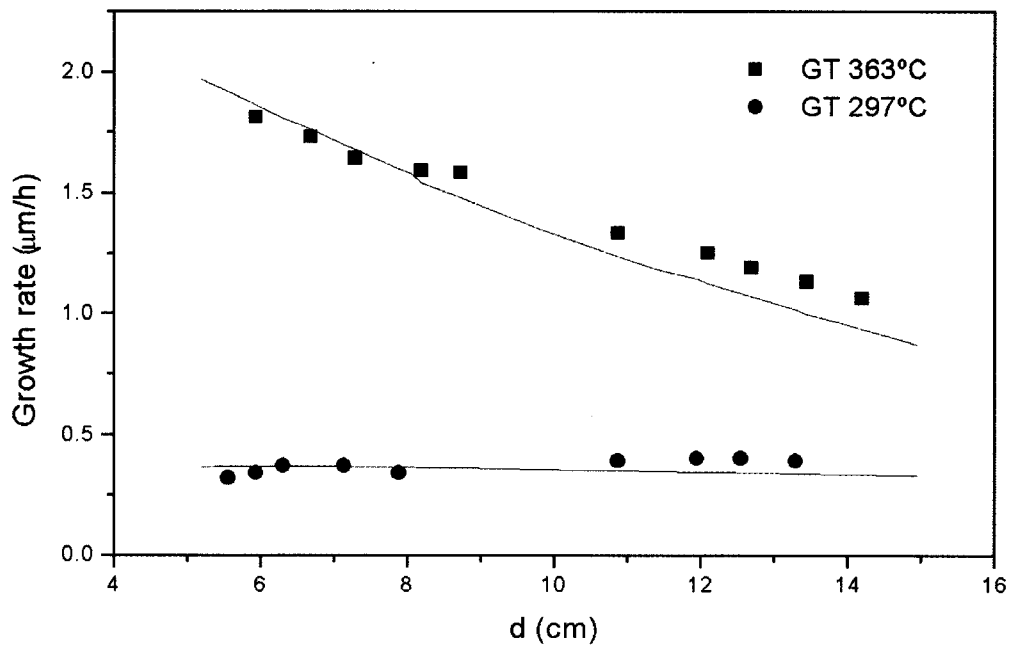


Figura 4.1.4.I: Velocidad de crecimiento en función de la posición del suceptor d (distancia desde la entrada de gases al reactor), para dos temperaturas de crecimiento diferentes (ratio VI/II = 2, $B_{\text{MCD}} = 10 \mu\text{mol/min}$). Las líneas muestran la simulación numérica y los símbolos los resultados experimentales.

La figura 4.1.4.I también nos permite observar claramente el cambio de mecanismo limitante del proceso de crecimiento con el cambio de temperatura. La γ de la muestra crecida a baja temperatura, 297°C, esta limitada cinéticamente, ec. (4.2), y el proceso está gobernado por la reacción (4.1). En este régimen la velocidad de crecimiento es independiente de la posición en el suceptor. Por contra para $T = 363^\circ\text{C}$, como veíamos en la figura 4.1.3.I, el proceso está limitado por la llegada de precursores a la superficie de crecimiento y la v_c dependerá de la posición d . Vemos pues, que la simulación permite reproducir los resultados obtenidos tanto en el caso de limitación cinética, como en el caso de limitación por difusión.

Una vez establecida la bondad de la simulación numérica empleada, la hemos utilizado para evaluar la concentración de especies en el sustrato, como se muestra en la tabla 4.1.4.I.

Ratio Nominal	Ratio calculada numéricamente (Posición a)	Ratio calculada numéricamente (Posición b)
0.5	0.04	<0.01
1	0.19	0.19
1.5	1.77	3.91
2	3.28	5.87

Tabla 4.1.4.I: Valores nominales y calculados de la ratio VI/II en las posiciones “a” y “b”, situadas a 6.4 y 11.7 cm de la entrada de gases al reactor, respectivamente. $T_c = 363^\circ\text{C}$, $n_{\text{DMCd}} = 10 \mu\text{mol/min}$.

Como vimos en el estudio de la velocidad de crecimiento en función de la ratio VI/II, la velocidad de crecimiento se saturaba a una ratio menor en las capas crecidas en la posición “b” que en las muestras crecidas en la posición “a”. Con los datos mostrados en la tabla 4.1.4.I, podemos concluir que v_c se saturará cuando la ratio VI/II efectiva alcance un determinado valor, entre 0.19 y 3.28. La ratio VI/II efectiva se incrementa a lo largo del suscepto, para ratios VI/II > 1, y consecuentemente la v_c se satura para una ratio nominal menor para la posición “b” que para la posición “a”. Hay que tener en cuenta este factor a la hora de entender las diferencias en la velocidad de crecimiento y en la morfología que se pueden encontrar dependiendo de la posición del sustrato.

Se puede encontrar una mayor información en torno a las simulaciones numéricas realizadas en las referencias [9, 10].

4.1.5. Estudio en función del tratamiento térmico *in situ* post-crecimiento

La fabricación de dispositivos de alta eficiencia requiere tamaños de grano superiores a $1 \mu\text{m}$ para evitar de forma significativa la recombinación asociada a la alta densidad de estados interfaciales en las fronteras de grano [28, 29]. Las células solares de CdTe con mayor eficiencia hasta la fecha [30], se han obtenido mediante un tratamiento

térmico post-crecimiento en atmósfera de CdCl_2 que aumenta la eficiencia fotovoltaica, pero su mecanismo no está completamente entendido. Un sistema MOCVD permite no sólo realizar crecimientos, sino también realizar tratamientos térmicos. En este sentido nos hemos planteado estudiar el efecto de los tratamientos térmicos *in situ* post-crecimiento en el tamaño de grano y en las propiedades estructurales de CdTe crecido sobre vidrio.

Para las muestras crecidas con ratio VI/II= 2, las que como vimos en el subapartado 4.1.2 presentaban una mejor morfología, se ha realizado un estudio del efecto del tratamiento térmico *in situ* post-crecimiento. Se han estudiado muestras con grosores comprendidos entre 1.25 y 1.35 μm . En los tratamientos se han empleado diferentes temperaturas de tratamiento T_t (520-580°C), y tiempos de tratamiento t_t (4-10 min). Este proceso produce cambios significativos en la morfología de las capas de CdTe crecidas sobre vidrio, como se puede apreciar en la figura 4.1.5.I.

Las fotografías tomadas con el SEM muestran un considerable incremento del tamaño de grano de las capas, comparadas con las capas sin tratar, fig. 4.1.2.I(d). Las figuras 4.1.5.I(a)-(c) muestran la evolución del tamaño de grano en función de la temperatura del tratamiento térmico. Para tratamientos durante el mismo tiempo, $t_t= 10$ min, el tamaño medio de grano aumenta con T_t , mientras que la rugosidad disminuye al incrementar T_t . El tamaño medio de grano para muestras tratadas a $T_t= 580^\circ\text{C}$ y $t_t= 10$ min, fig. 4.1.5.I(a), es de 7 μm , lo que implica un significativo aumento de este respecto a las muestras sin tratar. Es conveniente señalar que el tratamiento *in situ* de las muestras tras el crecimiento tiene una interesante ventaja sobre el tratamiento *ex situ*, ya que el CdTe residual depositado en el suscepto y en las paredes del reactor durante el crecimiento impiden la reevaporación de la capa observada por Chakrabarti et al. [29] a altas temperaturas de tratamiento. En nuestro caso, no se ha detectado un cambio significativo del grosor de las capas después del tratamiento térmico *in situ* empleado, mientras que los tratamientos a $T_t= 580^\circ\text{C}$ durante $t_t= 10$ min en un suscepto sin CdTe residual producen una casi completa evaporación de la capa de CdTe.

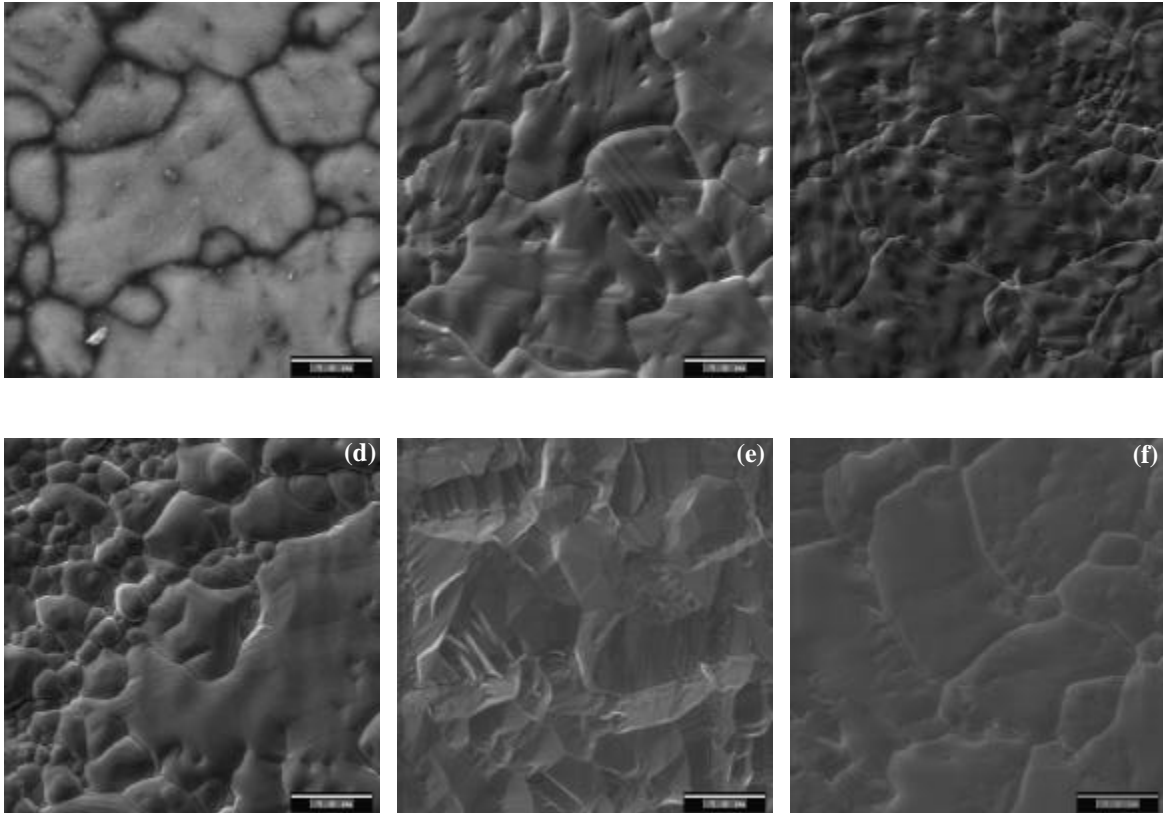


Figura 4.1.5.I: Imágenes del SEM correspondientes a diferentes tratamientos post-crecimiento, el marcador de escala representa 5 μm . (a) $T_t= 580^\circ\text{C}$, $t_t= 10$ min; (b) $T_t= 550^\circ\text{C}$, $t_t= 10$ min; (c) $T_t= 520^\circ\text{C}$, $t_t= 10$ min; (d) $T_t= 580^\circ\text{C}$, $t_t= 4$ min; (e) $T_t= 580^\circ\text{C}$, $t_t= 10$ min, con un depósito después del tratamiento térmico de otra capa de CdTe de 1.3 μm , (f) $T_t= 580^\circ\text{C}$, $t_t= 10$ min con un depósito después del tratamiento térmico de otra capa de CdTe de 1.3 μm y un tratamiento térmico final con las mismas condiciones que el primero.

Por otro lado, la figura 4.1.5.I(d), muestra el efecto para un $t_t= 4$ min: hay algunos granos que han crecido, pero otros permanecen con el mismo tamaño que el de las muestras sin tratar. La figura 4.1.5.I(e) muestra la morfología superficial de una muestra tratada a $T_t= 580^\circ\text{C}$ durante $t_t= 10$ min y sobre la que se ha crecido, después del tratamiento térmico, otra capa de CdTe de 1.3 μm de grosor. El tamaño medio de grano no varía, pero si se produce un aumento de la rugosidad de la capa. La superficie puede suavizarse realizando otro tratamiento térmico, tras el depósito de la segunda capa, con las mismas condiciones, fig. 4.1.5.I(f). Este segundo tratamiento, tampoco influye significativamente en el tamaño medio de grano alcanzado tras el primer tratamiento.

Tras la caracterización morfológica de las muestras, con y sin tratamiento, mediante la microscopía electrónica de barrido, se ha procedido a una caracterización estructural de las mismas, mediante difracción de rayos X, tanto con el difractómetro de polvo, como con el de texturas. También se ha estudiado la calidad de las muestras empleando espectroscopía Raman.

Una muestra representativa de los espectros Raman de las capas de CdTe crecidas sobre vidrio, se muestra en la figura 4.1.5.II. En todos los casos se han identificado dos picos en la región de estudio. Además del pico correspondiente al modo LO en el punto Γ , se observa claramente un pico ancho correspondiente a la interacción de dos fonones con diferentes vectores de onda en la zona de Brillouin. En la región de bajas frecuencias, la estructura está relacionada con los modos $TA(\Sigma_1)+LA(\Sigma_1)$. La asignación de estos dos picos es consistente con las curvas de dispersión de fonones obtenidas por dispersión inelástica de neutrones en el CdTe [31]. En acuerdo con la referencias [32, 33], la posibilidad de que el modo de baja frecuencia a 156.5 cm^{-1} se asocie a precipitados de Te, como los detectados por Levy et al. [34] a 157.9 cm^{-1} , o de TeO_2 se ha descartado.

Comparando el espectro de la muestra sometida a tratamiento térmico post-crecimiento, fig. 4.1.5.II(b), con el de la muestra no sometida a tratamiento, fig. 4.1.5.II(a), se observa un cambio significativo en la intensidad y en el FWHM del pico LO y una definición del pico $TA(\Sigma_1)+LA(\Sigma_1)$, que en la muestra no tratada es apenas definible. El FWHM varía de 8.6 cm^{-1} para la muestra sin tratamiento a 5.5 cm^{-1} para la muestra tratada, indicando un aumento de la calidad cristalina, o lo que es lo mismo, una disminución de defectos con el tratamiento térmico [35]. Después de este primer tratamiento un crecimiento posterior, fig. 4.1.5.II(c), o un crecimiento con un subsiguiente tratamiento, fig. 4.1.5.II(d), no cambian significativamente la forma ni el valor del FWHM del pico del modo LO.

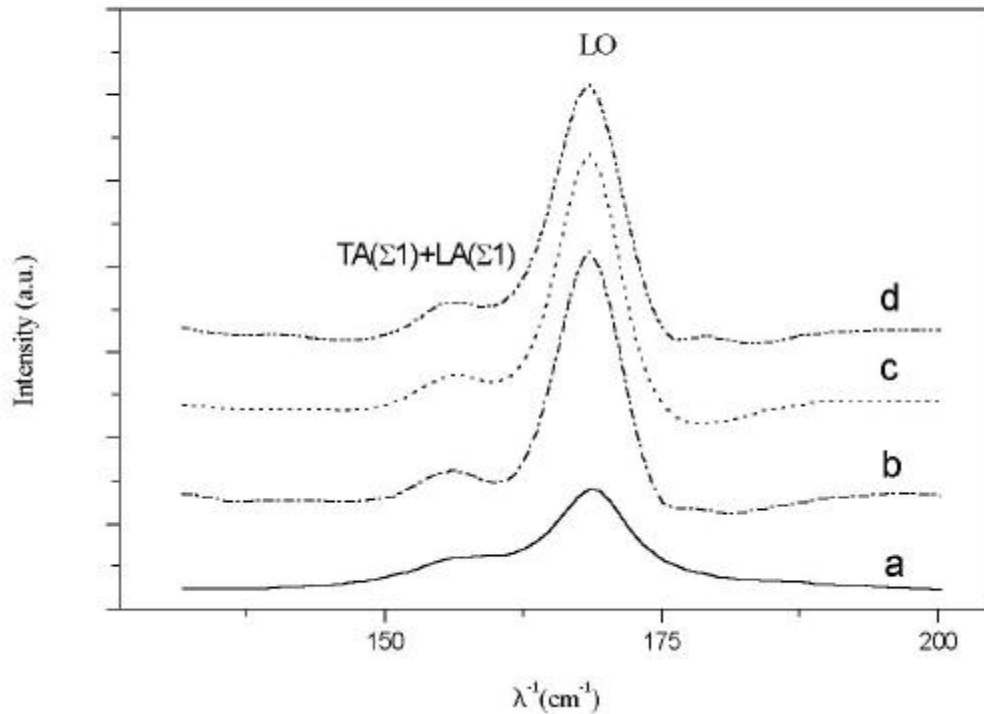


Figura 4.1.5.II: Espectros Raman, (a) CdTe sobre vidrio sin tratar; (b) muestra tratada a $T_i = 580^\circ\text{C}$ durante $t_i = 10$ min; (c) muestra tratada a $T_i = 580^\circ\text{C}$ durante $t_i = 10$ min sobre la que se ha depositado una segunda capa de CdTe de $1.3\mu\text{m}$; (d) mismo proceso que la muestra (c) con un tratamiento térmico final, tras el depósito de la segunda capa, de las mismas condiciones que el primero.

Para analizar los cambios estructurales producidos en las muestras tras el tratamiento térmico post-crecimiento se han llevado a cabo una serie de medidas de difracción de rayos X. Una muestra de los espectros obtenidos se representa en la figura 4.1.5.III. con la intensidad en escala logarítmica.

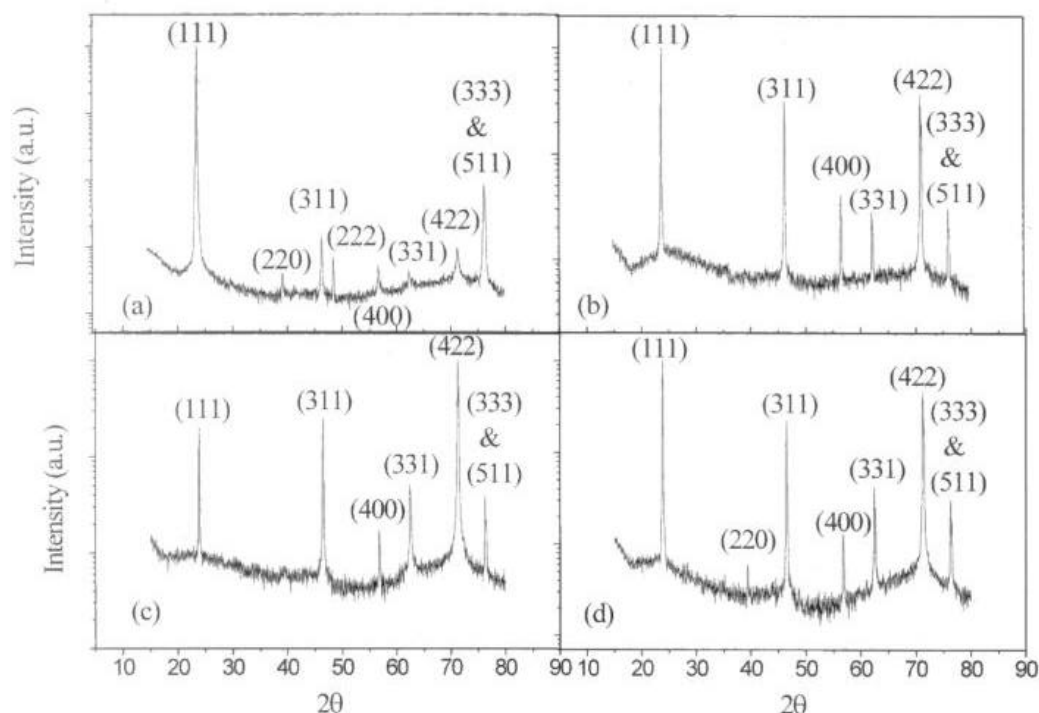


Figura 4.1.5.III: Espectros de difracción de rayos X. **(a)** CdTe sobre vidrio sin tratar; **(b)** muestra tratada a $T_f = 580^\circ\text{C}$ durante $t_f = 10$ min; **(c)** muestra tratada a $T_f = 580^\circ\text{C}$ durante $t_f = 10$ min sobre la que se ha depositado una segunda capa de CdTe de $1.3\mu\text{m}$; **(d)** mismo proceso que la muestra (c) con un tratamiento térmico final, tras el depósito de la segunda capa, de las mismas condiciones que el primero.

Todos los espectros muestran picos correspondientes a la estructura cúbica del CdTe. Se ha estudiado la orientación preferencial de las muestras empleando el coeficiente de textura C_i para cada pico de difracción i del espectro de difracción de rayos X [29, 36, 37, 38]:

$$C_i = \frac{I_i/I_{0i}}{(1/N)\sum_{i=1}^N I_i/I_{0i}} \quad (4.3)$$

donde I_i es la intensidad del pico i del espectro; I_{0i} , la intensidad del pico i para una muestra orientada aleatoriamente (muestra en polvo, valor del Joint Committee for Powder Diffraction Standard (JCPDS)); y N , el número de picos considerados en el análisis. El

coeficiente de textura C_i da una medida de la orientación de cada difracción en comparación con una muestra orientada aleatoriamente. Un valor de 1 representa una orientación aleatoria, mientras que un valor superior a 1 implica una cierta orientación preferencial en esa dirección. El análisis se ha realizado sobre los seis primeros picos del espectro de rayos X. Para analizar el grado de orientación preferencial de la muestra como un todo, se ha comparado la desviación estándar de todos los valores de C_i con los de una muestra en polvo orientada aleatoriamente:

$$s = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N (C_i - 1)^2}{N}} \quad (4.4)$$

donde un valor 0 del grado de orientación preferencial, s , indica una muestra con orientación aleatoria. La tabla 4.1.5.I muestra los valores del coeficiente de textura C_i y del grado de orientación preferencial s correspondientes a este estudio.

Tratamiento								
Muestra	post-crecimiento	C_{111}	C_{220}	C_{311}	C_{400}	C_{311}	C_{422}	σ
CTvidre40b	-	4.83	0.00	0.02	0.04	0.02	0.05	1.14
CTvidre62b	$T_t=580^\circ\text{C}$ $t_t=4$ min	3.42	0.00	0.33	0.31	0.43	1.51	1.12
CTvidre60b	$T_t=550^\circ\text{C}$ $t_t=10$ min	0.43	0.00	1.38	0.45	0.88	2.85	0.84
CTvidre45b	A	0.80	0.00	0.83	0.54	0.23	2.97	1.01
CTvidre81b	A+G	0.09	0.00	0.39	0.14	0.27	4.68	1.78
CTvidre89b	A+G+A	0.87	0.01	0.63	0.18	0.37	3.94	1.28

Tabla 4.1.5.I: Valores del coeficiente de textura C_i y del grado de orientación preferencial s de una muestra sin tratamiento térmico y muestras con distintos tratamientos post-crecimiento. A indica que la muestra se ha sometido a un tratamiento térmico *in situ* post-crecimiento a $T_t= 580^\circ\text{C}$ durante $t_t= 10$ min, G representa un segundo depósito de CdTe tras el tratamiento con las mismas características que el primero.

A partir de los valores de la tabla 4.1.5.I, se puede apreciar que las muestras que no han sido sometidas a tratamiento térmico muestran una orientación preferencial (111),

como cabe esperar debido a la baja energía de formación asociada a la superficie (111) en este material. Si se realiza un tratamiento térmico *in situ* post-crecimiento a $T_t = 580^\circ\text{C}$ durante $t_t = 4$ min, la muestra mantiene la orientación preferencial (111), pero los valores de los parámetros C_i indican la presencia de cambios estructurales inducidos por el tratamiento. Especialmente significativo es el valor de C_{422} que indica una fuerte orientación en esta dirección. Un tratamiento más prolongado ($t_t = 10$ min) pero a una temperatura inferior ($T_t = 550^\circ\text{C}$), confirma el rumbo en el cual los cambios estructurales tienen lugar, la orientación preferencial inicial (111) deja paso, progresivamente, a la orientación preferencial (422). Esto es lo que se aprecia cuando se realiza un tratamiento térmico a $T_t = 580^\circ\text{C}$ durante $t_t = 10$ min, lo que confirma que hay una reestructuración de la orientación cristalina de las capas durante el crecimiento de los granos. Si después del tratamiento térmico se realiza un posterior crecimiento, con o sin tratamiento térmico final, las capas no muestran cambios estructurales significativos respecto a las capas sobre las que sólo se había realizado un tratamiento, y la orientación preferencial (422) permanece.

El análisis de texturas sobre las muestras sometidas a tratamiento térmico confirman estos resultados. En la figura 4.1.5.IV. se muestran las figuras de polos del CdTe (400), fig. 4.1.5.IV(a), y del CdTe (111), fig. 4.1.5.IV(b). En la fig. 4.1.5.IV(a) aparecen dos anillos, centrados en el origen, a $\chi \sim 38^\circ$ y $\chi \sim 63^\circ$. El primero se debe, considerando el error de la medida, a la reflexión del plano (100), que forma un ángulo de $\chi = 35.26^\circ$ con los planos (211) de la orientación preferencial (422). El segundo anillo se debe a la reflexión de los planos equivalentes {100} que forman un ángulo de $\chi = 61.87^\circ$ con la dirección (211). El hecho de que aparezcan anillos se debe a que la muestra es policristalina. No obstante, la muestra tiene una orientación preferencial perpendicular a la superficie (422), como muestran los espectros de difracción de la fig. 4.1.5.III, pero los granos están girados al azar, lo que provoca que aparezcan anillos de intensidad uniforme en lugar de picos destacados. Por lo que respecta a la figura 4.1.5.IV(b), en ella también aparecen dos anillos en $\chi \sim 18^\circ$ y $\chi \sim 60^\circ$, que se pueden interpretar, considerando el error de la medida, como las reflexiones de los planos de la familia {111}, ya que estos planos forman ángulos de $\chi = 19.47^\circ$ y $\chi = 65.90^\circ$ con la dirección (211). Confirmando la orientación preferencial (422) de las muestras sometidas a tratamiento térmico.

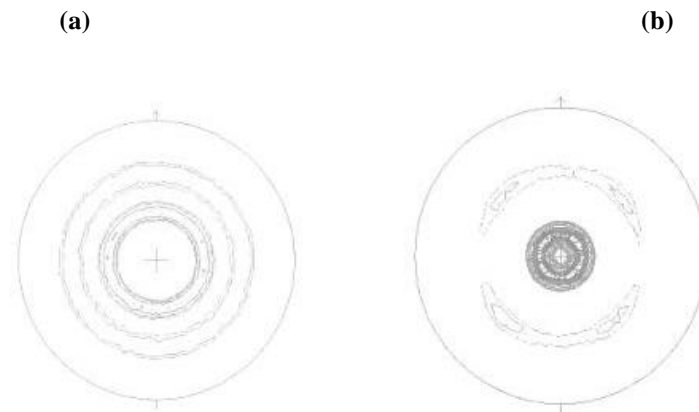


Figura 4.1.5.IV: Figuras de polos de la muestra CTvidre44a sometida a tratamiento térmico a $T_t = 580^\circ\text{C}$ durante $t_t = 10$ min. (a) Figura de polos del CdTe (400); (b) Figura de polos del CdTe (111).

La figura 4.1.5.V. muestra la representación de Williamson Hall [39], correspondiente a muestras sin tratamiento y a muestras sometidas a diversos tratamientos. Si las tensiones en la red contribuyen significativamente al ensanchamiento de los picos de difracción, cabe esperar una relación lineal entre $B \cdot \cos\theta$ y el $\sin\theta$, donde θ es el ángulo del pico de difracción en el citado espectro. Mientras que si el tamaño del grano es la contribución más significativa al ensanchamiento³, $B \cdot \cos\theta$ será constante para todos los picos. La fig. 4.1.5.V. indica que las muestras no sometidas a tratamiento presentan una tensión, mientras que las que han sido tratadas esta tensión se ha relajado. Si aceptamos que las tensiones tienen un efecto significativo sobre los mecanismos de recristalización [40], el hecho de que tras el primer tratamiento térmico la red este relajada influye en que no hayan cambios estructurales significativos debidos a la aplicación de nuevos tratamientos térmicos, que junto a otros factores como el tamaño de grano, juegan un papel importante en la recristalización siendo esta más rápida cuando el tamaño de grano es menor [40].

³ Donde no se ha considerado el ensanchamiento debido al dispositivo experimental que contribuye de igual manera al espectro de las muestras con y sin tratamiento, ya que todas se han medido con el mismo sistema y en las mismas condiciones.

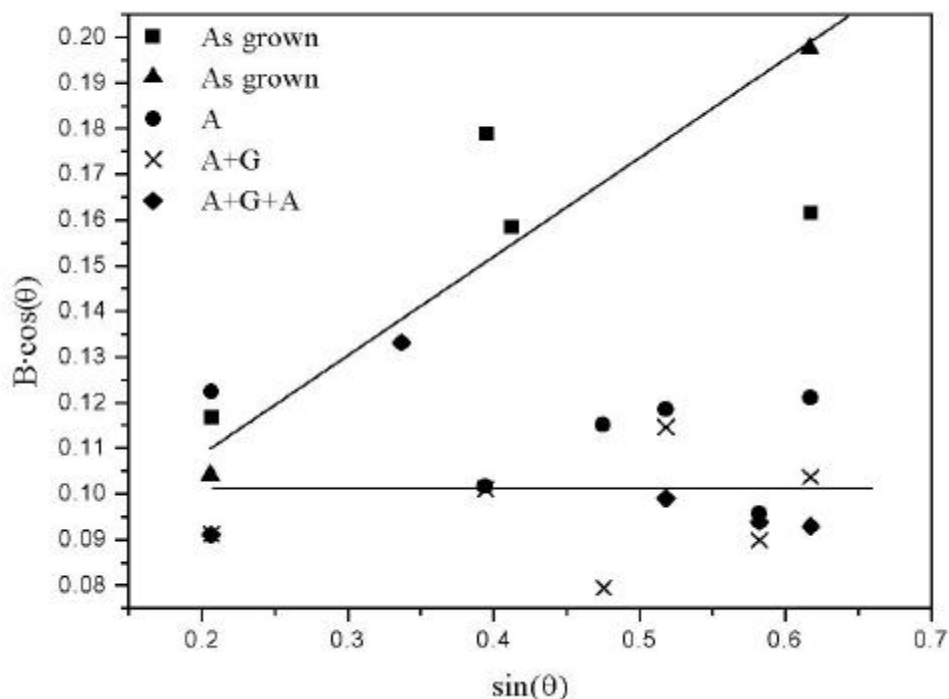


Figura 4.1.5.V: Representación de Williamson-Hall correspondiente a dos muestras sin tratamiento y a muestras con diferentes tratamientos térmicos. B es el FWHM del pico del espectro de difracción, y θ la posición del pico en el citado espectro. A indica que la muestra se ha sometido a un tratamiento térmico *in situ* post-crecimiento a $T_i = 580^\circ\text{C}$ durante $t_i = 10$ min, G representa un segundo depósito de CdTe tras el tratamiento con las mismas características que el primero.

Chakrabarti et al. [29], recristalizan mediante un proceso térmico rápido, muestras de CdTe crecidas mediante evaporación sobre vidrio. Por otro lado Moutinho et al. [37, 38], investigan la recristalización de capas de CdTe sometidas a un tratamiento con CdCl_2 . En ambos casos el tamaño de grano obtenido es inferior al obtenido por nosotros, y presentan un alto grado de orientación aleatoria ($\sigma < 0.5$), en contraste con la orientación preferencial (422) obtenida por nuestro tratamiento térmico *in situ*. Ambos autores usan temperaturas de tratamiento inferiores a las usadas por nosotros para evitar la evaporación de la capa de CdTe en el proceso térmico post-crecimiento, cuestión que no es necesaria en la propuesta que se realiza.

Finalmente, y en el marco de la caracterización general de las muestras de CdTe crecidas sobre vidrio, nos gustaría señalar que se han realizado medidas de transmisión óptica, tanto en las muestras de CdTe no sometidas a tratamiento térmico como en las tratadas. En todos los casos el gap obtenido es de 1.49 eV. Un ejemplo de los resultados obtenidos se muestra en la figura 4.1.5.VI.

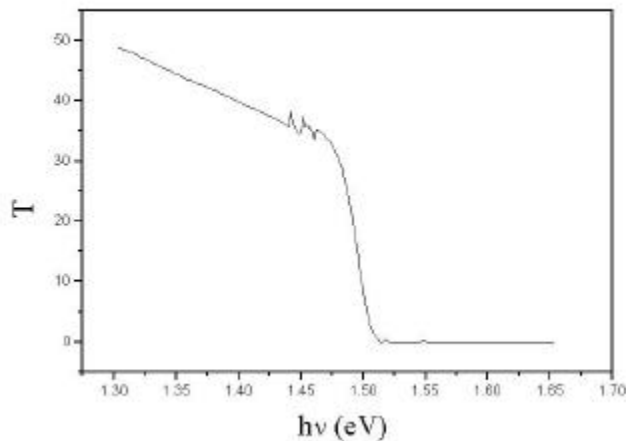


Figura 4.1.5.VI: Transmisión óptica de una muestra que se ha sometido a un tratamiento térmico *in situ* post-crecimiento a $T_r = 580^\circ\text{C}$ durante $t_r = 10$ min y a un segundo depósito de CdTe tras el tratamiento con las mismas características que el primero.

Este estudio ha permitido mostrar la forma de obtención de capas de CdTe crecidas sobre vidrio mediante MOCVD, con gran tamaño de grano, como se requiere para su empleo en aplicaciones fotovoltaicas, empleando un tratamiento térmico post-crecimiento. También hemos determinado que la tensión acumulada en la capa, que desaparece tras el tratamiento, influye en que posteriores tratamientos no alteren significativamente las propiedades estructurales de las muestras.

4.2. Crecimiento de CdTe sobre GaAs

En este apartado mostraremos los resultados más significativos obtenidos en el estudio del crecimiento de CdTe sobre GaAs(100). Lo hemos estructurado en cuatro subapartados. En el primero de ellos abordaremos las consideraciones previas, ampliando las ya comentadas para el caso del crecimiento sobre vidrio, así como las condiciones

experimentales generales en las que se han llevado a cabo las experiencias. Luego pasaremos a estudiar los tratamientos químicos y térmicos pre-crecimiento sobre el sustrato, y su influencia en la orientación del CdTe. Posteriormente estudiaremos el crecimiento en función de la T_c , lo que nos ha permitido obtener la energía de activación del proceso, discutiremos el resultado, comparando esta energía con la obtenida en el caso de los crecimiento sobre vidrio y con la observada por otros autores. Finalmente nos centraremos en el estudio sistemático del crecimiento de CdTe(111) sobre GaAs(100), estudiando la morfología, mediante AFM, correspondiente a muestras obtenidas con distintos tiempos de crecimiento, y la correlacionaremos con las características estructurales obtenidas por difracción de rayos X. También analizaremos estos resultados en el marco de la teoría del escalado dinámico, ver apéndice II.

4.2.1. Consideraciones previas y condiciones experimentales

Basándonos en el estudio numérico previo, como ya se ha señalado en el subapartado 4.1.1., todos los crecimientos se han realizado empleando un flujo total de H_2 , a través del reactor, de 3.55 slm. De igual modo, que en los crecimientos sobre vidrio, en la mayoría de los casos hemos utilizado un flujo de n_{DMCd} de 10 $\mu\text{mol}/\text{min}$. Los precursores empleados en estos crecimientos han sido DMCd y DIPTe con grado de pureza electrónico. Como sustrato se ha empleado GaAs con orientación $(100)\pm 0.5^\circ$ de la casa AXT, con una de las caras pulida con calidad de “epyready”, con una rugosidad superficial ~ 0.3 nm, que ha sido medida mediante AFM. Los sustratos han sido suministrado en forma de “wafer” de dos pulgadas con 500 μm de grosor. Estos sustratos han sido clivados para obtener sustratos de menor tamaño de un área del orden de $\sim 8 \times 12$ mm^2 , que han sido empleados en los crecimientos. Los sustratos se han clivado a lo largo de las direcciones de fácil clivado del GaAs, $[011]$ y $[01\bar{1}]$. Antes del crecimiento los sustratos han sido sometidos a varios tipos de tratamientos químicos y térmicos, como se muestra y analiza en el siguiente apartado.

4.2.2. Estudio en función del tratamiento químico y térmico pre-crecimiento

Como ya se ha mencionado en el capítulo anterior, debido a la gran diferencia de parámetros de red entre el GaAs y el CdTe, es posible crecer CdTe con orientación (111) ó (100) sobre GaAs(100), mientras que el crecimiento sobre GaAs(111) da siempre lugar a CdTe(111) [5, 41, 42, 43, 44, 45, 46, 47, 48, 49, 50]. Pese a que diversos autores han abordado este problema, no existe un método estándar para la obtención de cada una de las orientaciones [51]. Este hecho nos ha llevado a realizar un estudio de la orientación de la capa de CdTe crecida sobre GaAs(100), en función del tratamiento químico, del tratamiento térmico y de la ratio VI/II de los precursores.

La superficie del sustrato juega un papel fundamental en la orientación del CdTe crecido sobre GaAs(100). En general, la superficie se somete a una serie de tratamientos, para descontaminarla y preparar el sustrato para el subsiguiente crecimiento. El tratamiento normalmente empleado es un tratamiento térmico que puede ir precedido de un tratamiento químico. Para la reproductibilidad de las capas obtenidas, es fundamental, que las condiciones de los tratamientos sean a su vez reproducibles, lo que se da más fácilmente en el caso del tratamiento térmico, que se realiza en el mismo reactor MOCVD donde las condiciones de temperatura están bien establecidas. En el caso del tratamiento químico la correcta reproductibilidad del proceso requiere, generalmente, del uso de una serie de infraestructuras que aseguren que el tratamiento se realice por igual en todo el sustrato durante el tiempo establecido, y a las que lamentablemente no hemos tenido acceso.

En el tratamiento químico realizado sobre los sustratos de GaAs, se siguen comúnmente cuatro pasos fundamentales. En el primero se utilizan disolventes para desengrasar los sustratos, seguido de un segundo paso en el que se ataca la muestra, empleándose comúnmente la mezcla de $\text{H}_2\text{SO}_4:\text{H}_2\text{O}:\text{H}_2\text{O}_2$ [52]. En un tercer paso se enjuaga la muestra con agua desionizada para retirar la mezcla atacante. Finalmente se procede al secado de las muestras con una pistola de N_2 , para acabar introduciendo inmediatamente los sustratos en el reactor, con el objetivo de evitar la oxidación de su superficie por el contacto con el aire. Siguiendo este esquema básico, hemos estudiado

diversos protocolos de limpieza química de los substratos de GaAs, que se resumen en la tabla 4.2.2.I.

	Procesos de Limpieza		
	Manual	Bellevue	Ekawa
Desengrasado	1. Pronan-2-ol 3' 2. HO ₂ desionizada 15'	1. Tricloroetileno caliente 3' 2. Tricloroetileno 3' 3. Acetona 3' 4. Metanol 3' 5. HO ₂ desionizada 3'	1. Metanol
Ataque	3. H ₂ SO ₄ 30'' 4. H ₂ SO ₄ :H ₂ O:H ₂ O ₂ 5:1:1 2-3' 5. H ₂ SO ₄ 15''	6. H ₂ SO ₄ :H ₂ O:H ₂ O ₂ 5:1:1 10''	2. H ₂ SO ₄ :H ₂ O:H ₂ O ₂ 5:1:1 5'
Enjuague	6. HO ₂ desionizada 15'	7. Tres baños de HO ₂ desionizada cada uno de 3'	3. HO ₂ desionizada 4. Metanol 5. Isopropil alcohol
Secado e Introducción en el Reactor	7. Secado con N ₂ . 8. Introducción en el reactor.	8. Secado con N ₂ . 9. Introducción en el reactor.	6. Secado con N ₂ . 7. Introducción en el reactor. 8. Introducción previa de uno de los precursores, antes del crecimiento.

Tabla 4.2.2.I: Distintos protocolos de limpieza del GaAs seguidos. Manual: proceso descrito en el manual del sistema [53]. Bellevue: uno de los procesos seguidos en "Laboratoire de Physique des Solides" de Bellevue (Francia) [54, 55]. Ekawa, proceso seguido en la referencia [5].

Tras el tratamiento químico, los substratos son introducidos en el reactor, y son sometidos a un tratamiento térmico pre-crecimiento, eliminando el posible óxido superficial. Esta eliminación se ve favorecida por la alta temperatura, y por el efecto reductor del H₂ [5]. Así, se han realizado crecimientos sobre substratos sometidos a los

tratamientos expuestos en la tabla 4.2.2.I y sobre sustratos no tratados. Todos estos sustratos han sido sometidos a un tratamiento térmico a $T_t = 580^\circ\text{C}$ durante 10 min bajo un flujo total de H_2 de 3 slm, exceptuando en el caso del tratamiento de Ekawa que ha sido de 5 min, para seguir las indicaciones de la referencia [5]. Las condiciones del crecimiento a presión atmosférica fueron las siguientes: flujo total de H_2 3.55 slm, flujo de DIPTe y de DMCd igual y de $20 \mu\text{mol}/\text{min}$ y $T_c = 363^\circ\text{C}$.

En todas las muestras sometidas a tratamiento químico la capa de CdTe presentaba trazas de la limpieza, debidas a las pinzas usadas en la manipulación de los sustratos durante el proceso, o a tratamiento desigual en todas las partes de la superficie. Por otro lado, la caracterización mediante difracción de rayos X nos ha mostrado que los resultados no son totalmente reproducibles observándose, además, que en las muestras con orientación preferencial (111) también presentan el pico de difracción correspondiente a los planos (100) con una intensidad relativamente alta. Así, el no poder asegurar la reproductibilidad del tratamiento químico, nos ha llevado a centrarnos en los tratamientos térmicos sobre los sustratos de GaAs, consiguiendo obtener sistemáticamente capas de CdTe(111) mediante el empleo de un tratamiento a $T_t = 580^\circ\text{C}$ durante media hora bajo un flujo total de H_2 de 3 slm y las condiciones de crecimiento ya descritas, con un flujo de DMCd de $10 \mu\text{mol}/\text{min}$ y una $\text{ratio VI/II} = 2$. La orientación de las capas se ha determinado mediante difracción de rayos X. La figura 4.2.2.I muestra el espectro de difracción típico de las muestras crecidas siguiendo este procedimiento.

Se observa que las capas de CdTe presentan una orientación (111), observándose las difracciones correspondientes a las familias de planos (111), (222) y (333). El hecho de que aparezca la difracción correspondiente a la familia (222), indica la clara orientación preferencial (111), ya que para el grupo espacial $F\bar{4}3m$, al que pertenece el CdTe, la difracción de los planos (hhh), para h par, es de baja intensidad, por ejemplo no se detecta el pico de difracción (222) en los espectros de polvo del CdTe, siendo preciso para observarlo que gran cantidad de material esté orientado en esta dirección, como es el caso de nuestras muestras. En estas condiciones tanto las capas de CdTe crecidas en el primer portasustrato, fig. 4.2.2.I.(a), como en el segundo, fig. 4.2.2.I.(b), presentan orientación (111). En la representación en escala logarítmica de los espectros de difracción, sólo es apreciable un pequeño pico correspondiente a la difracción de los planos (400), que

presenta una intensidad cuatro ordenes de magnitud menor a la difracción de los planos (111), y que es indistinguible en la representación en escala lineal, fig. 4.2.2.I.(c), en la que sólo son apreciables las difracciones (111) y (333), correspondientes a la capa de CdTe y la (400) correspondiente al sustrato de GaAs.

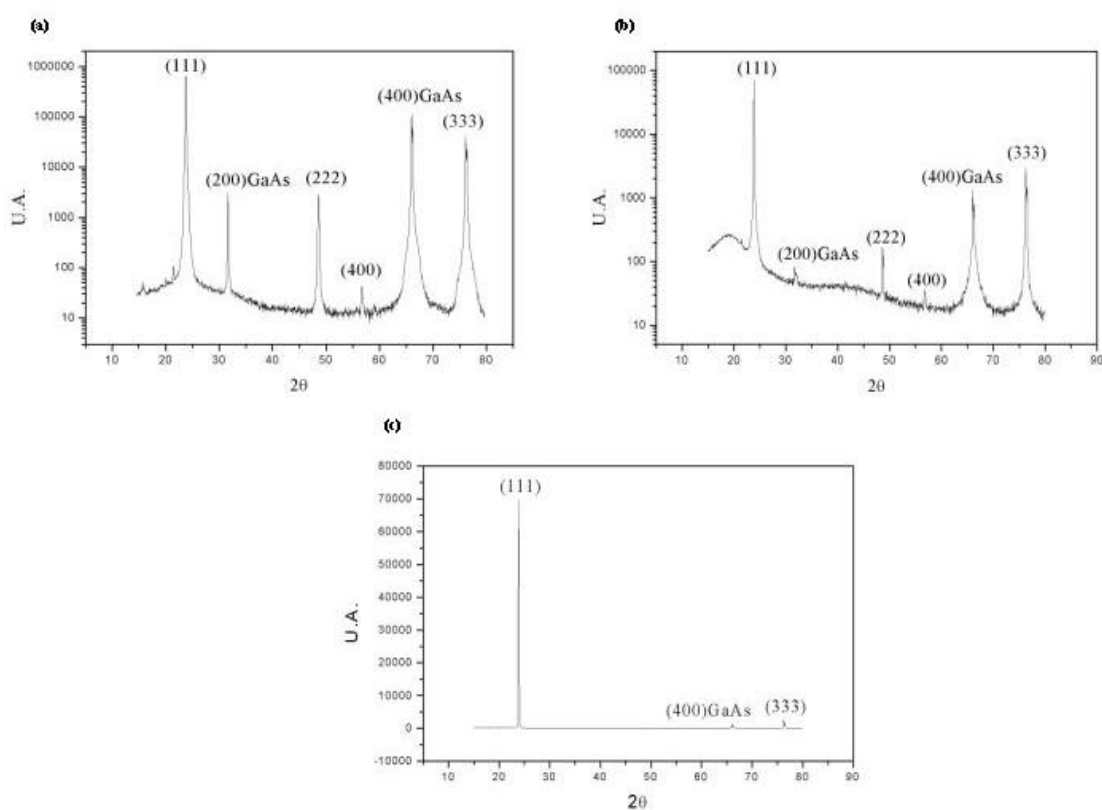


Figura 4.2.2.I: Espectro de difracción de rayos X típico de muestras crecidas, sin tratamiento químico, con un pretratamiento del sustrato a $T_i = 580^\circ\text{C}$ durante $t_i = 30$ min, **(a)** sustrato posicionado en el centro del primer portasustratos a 6.4 cm de la entrada de gas al reactor; **(b)** sustrato posicionado en el centro del segundo portasustratos a 11.7 cm de la entrada de gas al reactor; **(c)** mismo espectro que (b) pero en escala lineal.

La obtención de CdTe(111) en lugar de CdTe(100), con las condiciones de crecimiento mencionadas, se puede explicar siguiendo el modelo de Cohen-Solal et al. [56]. Buhaenko y colaboradores [57] han determinado mediante espectroscopia de electrones Auger que se puede eliminar el carbono y oxígeno de la superficie del GaAs(100) con tan sólo un tratamiento a 327°C durante 15 min a una presión de 1 mbar. Así cabe esperar que nuestro tratamiento a $T_i = 580^\circ\text{C}$ durante 30 min con flujo de H_2 que actúa como reductor [5], aunque a presión atmosférica, retire todo el posible óxido superficial. También Ekawa

y colaboradores [5], muestran, mediante estudios de espectroscopia Auger y XPS, que un tratamiento térmico a $T_t = 580^\circ\text{C}$ durante 5 min causa una evaporación preferencial del As. Por lo que los substratos de GaAs tras el tratamiento térmico, al que han sido sometidos, presentan una superficie no estabilizada, como se puede comprobar a partir de las medidas de AFM realizadas, ver apartado 4.2.4. En el crecimiento heteroepitaxial de CdTe sobre substratos de GaAs(100) con la superficie no estabilizada, generalmente debida a la evaporación de As, la posición de estos átomos es ocupada por átomos de Te en posiciones selectivas del plano (011), ver fig. 4.2.2.II.(a). A través de una pequeña rotación de los enlaces libres⁴ en la superficie del GaAs, cada átomo de Te se liga con un átomo de As y con dos de Ga del plano inferior. Esta construcción deja un enlace colgante del Te casi perpendicular a la superficie (100) por cada átomo de Te triplemente ligado a la superficie. La llegada posterior de átomos de Cd, que se enlazan con el Te a través de este enlace libre, inicia el crecimiento multicapa del CdTe, con una dirección (111) paralela a la del GaAs(100), en la dirección $[\bar{1}\bar{1}\bar{1}]$, es decir con una polaridad B. Este modelo también implica que la estructura tetraédrica inicial puede exhibir una simetría especular (con dos posiciones energéticamente equivalentes), lo que lleva a la aparición de micromaclas.

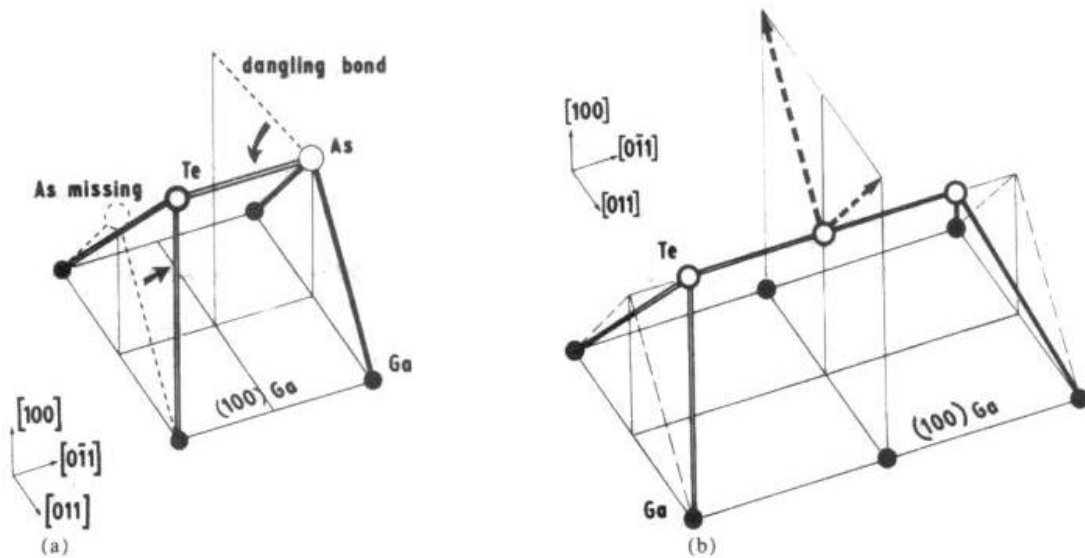


Figura 4.2.2.II: Modelo para el crecimiento heteroepitaxial de CdTe sobre GaAs(100) desarrollado por Cohen-Solal et al. [56], las direcciones que aparecen en la figura están referidas al substrato de GaAs. (a) Enlaces del Te en una superficie de GaAs no estabilizada, dan lugar al crecimiento de CdTe(111); (b) Enlaces del Te en una superficie de GaAs estabilizada en Ga, que dan lugar a un crecimiento de CdTe(100).

⁴ No ligados a los átomos de la superficie (dangling bonds).

Pero en la determinación de la orientación de la capa de CdTe crecida sobre GaAs, también juega un papel destacado la temperatura de crecimiento. Cheng et al. [49], también han estudiado el crecimiento del CdTe sobre GaAs(100) sobre el que no se ha realizado ataque químico y sólo se le ha sometido a un tratamiento térmico precrecimiento a $T_t = 545\text{-}585^\circ\text{C}$ durante $t_t = 30$ min, similar al que hemos realizado nosotros, obteniendo finalmente capas de CdTe con orientación (100). Esta diferencia se debe a que los procesos de crecimiento seguidos son distintos. Cheng et al. utilizan un proceso en dos pasos, en el primero crecen una capa delgada, con tiempos de crecimiento entre 5 s y 5 min, a baja temperatura ($280\text{-}320^\circ\text{C}$). Posteriormente, en el segundo paso, suben la temperatura de crecimiento a $\sim 370^\circ\text{C}$ para depositar el grueso de la capa a esta temperatura obteniendo espesores del orden de micras y analizan la estructura de la capa mediante microscopía electrónica de transmisión (TEM). El primer depósito, a baja temperatura es policristalino con granos con orientaciones (111) y (100). Cuando este depósito inicial se calienta hasta la temperatura final de crecimiento del segundo paso, el depósito se recrystaliza dando lugar a un monocristal (100) con defectos anisotrópicos característicos, el posterior crecimiento sobre este depósito recrystalizado, da la capa de CdTe (100) que se obtiene finalmente.

Para poder comparar este resultado con el que nosotros hemos obtenido se han crecido una serie de capas de CdTe sobre GaAs(100) con temperaturas de crecimiento en el rango de $297\text{-}320^\circ\text{C}$, durante 2 hr. Las muestras crecidas en estas condiciones son policristalinas con orientación preferencial (111) y (100), como se observa en la figura 4.2.2.III.

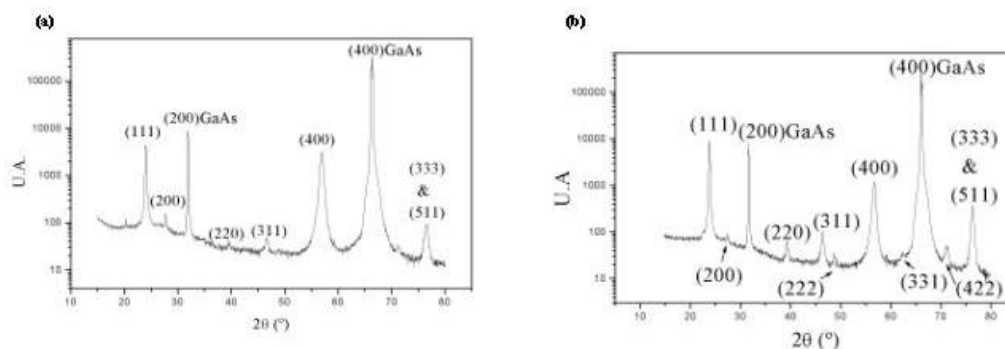


Figura 4.2.2.III: Espectro de difracción de rayos X de muestras crecidas con un pretratamiento del sustrato a $T_t = 580^\circ\text{C}$ durante $t_t = 30$ min, (a) $T_c = 297^\circ\text{C}$; (b) $T_c = 312^\circ\text{C}$.

La orientación mixta (111)-(100) detectada por Cheng et al. permanece incluso para capas más gruesas, que las crecidas por estos autores, si se mantiene la temperatura de crecimiento durante todo el proceso. Sin embargo, la difracción de rayos X de las capas de CdTe crecidas a 363°C muestran la orientación (111), fig. 4.2.2.I, y sólo aparece un pequeño pico de difracción correspondiente a la orientación (100), pero con una intensidad cuatro ordenes inferior a la del pico (111). Este hecho es una clara evidencia de que no sólo la preparación de la superficie juega un papel importante en la orientación de la capa de CdTe si no de que también lo tiene la temperatura de crecimiento, debido probablemente a que una mayor T_c proporciona una mayor energía, permitiendo que los átomos se posicionen en los lugares de la red cristalina energéticamente preferentes, determinados por el tratamiento de la superficie.

Por otro lado una vez conseguidas capas con orientación (111), el siguiente objetivo que nos hemos planteado es la obtención de capas con esta orientación, con una buena morfología superficial. En este sentido la ratio VI/II empleada para el crecimiento del CdTe sobre GaAs, juega un papel fundamental, como han observado otros autores en el crecimiento de CdTe(111)/GaAs(100) [17], CdTe(100)/GaAs(100) [18], CdTe/GaAs/Si [19], ó CdTe/ZnTe/GaAs [4], por citar algunos. Así, hemos realizado una serie de crecimientos a $T_c= 363^\circ\text{C}$, con un flujo molar de DMCD de 10 $\mu\text{mol}/\text{min}$, variando el flujo de DIPTe para obtener ratios nominales VI/II en el rango de 0.5-2. Los resultados obtenidos de la velocidad de crecimiento frente al ratio VI/II se pueden observar en la figura 4.2.2.IV.

Comparando la fig. 4.2.2.IV con la figura 4.1.2.I que muestra la velocidad de crecimiento del CdTe sobre vidrio, se puede apreciar que los resultados son análogos, por lo que las conclusiones a las que llegamos en el apartado 4.1.2 sobre el papel del DIPTe como reactivo limitante y en el apartado 4.1.4 sobre la saturación a un ratio nominal VI/II menor para la posición “b” que para la posición “a”, son de igual modo aplicables en este caso. Por lo que respecta a la morfología, las mejores capas se han obtenido para una ratio VI/II de 2, estas capas presentan un aspecto especular, por lo que hemos utilizado esta ratio para los diferentes estudios que hemos realizado sobre las muestras de CdTe(111)/GaAs(100) y que se describen en los subapartados posteriores.

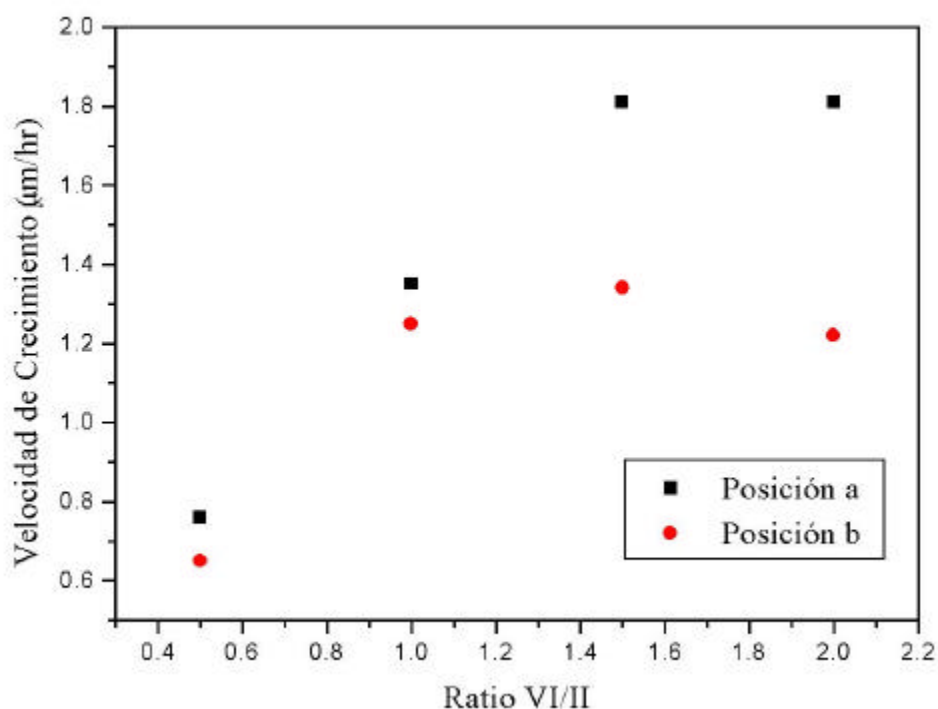


Figura 4.2.2.IV: Velocidad de crecimiento del CdTe sobre GaAs en función del ratio VI/II ($T_c = 363^\circ\text{C}$, $n_{\text{DMCd}} = 10 \mu\text{mol/min}$), para dos posiciones distintas de los sustratos en el suscepto. Los sustratos en la posición “a” y “b” están situados a 6.4 y 11.7 cm de la entrada de gas al reactor, respectivamente.

Por otro lado para la obtención de capas de CdTe(100) sobre GaAs(100) hemos tenido que cambiar no sólo las condiciones del tratamiento térmico sino también las condiciones del crecimiento. La figura 4.2.2.V. muestra los espectros de difracción de rayos X de muestras crecidas a $T_c = 363^\circ\text{C}$ con $n_{\text{DMCd}} = 10 \mu\text{mol/min}$, sin tratamiento químico, con un pretratamiento del sustrato a $T_t = 363^\circ\text{C}$ durante $t_t = 10 \text{ min}$, para diferentes ratios VI/II y para las posiciones en el portasustrato “a” y “b”, definidas en el pie de la figura. Estos espectros muestran una evolución, respecto a la orientación de las muestras, tanto en función de la posición en el suscepto como en función de la ratio VI/II. Así para una ratio 2, las muestras crecidas en la posición “b”, fig. 4.2.2.V(b), muestran una orientación (111), mientras que en la posición “a”, fig. 4.2.2.V(a), la orientación preferencial sigue siendo (111), pero se puede apreciar el pico de difracción (400) indicando que existen cristales con orientación (100), aunque la proporción de estos es muy reducida ya que la intensidad del pico (400) es tres ordenes de magnitud inferior a la del pico (111).

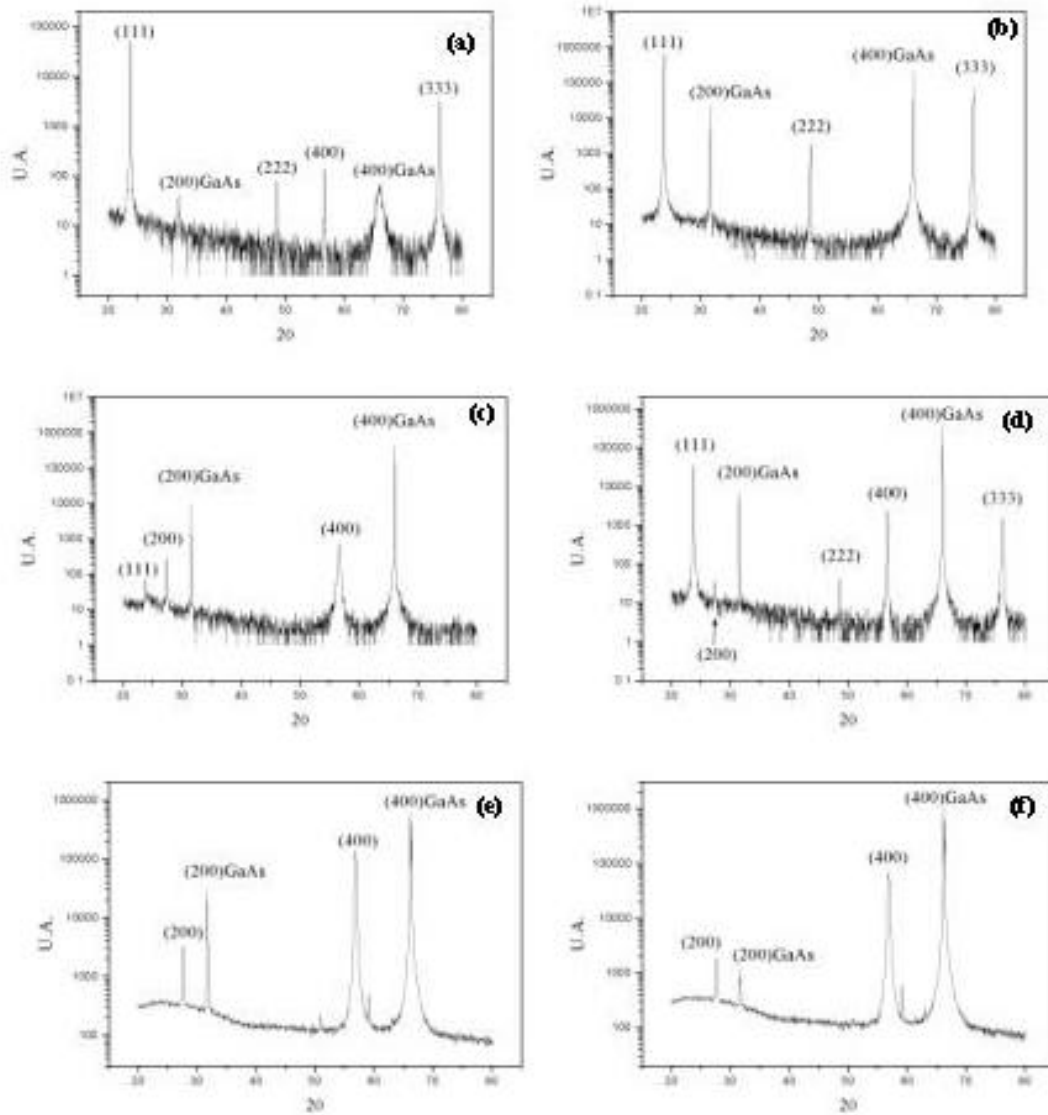


Figura 4.2.2.V: Espectro de difracción de rayos X de muestras crecidas a $T_c = 363^\circ\text{C}$ con $n_{\text{DMCd}} = 10 \mu\text{mol}/\text{min}$, sin tratamiento químico, con un pretratamiento del sustrato a $T_r = 363^\circ\text{C}$ durante $t_r = 10 \text{ min}$, en la posición “a” la muestra se sitúa en el centro del primer portasubstratos a 6.4 cm de la entrada de gas al reactor, en la posición “b” la muestra se sitúa en el centro del segundo portasubstratos a 11.7 cm de la entrada de gas al reactor (a) ratio VI/II=2, posición “a”; (b) ratio VI/II=2, posición “b”; (c) ratio VI/II=1, posición “a”; (d) ratio VI/II=1, posición “b”; (e) ratio VI/II=0.5, posición “a”; (f) ratio VI/II=0.5, posición “b”.

Para un ratio de 1 el espectro de las muestras en la posición “b”, fig. 4.2.2.V(d), es cualitativamente similar al de las muestras crecidas con ratio 2 en la posición “a”, pero si lo analizamos cuantitativamente observamos, que para estas muestras, la intensidad del pico de difracción (400) es sólo un orden de magnitud inferior a la del (111), igual que ocurre en el espectro de difracción de polvo del CdTe, además también es apreciable el pico correspondiente a la difracción de los planos (200), que sólo es apreciable cuando se dispone de una cantidad de material significativa con orientación (100) indicando que estas muestras presentan una orientación mixta (111)-(100). Por lo que respecta a las muestras en la posición “a” para una ratio de 1, fig. 4.2.2.V(c), éstas presentan una orientación preferencial (100), aunque existen cristalitas con orientación (111), ya que su pico de difracción es todavía apreciable. Así, las muestras tenderán a adquirir una orientación preferencial (100) a medida que disminuimos la ratio VI/II, mientras que para una misma ratio las muestras crecidas en el primer portasubstrato, posición “a”, presentaran un mayor grado de orientación preferencial (100), que las crecidas en el segundo portasubstrato, posición “b”. Esta tendencia se ve confirmada al reducir la ratio VI/II a 0.5, como se aprecia en las figuras 4.2.2.V(e) y 4.2.2.V(f), donde las muestras presentan una orientación (100) tanto en la posición “a”, como en la “b”.

El modelo de Cohen-Solal et al. [56] predice que la orientación de la capa de CdTe crecida sobre GaAs(100) depende sólo de la estructura superficial del GaAs sobre el que se crece la capa. Así, como ya hemos comentado, una superficie no estabilizada da lugar a la formación de estructuras con unidad de celda tetraédrica $\begin{matrix} Ga \\ > \\ Te - As \end{matrix}$ donde el telurio ocupa el lugar del As perdido en la superficie no estabilizada. Por el contrario, en una superficie estabilizada se forman estructuras del tipo $\begin{matrix} Ga \\ > \\ Te - Te - Te \\ < \\ Ga \end{matrix}$, como se muestra en la figura 4.2.2.II(b). La participación de este tipo de estructuras en la obtención de CdTe(100) ó CdTe(111) sobre GaAs(100) ha sido también sugerida por otros autores [5, 43, 58, 59]. Si se somete al substrato a un ambiente rico en Te antes del crecimiento del CdTe, se depositan entre una y dos monocapas de Te en el substrato de GaAs, dando lugar a estructuras del tipo $\begin{matrix} Ga \\ > \\ Te - Te - Te \\ < \\ Ga \end{matrix}$ y produciéndose así el crecimiento de CdTe(100). En nuestro caso, a la hora de realizar el crecimiento de CdTe, se introducen ambos precursores al mismo tiempo, y el modelo de Cohen-Solal et al. no explica el cambio de

orientación que observamos al variar la ratio VI/II de precursores. Feldman et al. [43] señalan que crecimientos realizados en condiciones relativamente ricas de Cd inducen el crecimiento (100). Para justificar este comportamiento sugieren que si se induce que el Cd se adhiera al GaAs antes de la formación de la estructura $\frac{Ga}{Ga} > Te - As$, se puede prevenir el crecimiento (111). Esta justificación parece entrar en contradicción con las observaciones de Mar et al. [58], que observan que los átomos de cadmio son adsorbidos sólo cuando se halla Te en la superficie. Anderson [41] señala que muestras crecidas en condiciones ricas en Cd, presentan una orientación (100) para fracciones molares relativamente bajas de precursor, dando lugar a velocidades de crecimiento inferiores a 2 $\mu\text{m/hr}$, mientras que aumentando la fracción molar, con el consiguiente aumento de la velocidad de crecimiento, se obtienen muestras de CdTe(111) para velocidades de crecimiento de 4 $\mu\text{m/hr}$ o superiores. En nuestro caso la velocidad de crecimiento es de 0.6 $\mu\text{m/hr}$. Así, factores cinéticos, también parecen jugar un factor decisivo a la hora de determinar la orientación de la superficie, además de la estructura superficial del sustrato. En este sentido sugerimos que al reducir la velocidad de crecimiento se evita que las posibles estructuras $\frac{Ga}{Ga} > Te - As$, que se hayan podido formar debido a la no completa estabilización de la superficie, den lugar rápidamente a la formación de una capa (111), dejando que se formen estructuras del tipo $\frac{Ga}{Ga} > Te - Te - Te < \frac{Ga}{Ga}$, más favorecidas por la naturaleza superficial del sustrato y que dan lugar a una capa de orientación (100). Cinader et al. [60] observa una mayor velocidad de crecimiento en las capas de CdTe con orientación (111), respecto a las capas con orientación (100). Así, si aumentamos la velocidad de crecimiento, la mayor velocidad relativa de las capas (111), puede dar lugar a una capa con orientación (111), a pesar de que las estructuras $\frac{Ga}{Ga} > Te - Te - Te < \frac{Ga}{Ga}$, estén más favorecidas por la naturaleza de la superficie del sustrato, a lo que se debe añadir el efecto del crecimiento en condiciones ricas en Cd, que ha sido reportado por otros autores [41].

La diferencia en la orientación de las muestras en función de su posición en el suscepto, esta causada por la diferente ratio VI/II efectiva. Como se muestra en la tabla 4.1.4.I, realizada con simulaciones numéricas para el caso de crecimiento sobre vidrio pero que nos sirve para analizar cualitativamente los resultados, la ratio VI/II efectiva aumenta a medida que nos alejamos de la entrada de gases, para ratios nominales mayores a 1. Así las

condiciones más ricas en Cd se obtienen en el primer portasubstratos. Para ratios nominales de 0.5 nos encontramos en condiciones muy ricas en Cd en ambos portasubstratos. Para una ratio nominal de 1 las condiciones en ambos portasubstratos son también ricas en Cd, aunque no tanto como en el caso de una ratio nominal de 0.5, obteniendo picos de difracción tanto de la orientación (111) como de la (100) para ambas posiciones.

El estudio sistemático del tratamiento térmico pre-crecimiento, así como de los parámetros de crecimiento, nos han permitido obtener de forma reproducible capas de CdTe con orientación (111) y (100) sobre substratos de GaAs(100). Este tipo de capas han sido empleadas en los estudios subsiguientes. En los resultados que mostramos en el resto de este apartado hemos empleado capas de CdTe(111), mientras que en el estudio del crecimiento de HgTe y $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$, que estudiaremos en los dos siguientes capítulos, hemos empleado el CdTe(100), como capa de transición. En estos capítulos también expondremos algunas de las características de las capas de CdTe(100) crecidas, ya que hemos creído más conveniente analizar estos resultados en el contexto en el cual estas capas han sido empleadas.

4.2.3. Estudio en función de la temperatura de crecimiento

Hemos analizado la evolución de la velocidad de crecimiento del CdTe sobre GaAs en función de la temperatura de crecimiento. Para este estudio, los substratos de GaAs han sido sometidos a un tratamiento térmico a $T_t=580^\circ\text{C}$ durante media hora bajo un flujo total de H_2 de 3 slm, para realizar a continuación el crecimiento a presión atmosférica con las siguientes condiciones: flujo total de H_2 3.55 slm, flujo de DMCd de $10\ \mu\text{mol}/\text{min}$, manteniendo una ratio VI/II constante e igual a 2, condiciones, que como hemos visto en el apartado anterior proporcionan una capa especular con orientación (111) a $T_c=363^\circ\text{C}$. Los resultados obtenidos se pueden observar en la figura 4.2.3.I.

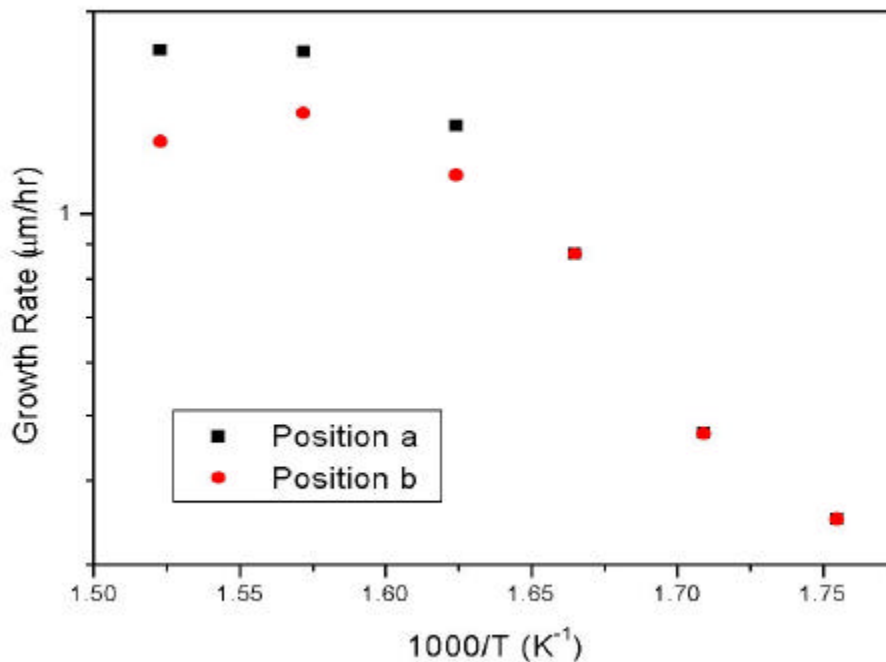


Figura 4.2.3.I: Velocidad de crecimiento del CdTe sobre sustrato de GaAs(100), en función de la inversa de la temperatura de crecimiento (ratio VI/II= 2, $n_{\text{DMCd}}= 10 \mu\text{mol/min}$), para dos posiciones distintas de los sustratos en el suscepter. Los sustratos en la posición “a” y “b” están situados a 6.4 y 11.7 cm de la entrada de gas al reactor, respectivamente.

En esta gráfica son claramente distinguibles dos regiones, una a bajas T_c , donde la v_c sigue un comportamiento exponencial con la temperatura indicando que nos hallamos en condiciones limitadas por la cinética de las reacciones, y otra a altas T_c , donde se abandona esta dependencia exponencial y la velocidad de crecimiento a lo largo del suscepter no es uniforme. Comparando esta figura, con la fig. 4.1.3.I. observamos que el comportamiento es análogo al crecimiento sobre vidrio, por lo que se puede extrapolar al crecimiento sobre sustrato de GaAs las conclusiones ya comentadas con anterioridad. A partir de los valores de la v_c obtenidos en la región donde el proceso de crecimiento está controlado cinéticamente, podemos obtener la energía de activación del proceso. Se ha encontrado una energía de activación de la reacción global (4.1) de $E_{\text{CdTe}}= 20.3 \text{ kcal/mol}$, cercano al valor de 20.7 kcal/mol obtenido para los crecimientos de CdTe sobre vidrio. Esta energía de activación también está próxima a 20.5 kcal/mol , valor obtenido por Irvine y Bajaj [61], sobre sustratos GaAs(100) desorientados 10° . Los valores de la energía de activación

obtenidos por diversos autores se encuentran alrededor de 20 kcal/mol, valor cercano a 20.8 kcal/mol que es el valor calculado por Bhat et al. [62] de la energía de activación para el depósito de Cd a partir de DMCd sobre zafiro, según estos autores el Cd actuaría como catalizador de la pirólisis del Te, por lo que cabría esperar que la energía de activación del crecimiento del CdTe debería ser igual a la energía de activación para el proceso de depósito de Cd (20.8 kcal/mol), los resultados obtenidos por nosotros, también parecen apuntar en esta dirección. Pero este modelo no contempla la variación de la energía de activación en función de la ratio, observada por Irvine y Bajaj [61] y Zúñiga-Pérez [63].

Por otro lado, la obtención en nuestro caso de energías de activación similares para sustratos de naturaleza completamente distinta como el vidrio y el GaAs, parece indicar que el sustrato no juega, en estos casos, un papel determinante en la energía de activación del proceso. Esta afirmación no es contradictoria con el hecho de que nos encontremos en un régimen cinético donde el proceso está limitado por procesos superficiales que incluyen reacciones, difusión superficial e incorporación a la capa, en los que la naturaleza superficial del sustrato juega un papel determinante, ya que, una vez está recubierto el sustrato, la estructura de la capa crecida es la que marca el entorno con el que se encuentran las moléculas organometálicas. Si esta capa ha “olvidado” la influencia del sustrato, el crecimiento dependerá sólo de la capa. Esto suele ocurrir cuando la capa crece en condiciones no epitaxiales, donde el sustrato actúa como un mero soporte de la capa, en vez de reproducir la estructura del sustrato, como ocurre en la epitaxia. En nuestras muestras, las capas crecidas a baja T_c , tanto para sustratos de vidrio, como para sustratos de GaAs, son policristalinas, por lo que tras recubrir el sustrato, el efecto de éste deja de actuar y la capa crece como una capa policristalina, por lo que cabe esperar que se obtengan energías de activación similares para capas con grosores en el orden de micras, como se observa experimentalmente. En el siguiente apartado profundizaremos más sobre algunos de estos aspectos comentados, para ello estudiaremos la evolución de la superficie del CdTe(111) en función del tiempo de crecimiento.

4.2.4. Estudio en función del tiempo de crecimiento

A pesar del gran interés y del intenso trabajo realizado en el estudio de los mecanismos que gobiernan el proceso de crecimiento del CdTe(111) sobre (100)GaAs, estos no están completamente entendidos. La continua evolución de las técnicas de caracterización junto con el desarrollo de teorías de crecimiento, realizadas en los últimos años, ha abierto nuevos caminos a la hora de estudiar estos mecanismos. En este sentido el estudio de texturas mediante la difracción de rayos X caracteriza estructuralmente las capas, ampliando la información que suministra la difracción de rayos X mediante el difractómetro de polvo. Por otro lado, el AFM proporciona imágenes 3D de la superficie de las muestras dando detalles de la morfología que pueden ser usados para seguir la evolución de la rugosidad superficial.

Para la monitorización *in situ* del proceso de crecimiento MOCVD se han desarrollado diferentes técnicas [64], pero estas no se usan ampliamente debido a la dificultad de incorporarlas a los reactores convencionales y al elevado coste que esto implica. El AFM es una buena alternativa para estudiar sistemáticamente *ex situ* la evolución de las muestras con el tiempo de crecimiento, permitiendo estudiar los datos en el marco de la teoría del escalado dinámico [65], ver apéndice II. En este sentido hemos estudiado el crecimiento de CdTe(111) sobre GaAs(100) para comprender mejor el proceso de crecimiento y las correlaciones resultantes. Hemos determinado la evolución de las capas de CdTe durante el proceso de crecimiento mediante medidas de texturas y de AFM, estudiando sistemáticamente capas depositadas con diferentes tiempos de depósito t_c , lo que implica diferentes grosores.

Las capas de CdTe se han crecido a presión atmosférica. Para crecer sistemáticamente capas de CdTe(111), los substratos de GaAs(100) han sido sometidos a un tratamiento térmico pre-crecimiento a 580°C durante 30 min bajo un flujo total de H₂ de 3.0 slm, como se ha explicado en el apartado 4.2.2. La temperatura de crecimiento empleada ha sido de 363°C, el flujo total de H₂ de 3.55 slm, los flujos molares de DMCD y DIPTe de 10 y 20 μmol/min respectivamente, para todos los crecimientos. Los substratos

de GaAs se han posicionado en el susceptor de forma que su dirección [011] es paralela al flujo de H_2 y consecuentemente con la dirección $[01\bar{1}]$ perpendicular a este.

Para estudiar la evolución de la morfología superficial se han crecido capas de CdTe con distintos tiempos de crecimiento entre 10 y 7200 s. Las muestras con espesores mayores a $1\ \mu\text{m}$ han sido clivadas y su espesor medido mediante el SEM. Para las condiciones de crecimiento empleadas, la velocidad de crecimiento obtenida ha sido de $\sim 1.4\ \mu\text{m/hr}$ para las muestras crecidas en el segundo susceptor, sobre las que presentaremos los resultados. Las muestras crecidas en el primer susceptor presentan un comportamiento análogo, con la variación de que para un mismo t_c estas muestras presentan un mayor grosor, ya que los crecimientos se han realizado en condiciones en las que el proceso está limitado por difusión. Para determinar el espesor de las capas más delgadas crecidas durante 100 s se ha empleado un perfilómetro óptico Veeco Wyko NT1100.

La caracterización estructural mediante el análisis de texturas se ha llevado a cabo con un difractómetro Siemens D-5000 equipado con un goniómetro Schulz. En los experimentos se ha empleado la radiación $\text{Cu K}\alpha$. Se han determinado las figuras de polos de varias muestras para una posición fija del detector 2θ ($2\theta = 23.758^\circ$, 56.820° y 45.48° para los polos CdTe(111), CdTe(400) y GaAs(220), respectivamente), rotando la muestra alrededor de un eje normal (ángulo φ) y de otro paralelo (ángulo χ). El rango angular recorrido ha sido de $0^\circ \leq \varphi \leq 360^\circ$ y de $0^\circ \leq \chi \leq 81^\circ$, usando un tamaño de paso de $\Delta\varphi = \Delta\chi = 3^\circ$ y un tiempo de medida por paso de 3 s. Una muestra de los resultados obtenidos mediante esta caracterización se encuentra en la figura 4.2.4.I.

En la figura de polos del sustrato GaAs(220), fig. 4.2.4.I.(a), se muestran las direcciones [010] y [001] paralelas a la superficie (100). La fig. 4.2.4.I.(b), muestra el típico patrón obtenido para las figuras de polos de CdTe(400) de las muestras. Debido a la simetría ternaria de la dirección [111] del grupo espacial del CdTe ($F\bar{4}3m$), cabría esperar una simetría del mismo tipo en la figura de polos, pero se obtiene una simetría de sexto orden asociada a la familia {100} que revela la existencia de micromaclas. Esta simetría de sexto orden consiste en dos sistemas de ejes correlacionados por una rotación de 180° alrededor de la dirección [111]. Los seis picos que se observan en la figura presentan intensidades similares, y no aparece un pico central, lo que indica que no hay granos de CdTe con textura (100). Por otro lado también se han obtenido las figuras de polos del

CdTe(111) de varias capas; se muestran dos ejemplos en las figuras 4.2.4.I(c) y (d), que muestran un intenso pico central ($\varphi=0^\circ$ y $\chi=0^\circ$) característico de las muestras orientadas (111). Este pico es más estrecho para la muestra crecida durante 7200 s, fig. 4.2.4.I(d), que para la muestra crecida durante 500 s, fig. 4.2.4.I(c), indicando que la calidad cristalina aumenta con el grosor de la muestra como ya ha sido observado por otros autores [66].

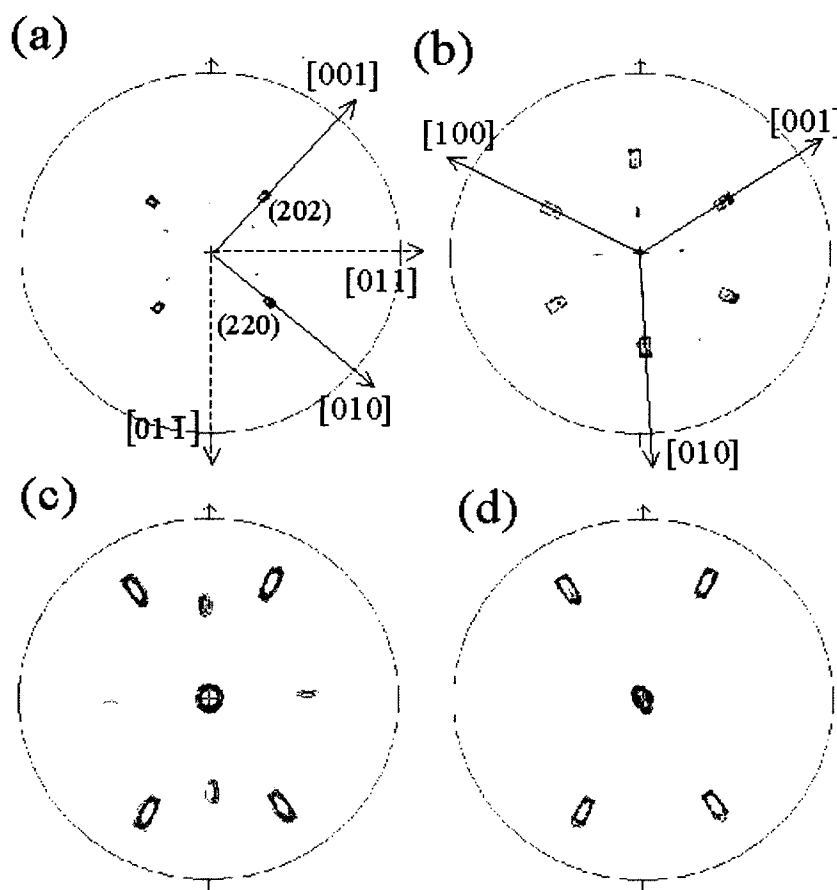


Figura 4.2.4.I: (a) Figura de polos del sustrato GaAs(220); (b) figura de polos del CdTe(400) para una muestra crecida durante 3000 s; (c) figura de polos CdTe(111) para una muestra crecida durante 500 s; (d) figura de polos CdTe(111) para una muestra crecida durante 7200 s.

Una inspección más detallada de este pico central, muestra que en realidad se trata de un pico doble, con máximos de intensidad en $\chi \sim 3^\circ$, lo que indica que existe una inclinación entre la capa de CdTe(111) y el sustrato de GaAs(100). Esta inclinación aparece para acomodar la diferencia entre parámetros de red entre la capa y el sustrato [67], y esta relacionada con la no completa perpendicularidad del enlace de los primeros

átomos de Te ligados a la superficie del GaAs, como explicamos en el apartado 4.2.1. al analizar las características del crecimiento del CdTe(111). Debido a que esta inclinación desplaza el ángulo de difracción, algunos de los picos de difracción pueden situarse fuera de la región inspeccionada en las figuras de polos. De hecho en las figuras de polos del CdTe(111), fig. 4.2.4.I(c) y (d), en vez de la simetría de orden seis asociada a la familia {111} para $\chi = 70.53^\circ$ que cabría esperar de muestras con maclas, como se observa en la figura de polos del CdTe(400), aparecen sólo cuatro picos debidos a la rotación de 180° alrededor del eje [111] de la familia {111}. Sin embargo la explicación de la simetría de orden seis en base a la existencia de micromaclas sigue siendo válida ya que reduciendo el umbral de intensidad estándar en la representación de la figura de polos del CdTe(111) han aparecido los dos picos perdidos en algunas de las muestras. El hecho de que la intensidad de los picos sea menor en el caso de las figuras de polos del CdTe(111) respecto a las del CdTe(400), se debe a que la intensidad de las difracciones disminuye al aumentar el ángulo χ . En el caso de la figura para el CdTe(111) la simetría de sexto orden de la familia {111} aparece para un ángulo $\chi \sim 70^\circ$, mientras que en el caso de la figura para el CdTe(400) la simetría para la familia {100} aparece para $\chi \sim 54^\circ$.

La información estructural suministrada por el análisis de texturas se ha complementado con medidas de la morfología superficial de las capas de CdTe para diferentes tiempos de crecimiento (diferentes grosores), mediante AFM. Las medidas de AFM se han realizado en condiciones ambientales, en el modo de contacto, en un microscopio con cabezal “home-made” [68], las condiciones experimentales en las que se han realizado estas medidas ya han sido comentadas en el apartado 2.2.1.. Se han tomado imágenes de una misma muestra con diferentes escalas, las imágenes para un área grande, hasta $80 \mu\text{m}^2$, se han usado para obtener la rugosidad de las muestras, ver apéndice II, que se da en términos de la raíz cuadrada media de la rugosidad de saturación, r.m.s. La rugosidad de las muestras depende del tamaño del área analizada, a medida que esta área analizada es ampliada, la rugosidad aumenta hasta alcanzar una saturación de modo que el análisis de un área mayor no implica un aumento de la rugosidad. Esta rugosidad es lo que se conoce como rugosidad de saturación.

Las imágenes AFM del sustrato GaAs(100) sin tratar, figura 4.2.4.II, revelan una superficie extremadamente plana, con una rugosidad de saturación r.m.s. de 0.3 nm, donde se puede apreciar un escalón, que cruza la imagen diagonalmente, de sólo 5 Å de altura.

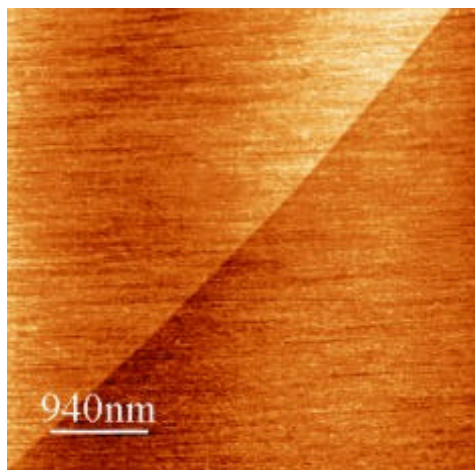
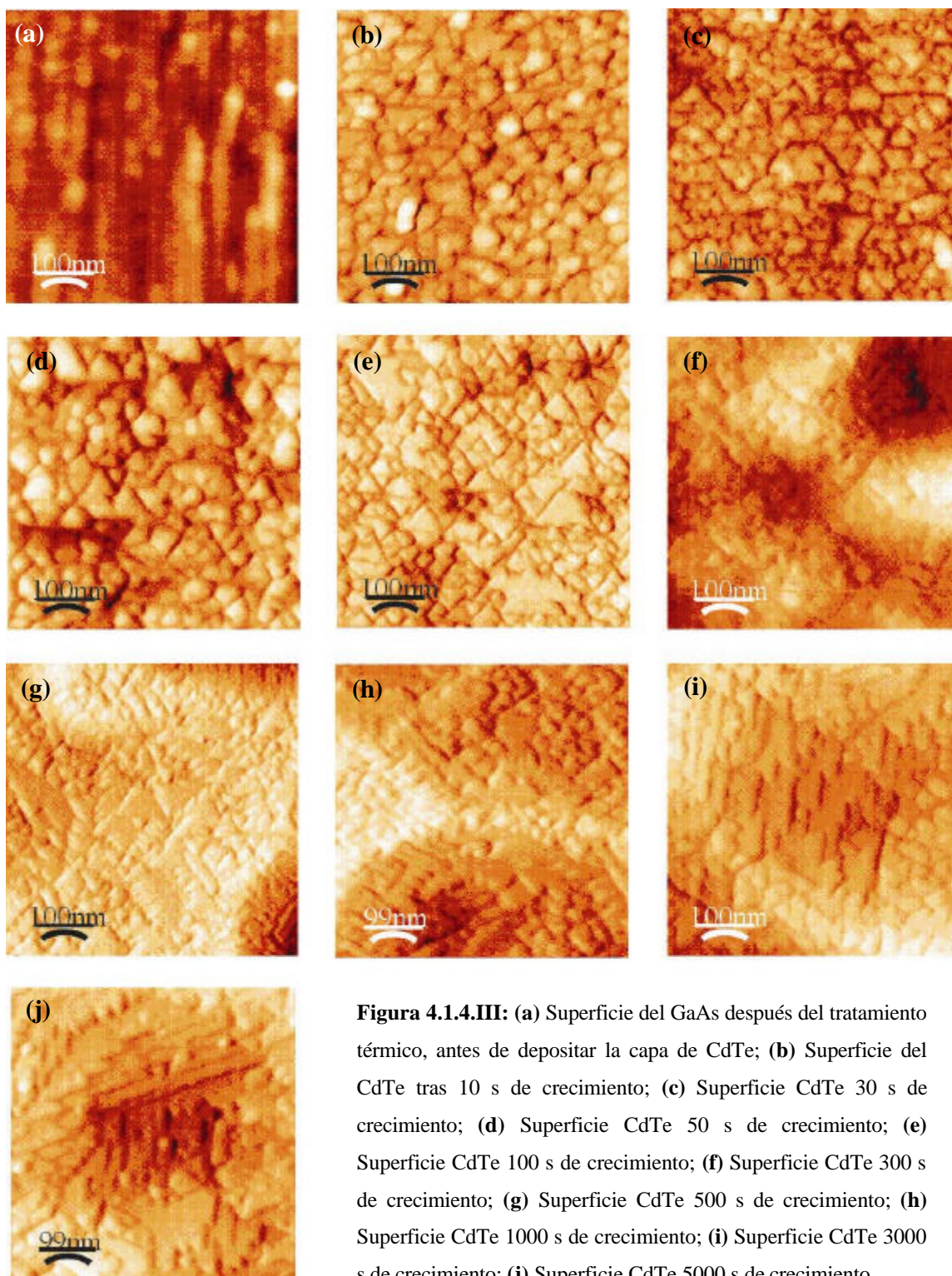
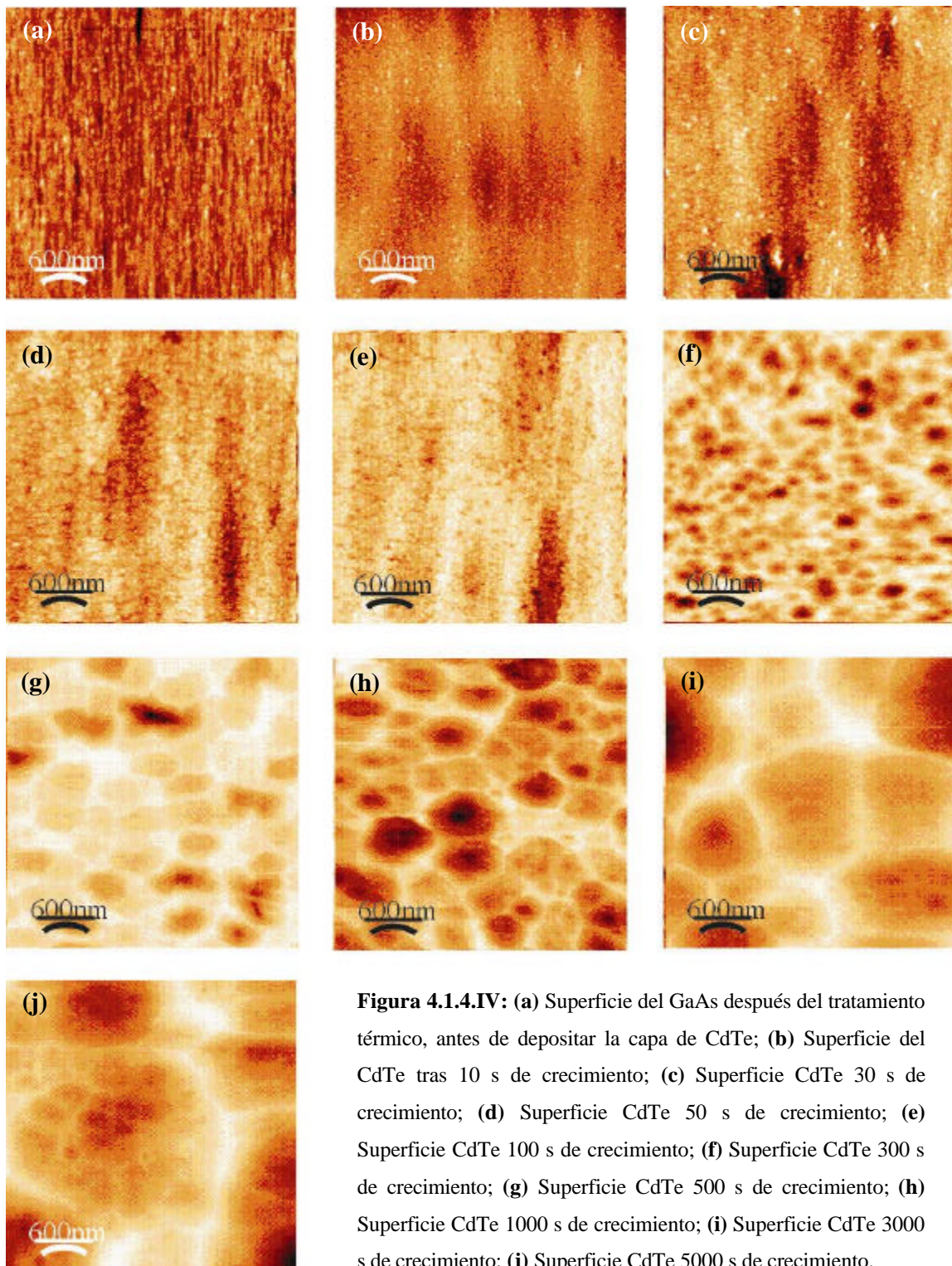


Figura 4.2.4.II: Superficie del sustrato de GaAs(100) sin tratar, conforme se recibe del suministrador.

En las figuras 4.2.4.III y IV aparecen imágenes topográficas con dos tamaños laterales⁵, 500 nm y 3 μm , respectivamente. En las imágenes, los colores más brillantes corresponden a las regiones más elevadas. El orden alfabético de las imágenes se corresponde con el incremento en el tiempo de depósito. Las imágenes 4.2.4.III(a) y IV(a) muestran la superficie del sustrato de GaAs tras el tratamiento térmico a $T_t = 580^\circ\text{C}$ durante media hora. A causa del tratamiento la superficie se hace más rugosa (rugosidad de saturación r.m.s. de 3.3 nm) presentando unos surcos, distanciados ~ 40 nm, a lo largo de la dirección $[01\bar{1}]$ y que están formados por pequeñas estructuras (clusters). Estos surcos, no se observan en el sustrato antes del tratamiento térmico, fig. 4.2.2.II, por lo que su aparición se puede atribuir al tratamiento y se ha descartado la influencia del corte del wafer como se ha observado en el caso de sustratos de zafiro [69].

⁵ L según la definición dada en el apéndice II.





La aparición de estos surcos se debe a una asimetría en la evaporación de los átomos superficiales inducida por el tratamiento térmico, y puede ser entendida considerando las características de la estructura zinc-blenda del GaAs. Al evaporarse un átomo de la superficie, los átomos vecinos en la dirección $[01\bar{1}]$ pueden evaporarse más fácilmente que los átomos vecinos en la dirección $[011]$ debido a que el nuevo campo enlazante, tras la evaporación del primer átomo, es más débil para los vecinos en la dirección $[01\bar{1}]$. En la estructura zinc-blenda las direcciones $[011]$ y $[01\bar{1}]$ no son equivalentes, las muestras se pueden clivar más fácilmente en la dirección $[01\bar{1}]$, [70].

Estos surcos indican que la superficie del sustrato tras el tratamiento térmico no está estabilizada y el posterior crecimiento de CdTe(111) en lugar de CdTe(100), se puede explicar siguiendo el modelo de Cohen-Solal et al. [56]. En el crecimiento heteroepitaxial de CdTe sobre sustratos de GaAs(100) con la superficie no estabilizada, generalmente debida a la evaporación de As, que se pierde con mayor facilidad durante el tratamiento térmico [5], la posición de estos átomos es ocupada por átomos de Te en posiciones selectivas del plano (011). A través de una pequeña rotación de los enlaces libres en la superficie del GaAs, cada átomo de Te se liga con un átomo de As y con dos de Ga del plano inferior. Esta construcción deja un enlace libre del Te casi perpendicular a la superficie (100) por cada átomo de Te triplemente ligado a ésta. La llegada posterior de átomos de Cd, que se enlazan con el Te a través de este enlace libre, inicia el crecimiento multicapa del CdTe, con una dirección (111) paralela a la del GaAs(100), en la dirección $[111]$. Este modelo también implica que la estructura tetraédrica inicial puede exhibir una simetría especular (con dos posiciones energéticamente equivalentes), lo que lleva a la aparición de la simetría de sexto orden que observamos en la fig. 4.2.4.I en lugar de la de tercero que cabría esperar.

La caracterización de las muestras mediante AFM nos ha permitido estudiar la evolución de la morfología superficial con el tiempo. La fig. 4.2.4.III(b), muestra la superficie del CdTe tras 10 s de crecimiento. Se observa una alta densidad de pirámides triangulares, en torno a $2\text{-}4 \times 10^{10} \text{ cm}^{-2}$. Estas pirámides tienen un tamaño de ~ 40 nm de ancho, por sólo ~ 2 nm de altura, presentando dos orientaciones, rotadas un ángulo de 180° alrededor de la dirección normal a la superficie $[111]$. Estas dos orientaciones de las pirámides triangulares son el origen de las maclas detectadas mediante el análisis de

texturas. La densidad de pirámides es del mismo orden que la densidad de estructuras, $3 \times 10^{10} \text{ cm}^{-2}$, observada en el sustrato de GaAs tras el tratamiento térmico, lo que sugiere que pueden actuar como centros de nucleación. Como se ha mostrado en el apartado 4.2.3 en las condiciones experimentales en las que se realizan los crecimientos, el proceso está básicamente limitado por el transporte de masa, lo que favorece la nucleación en las regiones más elevadas del sustrato. Además el tamaño medio de estas pirámides ($\sim 40 \text{ nm}$), coincide con la distancia media entre los surcos del sustrato después del tratamiento térmico, fig. 4.2.4.III(a). Como se puede apreciar de las imágenes fig. 4.2.4.III.(b), (c), (d) y (e), la morfología superficial no presenta cambios significativos para tiempos de crecimiento entre 10 y 100 s. Si observamos las imágenes fig. 4.2.4.IV.(b), (c), (d) y (e), con una ampliación menor, se aprecia que el efecto de los surcos del sustrato tras el tratamiento térmico a lo largo de la dirección $[01\bar{1}]$, fig. 4.2.4.IV(a), se refleja en la topológica de la capa de CdTe. Este influencia se ve confirmada por los datos de rugosidad, fig. 4.2.4.V, observándose que para tiempos de crecimiento menores a 100 s la capa de CdTe presenta una rugosidad constante similar a la rugosidad del sustrato tras el tratamiento térmico. Esta serie de observaciones nos lleva a concluir que la estructura maclada del crecimiento del CdTe (111) sobre GaAs(100) ya aparece en los primeros segundos de crecimiento, gobernando de forma significativa la morfología de la capa, que también está influenciada por la preparación del sustrato.

Para tiempos de crecimiento mayores a 100 s se observa un claro cambio en la morfología superficial de las muestras. Después de 300 s de crecimiento, fig. 4.2.4. III(f), no se observan trazas de los surcos iniciales. Aunque la rugosidad de saturación r.m.s. permanece baja, la morfología que se observa en las imágenes de menor ampliación, fig. 4.2.4.IV, es completamente diferente a la morfología para t_c de entre 10 y 100 s, que de ahora en adelante llamaremos crecimientos para tiempos cortos en contraposición con los crecimientos para tiempos largos que serán aquellos para los cuales se observa un cambio en la morfología superficial. Las pirámides triangulares, visibles con alta ampliación, fig. 4.2.4. III(f), continúan teniendo una altura de $\sim 2 \text{ nm}$ y aparecen apiladas como pequeños ladrillos en regiones específicas. Este hecho da a la superficie una apariencia consistente en estructuras cuasi circulares con un tamaño lateral del orden de $\sim 200 \text{ nm}$ y una profundidad de sólo unas decenas de Å. Una inspección más detallada de estas estructuras muestra que,

de hecho, tienen un aspecto vagamente hexagonal, reminiscencia de la forma de las pequeñas pirámides triangulares que los forman.

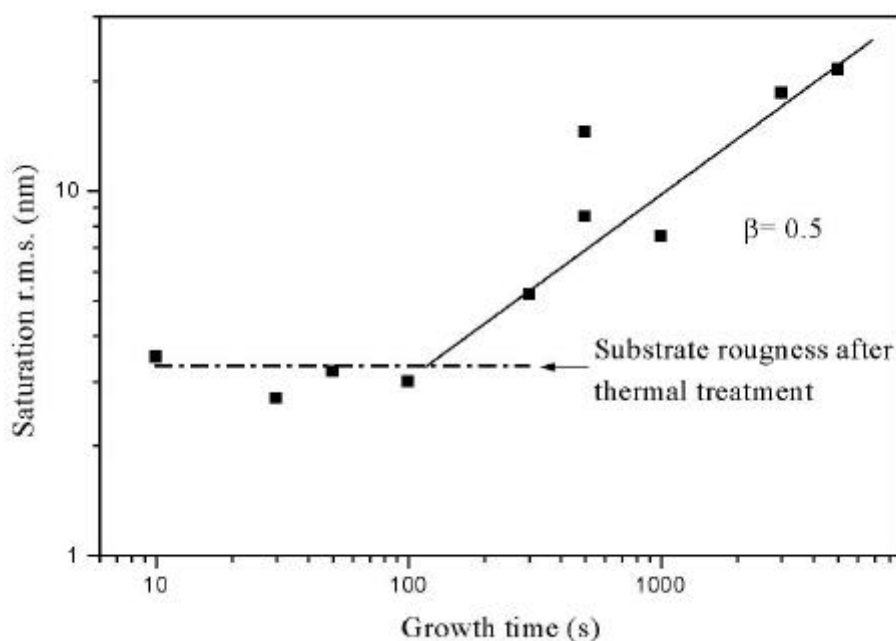


Figura 4.2.4.V: Evolución de la rugosidad superficial de las capas de CdTe en función del t_c . Los valores dados para la rugosidad corresponden a los valores de la rugosidad de saturación r.m.s, calculados para imágenes con áreas lo suficientemente grandes (tamaño lateral 7-9 μm) [65].

Si seguimos observando la evolución de la morfología superficial para un tiempo de crecimiento de 1000 s, fig. 4.2.4.IV(h), observamos que el proceso de apilamiento ocurre ahora para dos estructuras de tamaño lateral medio de ~ 200 nm y ~ 500 nm. Las estructuras más pequeñas corresponden a aquellas que acabamos de comentar, mientras que las más grandes se han comenzado a desarrollar sobre los 500 s, fig. 4.2.4.IV(g), y son las responsables del aumento de la rugosidad superficial que se observa en la fig. 4.2.4.V. Cabe destacar que, aunque las pirámides triangulares siguen presentes para tiempos de crecimiento largos, éstas crecen lateralmente, como se observa en las imágenes de mayor ampliación. Así, para las capas crecidas durante tiempos cortos, las menos gruesas, encontramos pirámides triangulares homogéneas en tamaño y que se presentan aleatoriamente distribuidas en dos orientaciones, fig. 4.2.4.III(b), (c), (d) y (f). Para las

capas crecidas durante tiempos largos, se desarrollan grandes áreas con una única orientación y formando las fronteras de las estructuras vagamente hexagonales que se observan en las imágenes de AFM, fig. 4.2.4.VI.

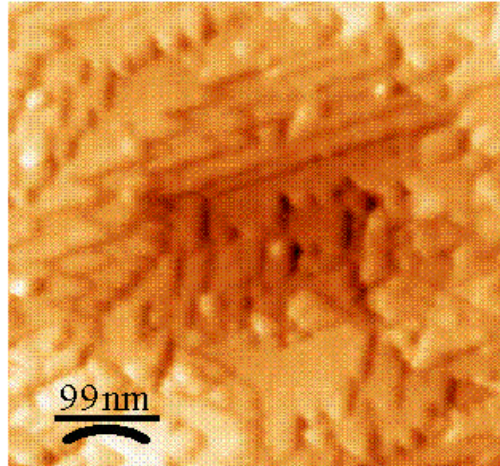


Figura 4.2.4.VI: Detalle de una estructura cuasi-hexagonal de la superficie del CdTe ($t_c= 5000$ s).

Intentaremos dar una posible explicación del origen de la morfología observada. Cuando dos pirámides triangulares de igual orientación crecen lateralmente, se unen y forman un dominio único mayor. Sin embargo, esta unión lateral está prohibida entre pirámides de diferente orientación (rotadas un ángulo de 180° alrededor de la dirección normal a la superficie [111]) durante su crecimiento, por lo que al encontrarse forman una frontera. A medida que el crecimiento continua se van desarrollando nuevos niveles superficiales. Dependiendo de si estos niveles se encuentran lateralmente, la forma triangular de las maclas causará que se formen las estructuras cuasi-hexagonales.

Si se sigue aumentando el tiempo de depósito, las estructuras siguen aumentando de tamaño, con el consiguiente aumento de la rugosidad, aunque como se puede apreciar en las imágenes, fig. 4.2.4.IV(i) y (j), en el interior de las estructuras grandes se pueden apreciar estructuras más pequeñas con los tamaños laterales ya mencionados, lo que sugiere que la superficie presenta características fractales. Este hecho nos ha llevado a analizar nuestros resultados en el marco de la teoría del escalado dinámico [65], ver apéndice II.

El exponente de crecimiento b se ha calculado a partir de la pendiente de la rugosidad superficial de las capas de CdTe en función del tiempo de crecimiento, fig.

4.2.4.V. En esta figura se pueden distinguir dos regímenes de crecimiento diferenciados. El primero, para tiempos cortos de crecimiento, con un valor de la rugosidad constante ($b=0$) y similar a la rugosidad del sustrato de GaAs después del tratamiento térmico, lo que sugiere un mecanismo de crecimiento 2D. El segundo régimen comienza aproximadamente después de 100 s de crecimiento. A partir de este punto la rugosidad del sustrato ya no influye en la rugosidad de la capa de CdTe. Un ajuste lineal de los datos de la fig. 4.2.4.V. en este régimen da un exponente de $b = 0.5$, exponente que corresponde a un modo de crecimiento 3D. La transición de un modo de crecimiento 2D a otro 3D es característica de un modo de crecimiento del tipo Stanski-Krastanov (SK), en el cual el cambio en el régimen de nucleación, de 2D a 3D, aparece tras el depósito de 1-5 monocapas [71]. En nuestro caso las muestras que crecen durante 100 s, tienen 35 nm de espesor como se ha determinado mediante un perfilómetro óptico. Esto supone que se han crecido más de 70 monocapas durante este periodo de tiempo, lo que implica un comportamiento anómalo en el crecimiento 2D, que generalmente perdura durante sólo unas pocas monocapas. Este comportamiento no se puede atribuir a un retraso en la nucleación del CdTe sobre GaAs, que justifique el crecimiento 2D para tiempos de crecimiento relativamente largos, ya que además de nuestras medidas, otros autores [61] no han observado este retraso en la nucleación mediante monitorización *in situ* con láser del proceso de crecimiento, retraso que, por ejemplo, sí se observa en el crecimiento del CdS sobre ITO/vidrio, mediante la misma técnica [16].

Otro ejemplo de comportamiento anómalo de este tipo ha sido observado por K.H. Shim et al. [72], para bajas temperaturas de crecimiento del AlN por MBE asistido por plasma. El posible mecanismo que ellos sugieren para explicar esta anomalía es el llamado teorema del “ajuste mágico de la red”, desarrollado para explicar el crecimiento pseudomórfico 2D de heteroestructuras con gran discrepancia entre sus parámetros de red. Para los sistemas con “ajuste mágico de la red”, la tensión de la red viene dada por $e(m,n) = (m \cdot a_c - n \cdot a_s) / m \cdot a_c$, donde a_c es el parámetro de red de la capa, a_s es el parámetro de red del sustrato, y m y n son el número de parámetros unidad de la capa y el sustrato, respectivamente. En el caso del sistema CdTe(111)/GaAs(100), el valor que minimiza la tensión de la red corresponde a las combinaciones $m=5, n=4$ y $m=6, n=5$. Estas combinaciones suponen tensiones compresivas ($e(5,4)=0.012$) y ténsiles

($e(6,5) = -0.029$), menores a las que cabría esperar de la comparación directa entre los parámetros de red de la capa y el sustrato. Esta reducción efectiva de la tensión de la red permite que el crecimiento 2D continúe durante un periodo más prolongado. También se han observado diferentes velocidades de crecimiento, entre las muestras crecidas durante 100 s (3.5 \AA/s) y las crecidas durante tiempos largos (5 \AA/s), confirmando que se presentan dos mecanismos de crecimiento diferentes con velocidades de crecimiento diferentes.

En la figura 4.2.4.VII se representan las curvas PSD de las muestras crecidas con diferentes tiempos. Las curvas PSD se calculan como el cuadrado de los coeficientes de la transformada de Fourier 2D de la superficie digitalizada, ver apéndice II. Para las muestras crecidas durante tiempos cortos, se obtiene un exponente de rugosidad \mathbf{a} igual al exponente de crecimiento de forma que $\mathbf{a} = \mathbf{b} = 0$, lo que pudiera indicar que se trata de un mecanismo de condensación- evaporación, en nuestro caso absorción- desabsorción. Sin embargo, para las capas más gruesas $\mathbf{a} = 0.7$ y $\mathbf{b} = 0.5$, respectivamente, no hemos encontrado en la literatura modelos teóricos con estos parámetros, dejando abierta la puerta para un futuro trabajo que los deduzca, y permita relacionarlos con un mecanismo de crecimiento particular.

En la fig. 4.2.4.VII también se puede apreciar que las curvas PSD presentan cambios de pendiente que se pueden asociar a las diferentes longitudes de correlación \mathbf{x} . Estas longitudes de correlación muestran la anchura típica de las microestructuras características de la superficie en el plano de la capa perpendicular a la dirección de crecimiento, y se ha comprobado que el valor de las \mathbf{x} es del orden del tamaño lateral de las estructuras cuasi-hexagonales que se observan en las imágenes de la fig. 4.2.4.IV. Representando el $\log(\mathbf{x})$ en función del $\log(t_i)$, como se aprecia en la gráfica insertada de la fig. 4.2.4.VII, se puede obtener el valor del exponente dinámico Z , como la inversa de la pendiente de la citada gráfica, ver apéndice II. En nuestro caso $Z=1.39$, valor que es extremadamente cercano al valor obtenido a partir de \mathbf{a} y \mathbf{b} , y de la relación para superficies autoafines $Z = \mathbf{a}/\mathbf{b} = 1.4$, lo que indica que la superficie de las muestras es autoafín, como sugerían las imágenes de AFM.

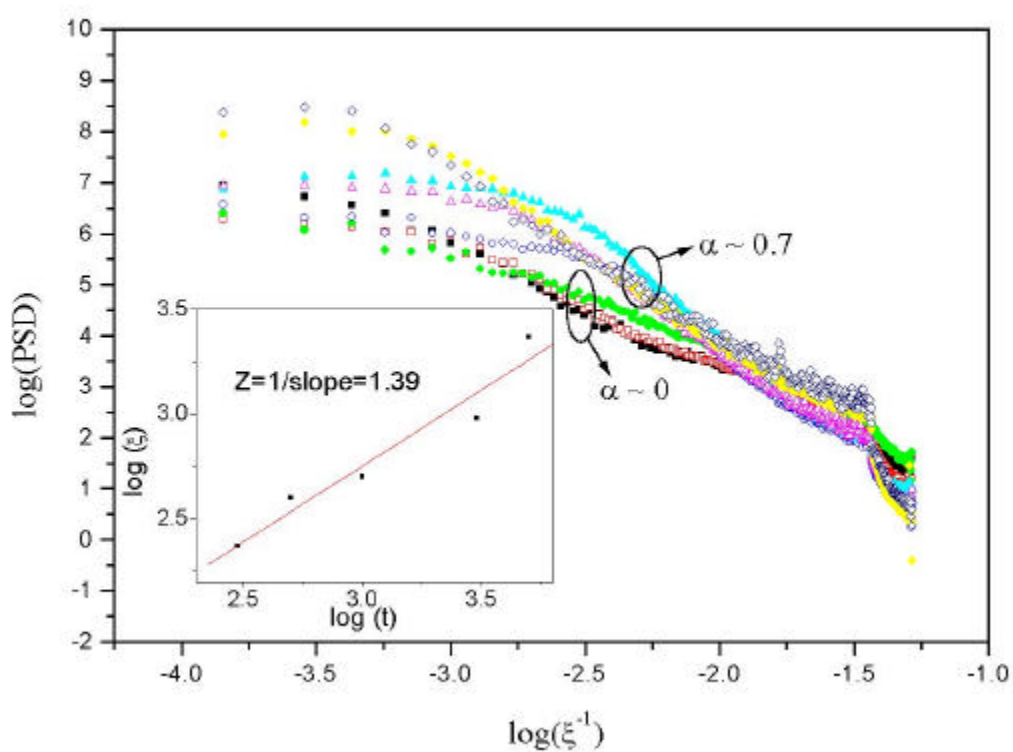


Figura 4.2.4.VII: Curvas PSD para muestras con diferentes t_c . \bar{n} $t_c=30$ s; \bar{y} $t_c=50$ s; \bar{l} $t_c=100$ s; \bar{o} $t_c=300$ s; \bar{a} $t_c=500$ s; \bar{m} $t_c=1000$ s; \bar{d} $t_c=3000$ s; \bar{d} $t_c=5000$ s. La gráfica insertada corresponde al $\log(x)$ frente al $\log(t)$, para las muestras crecidas con tiempos largos.

Este estudio nos ha permitido mostrar la influencia de la estructura micromaclada del CdTe(111) crecido sobre GaAs(100), detectada mediante el análisis de difracción de rayos X, en su morfología superficial. Por otro lado, el análisis sistemático de la morfología superficial de las muestras para distintos tiempos de crecimiento, nos ha permitido detectar la existencia de dos tipos de mecanismos de crecimiento: uno 2D para tiempos de crecimiento cortos, donde la capa presenta la misma rugosidad que el sustrato tras el tratamiento térmico, que pasa a un modo 3D para tiempos largos en el que la rugosidad aumenta con el tiempo de depósito.

4.3. Crecimiento de CdTe sobre GaS

Finalmente, hemos realizado crecimientos MOCVD de CdTe sobre GaS, que presenta una estructura laminar [73], del grupo espacial $P6_3/mmc$ (D_{6h}^4). Los crecimientos se han realizado sobre GaS crecido en volumen, en nuestro propio laboratorio de crecimiento cristalino de la Universitat de València por el profesor V. Muñoz-Sanjosé, y han sido exfoliados en la orientación c (001), por el profesor A. Segura. Las particularidades de los materiales laminares, con enlaces débiles de tipo Van der Waals en la dirección c y una gran maleabilidad, pueden conducir a interesantes efectos, entre otros, la posibilidad de separar la capa del sustrato, debido a los enlaces débiles entre estos.

Como indicamos en el capítulo anterior, se ha crecido CdTe sobre un material laminar como la mica [74] por la técnica de “Hot Wall”, pero no mediante la técnica MOCVD. Nuestro objetivo ha sido, por tanto, el demostrar la viabilidad del método MOCVD en el crecimiento de estas estructuras, abriendo así una puerta a la generación de estructuras III-VI/II-VI. La caracterización preliminar estructural y morfológica que se ha realizado, demuestra las posibilidades del método. Esta caracterización se ha realizado mediante microscopía electrónica SEM y análisis de texturas mediante difracción de rayos X.

Tras el análisis del problema, las condiciones que hemos utilizado en el depósito, han sido $T_c = 383^\circ\text{C}$, un flujo molar de DMCD de $10 \mu\text{mol}/\text{min}$, ratio VI/II = 2 con un flujo total de 3.55 slm. Antes del crecimiento el sustrato se ha sometido a un tratamiento térmico a 363°C durante 10 min.

Las muestras han sido caracterizadas mediante microscopía electrónica de barrido y análisis de texturas mediante difracción de rayos X. Las muestras crecidas presentan un aspecto especular y no muestran defectos visibles a simple vista. La figura 4.3.I. muestra las imágenes de SEM, en las que se pueden apreciar unos defectos superficiales que han sido utilizados para enfocar, ya que la superficie presenta un aspecto uniforme y poco rugoso. La muestra crecida sobre el primer portasustrato presenta una mayor rugosidad que la crecida sobre el segundo, lo que probablemente es debido al mayor grosor de la capa, ver apéndice II.

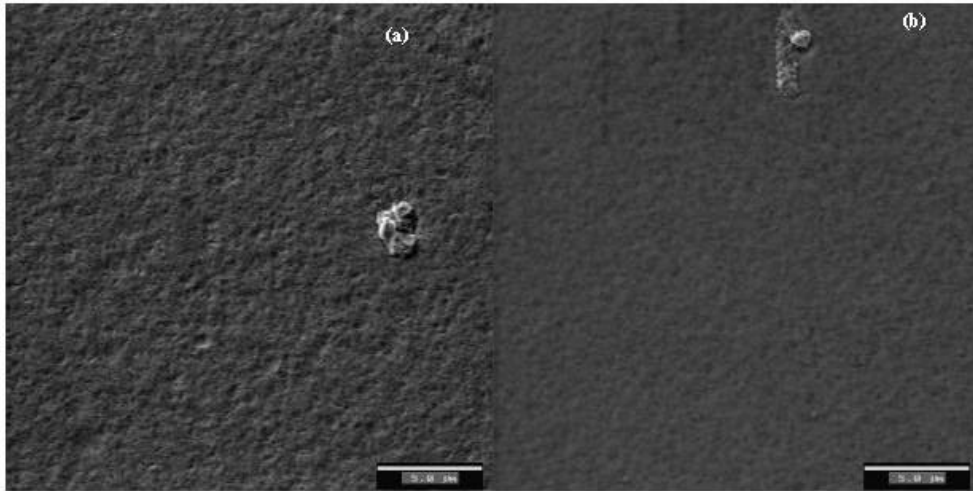


Figura 4.3.I: Imágenes SEM de la superficie del CdTe crecido sobre GaS, el marcador de escala representa 5 μm . **(a)** Muestra crecida sobre el primer portasubstrato; **(b)** muestra crecida sobre el segundo portasubstrato.

Por lo que respecta a la caracterización estructural mediante análisis de texturas, la figura 4.3.II, muestra las figuras de polos del CdTe(111), fig 4.3.II.(a), y del CdTe(400), fig 4.3.II.(b). La fig. 4.3.II.(a) está dominada por un pico central muy intenso, lo que indica que la muestra presenta una orientación preferencial (111). Este pico central presenta una mayor anchura que los picos centrales observados en el caso del CdTe crecido sobre GaAs, fig. 4.2.4.I, indicando presentan una calidad cristalina inferior, aunque hay que tener en cuenta que ni el proceso de crecimiento ni la preparación del substrato se han optimizado. Igual que en el caso del CdTe sobre GaAs, el pico central es doble y presenta una separación angular entre los dos picos de $\varphi \sim 180^\circ$ y $\chi \sim 6^\circ$, presentando una mayor separación que la observada sobre substratos de GaAs donde la separación era de $\chi \sim 3^\circ$. También se encuentran difracciones, aunque mucho menos intensas en $\chi \sim 70^\circ$, igual que en el caso del CdTe/GaAs, se observan 4 picos, dos separados $\varphi \sim 180^\circ$ entre ellos con una intensidad superior a la de los otros dos. El hecho que se observen cuatro picos en lugar de tres, correspondientes a las difracciones de la familia {111} se debe a que la muestra presenta micromaclas y cabría esperar una simetría de orden seis, como veremos en el caso de la figura de polos del CdTe(400). La causa de que la intensidad de los picos no sea la misma, y de que hasta incluso dos picos no aparezcan para la intensidad umbral usada en la

representación gráfica, está en que los dos sistemas de ejes definidos por las micromaclas, están inclinados uno respecto del otro $\chi \sim 6^\circ$, como se observa en el pico central, lo que origina que esta distorsión en las difracciones de la familia $\{111\}$, sea más patente que la que observamos en el caso del CdTe(111)/GaAs(100) donde la inclinación era de $\chi \sim 3^\circ$.

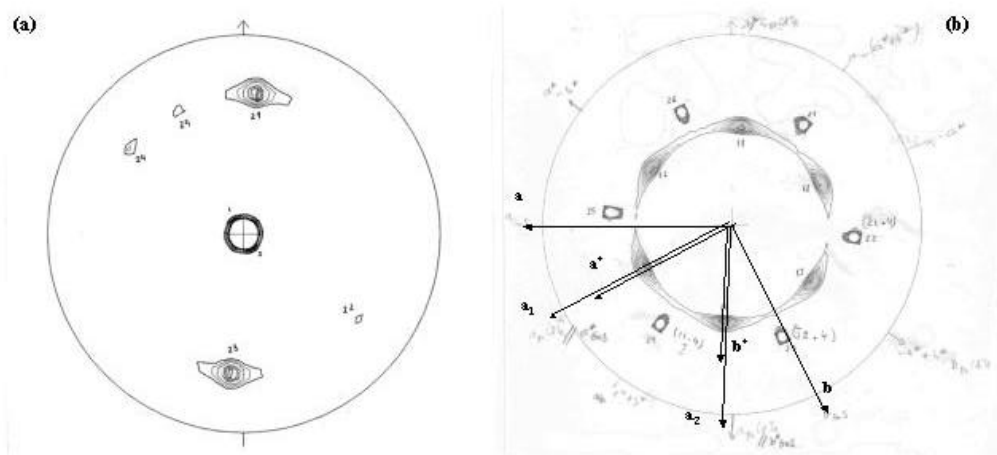


Figura 4.3.II: Figuras de polos realizadas sobre muestras de CdTe crecido sobre GaS. (a) Figura de polos del CdTe(111); (b) figura de polos del CdTe(400) para una muestra crecida durante 3000 s.

En la fig. 4.3.II.(b), podemos observar una banda con seis picos y un estrecho anillo sobre el que resaltan otros seis. Los seis picos diferenciados a $\chi \sim 66^\circ$, corresponden al sustrato GaS, en concreto a las difracciones del plano (114) y de sus equivalentes, debido a la simetría del grupo espacial $P6_3/mmc$. Estos picos de difracción nos dan los ejes \mathbf{a}^* y \mathbf{b}^* del sustrato. Al tratarse de la dirección (114), indica que los ejes del espacio recíproco se tienen que encontrar en el punto medio entre dos de estas direcciones. Así hemos definido el eje \mathbf{a}^* paralelo al sustrato y formando un ángulo $\varphi = -120^\circ$ con la dirección norte que está definida en la figura. El eje \mathbf{b}^* será paralelo al sustrato formando un ángulo $\varphi = 180^\circ$ con la dirección norte, es decir, un ángulo de 60° respecto al eje \mathbf{a}^* . Con esta definición y por las características del sistema hexagonal, el eje cristalino \mathbf{a} es paralelo al sustrato, formando un ángulo de $\varphi = -90^\circ$ respecto a la dirección norte, y el \mathbf{b} es paralelo a la superficie y formará un ángulo de $\varphi = 150^\circ$ respecto a la dirección norte, y por tanto formando un ángulo de 120° respecto al eje \mathbf{a} .

La aparición de un anillo en el espectro de texturas es indicativa de que tendríamos cristalitas con una orientación preferencial (111) perpendicular a la superficie, como indica 4.3.II.(a), pero girados al azar como el caso del CdTe crecido sobre vidrio, fig. 4.1.5.IV. Pero en el caso de las muestras crecidas sobre GaS, el anillo es mucho más estrecho que los anillos observados en el CdTe sobre vidrio, y sobre este anillo se distinguen claramente seis picos, correspondientes a las difracciones de la familia {100}, donde se presentan micromaclas, como ya analizamos en el caso del CdTe crecido sobre GaAs. La aparición de estos picos es indicativa de una textura en la dirección (111).

Se ha comprobado que las capas de CdTe se pueden separar fácilmente del sustrato de GaS, por lo que cabe esperar que entre el sustrato y la capa se forme un enlace de tipo van der Waals tal y como que se presenta en el GaS entre las láminas que se apilan en la dirección (001), como ya hemos comentado. La flexibilidad de los enlaces de van der Waals facilita la destensión de la capa y el crecimiento orientado de la capa de CdTe a pesar de que el sustrato presente una estructura muy distinta a la zinc-blenda del CdTe.

El análisis de texturas también nos permite definir los ejes cristalinicos de la capa de CdTe. Hemos definido el eje \mathbf{a}_1 , en la dirección que forma un ángulo de $\chi = 54.74^\circ$ con la dirección perpendicular a la superficie y que forma un ángulo de $\varphi = -120^\circ$ respecto a la dirección norte. Girando $\varphi = 120^\circ$ a la derecha, encontraremos sucesivamente, \mathbf{b}_1 y \mathbf{c}_1 con la misma posición de χ . Estos ejes definirán las direcciones principales del primer sistema de ejes de la muestra maclada. Para el segundo sistema de ejes, χ seguirá siendo 54.74° , girando \mathbf{a}_1 $\varphi = 60^\circ$ a la derecha encontraremos \mathbf{a}_2 a $\varphi = 180^\circ$, y girando sucesivamente 120° , encontraremos \mathbf{b}_2 a $\varphi = 60^\circ$, y \mathbf{c}_2 a $\varphi = -60^\circ$. Así \mathbf{a}_1 será paralelo a \mathbf{a}^* del sustrato y \mathbf{a}_2 será paralelo a \mathbf{b}^* , ver figura 4.3.II.

Por otra parte, la debilidad del enlace capa sustrato ha facilitado separar el CdTe del sustrato y obtener pequeñas piezas de CdTe $100 \times 100 \times 1 \mu\text{m}^3$, necesarias, entre otras posibles aplicaciones, para poder estudiar su comportamiento bajo altas presiones en una celda de yunques de diamante, lo que ha permitido estudiar tanto la dependencia con la presión y la temperatura de gap del CdTe [75], como la estructura electrónica y las propiedades ópticas de la fase rock-salt de alta presión del CdTe [76].

Referencias Capítulo 4

- [1] D.W. Shaw, Mechanisms in Vapour Epitaxy of Semiconductors, edited by C.H.L. Goodman in “*Crystal Growth. Theory and Techniques*” Vol. 1, Plenum Press, Nueva York (1974).
- [2] G. B. Stringfellow, “*Organometallic Vapor-Phase Epitaxy*”, Academic Press Inc. Boston (1989).
- [3] N.H. Karam, R. Sudharsanan, A. Mastrovito, M.M. Sanfacon, F.T.J. Smith, M. Leonard, and N.A. El-Masry, J. Electron. Mater. 24(5), (1995) 483-489.
- [4] H. Nishino, T. Saito, and Y. Nishijima, J. Crystal Growth. 165, (1996) 227-232.
- [5] M. Ekawa, K. Yasuda, S. Sone, Y. Sugiura, M. Saji, and A. Tanaka, J. Appl. Phys. 67(11), (1990) 6865-70.
- [6] H. Nishino, S. Murakami, H. Ebe, and Y. Nishijima, J. Crystal Growth 146, (1995) 619-623.
- [7] M. Levy, N. Amir, E. Khanin, Y. Nemirovsky, and R. Beserman, J. Crystal Growth 197, (1999) 626-629.
- [8] H. Schlichting, K. Gersten, “*Boundary Layer Theory*”, Ed. Springer, (2000).
- [9] R. Tena Zaera, trabajo del D.E.A. “*Estudi del procés de creixement de CdTe, HgTe i $Hg_{(1-x)}Cd_xTe$ per MOCVD. Simulació numérica*”, Universitat de Valencia, (2001).
- [10] R. Tena-Zaera, I. Mora-Seró, C. Martínez-Tomás, and V. Muñoz-Sanjosé, J. Optoelectron. Adv. Mater. 5(1), (2003) 97-108.
- [11] J. Elliot, and V.G. Kreismanis, J. Vac. Sci. Technol. B 10(4), (1992) 1428-31.
- [12] S.J.C. Irvine, J. Bajaj, and H.O. Sankur, J. Crystal Growth 124, (1992) 654-663.
- [13] M. Funaki, J.E. Lewis, T.D. Hallam, C. Li, S.K. Halder, A.W. Brinkman, B.K. Tanner, Semicond. Sci. Technol. 8, (1993) S200-S204.
- [14] V. Sallet, R. Druilhe, A. Tromson-Carli, A. Lusson, M. Rommeluere, C. Grattepain, Y. Marfaing, and R. Triboulet, Materials Letters 19, (1994) 99-104.
- [15] K. Yasuda, H. Hatano, T. Ferid, K. Kawamoto, T. Maejima, and M. Minamide, J. Electron. Mater. 24(9), (1995) 1093-97.
- [16] R.A. Berrigan, N. Maung, S.J.C. Irvine, D.J. Cole-Hamilton, and D. Ellis, J. Crystal Growth 195, (1998) 718-724.
- [17] H. Takigawa, H. Nishino, T. Saito, S. Murakami, and K. Shinohara, J. Crystal Growth 117, (1992) 28-32.
- [18] T. Ferid, M. Ekawa, K. Yasuda, A. Tanaka, and M. Saji, J. Crystal Growth 128, (1993) 613-616.
- [19] S.J.C. Irvine, J. Bajaj, R.V. Gil, and H. Glass, J. Electron. Mater. 24(5), (1995) 457-465.
- [20] W.S. Kuhn, D. Angermeier, R. Druilhe, W. Gebhardt, and R. Triboulet, J. Crystal Growth 183, (1998) 535-544.
- [21] L.M. Smith and J. Thompson, CHEMTRONICS 4, (1989) 60-70.
- [22] J. Van de Ven, G.M.J. Rutten, M.J. Raaijmakers, and L.J. Giling, J. Crystal Growth 76, (1986) 352-372.
- [23] S.J.C. Irvine, A. Stafford, M.U. Ahmed, P. Prete, and R. Berrigan, Prog. Crystal Growth and Charact. 35(2-4), (1997) 177-206.

- [24] S. Chapman y T.G. Cowling, “*Mathematical Theory of Non-Uniform Gases*” Ed. Cambridge University Press (1951).
- [25] S.J.C. Irvine, A. Hartley, and A. Stafford, *J. Crystal Growth* 221, (2000) 117-123.
- [26] J.E. Hails, *Advanced Materials for Optics and Electronics* 3, (1994) 151-161.
- [27] A.H. McDaniel, K.J. Wilkerson and R.F. Hicks, *J. Phys. Chem.* 99, (1995) 3574-3582.
- [28] A.J. Nelson, F. Hasoon, and D. Levi, *J. Vac. Sci. Technol. A* 12(5), (1994) 2803-2807.
- [29] R. Chakrabarti, S. Ghosh, S. Chaudhuri, and A.K. Pal, *J. Phys. D: Appl. Phys.* 32, (1999) 1258-1262.
- [30] T. Aramoto, S. Kumazawa, H. Higuchi, T. Arita, S. Shibutani, T. Nishio, J. Nakajima, A. Hanafusa, T. Hibino, K. Omura, H. Ohyama, and M. Murozomo, *Jpn. J. Appl. Phys.* 36, (1997) 6304-6305.
- [31] J.M. Rowe, R.M. Nicklow, D.L. Price, and K. Zanio, *Phys. Rev. B* 10(2), (1974) 671-675.
- [32] A.S. Pine and G. Dresselhaus, *Phys. Rev. B* 4(2), (1971) 356.
- [33] D.M. Korn, A.S. Pine, G. Dresselhaus and T. B. Reed, *Phys. Rev. B*, 8(2), (1973) 768.
- [34] M. Levy, N. Amir, E. Khanin, Y. Nemirovsky, and R. Beserman, *J.C.G.* 197, (1999) 626-629.
- [35] W.B. White en “*Encyclopedia of Materials Characterization*”, editat per C.R. Brundle, C.A. Evans Jr. and S. Wilson, Butterworth-Heinemann, Boston (1992).
- [36] K.H. Kim, and J.S. Chu, *Thin Solid Films* 141, (1986) 287.
- [37] H.R. Moutinho, F.S. Hasoon, F. Abulfotuh and L.L. Kazmerski, *J. Vac. Sci. Technol A* 13(6), (1995) 2877-2883.
- [38] H.R. Moutinho, M.M. Al-Jassin, D.H. Levi, P.C. Dippo and L.L. Kazmerski, *J. Vac. Sci. Technol A* 16(3), (1998) 1251-1257.
- [39] B.D. Cullity and S.R. Stock, “*Elements of X-Ray Diffraction*” 3ª Edición, Prentice Hall, Nueva Jersey, (2001).
- [40] F.J. Humphreys and M. Hatherly, “*Recrystallization and Related Annealing Phenomena*”, Pergamon, (1995).
- [41] P.L. Anderson, *J. Vac. Sci. and Technol. A* 4, (1986) 2162-68.
- [42] R.D. Feldman and R.F. Austin, *Appl. Phys. Lett.* 49(15), (1986) 954-956.
- [43] R.D. Feldman, D.W. Kisker, R.F. Austin, K.S. Jeffers and P.M. Bridgerbaugh, *J. Vac. Sci. and Technol. A* 4, (1986) 2234-38.
- [44] P.Y. Lu, L.M. Williams, S.N.G. Chu, *J. Vac. Sci. and Technol. A* 4, (1986) 2137-40.
- [45] P.D. Brown, J.E. Hails, C.J. Russell and J. Woods, *Appl. Phys. Lett.* 50, 1144 (1987).
- [46] J. Geiss, J.S. Gough, S.J.C. Irvine, J.B. Mullin and G.W. Blackmore, *Mat. Res. Soc. Symposium*, 90, (1987) 389.
- [47] T.T. Cheng, M. Aindow, I.P. Jones, “*Compound Semiconductor Epitaxy Symposium*” p581-586 (1994) *Mat. Res. Soc.*
- [48] T.T. Cheng, M. Aindow, I.P. Jones, J.E. Hails, and D.J. Williams, *J. Crystal Growth* 154, (1995) 251-261.

- [49] T.T. Cheng, M. Aindow, I.P. Jones, J.E. Hails, D.J. Williams and M.G. Astles, *J. Crystal Growth* 135, (1994) 409-422.
- [50] Yu. Yu. Loginov, P.D. Brown, C.J. Humphreys, *Phys. Solid State* 38(2), (1996) 272-277.
- [51] F. Desjonqueres, Tesis doctoral "*Etude de la Croissance de HgCdTe par OMCVD a Basse Temperature*", Université Paris VII, (1991).
- [52] S. Iida and K. Ito, *J. Electrochem. Soc.* 55, (1971) 768-771.
- [53] Cambridge Inst. LTD, "*Quantax 200 Series MOVPE Growth System Operators Manual*", suplemento "*Quantax 226 for II-VI Growth*", Cambridge Instruments, (1988).
- [54] Druilhe, F. Desjonquères, A. Katty, A. Tromson-Carli, D. Lorans, L. Svob, heurtel, Y. Marfaing, and R. Triboulet, *J. Crystal Growth* 101, (1990) 73-77.
- [55] I. Mora Seró, Tesis de Licenciatura "*Estudi de la sublimació del ZnSe mitjançant la tècnica CSVT*", Universitat de València, (1998).
- [56] G. Cohen-Solal, F. Bailly, and M. Barbé, *Appl. Phys. Lett.* 49(22), (1986) 1519-1521.
- [57] D.S. Buhaenko, S.M. Francis, P.A. Goulding, and M.E. Pemble, *J. Vac. Sci. Technol. B* 6(6), (1988) 1688-1693.
- [58] H.A. Mar, N. Salansky, and K.T. Chee, *Appl. Phys. Lett.* 44(9), (1984) 898-900.
- [59] R.D.Feldman, R.F. Austin, D.W.Kisker, K.S.Jeffers and P.M. Bridgerbaugh, *Appl. Phys. Lett.* 48(3), (1986) 248-250.
- [60] G. Cinader, A. Raciman, and A. Sher, *J. Vac. Sci. Technol. B* 9(3), (1991) 1634-1638.
- [61] S.J.C. Irvine, and J. Bajaj, *J. Crystal Growth* 145, (1994) 74-81.
- [62] I.B. Bhat, N.R. Tascar, and S.K. Ghandhi, *J. Electrochem. Soc.* 134, (1987) 195-198.
- [63] J. Zúñiga-Pérez, trabajo del D.E.A. "*Crecimiento de CdTe sobre zafiro: Método MOCVD*", Universitat de Valencia, (2003).
- [64] J.B. Mullin and S.J.C. Irvine, *Proc. Crystal Growth and Charact.* 29, (1995) 217-252.
- [65] A.L. Barabási, H.E. Stanley, "*Fractal concepts in Surface Growth*", Cambridge University Press, Cambridge (1995).
- [66] A.M. Keir, A. Graham, S.J. Barnett, J. Giess, M.G. Astles, and S.J.C. Irvine, *J. Crystal Growth* 101, (1990) 572-578.
- [67] H. Nagai, *J. Appl. Phys.* 45 (1974) 3789-3784.
- [68] W.F. Kolbe, D.F.Ogletree and M. Salmeron, *Ultramicroscopy* 369, (1992) 42-44.
- [69] C. Munuera, J. Zúñiga-Perez, J.F. Rommeleure, V. Sallet, R. Triboulet, F. Soria, V. Muñoz-Sanjosé and C. Ocal, *J. Crystal Growth* 264, (2004) 70-78.
- [70] A. Rudra, J.C. Grenet, P. Gibart, H. Heral, and A. Rocher, *J. Crystal Growth* 87, (1988) 535-546.
- [71] J.A. Venables, *J. Vac. Sci. Technol. B* 4, (1986) 870.
- [72] K.S. Shim, J. Myoung, O. Gluschenkov, K. Kim, C. Kim, and K. Robinson, *Jpn. J. Appl. Phys. B* 37(3), (1998) L313-L315.
- [73] O. Madelung, "*Semiconductors-Basic Data*" Springer, (1996).

- [74] S. Takeyama, Jpn. J. Appl. Phys. 35 part 2 6A, (1996) L715-L718.
- [75] S. Gilliland, J. González, H.S.Güder, A. Segura, I. Mora and V. Muñoz, phys. Stat. Sol. (b) 235(2), (2003) 441-445.
- [76] H.S. Güder, S. Gilliland, J.A. Sans, A. Segura, J. Gonzalez, I. Mora, V. Muñoz, phys. Stat. Sol. (b) 235(2), (2003) 509-513.

Capítulo 5

Crecimiento del HgTe

Como ya hemos comentado en diversas partes de esta memoria, uno de los intereses del estudio del crecimiento de HgTe radica en el hecho de obtener capas alternadas de CdTe y HgTe, que al interdifundirse dan lugar a una capa de $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$, semiconductor de gran aplicación en la detección infrarroja. Este proceso recibe el nombre de proceso de interdifusión de múltiples capas, en inglés Interdiffused Multylayer Process (IMP) [1], que explicaremos con más detalle en el capítulo siguiente, donde se van intercalando capas de CdTe y HgTe crecidas en sus condiciones óptimas. Así, es conveniente estudiar y caracterizar el crecimiento de HgTe.

Por otro lado, como comentamos en el capítulo tres, el punto clave en la obtención de HgTe por MOCVD, se encuentra en mantener la presión parcial de Hg sobre la capa en crecimiento de HgTe, superior a la presión de equilibrio a la temperatura de crecimiento. Para solucionar este problema, se desarrolló lo que se conoce como proceso híbrido [2, 3, 4], como comentamos en el capítulo 3. Pero el hecho de hacer pasar el flujo principal de gas portador sobre el baño de Hg caliente también introduce otro problema, la posible aparición de reacciones indeseadas en fase gaseosa en las regiones a baja temperatura antes de llegar al sustrato. Para solucionarlo, el mercurio elemental disuelto en el gas portador se introduce en el reactor por una entrada distinta a la del precursor de Te, lo que hace

variar notablemente las condiciones hidrodinámicas del proceso respecto al crecimiento del CdTe, condiciones que no han sido lo suficientemente investigadas en la literatura. Por estos motivos, el estudio del crecimiento MOCVD del HgTe también presenta un especial interés no sólo de cara al estudio del crecimiento MOCVD a partir de un elemento, si no también de cara a analizar las condiciones hidrodinámicas del crecimiento con doble entrada, proponiendo modelos cuyas predicciones se correspondan con los resultados experimentales, ya que el modelo de la doble entrada no es exclusivo del crecimiento MOCVD de HgTe, un ejemplo lo podemos encontrar en el crecimiento del ZnO [5, 6, 7], donde el precursor del Zn se introduce en el reactor por una vía diferente al alcohol, precursor del O, para evitar que reaccionen en la fase gaseosa a una temperatura más baja que la temperatura del sustrato

Este capítulo se subdivide en tres apartados, en el primero estudiaremos las consideraciones previas en lo relativo al crecimiento de HgTe, que como veremos difieren, en algunos aspectos, sensiblemente de las del CdTe. En el segundo apartado mostraremos el estudio de crecimiento del HgTe en función de la temperatura lo que nos llevará, entre otras cosas, a determinar la energía de activación del crecimiento. El último apartado lo destinaremos a estudiar el efecto de esta doble entrada, comparando cualitativamente los resultados obtenidos con las predicciones de una simulación numérica [8, 9].

5.1. Consideraciones previas

La presión parcial de Hg, sobre la capa en crecimiento de HgTe, es relativamente alta, del orden de 10^{-2} atm, para una temperatura de crecimiento de alrededor de 400°C [2, 3, 4], ver fig. 5.1.I., mientras que las presiones típicas de los precursores organometálicos son del orden de 10^{-3} - 10^{-4} atm. Para obtener una capa de HgTe la presión de Hg tendrá que ser superior a la presión de vapor de Hg sobre HgTe a la temperatura de crecimiento empleada. Debido a este hecho el uso de altas presiones de precursor organometálico de Hg no garantiza el crecimiento del HgTe a menos que el precursor se pirolize lo suficiente como para proporcionar la presión mínima de Hg que permita el crecimiento.

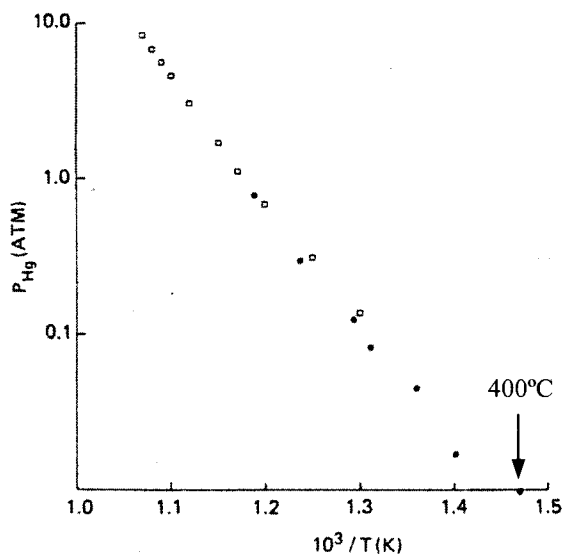


Fig. 5.1.I: Presión de equilibrio del Hg en función de $1/T$ para la frontera de fase del HgTe rico en Te [3]. Los datos pertenecen a los trabajos de (□) Brebrick y Strauss [10], y (•) Irvine y Mullin [2].

Para solucionar este problema se utiliza el proceso híbrido, que ya hemos comentado. Aunque se han realizado trabajos utilizando precursores metalorgánicos del Hg [11], el uso del sistema híbrido se encuentra generalizado [12, 13].

Por otro lado, las condiciones del crecimiento MOCVD de HgTe también deben atender a las condiciones que se derivan del proceso de pirólisis de los precursores. A diferencia del caso del crecimiento de CdTe, donde la pirólisis simultánea de DMCD y DIPTe reduce la temperatura de pirólisis efectiva del DIPTe [14], en el crecimiento de HgTe a partir de Hg elemental y DIPTe este efecto no se produce, por lo que la pirólisis del DIPTe disminuye en comparación con la que se producía en el caso del CdTe. Para paliar este inconveniente se pueden variar convenientemente los parámetros de crecimiento, aumentando la temperatura de crecimiento o disminuyendo el flujo total a través del reactor. Como ya analizamos en los capítulos 3 y 4, un aumento de la temperatura entraña una serie de aspectos colaterales que no la hacen la solución más apropiada para aumentar la pirólisis del DIPTe. Por lo que es más conveniente disminuir el flujo total, que también favorece la pirólisis, debido a que implica una disminución en la velocidad del gas, con el consiguiente aumento del tiempo en el que los precursores permanecen en la zona caliente del reactor, y por lo tanto de la pirólisis. Esta última es la solución que se adopta para

aumentar la pirólisis del DIPTe en el crecimiento de HgTe, usándose flujos totales de gas relativamente bajos, del orden de 1-2 slm [15, 16].

Una vez entendidos estos principios básicos que debemos seguir a la hora de realizar el crecimiento de HgTe, hace falta considerar otros factores. El crecimiento de HgTe de cara a conseguir capas de $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ por IMP, implica una serie de restricciones sobre el tipo de sustratos que podemos emplear. En los detectores de infrarrojos juega un papel determinante el tiempo de vida de los portadores minoritarios. Para que este sea grande, entre otros aspectos, se necesitan muestras con el menor número de defectos ya que estos pueden actuar como centros de recombinación [17, 18, 19, 20, 21, 22, 23]. Así el interés del crecimiento MOCVD de HgTe, desde el punto de vista tecnológico, se centra en su estudio sobre sustratos sobre los que se pueda conseguir capas de alta calidad cristalina, como es el caso del GaAs.

En los estudios previos que hemos realizado, se ha comprobado que el crecimiento directo de HgTe sobre GaAs no proporciona buenas capas. Sin embargo, el análisis de estos resultados, nos ha reportado algunas interesantes conclusiones sobre el crecimiento de HgTe. Una muestra de la morfología superficial de las capas de HgTe crecidas directamente sobre GaAs la encontramos en la figura 5.1.II. Como se puede apreciar, el sustrato no se halla completamente cubierto, se ha producido nucleación en diversos lugares del sustrato originando el crecimiento de granos de HgTe, como se ha determinado mediante EDS, que no han llegado a coalescer, dejando sin cubrir regiones donde no se ha producido la nucleación.

En la fig. 5.1.II.(a) podemos observar la superficie de una muestra crecida con una presión de Hg, p_{Hg} , de $5 \cdot 10^{-2}$ atm, presión superior a la necesaria para crecer la capa de HgTe, ver fig. 5.1.I., por lo que cabe descartar que el parcial recubrimiento del sustrato se deba a una evaporación motivada por la baja presión parcial del Hg. No obstante, en crecimientos realizados con una p_{Hg} inferior, la superficie no cubierta aumenta, por lo que se puede deducir que una mayor presión parcial de Hg, favorece la nucleación de HgTe y por el contrario, un aumento de la presión parcial aumenta la zona cubierta del sustrato, como efectivamente se observa para una $p_{\text{Hg}} = 7 \cdot 10^{-2}$ atm, fig 5.1.II.(b). Sin embargo, un aumento mayor de p_{Hg} no llega a cubrir totalmente la superficie, debido probablemente a

que el alto peso molecular del Hg incrementa considerablemente la densidad del fluido produciendo torbellinos de convección que no favorecen el crecimiento [13].

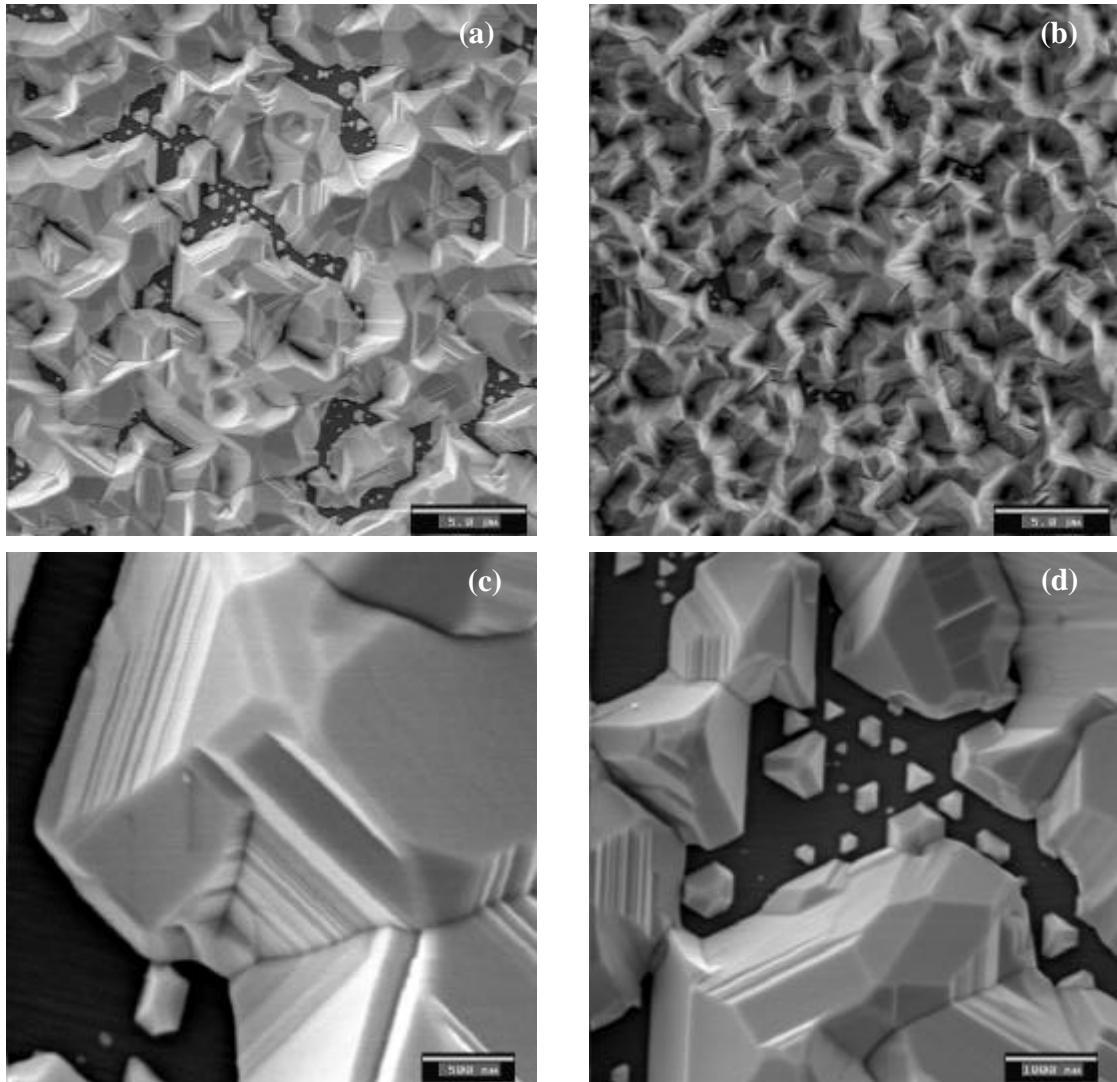


Fig. 5.1.II: Imágenes SEM de capas de HgTe crecidas directamente sobre el sustrato de GaAs. (a) MTGA113b $T_c=363^\circ\text{C}$, $T_{\text{Hg}}=256^\circ\text{C}$, $p_{\text{Te}}=1.2 \cdot 10^{-3}$ atm, $p_{\text{Hg}}=5 \cdot 10^{-2}$, el marcador de escala representa 5 μm ; (b) MTGA118b $T_c=363^\circ\text{C}$, $T_{\text{Hg}}=256^\circ\text{C}$, $p_{\text{Te}}=1.2 \cdot 10^{-3}$ atm, $p_{\text{Hg}}=7 \cdot 10^{-2}$, el marcador de escala representa 5 μm ; (c) Ampliación de la imagen de la superficie de MTGA113b, el marcador de escala representa 0.5 μm ; (d) Ampliación de la imagen de la superficie de MTGA113b, el marcador de escala representa 1 μm .

En la fig. 5.1.II.(c), la imagen ampliada nos muestra claramente la existencia de escalones, estos escalones en la superficie del HgTe crecido a partir de los vapores elementales también han sido observados por otros autores [2]. El enlace, relativamente

débil del Hg, en el HgTe puede producir que el Hg absorbido se difunda rápidamente por la superficie del cristal o incluso que éste se desabsorba. Los lugares más estables del Hg en los escalones favorecen el crecimiento en estas regiones, mientras que el crecimiento a partir de la nucleación en una superficie plana puede ser dificultoso, lo que también contribuiría a explicar que la superficie del sustrato no se cubra por completo.

La figura 5.1.II.(d) muestra una ampliación de la superficie de la capa MTGA113b. Junto a granos más desarrollados se aprecian pequeños granos en la superficie del GaAs. Algunos de estos granos tienen la forma de pirámide triangular característica del crecimiento (111) de una estructura zinc-blenda. Al igual que observamos para el CdTe, se puede apreciar que estos granos presentan dos orientaciones, una girada 180° respecto de la otra, lo que nos indica que el HgTe(111) también crecerá maclado sobre GaAs, debido a que la orientación de la capa estaba determinada principalmente por el tipo de enlace del Te en la superficie del GaAs [24], véase el apartado 4.2.2.

En la figura 5.1.III mostramos un ejemplo de los espectros de difracción de rayos X típicos de las muestras de HgTe crecidas directamente sobre sustratos de GaAs, en los que se aprecia la naturaleza policristalina del depósito.

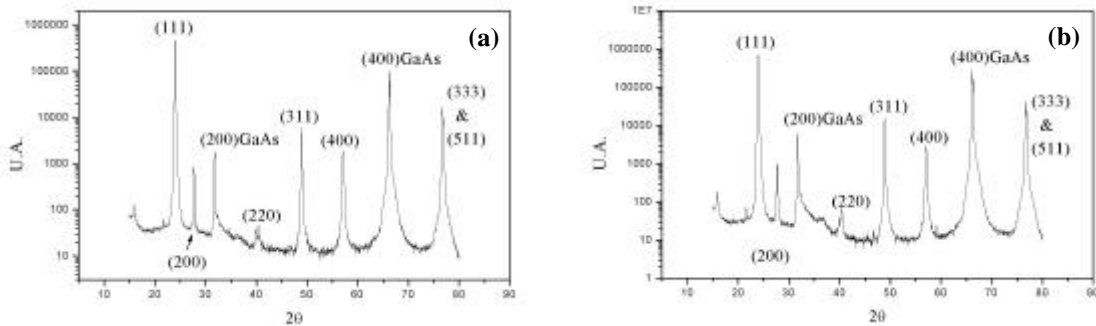


Fig. 5.1.III: Espectros de difracción de capas de HgTe crecidas directamente sobre el sustrato de GaAs. **(a)** MTGA117b $T_c=363^\circ\text{C}$, $T_{\text{Hg}}=256^\circ\text{C}$, $p_{\text{Te}}=1.2 \cdot 10^{-3}$ atm, $p_{\text{Hg}}=6 \cdot 10^{-2}$; **(b)** MTGA118b $T_c=363^\circ\text{C}$, $T_{\text{Hg}}=256^\circ\text{C}$, $p_{\text{Te}}=1.2 \cdot 10^{-3}$ atm, $p_{\text{Hg}}=7 \cdot 10^{-2}$.

Para evitar estos problemas hemos crecido una capa de transición¹ de CdTe sobre el sustrato de GaAs. El uso de la capa de transición se halla extendido, y en la bibliografía se

¹ En inglés “buffer layer”.

pueden encontrar ejemplos de diversos tipos de capas de transición de cara al crecimiento de $\text{Hg}_x\text{Cd}_{1-x}\text{Te}$ sobre GaAs, capas de CdTe [25, 26, 27, 28, 29], combinación de capas de CdTe, HgTe y $\text{Hg}_x\text{Cd}_{1-x}\text{Te}$ [27], capas de ZnTe [29, 30, 31, 32, 33, 34, 35, 36], de composición gradual de $\text{Cd}_{1-y}\text{Zn}_y\text{Te}$ [29, 37, 38], o incluso de $\text{Hg}_x\text{Mn}_{1-x}\text{Te}$ [39]. Las características de estas capas de transición influyen notablemente en la posterior capa de $\text{Hg}_x\text{Cd}_{1-x}\text{Te}$ [26, 29, 36]. El uso del ZnTe como capa de transición, sobre la que generalmente se deposita otra capa de CdTe, permite obtener de manera reproducible $\text{Hg}_x\text{Cd}_{1-x}\text{Te}$ y CdTe con orientación (100) sobre GaAs, ya que la diferencia entre el parámetro de red del ZnTe y del GaAs es del 7.9%, sensiblemente inferior a la diferencia del 14% que existe entre los parámetros del CdTe y el GaAs, y en la cual radica, como vimos en el capítulo anterior, la causa de que se pueda crecer CdTe (111) o (100) sobre GaAs(100). Así el ZnTe crece con orientación (100) sobre GaAs(100), y el CdTe o HgCdTe posteriormente crecido sobre él mantiene la orientación (100), ya que la diferencia entre el parámetro de red del ZnTe y del CdTe es de 6.2%. Este interés por obtener capas con orientación (100) se debe a que el $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}(100)$ presenta una orientación atractiva para el crecimiento de uniones p - n para fotodiodos infrarrojos, debido a varios motivos: la eficiencia de dopado con As, que es el elemento usado generalmente como aceptor [40]², en el $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}(100)$ es mayor que la obtenida para el $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}(111)$ [34, 41, 42]. También, las maclas, comunes en la orientación (111), que son fácilmente eliminadas en la dirección (100), actúan como centros eléctricamente activos [29, 33, 34, 37, 43]. Por otro lado, aunque la penetración de Ga en la capa de $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$, por interdifusión a través de la capa buffer, puede ser evitada con la utilización de una capa de transición de 0.5 μm [44], estos pueden incorporarse a la capa a través de la fase gaseosa [32, 37] y la incorporación de Ga es menor en el $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}(100)$ que en el $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}(111)$.

Por estas consideraciones hemos decidido llevar a cabo los crecimientos de HgTe creciendo en primer lugar una capa de transición de CdTe con orientación (100). Pero la orientación (100) también presenta un inconveniente, y es la alta densidad de defectos conocidos como hillocks, macrodefectos con tamaño de varias micras, que degradan el

² Para dopar las muestras de HgCdTe tipo p , se pueden utilizar elementos del grupo I de la tabla periódica en los lugares de los elementos del tipo II del material o elementos del grupo V en los puestos del Te. Por la alta difusividad de los elementos del grupo I no parece conveniente utilizarlos en la fabricación de uniones p - n estables. Los elementos del grupo V, como el As, tienen baja difusividad y se muestran ideales como dopantes de tipo p [40].

funcionamiento del Hg_{1-x}Cd_xTe(100) como fotodiodo [34, 45, 46]. El origen de los hillocks es incierto y se les atribuyen varias causas en la bibliografía: variaciones locales de composición [47], una nucleación 2D [48], o la propagación de defectos planos [49]. Se han sugerido varias soluciones, para evitar tanto las maclas como los hillocks, como incrementar el ángulo respecto a la orientación (111)B de la superficie de crecimiento [47] o crecer sobre GaAs con orientaciones (211) A, (311) B, (511) B [38, 50, 51], aunque con esto se pierden parte de los beneficios, que hemos comentado, del crecimiento en la orientación (100). Así, el caso ideal sería crecer con orientación (100) pero reduciendo al máximo el número de hillocks en la muestra.

El método que hemos utilizado para crecer la capa de transición de CdTe(100), es el descrito en el capítulo anterior. Como se puede observar en la fig. 5.1.IV este método produce capas de CdTe con baja densidad de hillocks, observándose estos defectos sólo de forma aislada, como el hillock que aparece cerca del centro de la fig. 5.1.IV(b), o no encontrándolos sobre amplias superficies, fig. 5.1.IV(a). Por otro lado ambas muestras presentan una superficie uniforme, si descartamos el hillock, lo que también es muy importante de cara a su uso como capa de transición.

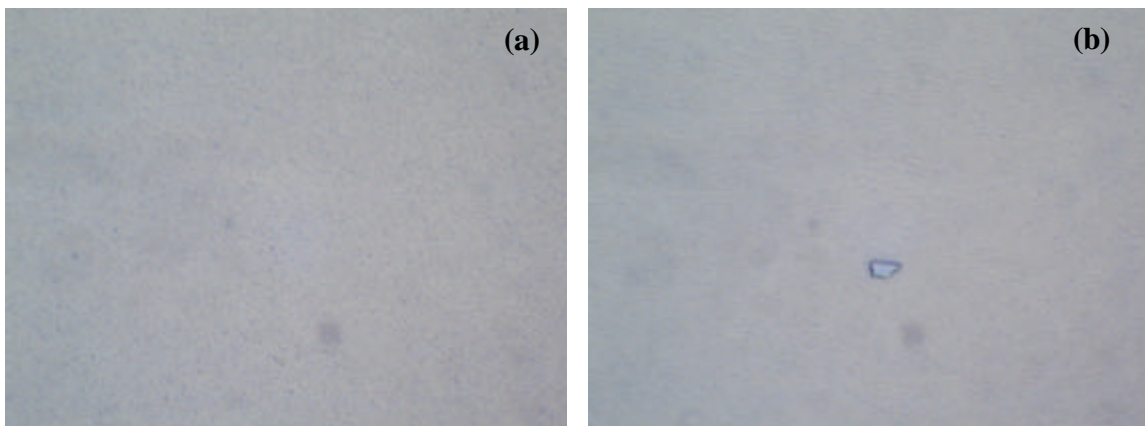


Figura 5.1.IV: Imágenes de microscopía óptica de muestras de CdTe(100) crecidas a $T_c = 363^\circ\text{C}$ con $n_{\text{DMCd}} = 10 \mu\text{mol}/\text{min}$, sin tratamiento químico, con un pretratamiento del sustrato a $T_i = 363^\circ\text{C}$ durante $t_i = 10 \text{ min}$, ratio VI/II=0.5, (a) CTGA215a; (b) CTGA215b.

En las fig. 5.1.V.(a) y (b) podemos observar las imágenes de SEM de la superficie de una muestra crecida en las mismas condiciones que la muestra de la fig. 5.1.IV. Como se puede apreciar en la fig. 5.1.V.(a), la superficie es uniforme, y no se aprecian

sobrecrecimientos correspondientes a hillocks. Una mayor ampliación, fig. 5.1.V.(b), nos permite apreciar pequeñas pirámides cuadradas características del crecimiento (100).

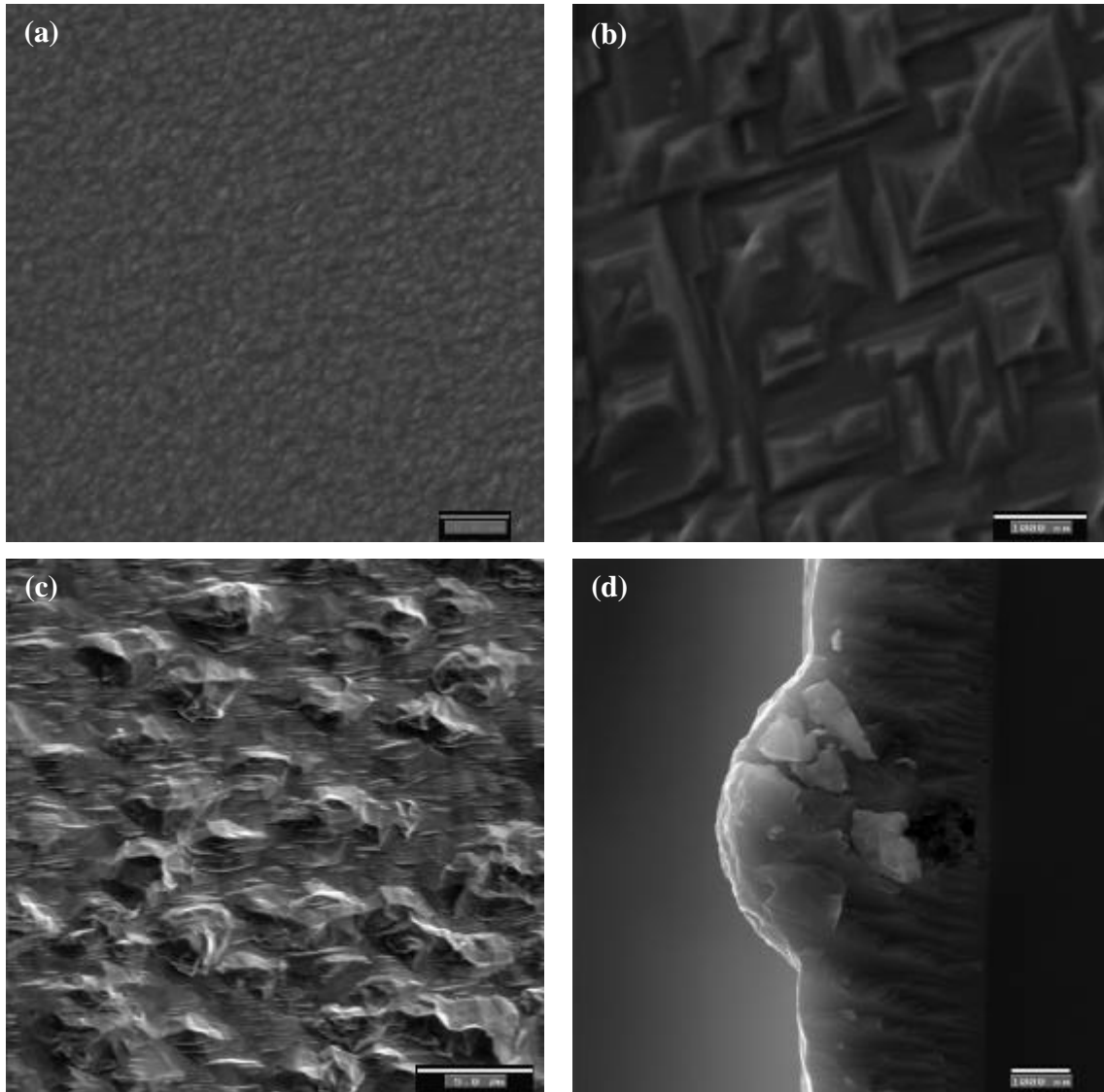


Figura 5.1.V: Imágenes de SEM de muestras de CdTe(100), (a) CTGA194a $T_c=363^\circ\text{C}$ con $n_{\text{DMCd}}=10\ \mu\text{mol}/\text{min}$, con un pretratamiento del sustrato a $T_i=363^\circ\text{C}$ durante $t_i=10\ \text{min}$, ratio VI/II=0.5, marcador de escala $5\ \mu\text{m}$; (b) ampliación de la imagen (a), escala $1\ \mu\text{m}$; (c) CTGA40a. $T_c=363^\circ\text{C}$ con $n_{\text{DMCd}}=10\ \mu\text{mol}/\text{min}$, con un pretratamiento del sustrato a $T_i=363^\circ\text{C}$ durante $t_i=10\ \text{min}$, ratio VI/II=2, escala $5\ \mu\text{m}$; (d) sección transversal de un hillock, escala $1\ \mu\text{m}$.

En la fig. 5.1.V.(c) observamos otra muestra de CdTe(100), crecida en distintas condiciones, ratio VI/II=2, mostrando la aparición de hillocks, en claro contraste con la

superficie que se observa para las muestras de las fig. 5.1.V.(a) y (b), crecidas según el método enunciado en el capítulo anterior para obtener de manera reproducible capas de CdTe(100). Estas capas de transición se han crecido con un grosor de $\sim 0.7 \mu\text{m}$, grosor suficiente para poder evitar la incorporación de Ga en la capa de HgTe mediante interdifusión a través de la capa de transición [44]. La diferencia entre los crecimientos de las figuras 5.1.V.(a) y (c), estriba únicamente en el ratio VI/II, que es de 0.5, para la muestra de la fig. 5.1.V.(a), y de 2, para la muestra de la fig. 5.1.V.(c). Nishino y Nishijima [48] también han observado una dependencia de la densidad de hillocks con la ratio utilizando un reactor vertical y baja presión. Lo que confirma que la ratio VI/II juega un papel decisivo en la densidad de hillocks obtenida.

En la fig. 5.1.V.(d) se muestra la sección de un hillock, en ella se puede apreciar una sección altamente defectuosa en su centro cerca de la intercara CdTe/GaAs. Como ya hemos comentado, algunos autores [49] sostienen que el origen de los hillocks se debe a defectos en la intercara, aunque otros [48] no han localizado defectos estructurales apreciables en ellos y creen que su origen se halla en un crecimiento 2D de islas, de modo que cuando el crecimiento en el escalón de la isla no está optimizado, una nueva isla 2D empieza a crecer sobre la primera, antes de que esta llegue a coalescer con las islas 2D que han nucleado a su alrededor, fomentando un mayor crecimiento en vertical y originando los hillocks. En el caso del hillock de la fig. 5.1.V.(d), parece apoyar la hipótesis del origen en defectos en la intercara, aunque debemos ser prudentes, ya que el defecto que se observa se ha podido producir en el proceso de clivado.

Este estudio previo realizado nos ha permitido establecer las condiciones de crecimiento para el HgTe, tanto por lo que se refiere a las condiciones de presión de Hg, como a la necesidad de emplear una capa de transición, en nuestro caso CdTe(100), que hemos caracterizado en función de la aparición de hillocks, característicos de este crecimiento [34, 45, 46], observándose que en las condiciones de crecimiento empleadas, con una ratio VI/II=0.5, su densidad es muy reducida, cuando no inexistente. La influencia de la ratio sobre la densidad de defectos no ha sido abordada en la amplia literatura del crecimiento MOCVD de estos materiales, exceptuando la referencia ya comentada [48], probablemente debido a que el DIPTe actúa como precursor limitante, y los crecimientos estándares no se han llevado a cabo en condiciones ricas en Cd. La metodología que hemos

propuesto proporciona muestras de CdTe(100) con una baja densidad de hillocks, lo que es de especial interés para las aplicaciones tecnológicas del material.

5.2. Estudio en función de la temperatura de crecimiento

Hemos estudiado la velocidad de crecimiento del HgTe en función de la temperatura sobre sustratos de GaAs, sobre los que previamente se ha depositado una capa de transición de CdTe(100) de $\sim 0.7 \mu\text{m}$. En los crecimientos se ha usado un flujo total de 1.1 slm, 0.9 slm se introducen por la entrada superior, en los que va diluido el DIPTe, y 0.2 slm por la entrada inferior del reactor. En la entrada inferior, como vimos en el capítulo 3, se halla el baño de Hg que se ha calentado a $T_{\text{Hg}} = 230^\circ\text{C}$, esta combinación de flujos y temperatura del baño de mercurio produce una presión de Hg en el reactor de 0.01 atm. Por otro lado, se ha usado una presión parcial de DIPTe de $6.8 \cdot 10^{-4}$ atm. Los resultados obtenidos se muestran en la figura 5.2.I.

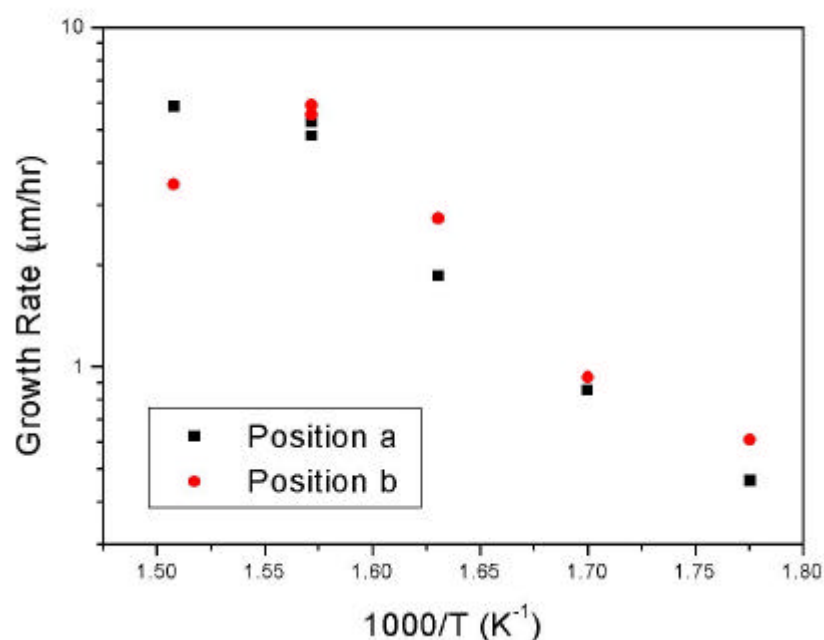


Figura 5.2.I: Velocidad de crecimiento del HgTe en función de la inversa de la temperatura de crecimiento, para dos posiciones distintas de los sustratos en el suscepto. Los sustratos en la posición “a” y “b” están situados a 6.4 y 11.7 cm de la entrada de gas al reactor, respectivamente.

Como se puede observar en esta gráfica la velocidad de crecimiento a temperaturas bajas, presenta un comportamiento exponencial, con la inversa de la temperatura, indicando que el proceso está limitado por la cinética de la reacción. A alta temperatura, esta dependencia con la temperatura se hace más suave indicando que el proceso pasa a estar limitado por difusión.

Igual que hicimos en el caso del CdTe, hemos simplificado toda la serie de reacciones involucradas en el crecimiento del HgTe, en una única reacción superficial global [9, 52]:



En esta reacción $\text{Res}_{(g)}$ representa los productos residuales. La velocidad de la reacción R_{HgTe} , y por tanto la velocidad de crecimiento en los procesos limitados cinéticamente, puede ser evaluada mediante la expresión, análoga a la (2.2):

$$R_{\text{HgTe}} = M_{\text{HgTe}} A_{0\text{HgTe}} C_{\text{DIPTe}} C_{\text{Hg}} \exp(-E_{\text{HgTe}} / RT) \quad (5.2)$$

donde M_{HgTe} es el peso molecular del HgTe, $A_{0\text{HgTe}}$ es el factor preexponencial, C_{DIPTe} y C_{Hg} son las concentraciones molares de DIPTe y Hg respectivamente, E_{HgTe} es la energía de activación, R es la constante de los gases ideales y T la temperatura en K.

Ajustando la velocidad de crecimiento en el rango de bajas temperaturas, a la ecuación (5.2), se ha encontrado una energía de activación del proceso de crecimiento de HgTe de $E_{\text{HgTe}} = 23.8$ kcal/mol, valor similar al encontrado por otros autores de 23.5 kcal/mol [53] o de 23 kcal/mol [54].

Las capas de HgTe, crecidas en las condiciones citadas, presentan una orientación (100) como se aprecia en los espectros de difracción que se muestran en la figura 5.2.II.

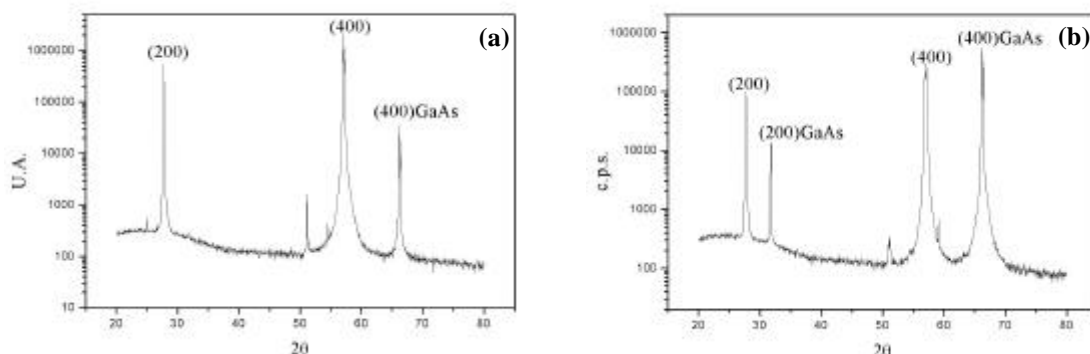


Fig. 5.2.II: Espectros de difracción de capas de HgTe crecidas directamente sobre CdTe(100)/GaAs(100). Flujo total de 1.1 slm, flujo a través del baño de Hg de 0.2 slm, $T_{\text{Hg}}=230^{\circ}\text{C}$, $p_{\text{Hg}}=10^{-2}$ atm, $p_{\text{Te}}=6.8 \cdot 10^{-4}$ atm **(a)** MTGA200 $T_c=363^{\circ}\text{C}$; **(b)** $T_c=290^{\circ}\text{C}$.

En estos espectros sólo se observan las difracciones de los planos pares de la familia $\{h,0,0\}$ del HgTe cúbico³. La intensidad relativa de los picos de difracción correspondientes al HgTe, respecto a los picos del sustrato de GaAs, es mayor en la fig. 5.2.II(a) que en (b), debido a que la muestra de la fig. 5.2.II(a) presenta un grosor superior al de la muestra de la fig. 5.2.II(b). Por otro lado en ambas muestras se observa un pico de difracción a $2\theta \sim 51^{\circ}$, este pico también es discernible en los espectros de difracción realizados sobre las capas de CdTe(100) crecidas en las mismas condiciones que la capa de transición empleada, figura 4.2.2.V.(e) y (f). Como señalamos en el apartado 4.2.2. el crecimiento de CdTe se origina en la aparición de racimos $\text{Ga}^{\text{Ga}} > \text{Te} - \text{Te} - \text{Te} < \text{Ga}^{\text{Ga}}$ [24, 55, 56, 57, 58], por lo que podríamos esperar observar algún tipo de difracción correspondiente a un compuesto formado por Ga y Te. En este caso el pico citado ($2\theta \sim 51^{\circ}$) se podría asociar a la difracción (311) del Ga_2Te_3 , que se encuentra en $2\theta = 51.38^{\circ}$ (JCPDS, PDF Card: 351490), que al igual que el GaAs y el CdTe presenta una estructura cristalina perteneciente al grupo espacial $F\bar{4}3m$.

El rango de temperatura de crecimiento que se ha mostrado ideal para el crecimiento del $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ por IMP es entre 350 y 400°C . En este rango de temperaturas se puede obtener la completa interdifusión y sigue permitiendo el crecimiento de estructuras con

³ Para el grupo espacial del HgTe y del CdTe, $F\bar{4}3m$, las difracciones de los planos impares de la familia $\{h,0,0\}$ se anulan.

uniones [59]. Así es conveniente obtener capas de HgTe monocristalinas y que presenten una buena morfología superficial en este rango, de cara a establecer las condiciones óptimas de crecimiento del HgTe, condiciones que serán empleadas en el crecimiento de las multicapas de HgTe-CdTe del crecimiento IMP. De las diferentes condiciones de crecimiento la única que es conveniente fijar tanto para el crecimiento de las capas de HgTe, como de CdTe es la temperatura de crecimiento, ya que debido a la inercia térmica el cambio de temperatura no se puede realizar de manera rápida, como el de otras condiciones (el flujo total o el tipo y cantidad de precursores). Con esta idea hemos caracterizado la morfología de las muestras de HgTe crecidas a 363°C , la misma T_c que hemos empleado en la caracterización de varios aspectos del crecimiento del CdTe.

Las figuras 5.2.III(a) y (b) muestra imágenes de SEM de la morfología superficial de las capas crecidas a $T_c = 363^\circ\text{C}$. En la imagen 5.2.III(a) se puede apreciar que las muestras son uniformes y presentan una morfología suave, no se aprecian hillocks, que son típicos de las capas crecidas sobre GaAs con orientación (100), esto es debido a que la capa de transición, tampoco los presenta, o los presenta en baja densidad, y el comienzo del desarrollo de los hillocks se sitúa en la intercara substrato-capa [47, 48, 49]. En algunas muestras, al observar la superficie con mayor amplificación como en la fig. 5.2.III(b), se aprecian las trazas de unos surcos que apuntan en la misma dirección. Este tipo de morfología ha sido observada por otros autores [3], la fig. 5.2.III(c) muestra la superficie de una capa de HgTe sobre CdTe extraída de este trabajo, en ella también se puede apreciar surcos que apuntan preferentemente en la misma dirección, aunque en su caso estos surcos están mucho más pronunciados, afectando dramáticamente a la morfología superficial, mientras que en las capas que nosotros hemos crecido la superficie es mucho más lisa. El origen de esta morfología se puede encontrar en el hecho de que los lugares más estables del Hg en los escalones, favorecen el crecimiento en estas regiones, mientras que el crecimiento a partir de la nucleación en una superficie plana puede ser dificultoso. La causa de que los surcos apunten en la misma dirección puede ser la misma que produce la aparición de surcos en el substrato de GaAs a $T_i = 580^\circ\text{C}$, que analizamos en el apartado 4.2.4. En la estructura zinc-blenda las direcciones $[011]$ y $[01\bar{1}]$ no son equivalentes [60], y las velocidades de crecimiento lateral de los escalones en estas dos direcciones serán diferentes.

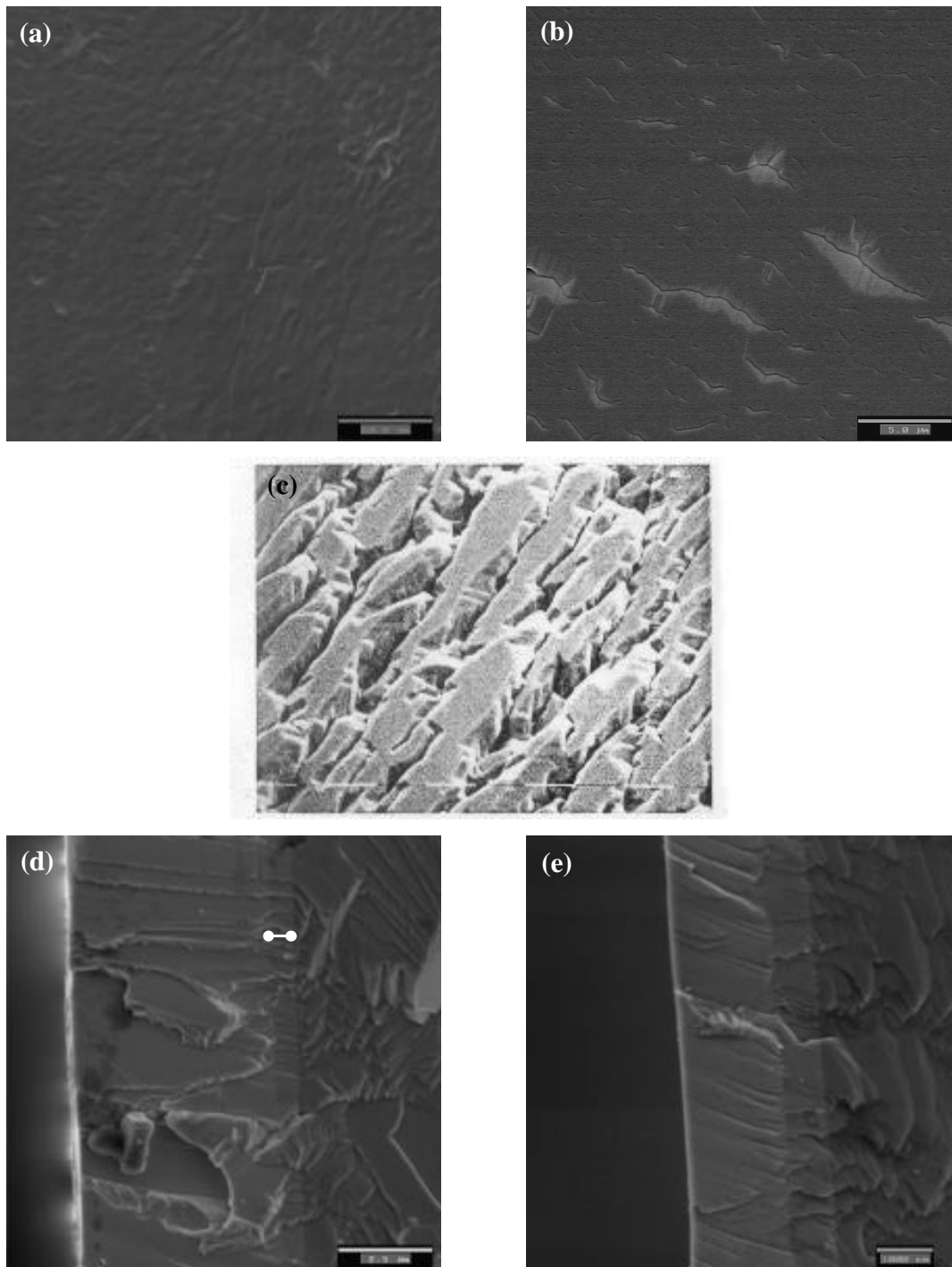


Fig. 5.2.III: Imágenes SEM de capas de HgTe. Flujo total de 1.1 slm, flujo a través del baño de Hg de 0.2 slm, $T_c=363^\circ\text{C}$, $T_{\text{Hg}}=230^\circ\text{C}$, $p_{\text{Hg}}=10^{-2}$ atm, $p_{\text{Te}}=6.8 \cdot 10^{-4}$ atm, excepto (c) (a) Escala 50 μm ; (b) Detalle, escala 5 μm ; (c) Superficie de una muestra de HgTe crecida sobre CdTe [3], el marcador de escala en blanco y negro que aparece en la parte inferior indica 10 μm ; (d) Sección, escala 2.5 μm , el indicador blanco indica la posición de la capa de transición de CdTe; (e) Sección de una muestra crecida a $T_c=340^\circ\text{C}$, escala 1 μm .

Por otro lado, la fig. 5.2.III(d) muestra la sección de una muestra en la que se aprecia claramente la uniformidad y la ausencia de rugosidad de las capas crecidas bajo estas condiciones. Con un indicador blanco se ha señalado la posición de la capa de transición de CdTe. Esta capa de transición es más fácilmente observable en la fig. 5.2.III(e), donde la capa de HgTe se ha crecido a $T_c = 340^\circ\text{C}$ durante una hora, y presenta un grosor inferior a las capas crecidas a $T_c = 363^\circ\text{C}$ en el mismo tiempo. En esta imagen, también se puede observar como las estructuras originadas en el sustrato en el proceso de clivado continúan en la capa de transición y en la capa de HgTe, indicando una buena epitaxia en la dirección (100).

Como indican las imágenes SEM y los espectros de difracción de rayos X se han obtenido capas de HgTe, con buenas características estructurales, uniformes y lisas, y con orientación (100) sobre sustratos de GaAs(100) sobre los que previamente se ha depositado una capa de CdTe(100).

5.3. Problema de la doble entrada

En el proceso híbrido que hemos utilizado el Hg y el DIPTe se introducen en el reactor a través de entradas distintas, el Hg por la entrada inferior donde se sitúa el baño de Hg elemental, y el DIPTe por la superior. Este hecho permite evitar reacciones indeseadas en fase gaseosa en las regiones a baja temperatura antes de llegar al sustrato, pero también causa que los precursores no se hallen mezclados al entrar en el reactor, como es el caso del DMCd y DIPTe en el crecimiento del CdTe, lo que, como veremos, implicará considerables variaciones en el régimen hidrodinámico que afectarán al crecimiento de HgTe. En este sentido se ha realizado una simulación numérica del proceso de crecimiento MOCVD del HgTe teniendo en cuenta esta doble entrada y se ha comparado con los resultados experimentales.

5.3.1. Simulación numérica de la doble entrada

El estudio numérico puede ayudarnos a entender las especiales características que introducirá en el crecimiento del HgTe el uso de una la doble entrada, que se debe tener en cuenta a la hora de diseñar las experiencias de crecimiento y de mejorar el diseño de los reactores de cara a aplicaciones comerciales [61], y es un campo en el que todavía encontramos pocas referencias en la literatura pese a su indudable interés. El problema de la doble entrada no es exclusivo del crecimiento de HgTe, Hardtdegen et al. [62] utilizan un modelo numérico 3D para estudiar la influencia de la doble entrada en el crecimiento de AlAs/GaAs donde los precursores TMAI y TMGa se introducen en el reactor por una entrada y el precursor de arsénico, H₃As, por otra.

En nuestro caso, se ha colaborado en el trabajo de simulación numérica del crecimiento de HgTe por MOCVD, ver subapartado 2.1.5 y referencias [8, 9]. En la simulación, se ha optado por simplificar la cadena de reacciones por una reacción global superficial (5.1), de igual modo que hicimos para el CdTe. Los parámetros de Arrhenius empleados en la simulación se han extraído de los datos experimentales del trabajo de Irvine y Bajaj [53]

Para fijar la presión de mercurio, p_{Hg} , en el reactor disponemos de dos parámetros que podemos modificar. Por un lado, el flujo de H₂ que pasa sobre el baño de Hg, F_{H_2-Hg} , y por otro la temperatura del baño, que fijará la presión de vapor del Hg en el baño, p_{0Hg} . Así, fijando uno de los dos parámetros y empleando la expresión (2.17), podemos hallar el otro para obtener la p_{Hg} deseada, de forma que si la temperatura del baño es elevada el flujo que deberemos hacer pasar a través de él será inferior que el que necesitaremos introducir si la T_{Hg} fuera inferior, para obtener una misma p_{Hg} en el reactor. Este hecho causa que las condiciones hidrodinámicas del crecimiento de HgTe varíen para una misma p_{Hg} en función del flujo a través de la entrada inferior. Este efecto en el flujo no se tiene en el caso de los precursores metalorgánicos ya que el flujo que obtenemos es siempre constante e independiente del flujo a través del burbujeador del metalorgánico, gracias al sistema de doble MFC del que disponen estas líneas, como vimos en el capítulo 2.

En la figura 5.3.I.(a) se muestran los resultados obtenidos mediante simulación numérica, de distintos procesos con las mismas condiciones de flujo total (2 slm) y de presión parcial nominal de los precursores, $p_{\text{Hg}} = 0.01 \text{ atm}$, $p_{\text{DIPTe}} = 8 \cdot 10^{-4} \text{ atm}$, suponiendo el caso de una entrada y tres casos con dobles entrada y con distintos flujos a través de la entrada inferior.

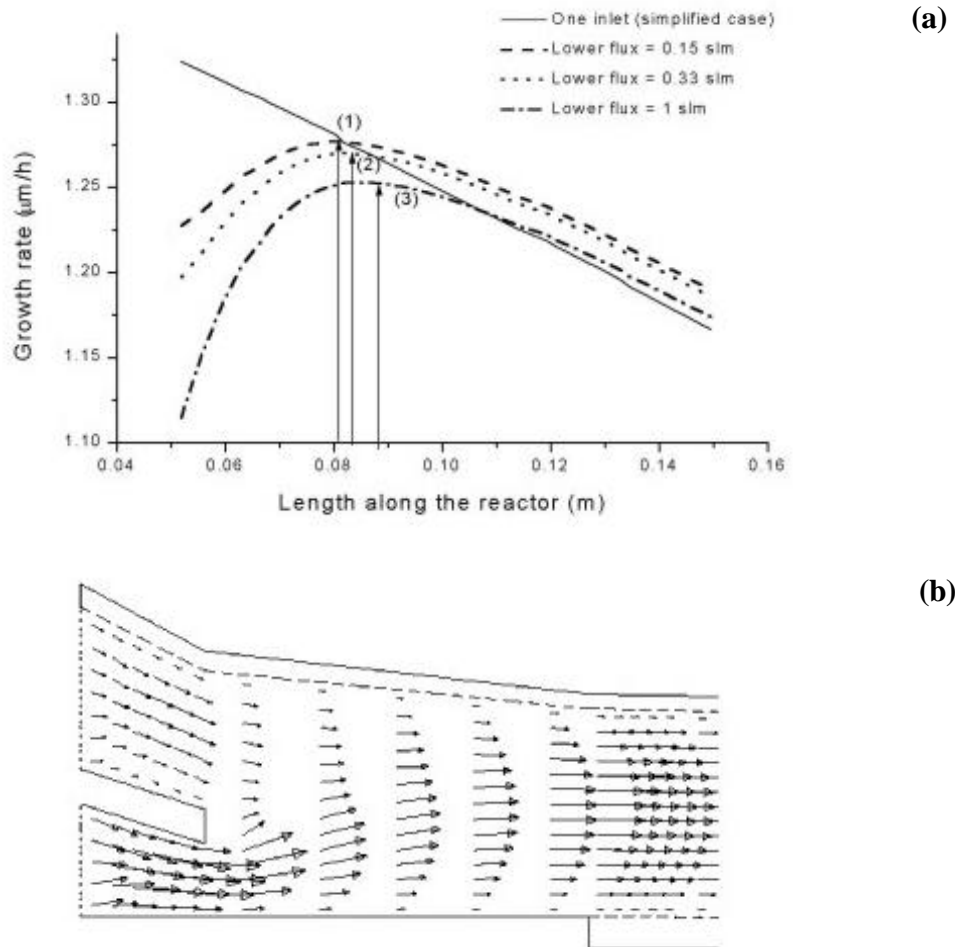


Figura 5.3.1.I: (a) Velocidad de crecimiento del HgTe, calculada numéricamente, en función de la posición en el suscepter considerando la doble entrada para tres casos: $F_{\text{H}_2-\text{Hg}} = 0.15 \text{ slm}$ ($T_{\text{Hg}} = 240^\circ\text{C}$), 0.33 slm ($T_{\text{Hg}} = 235^\circ\text{C}$), 1 slm ($T_{\text{Hg}} = 200^\circ\text{C}$), el flujo total (2 slm), $p_{\text{DIPTe}} = 8 \cdot 10^{-4} \text{ atm}$, $p_{\text{Hg}} = 0.01 \text{ atm}$, también se muestra el caso de una sola entrada y se indican los máximos de las velocidades de crecimiento para cada caso; (b) Cálculo numérico del campo de velocidades en la zona del reactor cercana a la doble entrada para un $F_T = 2 \text{ slm}$ (1 slm por la entrada superior y otro por la inferior) [9].

Para que la presión parcial de Hg sea siempre la misma para distintos flujos a través de la entrada inferior, en las distintas simulaciones mostradas en la fig. 5.3.I.(a) se ha elegido convenientemente una temperatura del baño de Hg, que será distinta en cada caso, siendo más alta para un flujo inferior. La línea continua muestra la velocidad del crecimiento obtenida en el hipotético caso que el Hg y el DIPTe se introdujeran por la entrada superior y que no difiere mucho de la tendencia general que observábamos en el caso del crecimiento de CdTe, ver fig. 4.1.1.II, sin embargo al introducir la doble entrada donde el precursor de Te entra por la entrada superior y el de Hg por la inferior, el comportamiento varía significativamente.

El hecho más destacable, comparando el crecimiento con una sola entrada con el crecimiento con doble entrada, es la reducción de la velocidad de crecimiento en la parte del susceptor más cercana a la entrada de gases. La causa de este fenómeno se puede obtener claramente, analizando el campo de velocidad del flujo en esta parte del reactor, fig. 5.3.I.(b). Como se observa en esta figura, el flujo a través de la entrada inferior sufre un desplazamiento hacia arriba como consecuencia de la mayor velocidad del fluido en la entrada inferior, debido a una sección más pequeña que la de la entrada superior. Este movimiento hacia arriba compensa, en parte, el desplazamiento hacia abajo del flujo de la entrada superior lo que origina una disminución de la convección del DIPTe en la dirección vertical y la consiguiente disminución del número de moléculas de DIPTe que llegan al susceptor, reduciéndose así la velocidad de crecimiento.

Como se muestra en la figura 5.3.I.(a) esta reducción de v_c en la parte inicial aumenta a medida que aumentamos el flujo a través de la entrada inferior. Este efecto se reduce a lo largo del reactor siguiendo v_c un comportamiento similar al del caso de la entrada única, en la parte final del susceptor, aunque el efecto del distinto flujo en la entrada inferior se pone de manifiesto en todo el susceptor, ya que se observa que la velocidad de crecimiento no sólo disminuye en la parte delantera del susceptor, si no a lo largo de todo este, si aumentamos el flujo a través de la entrada inferior.

Por otro lado, también se ha simulado el crecimiento de HgTe, manteniendo constante la presión de los precursores, $p_{\text{Hg}} = 0.01 \text{ atm}$, $p_{\text{DIPTe}} = 6.7 \cdot 10^{-4} \text{ atm}$, variando el flujo total, pero manteniendo fija la relación entre el flujo en la entrada inferior y la superior en 0.33, lo que permite mantener fija la T_{Hg} en 210°C . En la fig. 5.3.1.II. se

muestra el resultado de la simulación teórica para una relación entre flujos de 0.33. Como se puede observar en la figura, un aumento del flujo total produce un aumento en la velocidad de crecimiento, especialmente significativo en la parte final del suscepto, al contrario de lo observado en la simulación del crecimiento de CdTe (fig. 4.1.1.II).

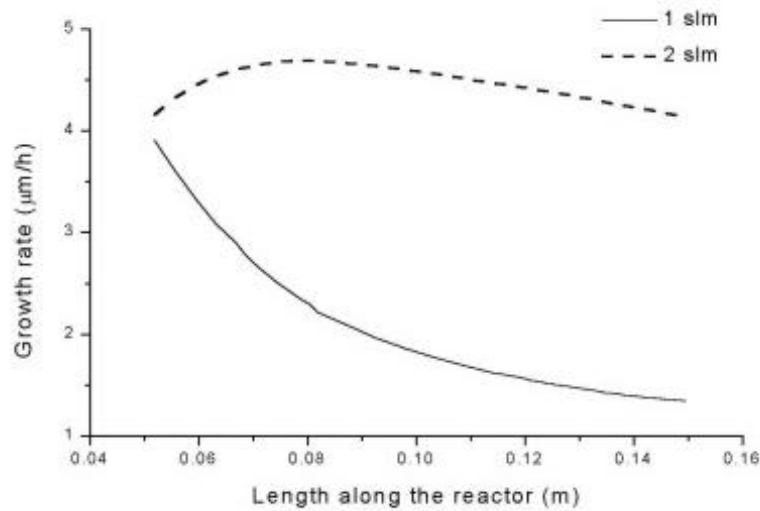


Figura 5.3.1.II: Velocidad de crecimiento del HgTe, calculada numéricamente, en función de la posición en el suscepto considerando la doble entrada para $F_T = 1$ y 2 slm, otros parámetros: $p_{\text{DIPTe}} = 8 \cdot 10^{-4}$ atm, II/VI ratio = 12.5, $T_{\text{Hg}} = 210^\circ\text{C}$ (ratio entre el flujo a través de la entrada inferior y el flujo total= 0.33) [9].

5.3.2. Resultados experimentales

Hemos estudiado experimentalmente la velocidad de crecimiento del HgTe, para diversos flujos totales y diversas relaciones de flujos entre la entrada superior y la inferior en función de la posición del sustrato en el suscepto. Para ello hemos colocado varios sustratos de GaAs(100) de un área aproximada de $8 \times 12 \text{ mm}^2$ a lo largo del suscepto, sobre los que previamente se había depositado una capa de transición de CdTe(100) de $\sim 0.7 \mu\text{m}$. Tras el crecimiento las muestras han sido clivadas y su sección estudiada mediante microscopía SEM, la velocidad de crecimiento se ha hallado suponiendo una velocidad uniforme a lo largo de toda la duración del crecimiento.

En la figura 5.3.2.I. podemos observar los resultados obtenidos experimentalmente para un $F_T = 2$ slm, $p_{\text{Hg}} = 0.01$ atm, $p_{\text{DIPTe}} = 6.7 \cdot 10^{-4}$ atm, variando el flujo a través de la entrada inferior y cambiando la T_{Hg} para mantener p_{Hg} constante. $T_{\text{Hg}} = 230^\circ\text{C}$ para un flujo

a través de la entrada inferior de 360 sccm y $T_{\text{Hg}} = 240^\circ\text{C}$ para un 250 sccm. Como se puede apreciar, los resultados experimentales, siguen las predicciones mostradas por la simulación numérica, fig. 5.3.1.I. Se observa una disminución de la velocidad de crecimiento en la primera parte del suscepto, efecto que no se observaba en el crecimiento de CdTe, ver fig. 4.1.4.I. Además la velocidad de crecimiento aumenta si disminuimos el flujo a través de la entrada inferior, como también predecía la simulación.

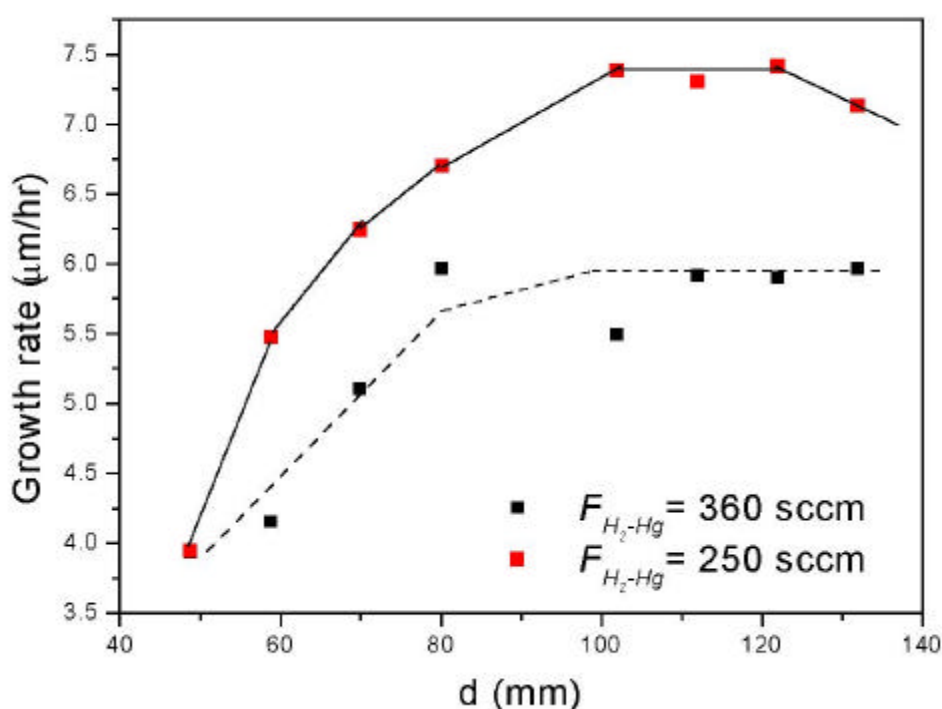


Figura 5.3.2.I: Velocidades de crecimiento a lo largo del suscepto, donde d es la distancia a la entrada de gases, halladas experimentalmente para un $F_T = 2$ slm, $p_{\text{Hg}} = 0.01$ atm, $p_{\text{DIPTe}} = 6.7 \cdot 10^{-4}$ atm, variando el flujo a través de la entrada inferior cambiando la T_{Hg} para mantener p_{Hg} constante (las líneas sólo sirven como guía).

Sin embargo, se aprecian algunas discrepancias entre la simulación y los resultados experimentales. En el caso experimental el máximo de la velocidad de crecimiento se obtiene en un punto del suscepto más alejado de la entrada de gases, que en el caso de la simulación numérica. La causa de este efecto puede encontrarse en el hecho de que al modelizar el reactor, las distintas dimensiones se obtienen a partir de los planos de éste y no mediante medidas directas, que son, en algunos casos inaccesibles. Este hecho es

especialmente significativo por lo que respecta a la hora de la determinación de las secciones de la entrada superior y la inferior, ya que estas determinan la velocidad del flujo en el inicio del susceptor, y su efecto se puede apreciar en la fig. 5.3.1.I.(b). Aunque el reactor de cuarzo se ajusta a las medidas diseñadas en los planos, estas pueden variar ligeramente, así una variación de 2 mm en la altura de la sección inferior causa una reducción en la sección inferior de ~20%, con su consiguiente influencia en la velocidad del flujo.

Por otro lado, las velocidades de crecimiento obtenidas experimentalmente son superiores a las de la simulación numérica a partir de los parámetros de Arrhenius obtenidos de los datos experimentales del trabajo de Irvine y Bajaj [53], $E_{HgTe} = 23.5$ kcal/mol y $A_{HgTe} \approx 10^9 \text{ m}^4 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$, mientras que el resultado obtenido de nuestro estudio experimental de la velocidad de crecimiento en función de la temperatura, del apartado anterior, proporciona unos parámetros $E_{HgTe} = 23.8$ kcal/mol y $A_{HgTe} \approx 10^{14} \text{ m}^4 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$. El valor A_{HgTe} es superior en nuestro caso por lo que cabe esperar, como se observa, una mayor velocidad de crecimiento como predice la relación (5.2)⁴. Dado que nuestro interés no era el estudio cuantitativo, no se han realizado los cálculos para nuestros datos experimentales. Siendo los resultados numéricos previos al estudio experimental por nosotros realizado, hemos preferido mantener estos valores y extraer las conclusiones del estudio que las motivó.

Estos resultados numéricos también nos ayudan a comprender la diferencia cualitativa entre los resultados obtenidos para la velocidad de crecimiento de capas de CdTe y HgTe. A primera vista pudiera parecer que el comportamiento del HgTe en función de la temperatura, fig. 5.2.I., es análogo al del CdTe, fig. 4.2.3.I, pero una inspección más detallada pone de manifiesto que en el caso del HgTe, la velocidad de crecimiento en la posición “b”, a 11.7 cm de la entrada de gases, es superior a la velocidad de crecimiento en

⁴ El hecho de que en nuestro caso A_{HgTe} sea cinco ordenes de magnitud superior a la de la referencia [53], no supone que v_c haya de aumentar en la misma proporción en la simulación numérica como predice la relación (5.2), ya que en el cálculo de A_{HgTe} , a partir de los datos experimentales, hemos considerado las concentraciones nominales de precursores y la simulación tiene en cuenta las concentraciones calculadas en el susceptor. Para calcular adecuadamente este parámetro deberíamos seguir el proceso iterativo que utilizamos en el caso del CdTe y que se explica en el apartado 4.1.4.

la posición “a” más cercana a la entrada de gases, a 6.4 cm, mientras que en el caso del CdTe observábamos lo contrario.

Finalmente, y para completar el estudio, hemos realizado crecimientos de HgTe, manteniendo constante la presión de los precursores, $p_{\text{Hg}} = 0.01 \text{ atm}$, $p_{\text{DIPTe}} = 6.7 \cdot 10^{-4} \text{ atm}$, variando el flujo total, pero manteniendo fija la relación entre el flujo en la entrada inferior y la superior en 0.18, lo que permite mantener fija la T_{Hg} en 230°C . En la figura 5.3.2.II. se muestran los resultados experimentales obtenidos. Igual que en el estudio en función del flujo a través de la entrada inferior observamos que las simulaciones numéricas, fig. 5.3.1.II, predicen cualitativamente el comportamiento de la velocidad de crecimiento a lo largo del reactor observándose un aumento de la velocidad de crecimiento con el flujo total, aunque desplazado hacia posiciones más alejadas de la entrada de gases, del mismo modo que lo observábamos en el estudio anterior.

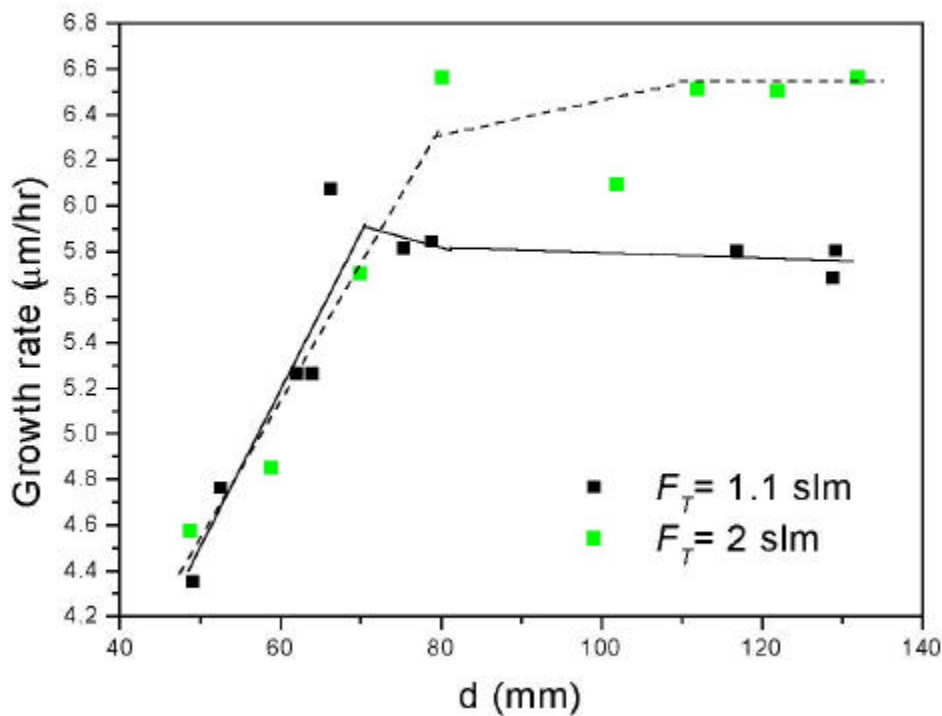


Figura 5.2.II: Velocidades de crecimiento halladas experimentalmente para $F_T = 1.1$ y 2 slm otros parámetros: $p_{\text{DIPTe}} = 6.7 \cdot 10^{-4} \text{ atm}$, II/VI ratio = 15, $T_{\text{Hg}} = 230^\circ\text{C}$, ratio entre el flujo a través de la entrada inferior y el flujo total = 0.18, (las líneas sólo sirven como guía).

Este estudio nos ha permitido analizar las condiciones hidrodinámicas especiales introducidas en el crecimiento del HgTe, debidas al empleo de la doble entrada y asociadas a la nueva situación hidrodinámica el comportamiento de la velocidad de crecimiento observada del HgTe a lo largo del susceptor.

Referencias Capítulo 5

- [1] J. Tunncliffe, S.J.C. Irvine, O.D. Dosser, and J.B. Mullin, *J. Crystal Growth* 68, (1984) 245-253.
- [2] S.J.C. Irvine and J.B. Mullin, *J. Crystal Growth* 53, (1981) 458.
- [3] S.J.C. Irvine and J.B. Mullin, *J. Crystal Growth* 55, (1981) 107-115.
- [4] J.B. Mullin, and S.J.C. Irvine, *J. Phys. D: Appl. Phys.* 14, (1981) L149-L151.
- [5] V. Sallet, J.F. Rommeluere, A. Lusson, A. Rivière, S. Fusil, O. Gorochov, and R. Triboulet, *phys. stat. sol.* 229(2), (2002) 903-906.
- [6] C. Munuera, J. Zúñiga-Perez, J.F. Rommeleure, V. Sallet, R. Triboulet, F. Soria, V. Muñoz-Sanjosé and C. Ocal, *J. Crystal Growth* 264, (2004) 70-78.
- [7] R. Tena-Zaera, J. Zúñiga-Pérez, C. Martínez-Tomás, and V. Muñoz-Sanjosé, *J. Crystal Growth* 264, (2004) 237-245.
- [8] R. Tena Zaera, trabajo del D.E.A. “*Estudi del procés de creixement de CdTe, HgTe i Hg_(1-x)Cd_xTe per MOCVD. Simulació numérica*”, Universitat de Valencia, (2001).
- [9] R. Tena-Zaera, I. Mora-Seró, C. Martínez-Tomás, and V. Muñoz-Sanjosé, *J. Crystal Growth* 240, (2002) 124-134.
- [10] R.F. Brebrick and A.J. Strauss, *J. Phys. Chem. Solids* 26, (1965) 989.
- [11] J.D. Parsons and L.S. Lichtmann, *J. Crystal Growth* 86, (1986) 222.
- [12] W.E. Hoke and R. Tracezowski, *J. Appl. Phys.* 54(9), (1983) 9080-92.
- [13] G. B. Stringfellow, “*Organometallic Vapor-Phase Epitaxy*”, Academic Press Inc. Boston (1989).
- [14] J.E. Hails, *Advanced Materials for Optics and Electronics* 3, (1994) 151-161.
- [15] F. Desjonqueres, Tesis doctoral “*Etude de la Croissance de HgCdTe par OMCVD a Basse Temperature*”, Université Paris VII, (1991).
- [16] V. Sallet, Tesis Doctoral “*Croissance des Alliages Cd_xHg_{1-x}Te et Cd_yMn_{1-y}Te par OMCVD et Etude Physique d’Heterostructures*”, Université Paris VII, (1994).
- [17] S.H. Shin, J.M. Arias, M. Zandian, J.G. Pasko, and R.E. DeWames, *Appl. Phys. Lett.* 59(21), (1991) 2718-20.
- [18] D.A. Stevenson, and M-F.S. Tang, *J. Vac. Sci. Technol. B* 9(3), (1991) 1615-24.
- [19] R. Zucca, D.D. Edwall, J.S. Chen, S.L. Johnston, and C.R. Younger, *J. Vac. Sci. Technol. B* 9(3), (1991) 1823-28.
- [20] V.C. Lopes, A.J. Syllaios, and M.C. Chen, *Semicond. Sci. Technol.* 8, (1993) 824-841.
- [21] S. Barton, D. Dutton, P. Capper, and N. Metcalfe, *J. Electron. Mater.* 24(11), (1995) 1759-1764.
- [22] S.C. Barton, P. Capper, C.L. Jones, N. Metcalfe, and D. Dutton, *Semicond. Sci. Technol.* 11, (1996) 1163-67.
- [23] S.D. Yoo, and K.D. Kwack, *J. Appl. Phys.* 83(5), (1998) 2586-92.
- [24] G. Cohen-Solal, F. Bailly, and M. Barbé, *Appl. Phys. Lett.* 49(22), (1986) 1519-1521.

- [25] N.R. Taskar, I.B. Bhat, K.K. Parat, D. Terry, H. Ehsani, and S.K. Ghandhi, *J. Vac. Sci. Technol. A* 7(2), (1989) 281-284.
- [26] A.M. Keir, A. Graham, S.J. Barnett, J. Giess, M.G. Astles, and S.J.C. Irvine, *J.C.G.* 101, (1990) 572-578.
- [27] L.M. Smith, C.F. Byrne, D. Patel, P. Knowles, J. Thompson, G.T. Jenkin, T. Nguyen Duy, A. Durand, and M. Bourdillot, *J. Vac. Sci. Technol. A* 8(2), (1990) 1078.
- [28] S. Murakami, Y. Sakachi, H. Nishino, T. Saito, K. Shinohara, H. Takigawa, *J. Vac. Technol. B* 10(4), (1992) 1380-83.
- [29] G.L. Gouws, R.J. Muller, and R.S. Bowden, *J. Crystal Growth* 130, (1993) 209-216.
- [30] G. Cinader, and A. Raizman, *J. Appl. Phys.* 71(5), (1992) 2202-05.
- [31] S.J.C. Irvine, J. Bajaj, and H.O. Sankur, *J. Crystal Growth* 124, (1992) 654-663.
- [32] H. Nishino, S. Murakami, H. Ebe, and Y. Nishijima, *J. Crystal Growth* 146, (1995) 619-623.
- [33] H. Nishino, S. Murakami, T. Saito, Y. Nishijima, and H. Takigawa, *J. Electron. Mater.* 24(5), (1995) 533-537.
- [34] H. Nishino, T. Saito, and Y. Nishijima, *J. Crystal Growth* 165, (1996) 227-232.
- [35] H. Nishino, I. Sugiyama, and Y. Nishijima, *J. Appl. Phys.* 80(6), (1996) 3238-3243.
- [36] M. Mazzer, M. Longo, G. Leo, N. Lovergine, A.M. Mancini, A.V. Drigo, F. Romanato, C. Zanotti Fregonara, and G. Salviati, *J. Crystal Growth* 170, (1997) 553-557.
- [37] Druilhe, F. Desjonquères, A. Katty, A. Tromson-Carli, D. Lorans, L. Svob, heurtel, Y. Marfaing, and R. Triboulet, *J. Crystal Growth* 101, (1990) 73-77.
- [38] A. Tromson-Carli, A. Girard-François, R. Druilhe, C. Gattepain, and R. Triboulet, *Materials Letters* 23, (1995) 93-98.
- [39] Yu.Yu. Loginov, *Phys. Solid State* 38(2), (1996) 272-277.
- [40] H.R. Vydyanath, *J. Cristal Growth* 161, (1996) 64-72.
- [41] M.J. Bevan, M.C. Chen, and H.D. Shih, *Appl. Phys. Lett.* 67(23), (1995) 3450-52.
- [42] L. Svob, I. Chèze, A. Lusson, D. Ballutaud, J.F. Rommeluère, and Y. Marfaing, *J. Cristal Growth* 184/185, (1998) 459-464.
- [43] J.E. Hails, G.J. Russell, A.W. Brinkman, and J. Woods, *J. Crystal Growth* 79, (1986) 940-945.
- [44] S.J.C. Irvine, J.B. Mullin, J. Giess, J.S. Gough, and A. Royle, *J. Crystal Growth* 93, (1988) 732-743.
- [45] L.M. Smith and J. Thompson, *Chemtronics* 4, (1989) 60-70.
- [46] J.B. Mullin and S.J.C. Irvine, *Proc. Crystal Growth and Charact.* 29, (1995) 217-252.
- [47] G. Cinader, A. Raizman, and A. Sher, *J. Vac. Technol. B* 9(3), (1991) 1634-38.
- [48] H. Nishino and Y. Nishijima, *J. Crystal Growth* 173, (1997) 330-335.
- [49] Y.K. Kim, J.Y. Lee, H.S. Kim, J.H. Song, and S.H. Suh, *J. Crystal Growth* 192, (1998) 109-116.
- [50] R. Triboulet, A. Tromson-Carli, D. Lorans, and T. Nguyen Duy, *J. Electron. Mater.* 22(8), (1993) 827-834.

- [51] A. Tromson-Carli, G. Patriarche, R. Druilhe, A. Lusson, Y. Marfaing, R. Triboulet, P.D. Brown, and A.W. Brinkman, *Material Science and Engineering B* 16, (1993) 145-150.
- [52] W.S. Kuhn, D. Angermeier, R. Druilhe, W. Gebhardt, and R. Triboulet, *J. Crystal Growth* 183, (1998) 535-544.
- [53] S.J.C. Irvine, and J. Bajaj, *J. Crystal Growth* 145, (1994) 74-81.
- [54] W.K. Au, M.J. Kappers, and R.F. Hicks, *J.C.G.* 173, (1997) 386-392.
- [55] H.A. Mar, N. Salansky, and K.T. Chee, *Appl. Phys. Lett.* 44(9), (1984) 898-900.
- [56] R.D.Feldman, D.W.Kisker, R.F.Austin, K.S.Jeffers and P.M. Bridaybaugh, *J. Vac. Sci. and Technol.* A4, (1986) 2234-38.
- [57] R.D.Feldman, R.F. Austin, D.W.Kisker, K.S.Jeffers and P.M. Bridaybaugh, *Appl. Phys. Lett.* 48(3), (1986) 248-250.
- [58] M. Ekawa, K. Yasuda, S. Sone, Y. Sugiura, M. Saji, and A. Tanaka, *J. Appl. Phys.* 67(11), (1990) 6865-70.
- [59] S.J.C. Irvine, A. Stafford, M.U. Ahmed, P. Prete, and R. Berrigan, *Prog. Crystal Growth and Charact.* 35(2-4), (1997) 177-206.
- [60] A. Rudra, J.C. Grenet, P. Gibart, H. Heral, and A. Rocher, *J. Crystal Growth* 87, (1988) 535-546.
- [61] M. Meyyppan (Ed.), *“Computational Modeling in Semiconductot Processing”*, Archen House, Nordwood, MA, (1995).
- [62] H. Hardtdegen, A. Kaluza, D. Gauer, M.V.D. Ahe, M. Grimm, P. Kaufmann, and L. Kadinski, *J.C.G.* 233, (2001) 196-207.

Capítulo 6

Crecimiento del $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$

En el crecimiento del CdTe, estudiamos el crecimiento directo MOCVD de un material binario, en el estudio del HgTe, profundizamos en el crecimiento de un material usando un precursor elemental, el Hg, y en las condiciones hidrodinámicas que implican el crecimiento usando una doble entrada. En este sentido, el crecimiento IMP de capas de $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$, nos hace profundizar en las consideraciones del crecimiento “in situ” de estructuras multicapa, una de las principales cualidades del MOCVD. El capítulo se divide en dos apartados, en el primero, destinado a las consideraciones previas, explicaremos el proceso de crecimiento del $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ mediante IMP. El segundo apartado está dedicado a la obtención y caracterización de las capas de $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$.

6.1. Consideraciones previas

Como hemos visto en los dos capítulos precedentes, las condiciones óptimas para el crecimiento del CdTe y del HgTe difieren considerablemente. Por lo que el crecimiento directo de la aleación (DAG, del inglés Direct Alloy Growth), donde se introducen al mismo tiempo los precursores del Hg, Cd y Te en el reactor, presenta una alta

inhomogeneidad lateral en composición, ya que en la parte del susceptor más cercana a la entrada de gases se forma preferencialmente CdTe, mientras que en la más alejada es rica en HgTe. Este efecto es debido a la diferencia entre las entalpías de formación del CdTe (ΔH_0 (T= 298 K)= -102.6 KJ/mol) y del HgTe (ΔH_0 (T= 298 K)= -33.9 KJ/mol), que causa que en la primera parte del susceptor el crecimiento de CdTe se vea favorecido frente al de HgTe, originando una disminución de la concentración de Cd en la parte final del reactor, reduciendo el depósito de CdTe en esta parte [1]. Como ya analizamos en el capítulo 3, los primeros crecimientos de $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ fueron realizados mediante DAG [2, 3]. Para solucionar los problemas de inhomogeneidad comentados, Tunnicliffe y colaboradores [4] propusieron el método IMP para el crecimiento de $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$.

Es evidente que si se puede idear un método que implique el uso de las condiciones de crecimiento óptimas para cada uno de los compuestos, CdTe y HgTe, se pueden satisfacer las condiciones básicas para obtener un depósito uniforme. Este es el fundamento del método IMP, que implica el crecimiento alternado de capas de CdTe y de HgTe, a las que se permite que se interdifundan y se homogenicen. El crecimiento de $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ se puede conseguir mediante el crecimiento de una capa de HgTe y otra de CdTe con una posterior interdifusión, pero tiene la desventaja de la interdifusión con el substrato o entre las estructuras heteroepitaxiales. En este sentido, los objetivos del método IMP son los siguientes:

- Preparar capas de $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ mediante el crecimiento MOCVD de capas de CdTe y HgTe crecidas en las condiciones óptimas para cada uno de los compuestos.
- Mantener las intercaras con el substrato, o entre capas con diferente composición tan abruptas como en el crecimiento MOCVD estándar (DAG).
- Mantener una buena uniformidad en profundidad de las capas de $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ y mejorar la uniformidad lateral respecto a las obtenidas por el método directo.

Estos objetivos se consiguen creciendo alternadamente capas delgadas de HgTe y CdTe (0.1 μm o inferiores). Las capas se interdifunden durante el crecimiento y/o un posterior tratamiento térmico a la temperatura de crecimiento durante ~10 min, que permite que las últimas capas lo hagan también. Este tiempo de tratamiento es suficiente para

conseguir la completa interdifusión, como diversos estudios numéricos señalan [5, 6]. El enfriamiento tras el crecimiento sólo es responsable de una pequeña parte de la interdifusión que en la mayoría de los casos es despreciable [5].

La composición de la capa de $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ crecida mediante IMP se puede calcular fácilmente a partir de los espesores individuales de las capas de HgTe , t_1 , y de CdTe , t_2 . Como los parámetros de red del HgTe y del CdTe son similares, la composición x de la capa de $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ vendrá dada por:

$$x = \frac{t_2}{t_1 + t_2} \quad (6.1)$$

El empleo de este método es posible debido a las características de la interdifusión del Hg. Este no es siempre el caso, por ejemplo, el sistema III-V GaAs/GaAlAs es muy estable porque las energías de los enlaces covalentes son grandes, como consecuencia la interdifusión juega un papel despreciable durante el crecimiento e incluso durante los tratamientos térmicos, y las intercaras son abruptas. Pero en el caso del sistema II-VI CdTe/HgTe, como ya hemos mencionado, la energía de formación del HgTe es de solo ΔH_0 ($T= 298 \text{ K}$)= -33.9 KJ/mol, por lo que el enlace HgTe es débil [7], lo que unido a la concentración de defectos en los compuestos II-VI como vacantes, átomos en posiciones intersticiales y dislocaciones, permiten que ocurra una mezcla por interdifusión, con un coeficiente de difusión resultante que es conocido como coeficiente de interdifusión D [8]. El coeficiente de interdifusión D , para el caso de la estructura HgTe/CdTe, ha sido estudiado por varios autores [8, 9, 10, 11, 12, 13], D depende fuertemente de la composición x y de la temperatura. Por otro lado, la existencia de dislocaciones permite que la interdifusión sea más rápida. Sin embargo, no se ha observado ninguna dependencia de D con la orientación cristalográfica o con el método de crecimiento. En la tabla 6.1.I se dan las expresiones determinadas experimentalmente para el coeficiente de interdifusión, recopiladas de la literatura, en función de la composición y de la temperatura.

Referencia	D (cm ² /s)
[9]	$3.15 \cdot 10^{-2} \cdot 10^{-3.53 \cdot x} \cdot \exp(-2.24 \cdot 10^4 / kT)$ para $400 < T < 600^\circ\text{C}$
[10]	$300 \cdot \exp(-7.53 \cdot x) \cdot \exp(-1.92e/kT)$ para $x < 0.6$ y $T > 450^\circ\text{C}$
[11]	$\exp(-5278.44 \cdot x/T) \cdot \exp(-17900/T)$ para $T > 400^\circ\text{C}$
[12]	$D_0 \cdot \exp(-\Delta E_a)$ $\Delta E_a = a + b \cdot x$ para $x < 0.5$ $T > 450^\circ\text{C}$ $D_0 = 10 \cdot \exp(-1.53 + 0.51 \cdot x / kT)$
[13]	$3 \cdot 10^{-3} \cdot \exp(-1.2eV/kT)$ para $x = 0.2$ y $254 < T < 452^\circ\text{C}$

Tabla 6.1.I: Recopilación de las expresiones para el coeficiente de interdifusión D, en el Hg_{1-x}Cd_xTe, k representa la constante de Boltzmann.

El método IMP aumenta la uniformidad lateral de las muestras de Hg_{1-x}Cd_xTe, pero presenta un inconveniente respecto al DAG y es que potencialmente la calidad cristalina del Hg_{1-x}Cd_xTe interdifundido es inferior a la del crecido mediante la forma directa, debido a que tenemos más intercaras [14, 15]. Aunque se han obtenido capas de Hg_{1-x}Cd_xTe por IMP con FWHM de las rocking curves, que se suele emplear habitualmente como indicador de la calidad cristalina, comparables con el de las capas crecidas por DAG [16]. En contrapartida, la incorporación de dopantes es más efectiva empleando la técnica IMP, Elliot y Kreis [17] han comprobado que, en el crecimiento de Hg_{1-x}Cd_xTe por IMP, el arsénico sí se incorpora durante el ciclo de crecimiento del CdTe, mientras que no lo hace durante el crecimiento del HgTe. Maxey et al. [18] han observado el mismo efecto para el yodo.

6.2. Caracterización de las capas de Hg_{1-x}Cd_xTe

Los crecimientos de Hg_{1-x}Cd_xTe se han realizado sobre substrato de GaAs(100) sobre el que previamente se ha depositado una capa de transición de CdTe(100) de ~ 0.7 μm, creciendo alternativamente capas de HgTe y CdTe, cada una de ellas en condiciones diferentes para optimizar los crecimientos, en el crecimiento del HgTe las condiciones empleadas han sido: $F_T = 1.1$ slm, $F_{H_2-Hg} = 0.2$ slm, $T_{Hg} = 230^\circ\text{C}$, $p_{Hg} = 1 \cdot 10^{-2}$ atm,

$T_{\text{DIPTe}}=18^\circ\text{C}$, $p_{\text{Te}} = 6.7 \cdot 10^{-4}$ atm Pa, mientras que en el crecimiento del CdTe: $F_T = 3.55$ slm, $F_{\text{H}_2-\text{Hg}} = 0.2$ slm, $T_{\text{DMCd}}=12^\circ\text{C}$, $p_{\text{Cd}} = 6.5 \cdot 10^{-5}$ atm, $T_{\text{DIPTe}}=18^\circ\text{C}$, $p_{\text{Te}} = 10^{-4}$ atm. La temperatura de crecimiento empleada, tanto para las muestras de CdTe como para las muestras de HgTe, ha sido de 363°C , variando el tiempo de depósito de las capas de CdTe con el objetivo de obtener muestras de $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ de distintas composiciones x . En el apéndice I aparece un ejemplo del programa utilizado en estos crecimientos. En el programa presentan un especial interés los pasos que se realizan entre el crecimiento de una capa de HgTe y la siguiente de CdTe. Hemos diseñado estos pasos para prevenir una subpresión en la entrada de los burbujeadores que provoque que el líquido metalorgánico sea succionado.

En los ciclos de crecimiento del CdTe el flujo a través de la entrada inferior no se para, por lo que también se introduce Hg, pero como ya hemos visto, debido a las diferentes entalpías de formación, el crecimiento de CdTe está favorecido frente al de HgTe, y para la presión parcial empleada sólo se produce crecimiento de CdTe, como se ha comprobado mediante medidas de EDS. De hecho, para el crecimiento de $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ mediante DAG se ha de reducir significativamente la presión parcial de DMCd y aumentar la de DIPTe con el objeto de no obtener únicamente CdTe. Con estas condiciones se han conseguido capas de $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ de distinta composición x únicamente variando los tiempos de crecimiento, y por tanto del grosor respectivo, de las capas de HgTe y de CdTe.

Las muestras crecidas en estas condiciones presentan una orientación (100), como muestran los espectros de difracción que se presentan en la figura 6.2.I. correspondientes a distintas composiciones x . Como se puede apreciar, en estos espectros sólo se observan las difracciones de los planos pares de la familia $\{h,0,0\}$. Al igual que en el caso de los espectros realizados sobre muestras de HgTe(100) y CdTe(100) se observa un pico de difracción a $2\theta \sim 51^\circ$, que se podría asociar a la difracción (311) del Ga_2Te_3 , con una intensidad cuatro ordenes inferior a la del resto de picos. En la fig. 6.2.I.(d) se muestra la difracción correspondiente a los planos (400) de dos muestras con diferente composición x . En un difractómetro de polvo si la muestra presenta un cierto grosor, aunque este sea de décimas de mm como es el caso de los substratos de GaAs, la superficie de ésta se debería alinear en el plano de focalización de los rayos X. En la práctica esto no es sencillo, ya que la mayoría de difractómetros de polvo no presentan ningún dispositivo para alinear

muestras que presenten una determinada altura. Si la muestra no está alineada se produce un desplazamiento en la posición 2θ de los picos, este desplazamiento puede enmascarar el desplazamiento de los picos debido a que las muestras presentan un parámetro de red distinto, por lo que en estos espectros el ángulo de difracción 2θ ha sido corregido para que el pico de difracción de los planos (400) del GaAs coincida con el valor $2\theta = 66.038^\circ$ dado por el Joint Committee for Powder Diffraction Standard (JCPDS).

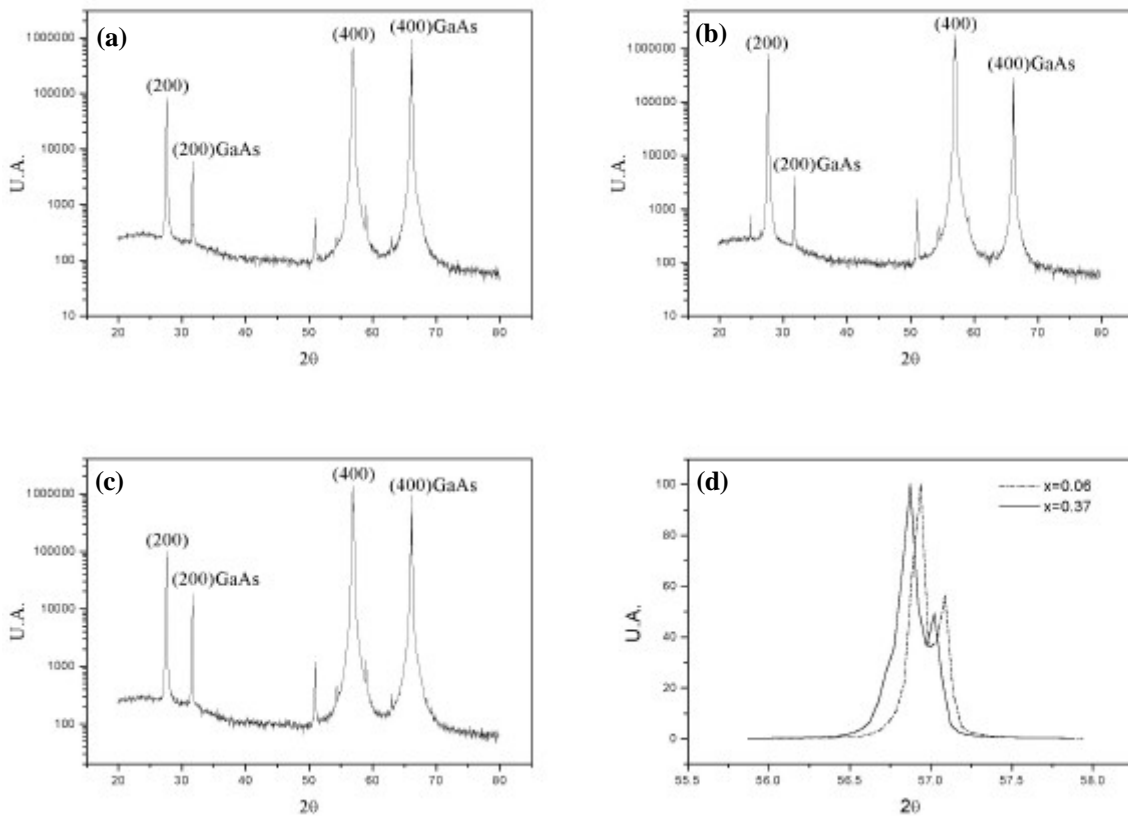


Figura 6.2.I: Espectros de difracción de rayos X de muestras de $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ con distinta composición. La composición ha sido hallada mediante EDS. (a) $x=0.29$; (b) $x=0.06$; (c) $x=0.37$; (d) difracción del pico (400) de dos muestras con distinta composición x .

Como se muestra en el subapartado 2.2.3, en la sección dedicada a la difracción de rayos X, a partir de la posición de un pico de difracción se puede calcular la distancia interplanar d , mediante la expresión (2.19). Si el plano al que corresponde una determinada difracción está identificado, a partir de la distancia interplanar d , se puede calcular el parámetro de red, a . Para reducir el error experimental es conveniente calcular el parámetro

a_i para el mayor número posible de picos de difracción i , así, la forma más sencilla de calcular el parámetro de la muestra es a partir de la medida resultante de todos los a_i . Debido a que las muestras orientadas sólo presentan difracción para las familias de planos paralelas a la superficie, como hemos visto, para conseguir las difracciones de un número relativamente alto de planos de muestras en volumen el método que se suele seguir es machacar una parte de estas hasta reducirlas a polvo. Este método no se puede emplear para muestras epitaxiales ya que el volumen de material es muy reducido y muy inferior al del sustrato. Así, en nuestro caso sólo podemos emplear para el cálculo de a los picos de difracción (200) y (400) que son los únicos que presentan nuestras muestras debido a que están orientadas en la dirección (100), por lo que cabe esperar un error experimental relativamente alto. Una vez conocido a podemos calcular la fracción atómica de Cd, x , de la muestra, ya que el parámetro de red del $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ depende de la composición x , utilizando la expresión dada en la tabla 3.3.I.

La composición de las muestras también ha sido estudiada sistemáticamente mediante EDS. La figura 6.2.II muestra un ejemplo de los espectros típicos obtenidos, a partir de los cuales se ha cuantificado la composición de las muestras.

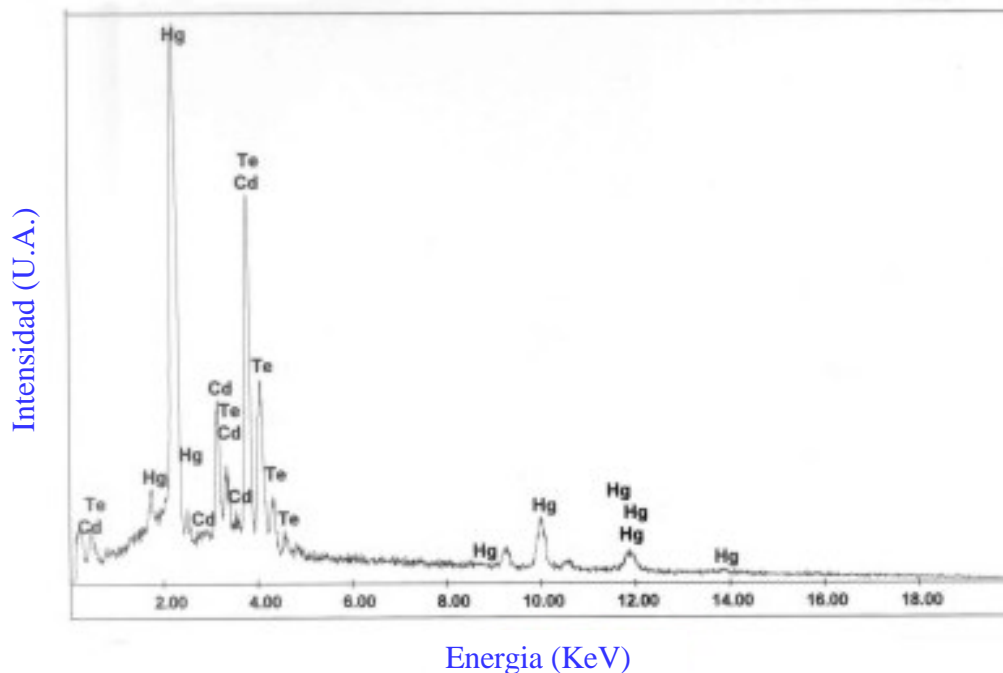


Figura 6.2.II: Espectros típico de EDS obtenido para las muestras de $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ crecidas.

En la tabla 6.2.I se muestra un ejemplo de los valores de x obtenidos para diferentes muestras de $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ por EDS y a partir de la difracción de rayos X. Como se puede apreciar de los valores de la tabla, el valor de x calculado a partir de la difracción de rayos X y el obtenido por EDS, presentan una pequeña discrepancia, que puede ser atribuible por un lado al error experimental a la hora de calcular a a partir de la difracción de únicamente dos picos. Por otro lado, como se observa en la tabla 6.2.I, el valor de x calculado a partir de los rayos X es generalmente superior al obtenido mediante EDS, este hecho radica en la mayor penetración de los rayos X en la materia, respecto a los electrones utilizados para excitar los átomos en el análisis mediante EDS, por lo que los rayos X también recogen información de la capa de transición de CdTe, dando lugar a una x mayor.

Técnica	x					
	MCT216a	MCT216b	MCT217a	MCT217b	MCT218b	MCT223b
EDS	0.35	0.29	0.14	0.06	0.37	0.58
RX	0.39	0.31	0.10	0.10	0.42	0.66

Tabla 6.3.I: Valor de la fracción atómica de Cd, x , para distintas muestras de $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$. La letras a y b al final del nombre de cada muestra indican su posición en el susceptor, a, centro del primer portasubstrato, b, centro del segundo portasubstrato.

En las muestras de los crecimientos MCT216 y 217 se observa que la concentración de Cd es superior para las muestras colocadas en el primer portasubstrato que para las colocadas en el segundo. Resultado que corresponde a la mayor velocidad de crecimiento del CdTe, en la primera parte del susceptor, mientras que al HgTe le sucedía lo contrario debido al efecto de la doble entrada, como analizamos en los capítulos 4 y 5.

Con el objetivo de determinar la existencia o no de maclas en las muestras de $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ (111), estas se han caracterizado mediante análisis de texturas por difracción de rayos X. En la figura 6.3.III(a) se muestra la figura de polos (422) de la muestra MCT223a. El análisis de texturas se ha llevado a cabo con un difractómetro MRD X'Pert de Philips. En los experimentos se ha empleado la radiación $\text{Cu K}\alpha$. En la figura de polos (422) se ha fijado de detector a $2\theta = 71.2160^\circ$, rotando la muestra alrededor de un eje normal (ángulo φ) y de otro paralelo (ángulo χ). El rango angular recorrido ha sido de $0^\circ \leq \varphi \leq 360^\circ$ y de

$0^\circ \leq \chi \leq 80^\circ$, usando un tamaño de paso de $\Delta\varphi = 0.5^\circ$ y $\Delta\chi = 0.75^\circ$ y un tiempo de medida por paso de 1.2 s. El 2θ utilizado corresponde a la difracción del pico (422) para el CdTe, la difracción de este pico para el $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ se encuentra para un valor de $2\theta = 71.216^\circ$ correspondiente al CdTe y $2\theta = 71.509^\circ$ correspondiente al HgTe, dependiendo del valor de x . Al realizar el análisis de texturas previamente a haber determinado la composición de la muestra se optó por emplear el 2θ correspondiente al del CdTe, debido a que el ángulo de difracción del $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ se halla próximo al del CdTe, para cualquier x , y como los picos de difracción presentan un cierto ancho, podemos encontrar las difracciones correspondientes a los planos {422} del $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ para este 2θ empleado, aunque no sea el 2θ para el que encontraríamos la máxima intensidad, sí que nos permite determinar la posición de los picos en la figura de polos.

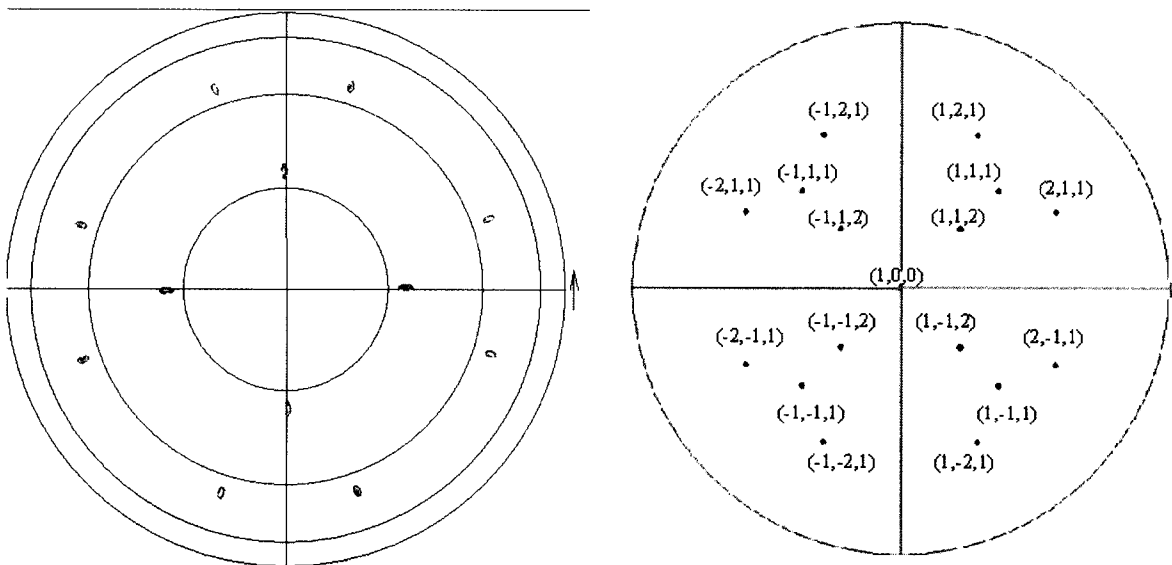


Figura 6.3.III: (a) Figura de polos del CdTe (422) realizada sobre la muestra MCT223b; (b) Proyección estereográfica de las familias de planos {111} y {211} para un cristal del grupo espacial $F\bar{4}3m$ orientado en la dirección (100).

En la figura de polos obtenida experimentalmente, fig. 6.3.III(a), aparecen doce picos de difracción para la familia de planos {422}, agrupados de tres en tres. Cuatro de estos picos se hallan a $\chi \sim 35.2^\circ$ y separados entre sí un $\varphi = 90^\circ$, mientras que los otros ocho

se presentan para un $\chi \sim 65.7^\circ$, y se presentan agrupados de dos en dos, de manera que los dos picos de difracción de un grupo se encuentran separados $\varphi = 30^\circ$, mientras que la posición media de cada grupo se halla a $\varphi = 90^\circ$ de la de los grupos contiguos. Los ángulos χ , a los que se encuentran los picos de difracción de la familia {422} concuerdan adecuadamente, dentro del error experimental, con los ángulos en los que cabría esperar estas difracciones para una muestra orientada (100) que serían $\chi = 35.26^\circ$ y $\chi = 65.90^\circ$, lo que refuerza la conclusión acerca de la orientación (100) de las muestras que habíamos obtenido previamente del análisis de la difracción de polvo.

En la figura 6.3.III(b) se muestra la proyección estereográfica de las familias de planos {111} y {211} para un cristal del grupo espacial $F\bar{4}3m$ orientado en la dirección (100). En dicha representación se puede apreciar la simetría de orden cuatro que presentan los planos de la familia {111} respecto a la orientación (100) para este grupo espacial. Por otro lado, los planos de la familia {211} presentan una simetría de tercer orden respecto a la dirección [111], por lo que alrededor de cada orientación (111) aparecen tres orientaciones de la familia {211}, así en una figura de polos (422) de una muestra con estructura $F\bar{4}3m$, cabe esperar obtener doce picos de difracción, agrupados de tres en tres, y en donde la posición media de cada grupo se halla a $\varphi = 90^\circ$ de la de los grupos contiguos, correspondientes a la separación de las orientaciones de la familia {111}. En nuestro caso se puede apreciar fácilmente, rotando el figura de polos obtenida (fig. 6.3.III(a)) 45° , que la disposición de las difracciones de la familia {211} coincide con la disposición de las orientaciones de esta familia en la representación estereográfica de las orientaciones para este grupo espacial. Este hecho nos permite asegurar que la muestra no presenta maclas, al menos de forma significativa. Si la muestra de $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ analizada presentase maclas cabría esperar la aparición de una simetría de sexto orden de la familia {211} alrededor de uno de los ejes [111], lo que no se obtiene, en su lugar aparece sólo una simetría de tercer orden alrededor de las cuatro direcciones {111}.

Adicionalmente, a la caracterización estructural mediante difracción de rayos X, la morfología superficial de las muestras de $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ también ha sido caracterizada mediante microscopía óptica y microscopía electrónica de barrido SEM. En la figura 6.3.IV. se muestran imágenes de la superficie de $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ de distintas capas con $x < 0.5$ obtenidas mediante microscopía óptica. En la muestra MCT217a, fig. 6.3.IV.(b), se pueden

observar la existencia de hillocks, que también han sido observados para la muestra crecida en el mismo crecimiento en la posición “b”. Sin embargo no se aprecian hillocks en la muestra MCT216a, fig. 6.3.IV.(a). La diferencia entre la morfología superficial de estas muestras continúa a un nivel de ampliación más alto. La figura 6.3.IV.(c) permite intuir la existencia de una estructura superficial, mientras que en la fig. 6.3.IV.(d), la superficie de la capa MCT217a se muestra lisa a este nivel de ampliación. La superficie de la mayoría de muestras crecidas con x bajo presentan un aspecto similar a la de la muestra MCT216a, tanto para las muestras crecidas en el primer portasubstrato como para las crecidas en el segundo. También hemos estudiado la superficie mediante microscopía electrónica SEM, figura 6.3.V.

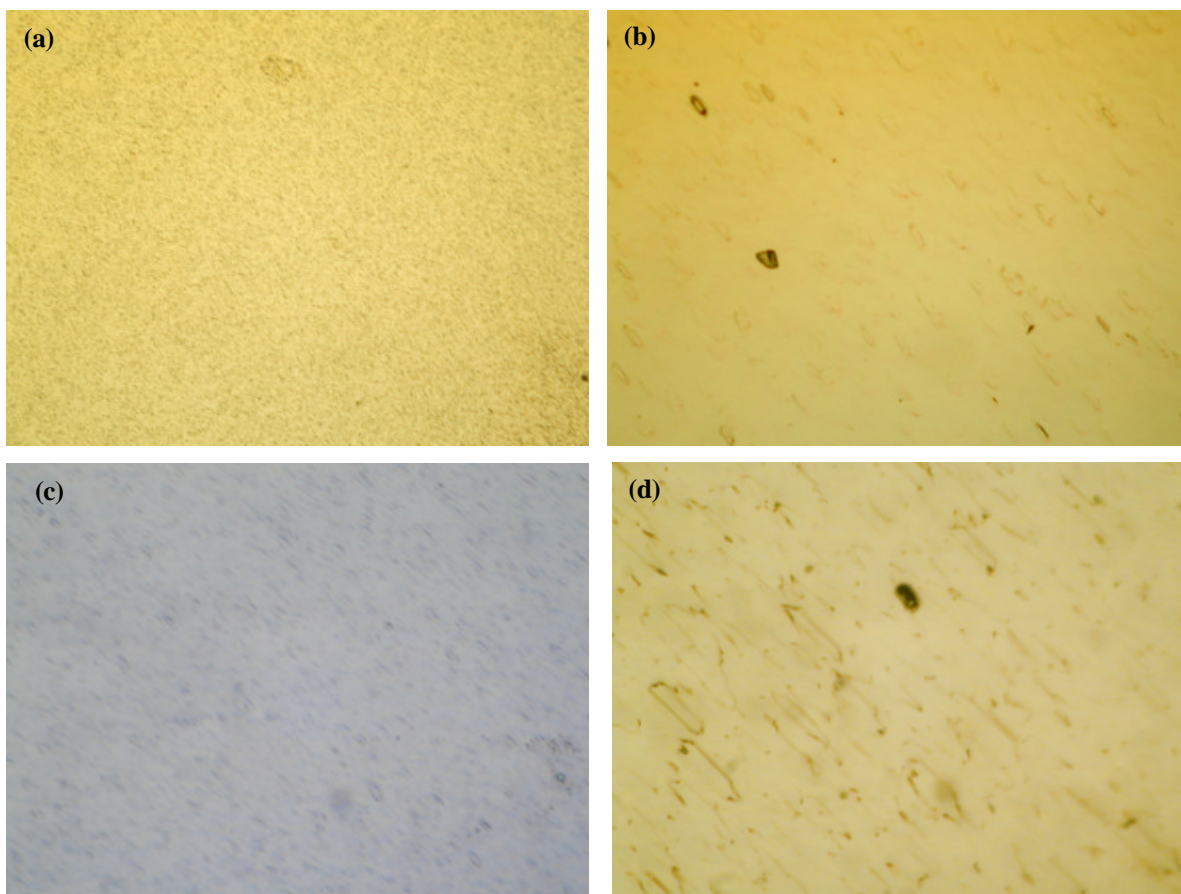


Figura 6.3.IV: Imágenes de la superficie del $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ obtenidas mediante microscopía óptica. (a) MCT216a, $x=0.35$, ampliación $\times 200$; (b) MCT217a, $x=0.14$, ampliación $\times 200$; (c) MCT216a, ampliación $\times 1000$; (d) MCT217a, ampliación $\times 1000$.

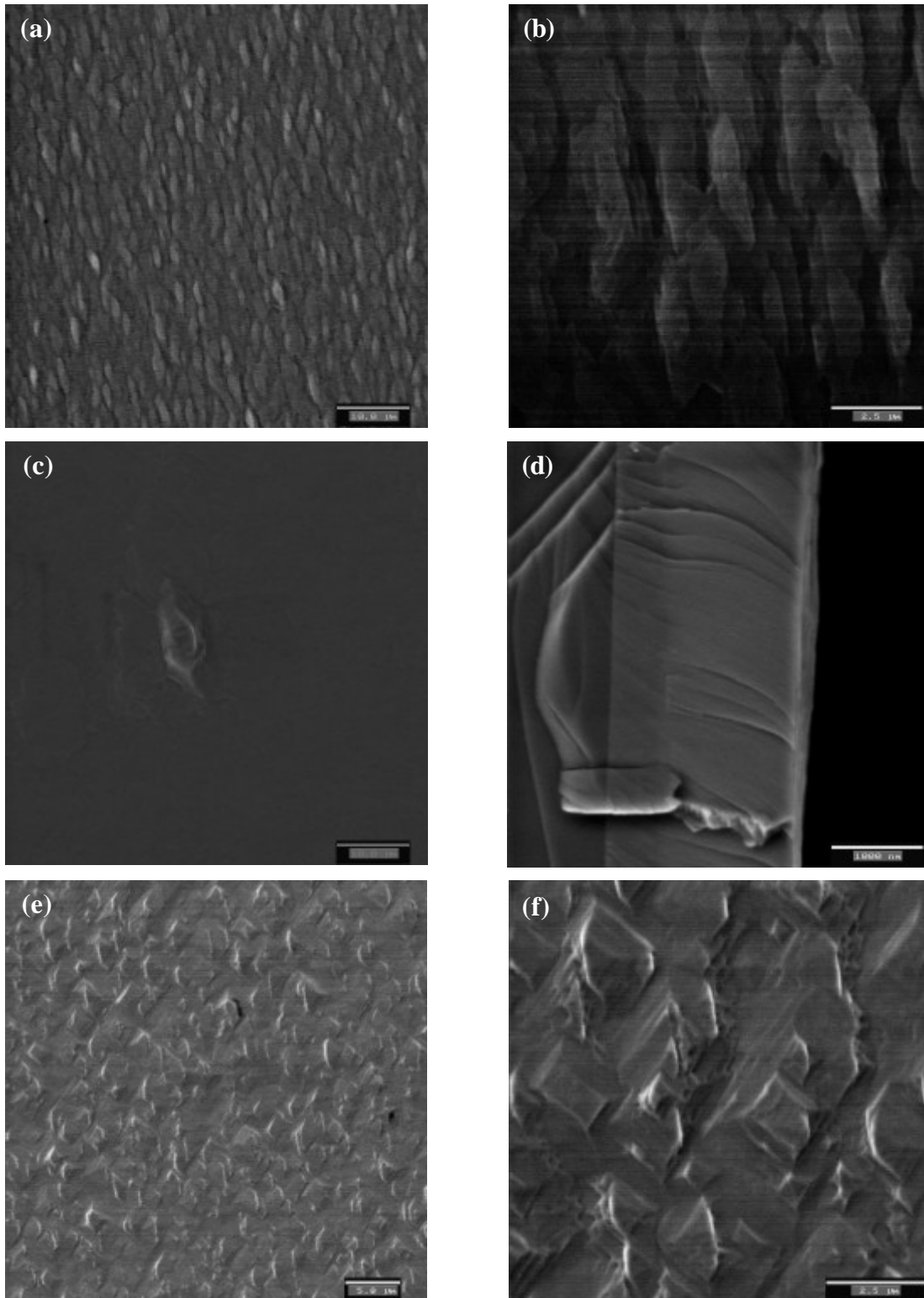


Figura 6.3.V: Imágenes de la superficie del $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ obtenidas mediante SEM. (a) MCT216a, $x=0.35$, escala 10 μm ; (b) MCT216a, escala 2.5 μm ; (c) MCT217a, $x=0.14$, escala 10 μm ; (d) MCT220a, sección transversal, escala 1 μm ; (e) MCT223a, $x=0.58$, escala 10 μm ; (f) MCT223a escala 2.5 μm .

En la figura 6.3.V. se muestran imágenes de las capas de $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$, con $x < 0.5$, fig. 6.3.V(a), (b), (c) y (d), y con $x = 0.58$, fig. 6.3.V(e) y (f), obtenidas mediante SEM. En la fig. 6.3.V.(a) se aprecia la estructura que se intuía en las imágenes tomadas por microscopía óptica y que también han sido observadas por otros autores [19]. Una ampliación se muestra en la fig. 6.3.V.(b), pese a que la calidad de la imagen no es muy buena, se puede observar que las estructuras que observamos en la fig. 6.3.V.(a) están formadas por terrazas.

Este tipo de crecimiento en terrazas también lo hemos observado en las capas de HgTe , como comentamos en el capítulo anterior. Obtenerlo en las capas de $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ se debe a que en su morfología ha influido significativamente la morfología de las capas de HgTe individuales que hemos crecido al emplear la técnica IMP. En este caso este efecto debería ser más manifiesto para las muestras con mayor concentración de Hg , pero no se observa en la muestra MCT217 que es capa con una concentración de Hg mayor, ya que la morfología esta dominada por la presencia de hillocks, fig. 6.3.V.(c), que se puede deber a un cambio en el mecanismo de crecimiento, de origen incierto. Por otro lado a medida que x aumenta, la morfología superficial cambia como se puede apreciar en la figura 6.3.V.(e), donde se muestra la superficie de una muestra con $x = 0.58$. Una ampliación de esta imagen, fig. 6.3.V.(f), permite observar una morfología parecida a la del $\text{CdTe}(100)$, fig. 5.1.V, donde se pueden apreciar estructuras cuadradas propias del crecimiento (100). Podemos concluir que el valor de x afecta también de forma determinante en la morfología de las muestras de $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$, de igual modo que influye en otras características del material como vimos en la tabla 3.3.I del capítulo tres.

En la fig. 6.3.V.(d) se muestra la sección transversal de una capa de $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ crecida sobre $\text{CdTe}(100)/\text{GaAs}(100)$, en la figura se puede apreciar la capa de transición de CdTe y la capa de $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$. En la imagen no se observa ninguna señal de las capas individuales alternadas de HgTe y CdTe que tras la interdifusión han dado lugar a la capa de $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$, indicando que esta interdifusión se ha efectuado completamente y se ha obtenido una capa de $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ uniforme, como sugerían los resultados de difracción de rayos X.

Los estudios de crecimiento de CdTe y HgTe nos han permitido crecer capas de $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ con distinta composición x mediante el método IMP. En este método se ha

mostrado de especial importancia el correcto diseño de los pasos a seguir entre el crecimiento de una capa de HgTe y la siguiente de CdTe, ver apéndice I, para evitar un refluo que cause la succión del precursor, lo que supondría un problema grave por la contaminación que pudiera acarrear y sobretodo de cara a la seguridad del proceso.

Las muestras crecidas han sido caracterizadas mediante difracción de rayos X, microscopía óptica y SEM. Las capas presentan una orientación (100), para todas las composiciones y están libres de maclas como muestra el análisis de texturas realizado. Las imágenes de la sección transversal y la falta de ensanchamiento de los picos de difracción, indican que la composición es uniforme en profundidad. Las imágenes SEM también muestran un crecimiento con terrazas, propio del HgTe, en aquellas muestras que no presentan hillocks y que presentan un x bajo, mientras que al aumentar x la morfología de las capas de $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ evoluciona para semejarse más a la morfología propia del CdTe(100) con pirámides cuadradas.

Referencias Capítulo 6

- [1] V. Sallet, Tesis Doctoral “*Croissance des Alliages $\text{Cd}_x\text{Hg}_{1-x}\text{Te}$ et $\text{Cd}_y\text{Mn}_{1-y}\text{Te}$ par OMCVD et Etude Physique d’Heterostructures*”, Université Paris VII, (1994).
- [2] S.J.C. Irvine and J.B. Mullin, J. Crystal Growth 55, (1981) 107-115.
- [3] J.B. Mullin, and S.J.C. Irvine, J. Phys. D: Appl. Phys. 14, (1981) L149-L151.
- [4] J. Tunnicliffe, S.J.C. Irvine, O.D. Dosser, and J.B. Mullin, J. Crystal Growth 68, (1984) 245-253.
- [5] C.J. Rossouw, G.N. Pain, S.R. Glanvill, and D.C. McDonald, J.C.G. 106, (1990) 673-682.
- [6] R. Tena Zaera, trabajo del D.E.A. “*Estudi del procés de creixement de CdTe , HgTe i $\text{Hg}_{(1-x)}\text{Cd}_x\text{Te}$ per MOCVD. Simulació numérica*”, Universitat de Valencia, (2001).
- [7] R. Triboulet, J. Crystal Growth 107, (1991) 598.
- [8] D.A. Stevenson and M-F.S. Tang, J. Va. Sci. Technol. B 9, (1991) 1615-1624.
- [9] K. Zanio and T. Massopust, J. Electron. Mater. 15, (1986) 103.
- [10] J.G. Fleming, and D.A. Stevenson, J. Crystal Growth 82, (1987) 621.
- [11] B.W. Ludington, Mater. Res. Soc. Symp. Proc. 90, (1987) 437.
- [12] M-F.S. Tang and D.A. Stevenson, Appl. Phys. Lett. 50, (1987) 1272.
- [13] N.A. Archer, H.D. Palfrey, A.F.W. Willoughby, J. of Electron. Mater. 22(8), (1993) 967-971.
- [14] S.K. Ghandhi, I.B. Bhat, and H. Fardi, Appl. Phys. Lett. 52(5), (1988) 392-394.
- [15] H. Nishino, S. Murakami, T. Saito, Y. Nishijima, and H. Takigawa, J. Electron. Mater. 24(5), (1995) 533-537.
- [16] S.J.C. Irvine, J.B. Mullin, J. Giess, J.S. Gough, and A. Royle, J.C.G. 93, (1988) 732-743.
- [17] J. Elliot, and V.G. Kreismanis, J. Vac. Sci. Technol. B 10(4), (1992) 1428-1431.
- [18] C.D. Maxey, C.L. Jones, N.E. Metcalfe, R. Catchpole, M.R. Houlton, A.M. White, N.T. Gordon, and C.T. Elliot, J. Electron. Mater. 25(8), (1996) 1276-1285.
- [19] F. Desjonqueres, Tesis doctoral “*Etude de la Croissance de HgCdTe par OMCVD a Basse Temperature*”, Université Paris VII, (1991).

Capítulo 7

Principales aportaciones y conclusiones

A la hora de plantearnos el trabajo a realizar para la presente tesis, como comentamos en la introducción, nos planteábamos un doble objetivo: por un lado iniciar y consolidar una nueva línea de investigación de nuestro grupo centrada en el crecimiento y caracterización estructural de materiales semiconductores II-VI crecidos mediante la técnica MOCVD, y por otro lado estudiar diferentes aspectos del crecimiento MOCVD de CdTe, HgTe y $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ que no habían sido analizados suficientemente en la literatura.

La elección de estos materiales se ha mostrado óptima para la consecución del primer objetivo, ya que nos ha permitido estudiar diversas configuraciones del crecimiento MOCVD, que en buena medida hacen de esta técnica una de las más versátiles de cara al crecimiento de capas delgadas.

Hemos estudiado el crecimiento directo de un material, en nuestro caso CdTe, mediante la introducción conjunta de ambos precursores metalorgánicos en el reactor. Por otro lado, el estudio del crecimiento del HgTe, nos ha permitido profundizar en el crecimiento a partir de un precursor elemental, el Hg, con el añadido de poder caracterizar el crecimiento empleando una doble entrada, procedimiento también empleado en el crecimiento de diversos materiales en los que es conveniente mantener los precursores separados para evitar prereacciones. Por último, mediante el crecimiento IMP de

$\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ hemos analizado el crecimiento de estructuras multicapa, determinando los pasos a seguir entre capa y capa para evitar reflujos, con el consiguiente riesgo de contaminación y para la seguridad.

En el estudio de las posibilidades de la técnica MOCVD hemos colaborado en la incorporación de la simulación numérica mediante el programa FLUENT y hemos comparado los resultados experimentales con las predicciones de la simulación. A la hora de diseñar estas simulaciones las distintas reacciones se han simplificado en una única reacción superficial. Los parámetros de Arrhenius han sido obtenidos experimentalmente. Ajustando las velocidades de crecimiento del CdTe en el régimen difusivo, se han obtenido los parámetros de Arrhenius para el crecimiento de este compuesto sobre vidrio, lo que nos ha permitido comprobar que las predicciones de la simulación numérica presentan un buen acuerdo con los resultados experimentales tanto cualitativa, como cuantitativamente.

Utilizando los parámetros de Arrhenius del crecimiento de HgTe encontrados en la literatura, hemos comprobado que la simulación numérica también explica cualitativamente los resultados observados en el crecimiento de HgTe a lo largo del susceptor. En este sentido la simulación nos ha permitido comprender la disminución de la velocidad de crecimiento del HgTe en la parte inicial del susceptor y encontrar que su existencia está motivada por la presencia de una componente vertical y hacia arriba de la velocidad del flujo que se introduce en el reactor a través de la entrada inferior.

El trabajo realizado nos ha llevado a establecer una serie de protocolos y consideraciones, para los crecimientos MOCVD en varias configuraciones, crecimiento directo, doble entrada y crecimiento multicapa, que podrán ser aprovechados en el diseño de futuras experiencias MOCVD. La comparación entre los resultados experimentales del crecimiento de CdTe y HgTe, con las predicciones obtenidas mediante la simulación numérica también nos permiten concluir que el modelo de simulación desarrollado describe correctamente el proceso MOCVD, lo que hace de este modelo una herramienta de extraordinaria utilidad a la hora de estudiar el crecimiento MOCVD de diversos materiales.

En lo referente al segundo objetivo que nos planteamos, profundizar en el crecimiento MOCVD de CdTe, HgTe y $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$, se ha crecido CdTe sobre tres tipos de sustratos con características claramente diferenciadas: GaAs(100), con la misma estructura del CdTe, pero con una significativa diferencia en el parámetro de red, vidrio, sustrato

amorfo, y GaS, substrato laminar hexagonal. En los crecimientos realizados sobre substratos de vidrio y de GaAs(100) se ha estudiado el crecimiento en función de la ratio de precursores II/VI, observándose una saturación en la velocidad de crecimiento donde la ratio a la que se alcanza esta saturación depende de la posición de la muestra en el susceptor. Hemos visto que esta saturación está regida por la concentración nominal de las especies en las diferentes regiones del susceptor, concentraciones que hemos obtenido mediante la simulación numérica. La ratio VI/II efectiva se incrementa a lo largo del susceptor, para ratios VI/II > 1, y consecuentemente la v_c se satura para una ratio nominal menor para las muestras crecidas en la parte inicial del susceptor.

También hemos estudiado la velocidad de crecimiento del CdTe sobre vidrio y sobre GaAs(100) en función de la temperatura, lo que nos ha permitido distinguir las regiones en las que se da la limitación del crecimiento por difusión y aquella en la que la limitación es cinética. Ajustando las velocidades de crecimiento en el régimen difusivo se han obtenido las energías de activación del proceso, siendo $E_{CdTe} = 20.7$ kcal/mol para el crecimiento de CdTe sobre vidrio y $E_{CdTe} = 20.3$ kcal/mol para el crecimiento de CdTe sobre GaAs(100). El hecho de que la energía de activación no varíe significativamente se debe a que los crecimientos a baja T_c , donde el proceso está limitado cinéticamente, el CdTe crecido en ambos substratos es policristalino, por lo que tras recubrir el substrato, el efecto de éste deja de actuar.

En el caso del crecimiento del CdTe sobre vidrio, hemos introducido el empleo de tratamiento térmico post-crecimiento in situ sobre muestras crecidas por MOCVD, lo que nos ha permitido obtener capas policristalinas de CdTe sobre vidrio con un tamaño de grano de ~ 7 μm , superior al obtenido mediante otras técnicas. El efecto de este tratamiento ha sido analizado, mostrando que las muestras pasan de tener una orientación preferencial (111) a una orientación preferencial (422) tras el proceso de recristalización que se lleva a cabo durante el tratamiento térmico. La calidad cristalina de las muestras aumenta tras el tratamiento térmico, como se observa por el estrechamiento del pico LO obtenido mediante espectroscopia Raman. También hemos mostrado que las muestras no sometidas a tratamiento presentan una tensión significativa, que se relaja tras el tratamiento térmico. Esta tensión es uno de los factores que promueve y facilita la recristalización.

En el crecimiento de CdTe sobre GaAs(100) hemos estudiado la orientación de la capa en función del tratamiento térmico precrecimiento del sustrato, obteniendo de forma sistemática y reproducible, capas de CdTe con orientación (111) y (100), mostrando la influencia del sustrato, la T_c y la ratio VI/II en la orientación de la capa de CdTe. Las capas de CdTe(100)/GaAs(100), se han obtenido con una baja densidad de hillocks, no observándose en una gran parte de las muestras, a diferencia de los resultados estándares reportados en la literatura. Este hecho es debido a la influencia del ratio VI/II en la densidad de hillocks, ya que las muestras crecidas con una ratio de 0.5 presentan una baja densidad, mientras que en las crecidas con una ratio 2, se observa una gran densidad de estos macrodefectos.

Por otro lado, también hemos estudiado la evolución estructural y morfológica de las capas de CdTe(111)/GaAs(100) en función del tiempo de crecimiento. El estudio de AFM muestra que la superficie del sustrato de GaAs se ve claramente afectada por el tratamiento térmico, que produce una superficie rugosa con pequeñas estructuras formando surcos a lo largo de la dirección $[01\bar{1}]$. Esta superficie no estabilizada es el origen del crecimiento (111) del CdTe y juega un papel crucial en la morfología de la capa de CdTe. En los crecimientos cortos $t_c < 300$ s, realizados tras el tratamiento térmico, la superficie de las muestras está compuesta por pirámides triangulares con una densidad similar a la densidad de pequeñas estructuras (clusters) que presenta el sustrato de GaAs tras el tratamiento térmico pre-crecimiento, lo que sugiere que estas estructuras actúan como centros de nucleación. Las pirámides presentan dos orientaciones una girada 180° respecto a la otra, siendo la consecuencia morfológica de las micromaclas, que también han sido detectadas mediante el análisis de texturas por difracción de rayos X. Se ha comprobado que el tamaño de las pirámides triangulares está determinado por la distancia entre los surcos.

Se ha observado un cambio en la morfología para capas crecidas durante $t_c = 300$ s, y tiempos mayores. En la superficie se observan unas depresiones, de unos cientos de nm de ancho y unas decenas de Å de profundidad, con una forma vagamente hexagonal debido a las pirámides triangulares que forman sus bordes. Para tiempos de crecimiento mayores, las islas con igual orientación se unen y crecen lateralmente. Como consecuencia, se forman áreas mayores con una única orientación, que no presenta maclas, y la calidad cristalina

aumenta, como se ha observado mediante el análisis de texturas por difracción de rayos X. Hemos empleado la teoría del escalado dinámico para cuantificar estos resultados, llegando a la conclusión de que existen dos regímenes distintos de crecimiento, uno para tiempos de crecimiento pequeños, $t_c < 300$ s, y otro para t_c mayores. El primero corresponde a un crecimiento 2D con una rugosidad similar a la del sustrato de GaAs tras el tratamiento térmico, mientras que el otro aparece para un t_c entre 100 y 300 s, y muestra una transición a un régimen 3D. En este régimen, para tiempos de crecimiento grandes, el análisis de las longitudes de correlación prueba que la superficie de crecimiento presenta la característica de autoafinidad.

Por lo que respecta a los crecimientos de CdTe, también se ha demostrado el crecimiento de CdTe con textura (111), sobre GaS y se ha hallado la relación entre las direcciones cristalográficas del sustrato de GaS y de la capa de CdTe, donde se ha detectado la presencia de maclas mediante el análisis de texturas por difracción de rayos X.

En los crecimientos de capas de HgTe sobre sustratos de GaAs, se ha determinado que en los crecimientos directos sobre el sustrato, la capa de HgTe es policristalina y no llega a recubrir completamente el sustrato. Este inconveniente se ha solucionado creciendo una capa de transición de CdTe(100) de ~ 0.7 μm . La calidad de las capas de HgTe mejora significativamente con el empleo de la capa de transición, las capas recubren completamente el sustrato y presentan una superficie suave con una baja densidad de hillocks, no observándose en una gran parte de las muestras. Esta baja densidad de hillocks se debe a la presencia reducida de los mismos sobre la capa de transición de CdTe (100). Las capas de HgTe presentan una orientación (100), incluso las crecidas a baja T_c , debido a que crecen sobre una capa de CdTe y la discrepancia entre el parámetro de red del HgTe y el CdTe es de sólo un 0.3%.

Se ha estudiado la velocidad de crecimiento de las capas de HgTe en función de T_c , identificándose el régimen cinético y el régimen difusivo, igual que en el caso del CdTe. Ajustando las velocidades de crecimiento en el régimen difusivo se han obtenido las energías de activación del proceso, siendo $E_{HgTe} = 23.8$ kcal/mol sobre CdTe(100)/GaAs(100).

Finalmente, el estudio de los crecimientos de CdTe y HgTe nos ha permitido crecer capas de $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ mediante el método IMP. Se han crecido capas con distinta

composición x variando el grosor relativo de las capas de HgTe y CdTe, el valor de la concentración x se ha obtenido mediante medidas de EDS y mediante la determinación del parámetro de red a partir de los datos obtenidos con difracción de rayos X. Las capas de $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ se han crecido sobre GaAs(100) sobre el que previamente se habían depositado una capa de transición de CdTe(100). Estas capas han sido caracterizadas mediante difracción de rayos X y microscopía óptica y SEM. Las capas presentan una orientación (100), para todas las composiciones y están libres de maclas como muestra el análisis de texturas realizado sobre las mismas. Las imágenes de la sección transversal y la falta de ensanchamiento de los picos de difracción, indican que la composición es uniforme en profundidad. Las imágenes SEM también muestran un crecimiento con terrazas, propio del HgTe, en aquellas muestras que no presentan hillocks y que tienen un x bajo, mientras que al aumentar x la morfología de las capas de $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ evoluciona para semejarse más a la morfología propia del CdTe(100) con pirámides cuadradas.

Apéndice I

Ejemplo de programa de crecimiento en el reactor Quantax 226

A modo de ejemplo se muestra un programa de crecimiento de $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ por IMP, donde el depósito de la capa de transición de CdTe se había realizado previamente. En él mostramos las instrucciones que introducimos en la consola de control del sistema MOCVD y explicamos el sentido de estas instrucciones. El programa está dividido en varios pasos sucesivos, en cada paso hay varias funciones que se ejecutan al inicio del paso y que se mantienen a lo largo de su duración.

⇒ Crecimiento de HgCdTe sobre CdTe/GaAs: MTGA216.

▮ Condiciones del crecimiento del HgTe: Flujo total = 1.1 slm, Flujo Hg = 0.2 slm, $T_{\text{Hg}} = 230^\circ\text{C}$, $p_{\text{Hg}} = 1 \cdot 10^{-2}$ atm, $T_{\text{DIPTe}} = 18^\circ\text{C}$, $p_{\text{Te}} = 68.77$ Pa.

▮ Condiciones del crecimiento del CdTe: Flujo total = 3.55 slm, flujo Hg = 0.2 slm, $T_{\text{DMCd}} = 12^\circ\text{C}$, $p_{\text{Cd}} = 6.62$ Pa, $T_{\text{DIPTe}} = 18^\circ\text{C}$, $p_{\text{Te}} = 10.2$ Pa.

⇒ 1^{er} paso: Establecimiento de condiciones y apertura de los burbujeadores.

- Step Time: 20' 00"
- Balance
- PSP H₂ 04 (400 sccm)
- PSP Hg 20 (200 sccm)
- PSP Sweep 20 (1 slm)

La función “Step Time” indica la duración del paso en minutos y segundos. La función PSP H₂ 04 nos permite determinar el flujo de la línea principal de H₂, que se fija en el 4% del valor máximo del flujo que el MFC permite pasar, en este caso el valor máximo de la línea principal de H₂ es de 10 slm, por lo que al fijar el flujo en un 4 %, el flujo que obtendremos será de 400 sccm, como se muestra entre paréntesis. PSP Hg fijará el flujo a través de la entrada inferior donde se encuentra el baño de Hg. PSP Sweep fija el flujo de barrido a través de la cámara externa del reactor. La instrucción “Balance” abre las válvulas del sistema que conectan la entrada y la salida de los burbujeadores, para igualar las presiones en ambos extremos y que no se produzcan reflujos al abrir las válvulas manuales de los burbujeadores durante este paso, debido a una diferencia de presión.

Las instrucción PSP y de temperatura permanecen activas para siguientes pasos a menos que se fije otra condición, el resto de instrucciones se anulan al cambiar de paso y, si queremos que continúe en el siguiente paso, la tendremos que volver a ejecutar.

⇒ 2^o paso: Calentamiento del susceptor

- Step Time: 60' 00"
- Heat on
- Temperature Control
- PSP DIPTe 50 (250 sccm)
- PSP DMCd 18 (9 sccm)
- Temperature 304 (T_{real}= 363^a C)
- RAMP T 8
- Hg/r

La instrucción “Heat On” activa la Radio Frecuencia y la instrucción “Temperature Control” hace que la temperatura se controle automáticamente a través de la consola, la temperatura subirá hasta el parámetro fijado en “Temperature”, con un gradiente delimitado por la instrucción RAMP T, en este caso de 8 que es el número de medios segundos

necesarios para aumentar un grado centígrado, una rampa de 8 implica que se tardarán 4 s en aumentar T un grado. PSP DIPTe y PSP DMCD fijan el flujo a través de los burbujeadores de DIPTe y DMCD respectivamente. Hg/r abre la válvula que permite el paso de flujo al reactor a través de la entrada inferior.

⇒ 3^{er} paso: Estabilización de los precursores en la línea vent.

- Step Time: 3' 00"
- Heat on
- Temperature Control
- DIPTe/v
- Hg/r

Antes de introducir los precursores en el reactor se dejan estabilizar en la línea vent, como se comenta en el capítulo 2. DIPTe/v abre las válvulas para que el flujo a través del burbujeador pase a la línea vent.

⇒ 4^o paso: Inicio del bucle de crecimiento de HgTe y CdTe.

- Heat on
- Temperature Control
- DIPTe/v
- Hg/r
- Repeat Star 12

La instrucción “Repeat Star” indica que los pasos hasta que aparezca la instrucción “Repeat End” se repetirán un número determinado de veces, en este caso 12.

⇒ 5^o paso: Crecimiento del HgTe.

- Step Time: 51"
- Heat on
- Temperature Control
- DIPTe/r
- Hg/r

DIPTe/r hace que el precursor de Te se introduzca en el reactor.

⇒ 6º paso: Parada del crecimiento del HgTe y barrido para limpiar el reactor.

- Step Time: 10''
- Heat on
- Temperature Control
- Hg/r

Tras el crecimiento se cierran las válvulas de los precursores, sin modificar el flujo para evitar que, mientras este se reajusta, se origine una subpresión que pudiera causar la succión de los precursores metalorgánicos líquidos.

⇒ 7º paso: Se establecen las condiciones de crecimiento del CdTe.

- Step Time: 10''
- Heat on
- Temperature Control
- Hg/r
- PSP H_2 28 (2800 sccm).
- PSP DIPTe 24 (120 sccm)

Una vez las válvulas de los precursores se cierran, se puede cambiar el flujo sin riesgo.

⇒ 8º paso: Estabilización de los precursores en el vent para el crecimiento del CdTe.

- Step Time: 1' 00''
- Heat on
- Temperature Control
- DIPTe/v
- DMCD/v
- Hg/r

⇒ 9º paso: Crecimiento del CdTe.

- Step Time: 57''
- Heat on
- Temperature Control
- DIPTe/r
- DMCD/r
- Hg/r

⇒ 10^o paso: Parada del crecimiento del CdTe y barrido para limpiar el reactor.

- Step Time: 10''
- Heat on
- Temperature Control
- Hg/r

⇒ 11^{er} paso: Se colocan las condiciones de crecimiento del HgTe.

- Step Time: 10''
- Heat on
- Temperature Control
- Hg/r
- PSP H₂ 04 (400 sccm)
- PSP DIPTe 50 (250 sccm)

⇒ 12^o paso: Estabilización de los precursores en el vent para el crecimiento del HgTe.

- Step Time: 1' 00''
- Heat on
- Temperature Control
- DIPTe/v
- Hg/r
- Repeat End.

La instrucción “Repeat End” marca el final del bucle, así, tras este paso se volverá a ejecutar el paso 5^o, un numero de veces igual al indicado el la instrucción “Repeat Star”.

⇒ 13^{er} paso: Tratamiento térmico a T_c para completar la interdifusión del proceso IMP.

- Step Time: 10' 00''
- Heat on
- Temperature Control
- Dummy/r
- Hg/r

⇒ 14^o paso: Enfriamiento del reactor.

- Step Time: 60' 00''
- PSP Dummy 05
- PSP Sweep 15
- Process Complete

La instrucción “Process Complet” indica que se trata del último paso.

Apéndice II

Introducción a la Teoría del Escalado Dinámico

La morfología que presenta una capa delgada depende del mecanismo de crecimiento involucrado en su crecimiento [1]. En este sentido el estudio sistemático de la morfología superficial nos puede ayudar a conocer el mecanismo o mecanismos que producen el crecimiento de la capa. Estos mecanismos de crecimiento dependerán, en el caso más general, de las condiciones de crecimiento. La teoría del escalado dinámico se ha convertido en una herramienta estándar en el estudio de las superficies. Esta teoría estudia la morfología de las superficies introduciendo conceptos de invarianza de escala y de matemáticas de fractales para su análisis [2]. Un fractal, básicamente, es un objeto que presenta la misma forma bajo diferentes escalas de observación [3], por lo que en esta teoría juegan un papel clave los conceptos de escalado. En primer lugar introduciremos estos conceptos para más adelante ver de qué manera pueden ayudarnos a interpretar el proceso de crecimiento.

Para describir cuantitativamente el crecimiento se introducen tres longitudes características [3, 4, 5]:

- **Altura media de la superficie \bar{h}** , que se define para el caso de una dimensión como:

$$\bar{h}(t) = \frac{1}{L} \sum_{i=1}^L h(i, t) \quad (\text{AII.1})$$

donde la altura en el punto i , $h(i,t)$ ¹ se toma entre la superficie de la capa y la intercara substrato-capa, y depende del tiempo de crecimiento t . L es el tamaño del sistema unidimensional.

- **Rugosidad \mathcal{S}** se define como la desviación cuadrática media de la altura:

$$\mathcal{S}(L,t) = \sqrt{\frac{1}{L} \sum_{i=1}^L [h(i,t) - \bar{h}(t)]^2} \quad (\text{AII.2})$$

- **Longitud de correlación lateral, \mathbf{x}** , es la longitud sobre la que se extienden las fluctuaciones de la superficie durante el tiempo t . Es la anchura típica de las microestructuras características de la superficie en el plano de la capa, perpendicular a la dirección de crecimiento. También se suele denotar como $\mathbf{x}_{//}$, para indicar que es la longitud de correlación paralela a la superficie. La longitud de correlación perpendicular a la superficie \mathbf{x}_{\perp} correspondería a la rugosidad σ .

Partiendo de estas definiciones revisaremos de forma breve la teoría del escalado dinámico [2, 3, 4]. Si consideramos que en $t=0$ se inicia el crecimiento a partir de una superficie completamente plana, la rugosidad de la superficie aumentará con el tiempo debido a las fluctuaciones aleatorias del proceso. En ausencia de una escala de longitudes características se espera que la rugosidad sea proporcional a una potencia del tiempo de la forma:

$$\mathcal{S}(L,t) \sim t^b \quad (\text{AII.3})$$

donde el exponente \mathbf{b} , que recibe el nombre de exponente de crecimiento, caracteriza la dinámica dependiente del tiempo del proceso de variación de la rugosidad de la superficie y describe el crecimiento de las correlaciones con el tiempo a lo largo de la dirección de crecimiento. La rugosidad aumentará con el tiempo siguiendo la relación (AII.3) mientras el rango de correlaciones espaciales siga aumentando, dicho de otra manera mientras ξ aumente. Pasado un tiempo característico τ , también llamado tiempo de saturación, la longitud sobre la que se extiende ξ , sobre la que las fluctuaciones laterales están correlacionadas, es comparable con L . Para $t > \tau$ toda la superficie esta correlacionada y por

¹ El tratamiento matemático con variables discretas es conveniente a la hora de analizar superficies digitalizadas, como las obtenidas por AFM.

tanto ξ no puede crecer más y la superficie alcanza un régimen estacionario caracterizado por una rugosidad constante. Este fenómeno de saturación temporal está relacionado con el carácter finito de las dimensiones de los sistemas reales. La figura AII.1 muestra la evolución de σ con el tiempo para un modelo de deposición balística. En la figura se representan cuatro curvas provenientes de la simulación de sistemas con diferentes tamaños L . La rugosidad de saturación σ_{sat} aumenta con L . A mayor L más tiempo tarda la longitud de correlación lateral en hacerse igual a L y por tanto σ_{sat} será mayor. Esta rugosidad de saturación también seguirá una ley de potencias con L , para $t \gg \tau$:

$$\xi(L, t \gg \tau) \sim L$$

$$\sigma_{\text{sat}}(L, t \gg \tau) \sim L^\alpha \quad (\text{AII.4})$$

donde α recibe el nombre de exponente de rugosidad. El tiempo característico en el cual σ se satura también depende de L , como se puede apreciar en la figura AII.1, de la forma:

$$\tau \sim L^Z \quad (\text{AII.5})$$

donde Z recibe el nombre de exponente dinámico. El valor de estos tres exponentes dependerá del proceso de crecimiento.

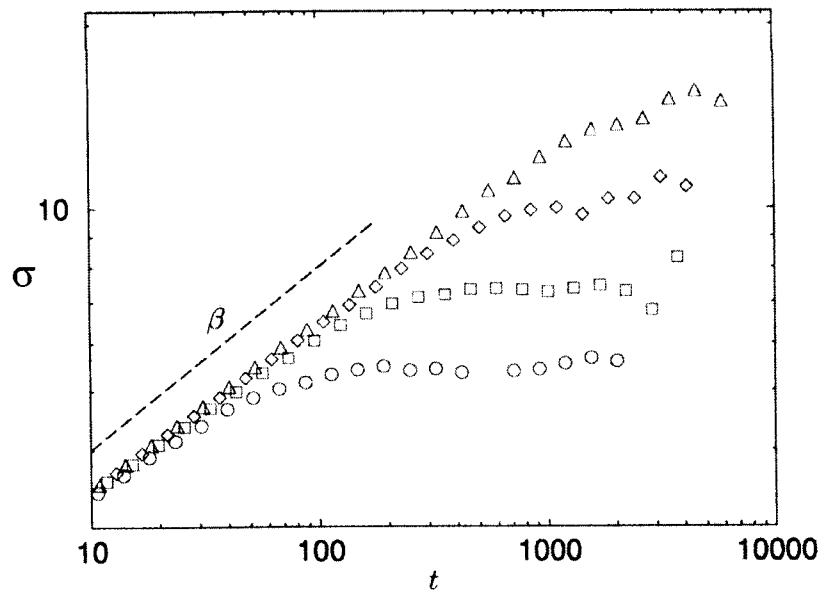


Figura AII.1: Simulación de la evolución temporal de la rugosidad de una superficie crecida por deposición balística. (O) $L=100$, (\square) $L=200$, (\diamond) $L=400$, (Δ) $L=800$, [3].

La teoría del escalado dinámico estudia la evolución de la superficie de crecimiento de una capa, considerando que bajo ciertos mecanismos de crecimiento, la superficie permanece invariante ante una transformación de escala [4]. Desde el punto de vista matemático, en el régimen estacionario la superficie es un fractal autoafín invariante ante una transformación de escala. En contraste con los fractales autosimilares, invariantes bajo una transformación isotrópica, los fractales autoafines² tienen diferentes propiedades de invarianza ante una transformación de escala en diferentes direcciones. Una superficie tiene dos direcciones preferenciales, una perpendicular a la superficie y otra u otras, si no es el caso unidimensional, a lo largo de la superficie. El hecho de que las superficies autoafines tengan diferentes propiedades de invarianza ante una transformación de escala en diferentes direcciones implica, que si reescalamos la superficie un factor b en la dirección horizontal, deberemos reescalar en la dirección perpendicular, un factor b^a para observar las similitudes entre la superficie original y la reescalada. Así para las funciones autoafines:

$$h(x) \sim b^a h(bx) \quad (\text{AII.6})$$

donde a recibe el nombre de exponente de Hölder o de autoafinidad, y también se lo puede encontrar denotado como H o c .

La dependencia de la rugosidad con el tiempo dada por (AII.3) para $t \ll \tau$ y por (AII.4) para $t \gg \tau$, se pueden combinar en.

$$s(L,t) \approx L^a f(t/L^{a/b}) \quad (\text{AII.7})$$

Función de escalado que se comporta asintóticamente:

$$\begin{aligned} f(t/L^{a/b}) \approx (t/L^{a/b})^b \quad \text{para } t \ll L^{a/b} &\Rightarrow s(L,t) \propto t^b \text{ y } \xi \sim t^{b/a} \\ f(t/L^{a/b}) = \text{constante} \quad \text{para } t \gg L^{a/b} &\Rightarrow s(L,t) = s_{sat} \propto L^a \text{ y } \xi \sim L \end{aligned} \quad (\text{AII.8})$$

La función de escalado dinámico (AII.7), sugiere que:

$$\tau \sim L^{a/b} \quad (\text{AII.9})$$

Comparando (AII.5) con (AII.9), encontramos una relación que liga los tres exponentes, a , b y Z :

² Las superficies de crecimiento no serían autoafines en sentido estricto sino en sentido estadístico, es decir que ante una transformación de escala, todas las cantidades estadísticas del sistema reescalado son idénticas a las cantidades estadísticas de una parte del sistema original. A una parte, ya que los fractales autoafines tienen diferentes propiedades de invarianza ante una transformación de escala en diferentes direcciones.

$$Z = \frac{\mathbf{a}}{\mathbf{b}} \quad (\text{AII.10})$$

que será válida para procesos de crecimiento que sigan la función de escalado (AII.7). Así, por lo que respecta a la longitud de correlación lateral, para tiempos grandes es igual al tamaño L , por otro lado, la saturación ocurre para un tiempo τ dado por (AII.9), reemplazando L por ξ en la función f de la relación de escalado dinámico (AII.7), para $t = \tau$, obtenemos $\xi \sim t^{1/Z}$, relación que se mantiene para $t < \tau$, por lo que:

$$\begin{aligned} \xi &\sim t^{1/Z} \quad \text{para } t \ll \tau \\ \xi &\sim L \quad \text{para } t \ll \tau \end{aligned} \quad (\text{AII.11})$$

De la ecuación (AII.10) se deduce que el exponente $1/Z$ está relacionado con la velocidad de ensanchamiento de las estructuras superficiales previa al estado estacionario, a partir del cual las estructuras quedan acotadas por las dimensiones del sistema.

La teoría del escalado dinámico prevé que cada mecanismo de crecimiento generará universalmente un tipo particular de superficie caracterizada por unos exponentes específicos [4]. Así la metodología de trabajo para determinar los mecanismos que participan en un determinado tipo de crecimiento, consiste en comparar los exponentes obtenidos experimentalmente con los predichos por el análisis matemático previo [2, 3, 4, 6].

Para determinar los exponentes experimentalmente necesitaremos analizar la superficie de crecimiento para muestras crecidas durante diferentes tiempos. El desarrollo de técnicas de caracterización como el AFM facilita enormemente el trabajo. Esta técnica, ver subapartado 2.2.1, permite obtener imágenes digitalizadas de la superficie con gran resolución. Paralelamente al desarrollo de las técnicas de caracterización también se han desarrollado potentes aplicaciones informáticas que permiten analizar estas imágenes y obtener magnitudes cuantitativas como \bar{h} y σ , así como sus funciones estadísticas. Por lo tanto una vez caracterizadas las superficies, los exponentes \mathbf{a} y \mathbf{b} se pueden calcular como la pendiente de las gráficas $\log(\sigma_{\text{sat}})$ vs. $\log(L)$ y $\log(\sigma)$ vs. $\log(t)$ respectivamente, ver (AII.8), y donde L viene determinada por el tamaño de la imagen. Pero, en ocasiones, el tiempo necesario para alcanzar el régimen estacionario, donde la rugosidad se satura, es muy grande, lo que puede acarrear tanto problemas experimentales como de coste de la experiencia, por lo que la obtención de \mathbf{a} a partir de la representación $\log(\sigma_{\text{sat}})$ vs. $\log(L)$

no es práctica en muchos casos. Para salvar este escollo resulta muy útil una función estadística denominada densidad espectral de potencia y que de ahora en adelante la denotaremos por su acrónimo en inglés PSD (Power Spectral Density). La PSD se define como el cuadrado de la transformada de Fourier de la superficie y proporciona información tanto de la rugosidad como de la longitud de correlación lateral [4]. Para un sistema bidimensional $L \times L$ se define como:

$$PSD(\vec{k}) = \frac{4\mathbf{p}^2}{L^2} \langle H(k_x, k_y) \cdot H^*(k_x, k_y) \rangle_k \quad (\text{AII.12})$$

donde \vec{k} es el vector del espacio recíproco, proporcional a la inversa de la distancia ($1/\vec{l}$), que cumple $k^2 = k_x^2 + k_y^2$, $H(k_x, k_y)$ es la transformada de Fourier bidimensional de la superficie y $H^*(k_x, k_y)$ su valor conjugado. La media sobre el módulo de \vec{k} ($\langle \dots \rangle_k$), con simetría central, permite que la PSD sea una representación unidimensional del espacio recíproco de la superficie, siendo esta interpretación geométrica sólo válida para sistemas isótropos. La transformada de Fourier discreta para una imagen digitalizada de $N \times N$ puntos, con un tamaño de punto dado por $\Delta = L/N$ se define como:

$$H(k_x, k_y) = \frac{\Delta^2}{4\mathbf{p}^2} \sum_{n,m=1}^N h(n\Delta, m\Delta) \exp[-i(k_x n\Delta + k_y m\Delta)] \quad (\text{AII.13})$$

La PSD también está relacionada con la rugosidad mediante la expresión:

$$\mathbf{s}(L) = \sqrt{2\mathbf{p} \int_{1/L}^{1/\Delta} PSD(k) \cdot k \cdot dk} \quad (\text{AII.14})$$

Esta función estadística puede ser calculada por las aplicaciones informáticas de análisis de imágenes de AFM. En crecimientos bidimensionales se ha demostrado que la PSD depende de una potencia de k de la forma:

$$PSD(k, t) \propto k^{-2(\mathbf{a}+1)} \quad (\text{AII.15})$$

Así, en una representación $\log(PSD(k))$ vs. $\log(k)$ puede obtenerse el valor de \mathbf{a} , con la ventaja, como ya hemos comentado, de que no es necesario alcanzar el régimen de saturación de la rugosidad para calcular \mathbf{a} .

En la figura AII.2, [4], tenemos una representación típica de la $PSD(k)$, en la cual podemos distinguir varias regiones con pendientes diferentes. Generalmente hay una región, para valores bajos k , es decir, para grandes distancias, donde el sistema no está

correlacionado y la pendiente es cero. También aparecen una o más regiones de correlación linealmente decrecientes para valores de k mayores. La frecuencia de transición k_c corresponde a la inversa de la longitud de correlación del sistema, $k_c = 1/\xi$. La aparición de varias frecuencias de transición indica la existencia de varias longitudes de correlación del sistema, asociadas en general, a la presencia simultánea de dos o más mecanismos de crecimiento que actúan a escalas diferentes.

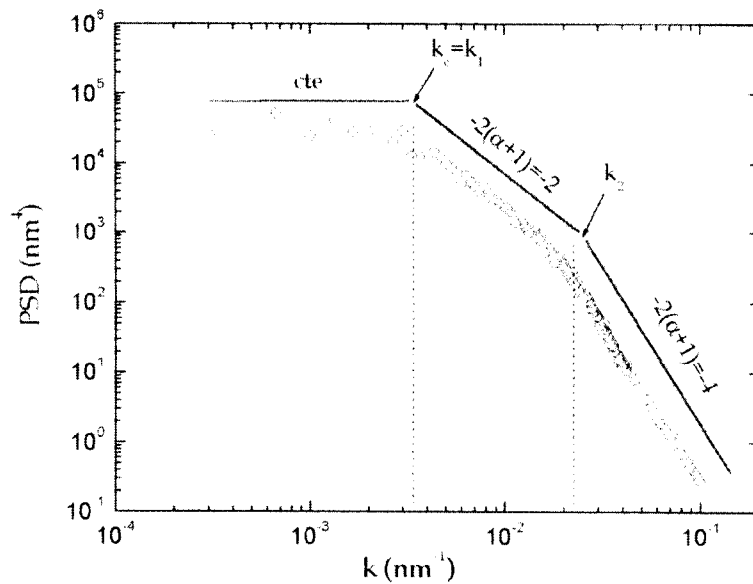


Figura AII.2: Ejemplo de la función PSD de una capa, con valores de $\alpha = 0$ para $k_c < k < k_2$ y $\alpha = 1$ para $k > k_2$ [4].

Calculando k_c para diferentes tiempos de deposito podemos calcular el valor del exponente Z , ya que la pendiente de la relación $\log(\xi)$ vs. $\log(t)$ es $1/Z$, como se deduce de (AII.11).

Así hemos descrito brevemente distintas relaciones que caracterizan el crecimiento de capas delgadas cuyas superficies se comporten de modo autoafín. Distintos mecanismos de crecimiento darán lugar a distintos exponentes α , β y Z , la comparación de estos exponentes con modelos teóricos puede dar lugar a la determinación del tipo de mecanismo concreto que actúa en el crecimiento experimental estudiado [2, 3, 4, 6]. La determinación teórica de estos exponentes se realiza siguiendo dos vías por un lado la utilización de modelos discretos, como el método de Monte Carlo, que simulan la llegada aleatoria de partículas a la superficie y su incorporación a esta teniendo en cuenta la difusión

superficial. Por otro lado mediante la utilización de modelos continuos que estudian el crecimiento de la superficie a través del análisis de las ecuaciones diferenciales que lo describen, que pueden ser deterministas o estocásticas. La forma general de estas ecuaciones será:

$$\frac{\partial h(\vec{r}, t)}{\partial t} = \sum_n F_n[\vec{r}, t, h(\vec{r}, t)] \quad (\text{AII.16})$$

donde la función $F_n[\vec{r}, t, h(\vec{r}, t)]$, engloba los distintos mecanismos físicos que intervienen en el crecimiento. La resolución de ecuaciones del tipo (AII.16), bien sea analítica o numéricamente permite obtener la evolución espacial y temporal de la superficie en crecimiento.

Un análisis teórico detallado de varios mecanismos de crecimiento se puede encontrar en las distintas referencias citadas en este apéndice. Como ejemplo de los resultados teóricos obtenidos reproducimos parcialmente una tabla de la referencia [4], donde se muestra el valor de los distintos exponentes para distintos tipos de crecimiento.

Mecanismos	a	b	Z^3
Difusión superficial	1	0.25	4
Evaporación-condensación	0	0	0.5
KPZ [6] Kandar-Parisi-Zhang	0.4	0.25	1.6
Ruido	No definido	0.5	No definido
Barrera de Schwoebels-Elrich	1	0.3-0.56	2.5-6.7
Sombreado geométrico	No definido	1	0.33

Tabla AII.1: Exponentes característicos de distintos mecanismos de crecimiento [4].

³ Como se puede comprobar no todos estos crecimientos dan lugar a superficies autoafines que cumplen la relación (AII.10), esto se debe a que el éxito de la teoría del escalado dinámico ha llevado a estudiar superficies no autoafines, aunque los resultados obtenidos para estas últimas son menos rigurosos [4].

Referencias Apéndice II

- [1] Z. Zhang and M.G. Lagally, *Science* 276, (1997) 377-383.
- [2] F. Family, *Physica A* 168, (1990) 561-580.
- [3] A.L. Barabási, H.E. Stanley, “*Fractal concepts in Surface Growth*”, Cambridge University Press, Cambridge (1995).
- [4] E. Vasco Matías, tesis doctoral “*Integración de Óxidos Piezoeléctricos sobre (100)InP por Ablación Láser*”, Instituto de Ciencia de los Materiales de Madrid (CSIC), (2001).
- [5] E. Vasco, C. Zaldo and L. Vázquez, *J. Phys: Condens. Matter.* 13, (2001) L663-L672.
- [6] M. Kardar, G. Parisi, and Y.C. Zhang, *Phys. Rev. Lett.* 56(9), (1986) 889-892.

Apéndice III

Siglas y abreviaturas empleadas

<i>a</i>	Parámetro de red
AFM	Atomic Force Microscopy
CSS	Close-Spaced Sublimation
<i>d</i>	Distancia a la entrada de gases del reactor
DAG	Direct Alloy Growth
ec.	Ecuación
ecs.	Ecuaciones
EDS	Energy-Dispersive X-Ray Spectroscopy
Fig.	figura
FWHM	Full With Half Maximum
IMP	Interdiffused Multylayer Process
IR	Infrarrojos
JCPDS	Joint Committee for Powder Diffraction Standard
LPE	Liquid Phase Epitaxy
MBE	Molecular Beam Epitaxy
MFC	Mass Flow Controler
MOCVD	MetalOrganic Chemical Vapour Deposition
MOVPE	MetalOrganic Vapour Phase Epitaxy
PSD	Power Spectral Density
p.p.m.	Partes por millón.
RF	Radio Frecuencia
r.m.s.	Root Mean Square
RX	Rayos X
sccm	Standard Centimeter Cubic per Minute
SEM	Scanning Electron Microscopy
SK	modo de crecimiento Stanski-Krastanov
slm	Standard Liter per Minute
T _c	Temperatura de crecimiento

t_c	Tiempo de crecimiento
TEM	Transmission Electron Microscopy
T_t	Temperatura del tratamiento térmico
t_t	Tiempo del tratamiento térmico
U.A.	Unidades Arbitrarias
UHV	Ultra-High-Vacuum. Ultra Alto Vacío
UV	Ultra Violetas
v_c	Velocidad de crecimiento
VPE	Vapour Phase Epitaxy
XPS	X-ray Photoelectron Spectroscopy