



**Universidad Autónoma de San Luis Potosí**  
Facultad de Ingeniería  
Centro de Investigación y Estudios de Posgrado

**“Espectroscopías de contraste en polarización lineal para heteroestructuras semiconductoras: macro y micro reflectancia diferencial”**

**T E S I S**

Que para obtener el grado de:

Doctor en Ingeniería Eléctrica

Presenta:

M.C. Rafael Herrera Jasso

Asesor:

Dr. Luis Felipe Lastras Martínez

Co-asesor:

Dr. Raúl E. Balderas Navarro

San Luis Potosí, S. L. P.

Agosto de 2015



# Agradecimientos

Agradezco a mis padres: Martin Rafael y María del Rosario, hermanos: Noemí, Fabiola y Horus, a toda mi familia, por su fe y esperanza depositada en mi, un agradecimiento especial a Nadia por su paciencia, gracias por todo, agradezco a Ricardo y a todos mis amigos y compañeros que tengo en general, gracias por su apoyo, ayuda y amistad. Le doy las gracias a mis asesores Dr. Luis Felipe Lastras Martínez y Dr. Raúl Balderas Navarro por su amistad, apoyo, confianza, cordialidad, disposición, ayuda, y en general por todo.

Agradezco a todos los sinodales por su solidaridad, disposición, y asistencia. Doy gracias al Dr. Alfonso Lastras Martínez y a todo el personal del IICO, a la Facultad de Ingeniería y a la UASLP, Agradezco también al Consejo Nacional de la Ciencia y la Tecnología (CONACYT) por el apoyo brindado desde la Maestría y durante todo el Doctorado.

¡Gracias a todos por todo!

¡Y por todo lo que se me allá olvidado mencionar gracias!

*¡A mis Abuelitos!*

*“El alumno es como un pájaro que deja el nido en  
busca de su destino y cuando lo encuentre se  
convertirá en maestro”*

*R.H.J.*

# Tabla de Contenido

Índice de figuras.....	V
Índice de tablas .....	XI
Introducción.....	1
<b>1. Espectroscopías de macro y micro reflectancia diferencial en semiconductores: montajes experimentales.....</b>	<b>5</b>
1.1 Descripción del espectrómetro de RD para la medición de anisotropías ópticas	5
1.2 Prensa usada en la aplicación de la tensión uniaxial externa .....	9
1.3 Descripción del microscopio de $\mu$ -RD .....	12
1.3.1 <i>Análisis matemático del microscopio de <math>\mu</math>-RD</i> .....	15
1.3.2 <i>Medición de la escala del microscopio de <math>\mu</math>-RD</i> .....	17
1.4 Descripción del instrumento para las mediciones de reflectividad .....	19
<b>2. Teoría de la reflectancia diferencial de heteroestructuras semiconductoras bajo tensión.....</b>	<b>21</b>
2.1 Modelo teórico de las anisotropías ópticas para muestras sujetas a un esfuerzo uniaxial .....	21
2.2 Modelo óptico para heteroestructuras multicapas .....	25

2.2.1	<i>Efectos de tensión en la estructura de bandas en materiales con simetría wurtzita</i> .....	28
2.3	Forma de línea para espectros de micro-reflectancia diferencial ( $\mu$ -RD)	36
2.3.1	<i>Ajuste de curvas por medio de mínimos cuadrados</i> .....	39
<b>3.</b>	<b>Espectroscopía de reflectancia de anisotropías ópticas para semiconductores cúbicos bajo esfuerzo uniaxial aplicado.</b> .....	<b>42</b>
3.1	Introducción.....	42
3.2	Descripción de las mediciones de RD.....	44
3.2.1	<i>Silicio</i> .....	45
3.2.2	<i>Fosforo de galio</i> .....	47
<b>4.</b>	<b>Efectos de la orientación del sustrato sobre los espectros de anisotropía óptica para heteroestructuras de GaN/AlN/Si en un rango de energía de 2.0 a 3.5 eV</b> .....	<b>49</b>
4.1	Introducción.....	50
4.2	Experimento .....	52
4.3	Resultados .....	53
4.3.1	<i>Espectros de Reflectividad</i> .....	53
4.3.2	<i>Espectro de RD para la muestra H1</i> .....	55

4.3.3	<i>Espectro de RD para la muestra H2</i> .....	57
4.3.4	<i>Discusión</i> .....	60
<b>5. Caracterización óptica de estructuras de GaP con patrones orientados por fotolitografía por medio de espectroscopia de micro-reflectancia diferencial</b> .....		<b>63</b>
5.1	Introducción.....	64
5.2	Detalles experimentales .....	69
5.3	Anisotropías en la superficie e interfaz del GaP crecido en Silicio.....	71
5.4	Resultados experimentales y discusión .....	72
5.4.1	<i>Espectros por debajo de 3.0 eV</i> .....	72
5.4.1.1	<i>Muestra H3</i> .....	74
5.4.1.2	<i>Muestra H4</i> .....	78
5.4.2	<i>Espectros para energías mayores a 3.0 eV</i> .....	78
5.4.2.1	<i>Muestra H3</i> .....	79
5.4.2.2	<i>Muestra H4</i> .....	79
<b>Conclusiones</b> .....		<b>87</b>
<b>Apéndice A</b> .....		<b>90</b>
Trabajos publicados: .....		90

Congresos: .....	91
Estancia de investigación: .....	92
<b>Apéndice B.....</b>	<b>93</b>
<b>Apéndice C.....</b>	<b>95</b>
Listado del programa en <i>Mathematica</i> .....	95
<b>Bibliografía.....</b>	<b>98</b>

# Índice de figuras

Fig. 1.1. Esquema del espectrómetro empleado para las mediciones de reflectancia diferencial.....	7
Figura 1.2. Prensa mecánica empleada para la aplicación de esfuerzos uniaxiales externos.....	11
Figura 1.3. Esquema del microscopio de $\mu$ -RD.....	14
Figura 1.4. Imagen obtenida con la cámara CCD de la muestra de referencia.....	18
Figura 1.5. Diseño óptico del accesorio de reflectancia especular absoluta Cary 5.....	20
Figura 2.1. Diagrama esquemático de las heteroestructuras usadas en este trabajo, $\vec{e}_x$ y $\vec{e}_y$ son los estados de polarización de la luz incidente, y $\vec{k}$ indica la luz incidente. El eje c tiene una inclinación de $\theta$ grados en el plano de la figura. Nótese que $\vec{e}_y$ es perpendicular al eje c, y por su sentido solo tiene la componente ordinaria del índice de refracción, mientras $\vec{e}_x$ tiene una componente a lo largo del eje c y una combinación tanto de la componente ordinaria como de la componente extraordinaria del índice de refracción.....	27
Figura 2.2. Relación entre las coordenadas $(x, y, z)$ y $(x', y', z')$ . Para el caso del plano $(11\bar{2}2)$ .....	31
Figura 2.3. Vista de arriba (001) de GaN y superficie de Si sin reconstruir.....	35



Figura 3.1. Espectros de RD de Si (001) con un esfuerzo aplicado con magnitud de  $X = -1.5 \times 10^9 \text{ dyn/cm}^2$ . La línea solida corresponde al cálculo del espectro obtenido usando las Ecs. (2.3) y (2.7) para las transiciones  $E_1$  y  $E_1 + \Delta_1$  y Ec. (5) de la Referencia<sup>9</sup>, para la transición  $E'_0$ . Del ajuste experimental se obtiene un valor para el esfuerzo aplicado de  $X = -1.2 \times 10^9 \text{ dyn/cm}^2$ .....46

Figura 3.2. Espectro de RD GaP (001) con (a) sin esfuerzo y (b) esfuerzo uniaxial a lo largo de [110] con una magnitud de  $X = -1.5 \times 10^8 \text{ dyn/cm}^2$ . El espectro de (c) fue obtenido substrayendo el espectro (a) del espectro (b). La línea solida corresponde al espectro calculado obtenido usando Ecs. (2.3) y (2.7) para las transiciones  $E_1$  y  $E_1 + \Delta_1$ . Del ajuste experimental se obtiene un valor para el esfuerzo aplicado de  $X = -2.5 \times 10^8 \text{ dyn/cm}^2$ .....48

Figura 4.1. Los círculos abiertos corresponden a los espectros de R para las muestras (a) H1 y (b) H2. Las líneas solidas son el ajuste de R obtenidos usando  $R = |r|^2$ , donde r es el coeficiente de reflexión complejo. En el recuadro se muestran la parte real e imaginaria del índice de refracción, como se obtuvo para el ajuste.....54

Figura 4.2. Los círculos abiertos son los espectros de RD para las muestras (a) H2 y (b) H1. Las líneas solidas representan el ajuste obtenido usando  $\Delta R/R = \text{Re} [\Delta r/r]$ , donde  $\Delta r$  y r son la anisotropía compleja y el coeficiente de reflexión complejo respectivamente. Nótese que para energías debajo de la banda prohibida del GaN (mostrado por la flecha), la anisotropía de la muestra H1, tiene

un valor más grande que la muestra H2, debido a la alta anisotropía del sustrato de Si (110).....59

Figura 5.1. Dos tipos de estructuras de GaP con QPM que se usaron en este Capítulo. Ambas con franjas de GaP de diferente orientación a través de la superficie de la oblea. La orientación de las franjas está denotada por una flecha blanca, donde la dirección para cada una es  $[0\bar{1}1]$  o  $[011]$ , dependiendo de la región. La estructura (a) está crecida sobre el sustrato de Si (muestra H3), mientras que la estructura (b) está crecida en un sustrato de GaP (muestra H4) con interfaces de SiGe solo en la región (-). Las dimensiones de las estructuras fueron medidas con el perfilómetro (c) y (d). Las imágenes en (e) y (f) revelan la morfología y rugosidad de las muestras con patrones dibujados en su superficie. Las superficies más lisas indican pocos defectos de anti-fase en la región. Los vectores unitarios  $\hat{e}_1$  y  $\hat{e}_2$  denotan los dos ejes cristalográficos usados para el espectro de reflectancia diferencial y  $\vec{k}$  es el vector de onda de la luz incidente.....68

Figura 5.2. Ejemplos esquemáticos de la sección transversal a través de la cara (011) de GaP crecido en un sustrato vecinal de Si (100). La interfaz GaP/Si y APB están indicadas por las líneas horizontales verdes y líneas verdes inclinadas (y línea vertical), respectivamente. El desorden en la interfaz de GaP/Si produce un APB. Las regiones de izquierda a derecha de un APB producen una señal de signo contrario. La figura también muestra la formación de un doble escalón en la superficie del sustrato de silicio, indicado por una línea horizontal en verde. Nótese que para la superficie de GaP, la anisotropía en promedio es cero, mientras que para el silicio enterrado por la capa de GaP, la anisotropía no es

ceros. En (b) los átomos de P situados en el sustrato de silicio con APBs adyacentes, formados en solo escalón se auto-aniquilan. La superficie de GaP es anisotrópica, con átomos de Ga al final de la superficie, mientras que para el silicio enterrado en la capa es isotrópica. En (c) los átomos de Ga situados en el sustrato de silicio con APBs forman un solo escalón. De manera análoga, dos APBs adyacentes se auto-aniquilan. La superficie de GaP es anisotrópica con átomos de Ga al final de la superficie, mientras que el silicio enterrado en la capa es isotrópico. La contribución de la superficie en la señal de RD de los casos (b) y (c) tienen sentido contrario.....73

Figura 5.3. Espectros de  $\mu$ -RD por debajo de la banda prohibida del GaP medidos para la estructura H3. Se muestra el espectro de medición típico para las regiones (+) y (-). Ambos espectros oscilan debido a las múltiples reflexiones originadas en la interfaz enterrada en la estructura. Las líneas sólidas son el mejor ajuste obtenido usando la Ec. (2.26) y (2.27). Para el espectro (a) y (b), del ajuste se obtuvo un espesor  $d$  de 661.2 nm. y 1187.7 nm, respectivamente. La resolución espacial de los espectros de  $\mu$ -RD es aproximadamente de 20  $\mu$ m.....76

Figura 5.4. Mapas de anisotropías ópticas obtenidos para la estructura H3. En (a) el mapa de las franjas de altura  $d$  obtenido del ajuste usando la Ec. (5.28) para el periodo de oscilación de los 4096 espectros de RD. En (b) se muestra el mapa generado para la estructura GaP/Al<sub>0.5</sub>Ga<sub>0.5</sub>P/Si. El mapa se consiguió ajustando el valor de  $\Delta n_2$  para los 4096 espectros de RD usando la Ec. (5.28).....77

Figura 5.5. Espectros de  $\mu$ -RD por debajo de la banda prohibida de GaP medidas para la muestra H4. Se presentan espectros típicos medidos para las regiones (+) y (-). Nótese que en este caso únicamente el espectro de la región (-) oscila debido a las múltiples reflexiones originadas en la interfaz enterrada en la estructura. Porque en la región (+) no hay interfaz y por tanto se esperan oscilaciones. La línea sólida en (b) es el mejor ajuste obtenido usando la las Ecs. (2.26) y (2.27). Para el espectro (b) la altura calculada por el ajuste es de 742.14 nm. La resolución espacial de los espectros de micro-RD es aproximadamente de 20  $\mu$ m.....80

Figura 5.6. Espectros de  $\mu$ -RD por encima de la banda prohibida fundamental del GaP medidos para la estructura H3. Para un rango de energía que abarca las transiciones  $E_1$  y  $E'_0$ , (a) y (b) muestran los espectros típicos para las regiones (+) y (-). Los espectros de RD fueron ligeramente suavizados y no presentan estructura óptica alrededor de las transiciones del GaP. Este hecho indica que las regiones (+) y (-), se componen de una mezcla de orientaciones de GaP y no se espera señal de anisotropía óptica.....82

Figura 5.7. Espectros de  $\mu$ -RD por encima de la banda prohibida fundamental del GaP medido para la estructura H4. El rango de energía que abarca las transiciones  $E_1$  y  $E'_0$ . (a) y (b) muestran los espectros típicos de las regiones (+) y (-). Nótese que los espectros de RD tienen el signo invertido, indicando que las regiones (+) y (-) abarcan solo una fase cristalográfica y el eje de simetría de GaP esta rotado 90° para cada región. Para la región (-), una contribución adicional para los espectros de  $\mu$ -RD es considerado debido a la tensión

(línea discontinua).....84

Figura 5.8. Mapas de anisotropía obtenidos para la estructura H4. El mapa fue obtenido ajustando la amplitud de los espectros de la figura 5.7 (línea discontinua) para los 4096 espectros de RD. (a) Superficie y (b) componentes de tensión.....86

# Índice de tablas

Tabla 2.1. Valores de los elementos de matriz para transiciones dipolar bajo esfuerzo para las transiciones entre los estados perturbados de la banda de valencia  $|v_1\rangle$  y  $|v_2\rangle$  y los estados de la banda de conducción  $|S\rangle$  para la polarización  $\vec{e}_x = [\bar{1}10]$  y  $\vec{e}_y = [001]$ .....35

Tabla 4.1. Heteroestructuras bajo estudio. Las muestras fueron crecidas por MBE sobre sustratos de Si (111) y Si (110). Las capas de GaN y AlN tienen estructura wurtzita, con su eje c inclinado alrededor de  $0.5^\circ$  desde la superficie del sustrato. El valor nominal del espesor del sustrato está indicado en paréntesis.....55

Tabla de Apéndice B. Parámetros experimentales y teóricos de estructura de bandas para diferentes materiales estudiados.....93

# Introducción

La aplicación de los materiales semiconductores es diversa; por ejemplo en el desarrollo de diodos emisores de luz (LEDs), láseres y nuevos componentes para electrónica de potencia; despertando este último un interés por la producción industrial de estos dispositivos por su relativo bajo costo, además es usada en la investigación fotónica, en particular para materiales con crecimiento epitaxial basados en GaN, el cual es un material semiconductor comúnmente usado por ejemplo para la fabricación de diodos laser violeta usados en lectores de discos Blu-ray. La inclusión de GaN formadas con In (InGaN) y Al (AlGaN) se emplea para la manufactura de LEDs con colores que van desde el rojo hasta el ultravioleta.<sup>1</sup> Además transistores de alta movilidad electrónica (HEMT por sus siglas en inglés) basados en GaN, han sido empleados debido a su alta eficiencia y voltaje de operación para telefonía celular, receptores para televisión satelital, convertidores de voltaje; en la milicia por ejemplo como equipo de radar, en la rama de la medicina se emplea también como un agente de quimioterapia que tiene además efectos secundarios menos agresivos que otros fármacos antineoplásicos debido a que reduce las pérdidas de calcio de los huesos durante su tratamiento.<sup>2</sup> Por otra parte las propiedades físicas en semiconductores zinc blenda tales como GaP, son ideales para aplicaciones en óptica no lineal (ONL), tales como generación de segundo armónico (GSA) en el espectro infrarrojo. Es de interés tanto científico como tecnológico, dadas las características de estos materiales, las innumerables aplicaciones, la abundancia para conseguir la materia prima, como por ejemplo en el Si que conforma a las muestras y su

relativo bajo costo, los ha convertido en un material ideal para la fabricación de tecnología moderna, de ahí el interés continuo en la investigación científica de dichos materiales. En el presente trabajo de tesis se reportan mediciones utilizando técnicas de Reflectancia Modulada (RM) y Reflectividad (R) al rededor de los puntos críticos  $E_1$  y  $E'_0$ , para substratos comerciales y heteroestructuras basadas en substratos de Si y GaP.

Las técnicas de RM son por ejemplo: elipsometría (ES por sus siglas en inglés), Reflectancia Diferencial (RD), micro-RD ( $\mu$ RD), Fotorreflectancia (FR) y Fotorreflectancia Diferencial (FRD). De las cuales las más requeridas y del que mejor resultado se obtuvo en el presente trabajo son: RD,  $\mu$ RD y para complementar el estudio también R. Por lo que solo nos enfocaremos en estas últimas dos técnicas de RM. La RD es una técnica direccional y poderosa para el estudio de superficies e interfaces, sensible al cambio de anisotropía presente en el material bajo estudio. Dicho cambio de anisotropía puede ser debido a diferentes motivos. La anisotropía de manera natural proveniente de la orientación de la cara del substrato pero también puede ser generada de manera artificial. Si la anisotropía es provocada (debido a factores externos: tensión, esfuerzo uniaxial, durante el proceso de crecimiento, etc.), ésta provendrá, ya sea del crecimiento de un substrato con desorientación dado su ángulo de corte, de un estrés mecánico de bulto, o superficial como lo es un pulido mecánico, o durante el proceso de crecimiento de epitaxia por haces moleculares (MBE). Dentro de las principales características que la han hecho una herramienta en dichos estudios, es su relativo bajo costo, su gran sensibilidad a la superficie e interfaz (como es el



caso para una heteroestructura) del semiconductor, puede ser utilizada tanto en condiciones de ultra alto vacío como a temperatura ambiente y presión atmosférica, etc.

El desarrollo de la espectroscopia de RD como una sonda óptica para la caracterización de superficies e interfaces ha sugerido una extensión de la espectroscopia de RD a escala microscópica o llamada  $\mu$ RD que podría incrementar aún más el potencial de la técnica. De modo que la técnica de  $\mu$ RD es una valiosa y prometedora herramienta para el diagnóstico, estudio y caracterización de estructuras anisotrópicas provenientes del proceso de crecimiento por MBE, estrés inducido por defectos lineales, o estampado de patrones superficiales por fotolitografía, etc.

Además cabe mencionar el ajuste a espectros de R, RD y  $\mu$ -RD, tanto para sustratos comerciales como para heteroestructuras semiconductoras, bajo estudio de materiales que en su mayoría están conformados por Si GaN y GaP, obteniéndose excelentes resultados.

El presente trabajo de tesis está organizado como sigue: en el Capítulo 1 se describen los montajes experimentales y las espectroscopias ópticas empleadas para la caracterización y estudio de materiales semiconductores. En el Capítulo 2 se desarrolla la teoría de la reflectancia diferencial bajo tensión, con el fin de obtener expresiones para las formas de línea de los espectros de R, RD y  $\mu$ -RD, para muestras que van tanto de sustratos como de diferentes sistemas heteroestructurales. En el Capítulo 3 se discuten los resultados obtenidos con RD

de los substratos bajo esfuerzo uniaxial. Capítulo 4 se discuten los resultados de R y RD de heteroestructuras conformadas por GaN/AlN/Si. Capítulo 5 se examinan detalladamente los resultados de  $\mu$ -RD para estructuras de GaP con patrones orientados por fotolitografía. Finalmente se dan las conclusiones del trabajo, los apéndices (Apéndice A: trabajos publicados, la participación a congresos asistidos y estancia de investigación) y la bibliografía.

# Capítulo 1

## **1. Espectroscopías de macro y micro reflectancia diferencial en semiconductores: montajes experimentales.**

### **Resumen**

El objetivo del presente capítulo es detallar los montajes experimentales, principalmente el espectrómetro de RD y el microscopio de  $\mu$ -RD utilizados para la medición de espectros de anisotropías ópticas. También se describe el instrumento empleado para las mediciones de R. Los experimentos realizados en el presente trabajo fueron llevados a cabo dentro de las instalaciones del Instituto de Investigación en Comunicación Óptica (IICO) de la Universidad Autónoma de San Luis Potosí (UASLP). A continuación se describe a detalle las características de los instrumentos que conforman los equipos empleados en el presente trabajo.

### **1.1 Descripción del espectrómetro de RD para la medición de anisotropías ópticas**

El equipo empleado para las mediciones de anisotropías ópticas de las muestras bajo estudio en el presente trabajo, fueron realizadas por medio de un

espectrómetro como el que se muestra en la Figura 1.1 el cual consiste principalmente de una carcasa metálica que contiene una lámpara de Xenón de 75 Watts como fuente de luz y que es alimentada por una fuente de poder XENON/MERCURY-XENON LAMP POWER SUPPLY C6979-01 HAMAMATSU. Se direcciona la luz que emana de la lámpara por medio de dos espejos, de los cuales el primero sobre el que incide es plano seguido de uno cóncavo, después la luz es dirigida hacia un polarizador que está compuesto de un prisma de tipo Rochón que es birrefringente y por lo tanto dos rayos emergen del polarizador, uno es llamado rayo ordinario y el otro rayo extraordinario, el primer rayo es con el que se trabaja y el segundo es omitido por que el instrumento trabaja a incidencia normal y solo el rayo ordinario mantiene esta condición debido a que no cambia de trayectoria. El eje de transmisión del polarizador esta a  $45^\circ$  con respecto al plano de incidencia (que en este caso está representado por la mesa en donde se encuentran situados todos los elementos ópticos del instrumento). Posteriormente éste pasa a través de un modulador fotoelástico cuya parte activa es de Silicio que está acoplado mecánicamente a un transductor y se modulan con pulsos piezo-eléctricos a una frecuencia de 42 kHz (PEM-90 de la compañía HINDS INSTRUMENTS INC). Estos pulsos piezo-eléctricos producen una deformación elástica unidireccional en el elemento, modificando así el índice de refracción en la dirección del esfuerzo aplicado convirtiéndolo en birrefringente, provocando un retraso en la fase que oscila entre 0 y  $\pi$  radianes, de modo que la luz que emerge de este elemento oscila entre dos estados de polarización lineales, mutuamente perpendiculares entre sí. Si la superficie de la muestra es (001), la dirección de los dos estados de polarización serán  $[110]$  y  $[1\bar{1}0]$ ; si la superficie es (110) oscilará

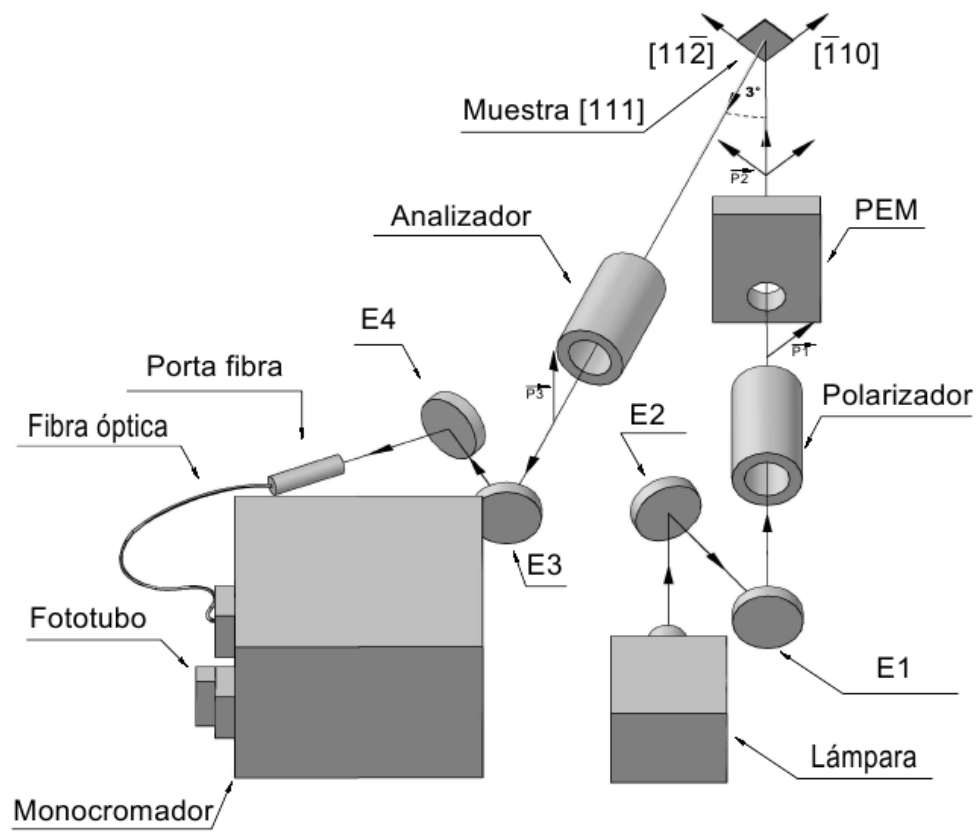


Fig. 1.1. Esquema del espectrómetro empleado para las mediciones de reflectancia diferencial.

entre las direcciones  $[1\bar{1}0]$  y  $[001]$ ; si es (111) las direcciones son  $[\bar{1}10]$  y  $[11\bar{2}]$  y por último, la orientación (100) serán  $[011]$  y  $[0\bar{1}1]$ . Posteriormente la luz incide y se refleja en las muestras semiconductoras a estudiar con superficie especular.

La luz que refleja es pasada a través de un analizador y después nuevamente se direcciona con la ayuda de dos espejos (nuevamente el primero plano y el segundo cóncavo) hacia una fibra óptica que direcciona la luz a la entrada del monocromador (Spectra Pro 2500i, ACTION RESEARCH CORPORATION) donde añadido a este, está un fototubo que convierte la señal de luz a una señal eléctrica; señal que es detectada por un multímetro (KEITHLEY; 199 SYSTEM DMM/SCANNER) y dividida para que dos amplificadores sensibles a la fase la detecten y la amplifiquen.

En el primero (Lock-in Amplifier, modelo 5210, EGEG; PRIN-CENTON APPLIED RESEARCH) está entonado a la frecuencia fundamental del modulador fotoelástico, que determina la parte imaginaria de RD. Para detectar la parte real se emplea un segundo amplificador sensible a la fase (Lock-in Amplifier, SR530, Stanford Research System) analizando el segundo armónico del PEM, que sería el doble de la frecuencia fundamental con la que trabaja este PEM. El espectrómetro está controlado por una computadora (hp Compaq d530 CMT) a través de una interface (GPIB-OSB-HS). Además agregando otros aditamentos, como un láser y un recortador de frecuencia óptica, nos permitiría medir no solo la técnica de RD, sino que también otra técnica como la Fotorreflectancia.<sup>3,4</sup>

Por otra parte se puede medir en el espectrómetro RD, tanto la parte real del espectro de RD proveniente de la muestra, como la parte imaginaria del mismo, debido en gran medida al arreglo óptico que se emplea como por ejemplo el acomodo y orden de los instrumentos ópticos, el uso de un analizador y haciendo el análisis matemático total del sistema.<sup>5,6</sup>

## **1.2 Prensa usada en la aplicación de la tensión uniaxial externa**

En la Figura 1.2 se muestra a la prensa mecánica empleada, cuyo diseño y fabricación se realizó en el taller del IICO para la aplicación de esfuerzos uniaxiales a muestras de obleas semiconductoras para su consecuente caracterización. Todas las muestras empleadas a las cuales se les aplicó un esfuerzo uniaxial están orientadas en la dirección [001]. Esta prensa consta principalmente de un tornillo que tiene una cuerda de 40 hilos por pulgada, el cual trae adherido en la cabeza de este una calcomanía que le da función como transportador, para así poder contar el número de hilos por vuelta que se recorren al avanzar el tornillo, que va ejerciendo una fuerza compresiva a un resorte que empuja una placa metálica. Para sujetar cada muestra se necesitan de dos mordazas de aluminio. La placa que está conectada a una mordaza que a su vez sujeta a la muestra en su borde superior por donde se le aplica así un estrés proviene de un esfuerzo uniaxial. Para las muestras empleadas en este trabajo, la distancia que recorrió el tornillo al ser puesto en movimiento fue menor a 1 mm,

manteniéndose dentro del límite elástico de la muestra. El resorte es contenido dentro de dos placas metálicas en la que una esta firme sin movimiento y la otra es movable, de tal manera que al irse comprimiendo se va deslizando la placa que trae consigo a la mordaza superior de aluminio y la mordaza inferior está colocada en una base junto a la placa fija, Las mordazas se emplean para sujetar las muestras, mantenerlas firmes y transmitir la compresión al cristal semiconductor a estudiar.

Una vez aplicado el esfuerzo gracias a este dispositivo mecánico es importante saber cuánto estrés recibe la muestra bajo estudio, ya que ese valor sería de gran ayuda para comprender en buena medida la evolución de los espectros de RD para las muestras a medir, como resultado de un esfuerzo externo. Para esto es necesario conocer la fuerza ejercida sobre el cristal y el área transversal de la muestra. Para conocer la fuerza aplicada es necesario saber la constante de fuerza del resorte ( $k= 1.2 \times 10^8 \text{ dyn/cm}$ ) y la distancia que recorre el resorte al ser comprimido que está en función de lo que avance el tornillo. El área transversal de la muestra es la región de contacto con la mordaza de aluminio.

El esfuerzo uniaxial se calcula dividiendo la fuerza entre el área trasversal de la muestra. Las muestras primero fueron desengrasadas con un método de tres pasos y consiste en una limpieza superficial. Primero se sumerge la muestra en 250 ml de alcohol isopropílico y se deja calentar por un lapso de 5 minutos. Segundo, se retira la muestra del isopropílico para ahora sumergirla en 250 ml de alcohol metílico y dejarla en ultrasonido por 5 minutos. Tercero, se cambia de recipiente a uno que contiene 250 ml de agua desionizada y se deja en ultrasonido



por otros 5 minutos. Después las obleas son cortadas aproximadamente  $3 \times 5 \text{ mm}^2$ . Con un espesor en promedio de  $300 \text{ }\mu\text{m}$  para el GaP y  $250 \text{ }\mu\text{m}$  para Si. Se manejaron dos diferentes niveles de concentración de dopaje de tipo n  $\approx 2 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$  para GaP y sin dopar para el Si. Todo este procedimiento descrito arriba fue llevado a cabo en condiciones atmosféricas.

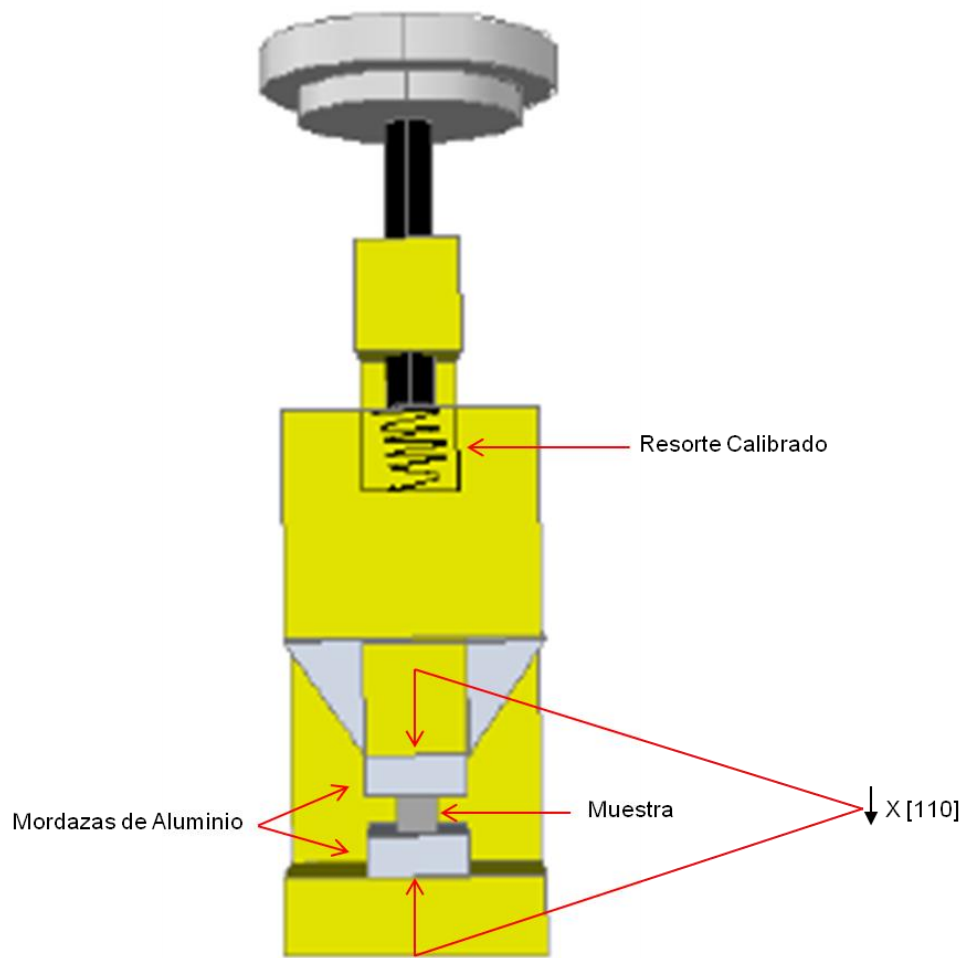


Figura 1.2. Prensa mecánica empleada para la aplicación de esfuerzos uniaxiales externos.

### 1.3 Descripción del microscopio de $\mu$ -RD

En esta sección se describe la configuración óptica del microscopio de  $\mu$ RD. El arreglo experimental del microscopio de  $\mu$ RD emplea dos fuentes de luz provenientes de dos lámparas, la primer lámpara es Xe de 75 Watts en el rango de energías de 2.8 eV a 5.63 eV, que es alimentada por una fuente de poder XENON/MERCURY-XENON LAMP POWER SUPPLY HAMAMATSU. La segunda lámpara es de Tungsteno de 100 Watts para un rango de energías de 1.4 eV a 2.8 eV, cuya fuente de poder es REGULATED DC POWER SUPPLY HPD 30-10 XANTREX. Ambas fuentes de luz están localizadas en el mismo compartimiento y se seleccionan de acuerdo al rango espectral de interés. La luz que emerge de la lámpara es enfocada por medio de dos espejos esféricos f/6 al puerto de entrada de un monocromador de longitud focal de 500 milímetros, tiene un rango de operación óptico real de 185 nm hasta 3.003  $\mu$ m; además tiene una resolución de 0.05 nm hasta 435.8 nm y una precisión de  $\pm 0.2$  nm (Spectra Pro 2500i, ACTION RESEARCH CORPORATION, f/6.5). La luz que emerge del monocromador tiene una aberración monocromática ya que es dirigida por espejos esféricos. La aberración monocromática presente en el haz de luz que proviene del monocromador se corrige por medio dos espejos y se realiza colocando un espejo esférico de longitud focal f/6 (43557 UV ENH AL SPH f/6, E3 de la Figura 1.3) al mismo nivel del haz de luz que emerge del monocromador e inclinando el espejo - 10° respecto a la vertical elevando el haz de luz a una altura de 15 cm. A esta altura se coloca el otro espejo que es parabólico de una longitud focal f/6 (ES 31366 AL PM f/6, E4 de la Figura 1.3), inclinado ahora 10° respecto a la vertical,

una vez que incide en este espejo el haz de luz esta corregido y se enfoca a la entrada de un prisma polarizador lineal tipo Rochón (Optics for Research, modelo PUR-10-2-X-Z, con menos de 10 s de desviación en el rayo ordinario) cuyo eje de transmisión está colocado a 45° respecto al plano de incidencia. Después de atravesar el prisma polarizador el haz de luz se separa en dos componentes, una es el rayo ordinario que es útil para nuestro sistema y la otra es el rayo extraordinario que se desvía del eje del polarizador y por lo tanto no se utiliza. Posteriormente la luz para a través de un modulador fotoelástico (Hinds Instruments, modelo PEM-90), que permite modular la componente de campo eléctrico del rayo ordinario. Esta modulación ocurre cuando el PEM está encendido y en operación, por lo que se dice que el PEM está desinhibido y se deja de modular el campo eléctrico cuando el PEM no está en operación y se dice que el PEM está inhibido. Estos dos estados del PEM con los cuales se trabaja son muy importantes como se verá más adelante en el análisis matemático de la señal ya que de ellos se obtiene y depende la señal de RD a escala microscópica.<sup>7</sup> El rayo ordinario que emerge del PEM incide en la muestra con un tamaño de spot de 3 x 2 mm<sup>2</sup>. El rayo extraordinario se bloquea con un iris tipo diafragma. Después la luz incide y es reflejada por la muestra para posteriormente ser colectada y enfocada usando un juego de lentes (Edmund Optics LENSES UV) al CCD (Roper Scientific, modelo Versarray), la primer lente ocular por donde pasa el haz reflejado tiene una distancia focal de aproximadamente 3 cm y un diámetro de 1 pulgada y la segunda tiene una distancia focal de 6 cm y un diámetro de 2 pulgadas. Un esquema del microscopio de  $\mu$ -RD se muestra en la Figura 1.3.

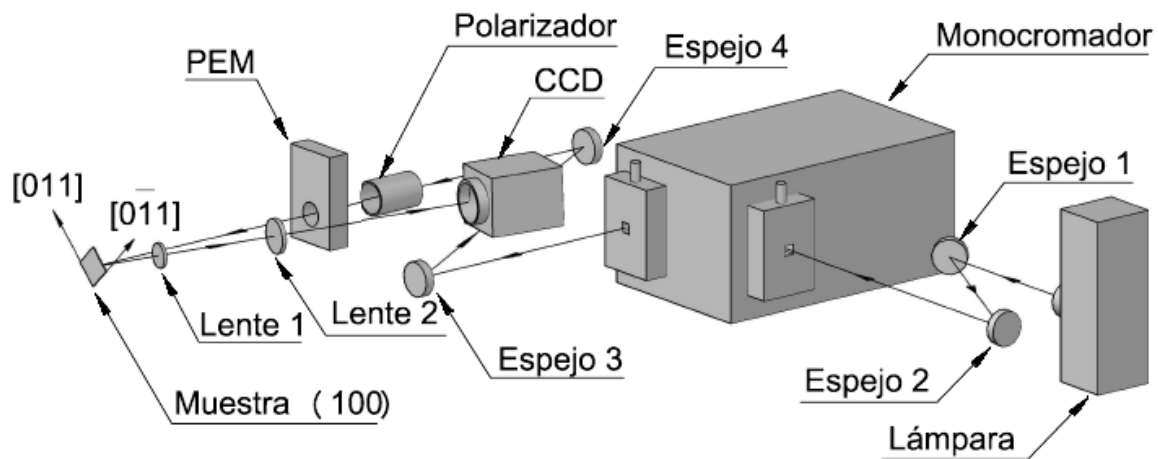


Figura 1.3. Esquema del microscopio de  $\mu$ -RD.

### 1.3.1 Análisis matemático del microscopio de $\mu$ -RD

El microscopio de  $\mu$ -RD utiliza luz polarizada para obtener así un haz de luz modulada que incide en la muestra bajo estudio modulando así la reflectividad. La luz reflejada se amplifica y enfoca usando un arreglo de lentes como se muestra en la Figura 1.3. Enseguida es detectada por un CCD para obtener con ello una imagen que tenga variación en el contraste de su intensidad debido a que la luz reflejada está modulada (PEM encendido); enseguida se inhibe el funcionamiento del PEM y se tiene un haz de luz únicamente polarizado (PEM apagado) que incide en la muestra a un ángulo de  $45^\circ$  y se obtiene una nueva imagen con el CCD para posteriormente realizar un procesamiento numérico con ambas imágenes y obtener la relación  $\Delta R/R$ .

La señal obtenida con el CCD como se menciona en la descripción del instrumento, se adquiere con dos imágenes, una con el PEM apagado ( $I_{R\ PEM\ Off}$ ) y la otra con el PEM encendido ( $I_{R\ PEM\ On}$ ) y se realiza la siguiente operación numérica para obtener la señal de RD a escala micrométrica:

$$\left[ \frac{\Delta R}{R} \right]_{CCD} = \frac{I_{R\ PEM\ Off} - I_{R\ PEM\ On}}{I_{R\ PEM\ Off} + I_{R\ PEM\ On}}. \quad (\text{Ec. 1.1})$$

En cada longitud de onda tomando en cuenta el modo de funcionamiento del PEM y la configuración óptica del instrumento, la reflectividad  $R[011]$  se obtiene cuando el PEM está apagado, es decir  $R[011] = I_{R\ PEM\ Off}$ ; esto implica que la luz incidente

en la muestra está polarizada linealmente e incidiendo a un ángulo de  $45^\circ$  sobre el eje cristalográfico  $[011]$ , y si consideramos que cuando el PEM está encendido tenemos un promedio de las reflectividades dado por  $R[011] + R[0\bar{1}1]/2 = I_{R\text{ PEM on}}$ , esto debido a que el tiempo de exposición del CCD es del orden de 0.1s, y en este estado el PEM está modulando a una frecuencia de 50 KHz el campo eléctrico que emerge del polarizador lineal tipo Rochon, por lo que podemos considerar que se está iluminando la muestra con luz no polarizada. Por lo tanto la señal den RD numérica obtenida con el CCD es:

$$\left[ \frac{\Delta R}{R} \right]_{CCD} = \frac{R[011] - (R[011] + R[0\bar{1}1])/2}{R[011] + (R[011] + R[0\bar{1}1])/2}. \quad \text{Ec. (1.2)}$$

$$\left[ \frac{\Delta R}{R} \right]_{CCD} = \frac{R[011] - R[0\bar{1}1]}{3R[011] + R[0\bar{1}1]} \quad \text{Ec. (1.3)}$$

Las  $R$ s en el denominador de la Ec. (1.3) representan a la reflectividad en cada una de las direcciones cristalográficas que en general oscila entre un valor de  $10^{-3}$  a  $10^{-4}$  dependiendo de la superficie especular de la muestra, por lo que al sumarse se tiene una mezcla de la reflectividad en las dos direcciones cristalográficas  $[011]$  y  $[0\bar{1}1]$  cuyo valor es pequeño por lo tanto podemos decir que el valor de  $R[011] \approx R[0\bar{1}1]$ , y la Ec. (1.3) se puede reescribir de la siguiente manera:

$$\left[ \frac{\Delta R}{R} \right]_{CCD} = \frac{R[011]-R[0\bar{1}1]}{4R} = \frac{1}{4} \frac{\Delta R}{R} \quad \text{Ec. (1.4)}$$

$$\frac{\Delta R}{R} = 4 \left[ \frac{\Delta R}{R} \right]_{CCD} \quad \text{Ec. (1.5)}$$

la Ec. (1.5) muestra la equivalencia de la señal de RD (lado izquierdo) que se obtiene a escala macroscópica con fototubo (Figura 1.1) y la señal de RD (lado derecho) que se obtiene a escala microscópica con CCD (Figura 1.3).<sup>7</sup>

### 1.3.2 Medición de la escala del microscopio de $\mu$ -RD

Para la calibración del instrumento se toma como base una muestra de referencia cuyas dimensiones son conocidas, esta servirá como guía para poder determinar la equivalencia espacial de un píxel o grupos de pixeles observados en el CCD. En la Figura 1.4 se aprecia una imagen de la muestra de referencia, en este caso es una de las heteroestructuras que se caracterizo y se estudio en este trabajo (muestra H4 del Capítulo 5). Ahora que se sabe la magnitud de la muestra y por lo tanto el tamaño real de la imagen es necesario conocer el número de pixeles contenidos en esa misma magnitud por tanto se hace un respectivo conteo y así se registra el número de pixeles total. La escala del instrumento se obtiene conociendo dos parámetros:

1.- El tamaño real de la imagen.

2.- El número de píxeles total contenidos en el tamaño real de la imagen.

Estos dos parámetros son los que determinan la escala del microscopio por lo que están relacionados de la siguiente manera:

$$\text{Escala del microscopio} = \frac{\text{Tamaño real de la imagen}}{\text{Numero de píxeles total}}$$

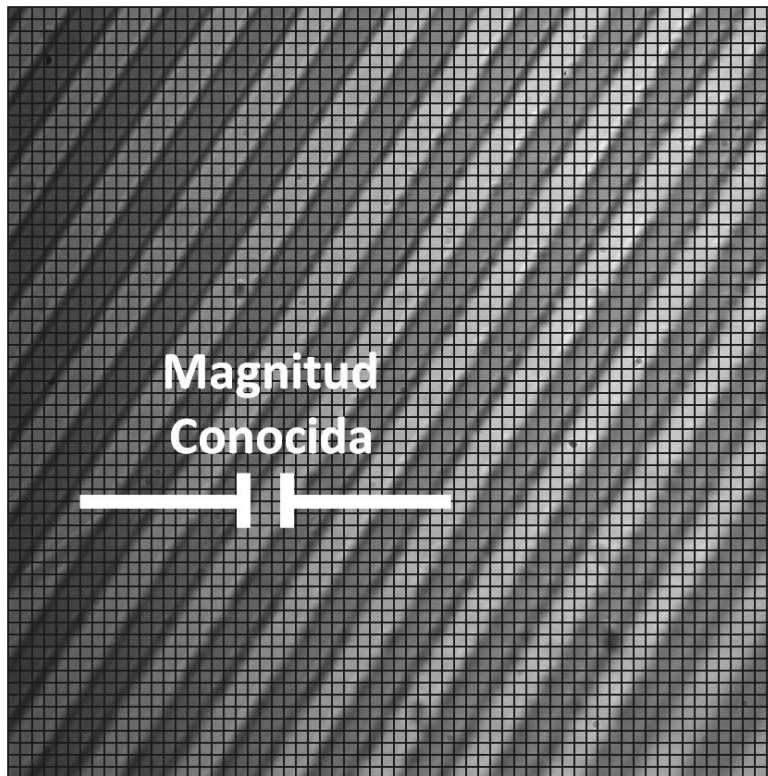


Figura 1.4. Imagen obtenida con la cámara CCD de la muestra de referencia.



Se puede ver en la Figura 1.4 que la muestra tiene una dimensión conocida de 78  $\mu\text{m}$ , medida obtenida por medio de un barrido de perfilometro (ver Capítulo 5); esa dimensión ocupa 28 píxeles que se obtiene directamente del software del CCD. De modo que la escala espacial del microscopio de  $\mu\text{-RD}$  tiene un valor de  $2.78 \pm 0.22 \mu\text{m}$ . Por lo tanto, la resolución espacial del instrumento depende del arreglo de lentes que se esté empleando y se debe obtener cada vez que se cambie de oculares o lentes.<sup>7</sup>

## **1.4 Descripción del instrumento para las mediciones de reflectividad**

Por último se dará una breve descripción del instrumento para las mediciones de R. El equipo empleado para hacer las mediciones de R consta de un instrumento de espectroscopia óptica comercial (Cary 5 de la compañía *Varian*). El cual contiene un complemento llamado accesorio de reflectancia especular absoluta, que está diseñado para medir la reflectancia de tipo espejo de la superficie de una muestra bajo estudio.<sup>8</sup> Este instrumento tiene aplicaciones en la medición de reflectancia especular de diferentes tipos de superficies tales como espejos o pinturas brillantes. Además puede ser usado para determinar el grado de pulido de una superficie óptica o para medir el espesor de una película de capa delgada, etc. En este trabajo se utilizaron las mediciones de reflectividad para ajustar R y así poder calcular la reflectividad compleja del sistema bajo estudio, dicho calculo se describe a detalle en el Capítulo 2. Todo esto con el fin principal de poder

ajustar los espectros de RD del Capítulo 4. Para así poder obtener la mayor cantidad de información importante y adicional proveniente de todas las capas de la heteroestructura que conformar al sistema bajo estudio, además se corroboró el espesor de las capas delgadas de las heteroestructuras H1 y H2. En la Figura 1.5 se presenta el diseño óptico del accesorio.

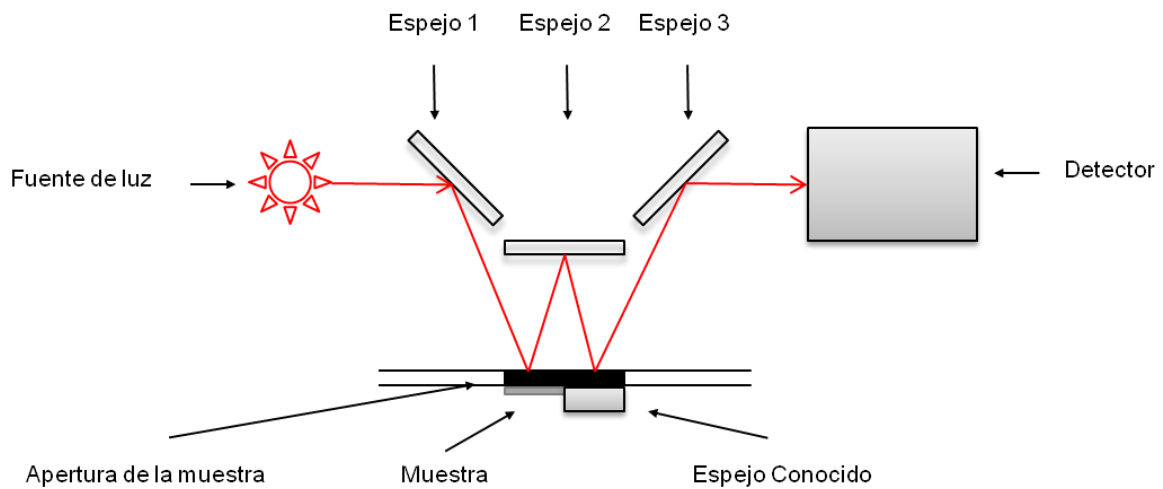


Figura 1.5. Diseño óptico del accesorio de reflectancia especular absoluta Cary 5.

## Capítulo 2

### 2. Teoría de la reflectancia diferencial de heteroestructuras semiconductoras bajo tensión

#### 2.1 Modelo teórico de las anisotropías ópticas para muestras sujetas a un esfuerzo uniaxial

En el caso de la deformación ortorrómbica inducida por un esfuerzo externo uniaxial de magnitud  $X$  a largo de la dirección  $[110]$  en un semiconductor cúbico conduce a una anisotropía en la función dieléctrica. En este caso para las transiciones:  $E_1$  y  $E_1 + \Delta_1$  con luz incidente en la superficie  $(001)$  sobre la muestra, el cambio en la función dieléctrica en cada una de ellas es  $\Delta\epsilon_{E_1, E_1 + \Delta_1} = \epsilon_{[110]} - \epsilon_{[1\bar{1}0]}$ , para la luz polarizada a lo largo de las direcciones  $[110]$  y  $[1\bar{1}0]$ .

El cual se expresa para la transición  $E_1$  de la siguiente manera:

$$\Delta\epsilon_{E_1} = \frac{4\gamma}{\Delta_1} \epsilon(E, E_1 + \delta E_{so} + \delta E_h) + \frac{1}{E^2} \frac{\partial [E^2 (\epsilon(E, E_1 + \delta E_{so} + \delta E_h))]}{\partial E} \delta E_s, \quad (2.1)$$

mientras que para la transición  $E_1+\Delta_1$  se representa como:

$$\Delta\epsilon_{E_1+\Delta_1} = -\frac{4\gamma}{\Delta_1} \epsilon(E, E_1 + \delta E_{so} + \delta E_h) + \frac{1}{E^2} \frac{\partial[E^2(\epsilon(E, E_1+\Delta_1+\delta E_{so}+\delta E_h))]}{\partial E} \delta E_s. \quad (2.2)$$

Por lo que al sumar  $\Delta\epsilon_{E_1} + \Delta\epsilon_{E_1+\Delta_1} = \Delta\epsilon$  y que en general éste último está dado como<sup>9</sup>

$$\Delta\epsilon = \frac{4t\gamma}{\Delta_1} \epsilon(E, E_1 + \delta E_{so} + \delta E_h) + \frac{1}{E^2} \frac{\partial[E^2(\epsilon(E, E_t+\delta E_{so}+\delta E_h))]}{\partial E} \delta E_s, \quad (2.3)$$

donde  $\epsilon$  es la función dieléctrica compleja,  $\Delta_1$  es el desdoblamiento spin-orbita para la banda de valencia,  $t = +1(-1)$  se refiere a la transición  $E_1$  ( $E_1+\Delta_1$ ) y  $\delta E_{so} = (1 - t) \Delta_1/2$ , es el desdoblamiento spin-orbita. Para la tensión inducida por una esfuerzo uniaxial se definió  $\delta E_h = D_1^1(S_{11} + 2S_{12})X/\sqrt{3}$ , como el corrimiento hidrostático inducido por  $X$ . Cabe mencionar que cuando  $X \neq 0$ , se incluye una deformación de corte y una de tipo hidrostática (que cambia el volumen del cristal);  $\gamma = D_3^5 S_{44} X / 2\sqrt{6}$  y  $\delta E_s = D_1^5 S_{44} X / 4\sqrt{3}$ ; se refiere al rompimiento de energía inducido por  $X$ .  $S_{11}$ ,  $S_{12}$  y  $S_{44}$  son las constantes de complianza elástica. Además  $D_1^1$  y  $D_1^5$  son los potenciales de deformación hidrostático y ortorrómbico para las transiciones de simetría  $\Lambda$  respectivamente,  $D_3^5$  es el potencial de deformación ortorrómbico para la banda de valencia.

Para poder ajustar la señal de RD experimental hay que partir considerando la reflectividad:  $R = |\tilde{r}|^2$  y usando  $|\tilde{r}| = \sqrt{\tilde{r} \tilde{r}^*} = \text{Re}[r]$ , se tiene que:

$$R = r^2$$

$$\Delta R = 2r \Delta r$$

$$\frac{\Delta R}{R} = \frac{2r \Delta r}{r^2}$$

$$\frac{\Delta R}{R} = 2 \left[ \frac{\Delta r}{r} \right] \quad (2.4)$$

Tomando en cuenta que  $\tilde{r}$  está en función del índice de refracción complejo  $n$  entonces:

$$\tilde{r} = \tilde{r}(n)$$

$$\Delta \tilde{r} = \frac{\partial \tilde{r}}{\partial n} \Delta n$$

$$\frac{\Delta \tilde{r}}{\tilde{r}} = \frac{1}{\tilde{r}} \frac{\partial \tilde{r}}{\partial n} \Delta n, \quad (2.5)$$

ahora tenemos que  $\epsilon = n^2$ , por lo que  $\Delta \epsilon = 2n \Delta n$ , despejando  $\Delta n$  y sustituyendo en la Ec. (2.3) tenemos que:

$$\frac{\Delta \tilde{r}}{\tilde{r}} = \frac{1}{2} \frac{1}{n \tilde{r}} \frac{\partial \tilde{r}}{\partial n} \Delta \epsilon,$$

después tomando la parte real de toda la expresión llegamos a que:

$$Re \left[ \frac{\Delta \tilde{r}}{\tilde{r}} \right] = \frac{\Delta r}{r} = \frac{1}{2} Re \left[ \frac{1}{n \tilde{r}} \frac{\partial \tilde{r}}{\partial n} \Delta \epsilon \right]. \quad (2.6)$$

Luego sustituyendo la Ec. (2.4) en (2.2), el correspondiente cambio en la reflectividad y por lo tanto la forma de línea de los espectros de RD por efecto de una tensión uniaxial externa puede ser escrita como:

$$\frac{\Delta R}{R} = Re \left[ \frac{1}{n \tilde{r}} \frac{\partial \tilde{r}}{\partial n} \Delta \epsilon \right], \quad (2.7)$$

donde  $\tilde{r}$  es el coeficiente de reflexión complejo a incidencia normal que está dado por  $\tilde{r} = (1 - n)/(1 + n)$ . De este modo se podría calcular una forma de línea teórica para los espectros de RD medidos experimentalmente, ajustando una forma de línea de tipo Lorenziana para la función dieléctrica del GaP (001) y Si (001) bajo la presencia de un esfuerzo uniaxial compresivo aplicado.<sup>10</sup>

## 2.2 Modelo óptico para heteroestructuras multicapas

Partiendo del cálculo del coeficiente de reflexión complejo<sup>11</sup> para un sistema compuesto de aire ( $n_0$ ) mas una capa ( $n_1$ ) y un substrato (s), se obtiene que:

$$\tilde{r}_{n_1+s} = \frac{r_{01} + r_{12}e^{-2i\delta_1}}{1 + r_{01}r_{12}e^{-2i\delta_1}}. \quad (2.8)$$

Al extender la teoría para un sistema de 2 capas que consta de aire ( $n_0$ ) + capa ( $n_1$ ) + capa ( $n_2$ ) + substrato, se necesita calcular primero el coeficiente de Fresnel para el sistema: capa ( $n_2$ ) + substrato (s), usando la ecuación (2.8). Así el coeficiente de reflexión de Fresnel para el sistema está dado por:

$$\tilde{r}_{n_2+s} = \frac{r_{12} + r_{23}e^{-2i\delta_2}}{1 + r_{12}r_{23}e^{-2i\delta_2}}. \quad (2.9)$$

Ahora si se sustituye la Ecuación (2.9) en la Ec. (2.8) se tiene que:

$$\tilde{r}_{n_0+n_1+n_2+s} = \frac{r_{01} + \left( \frac{r_{12} + r_{23}e^{-2i\delta_2}}{1 + r_{12}r_{23}e^{-2i\delta_2}} \right) e^{-2i\delta_1}}{1 + r_{01} \left( \frac{r_{12} + r_{23}e^{-2i\delta_2}}{1 + r_{12}r_{23}e^{-2i\delta_2}} \right) e^{-2i\delta_1}}. \quad (2.10)$$

Por lo tanto cuando se considera un sistema compuesto por 2 capas y un substrato en contacto con el aire, como se muestra en la figura 2.1, se usara el coeficiente de reflexión complejo  $\tilde{r} = \tilde{r}_{n_0+n_1+n_2+s}$  que está dado por<sup>11</sup>

$$\tilde{r} = \frac{r_{01} + r_{12} e^{-2i\delta_1} + r_{23} e^{-2i(\delta_1+\delta_2)} + r_{01} r_{12} r_{23} e^{-2i\delta_2}}{1 + r_{01} r_{12} e^{-2i\delta_1} + r_{01} r_{23} e^{-2i(\delta_1+\delta_2)} + r_{12} r_{23} e^{-2i\delta_2}}, \quad (2.11)$$

donde  $\delta_i$  es el factor de fase y está dado  $\delta_i = 2n_i d_i / \lambda$ , donde  $\lambda$  es la longitud de onda de la luz,  $n_i$  es el índice de refracción complejo, y  $d_i$  representa el espesor de la capa  $i$ . El coeficiente de refracción complejo en la interface formada entre los medios  $n_i$  y  $n_j$ , de modo que está definido  $r_{ij} = (n_i - n_j) / (n_i + n_j)$ .

Adicionalmente, la contribución de la heteroestructura al espectro de RD puede ser separada en dos componentes: una asociada a la anisotropía en bulto y una segunda originada en regiones próximas a las interfaces, de modo que  $\tilde{r} = \tilde{r}(r_{01}, r_{12}, r_{23}, \delta_1, \delta_2)$ . Además,

$$\frac{\Delta \tilde{r}}{\tilde{r}} = \frac{r_{01}}{r} \frac{\partial r}{\partial r_{01}} \frac{\Delta r_{01}}{r_{01}} + \frac{r_{12}}{r} \frac{\partial r}{\partial r_{12}} \frac{\Delta r_{12}}{r_{12}} + \frac{r_{23}}{r} \frac{\partial r}{\partial r_{23}} \frac{\Delta r_{23}}{r_{23}} + \frac{1}{r} \frac{\partial r}{\partial \delta_1} \Delta \delta_1 + \frac{r_{01}}{r} \frac{\partial r}{\partial \delta_2} \Delta \delta_2. \quad (2.12)$$

De todo lo anterior la señal de RD puede ser escrita en forma general como:



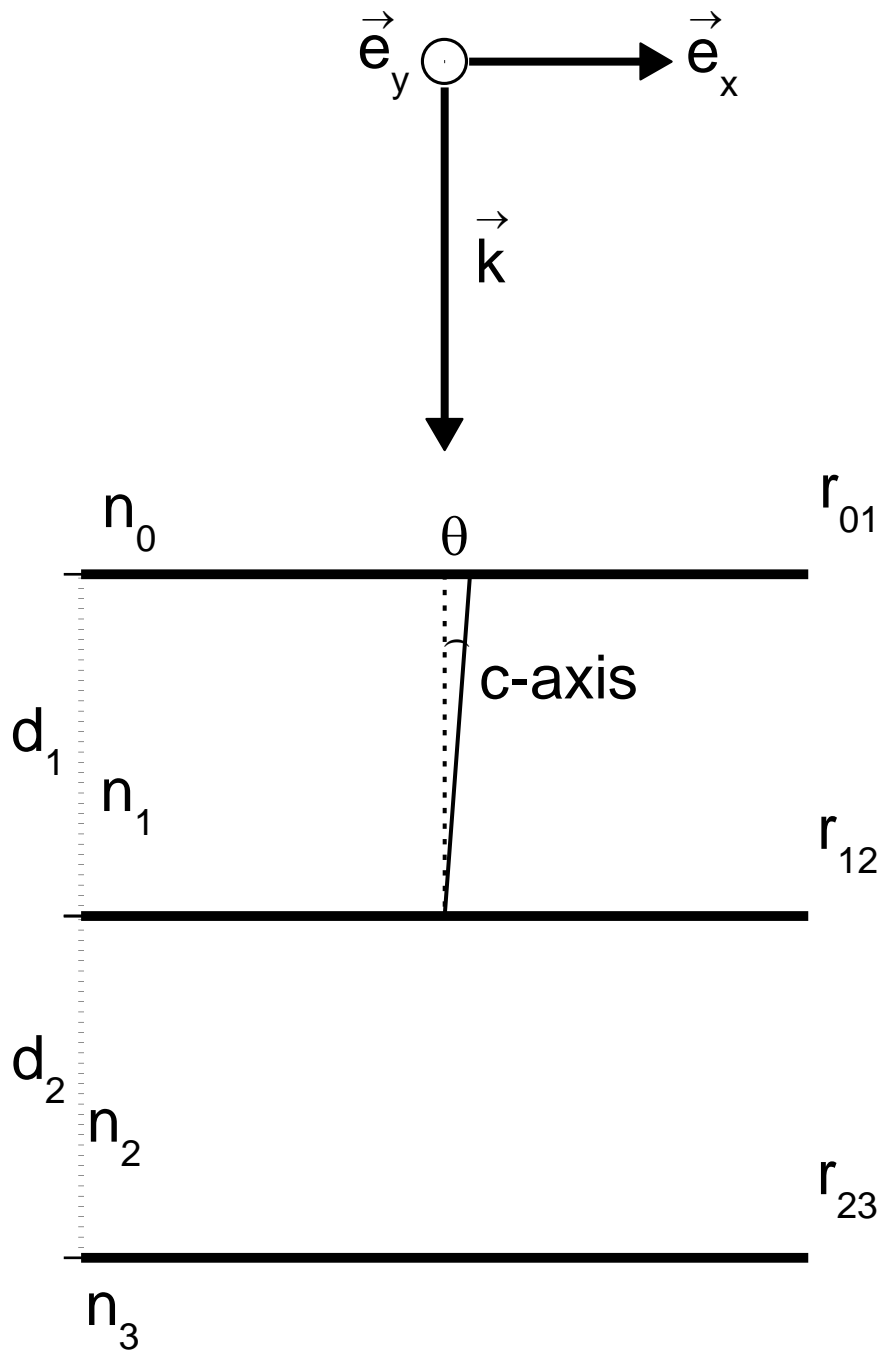


Figura 2.1. Diagrama esquemático de las heteroestructuras usadas en este trabajo,  $\vec{e}_x$  y  $\vec{e}_y$  son los estados de polarización de la luz incidente, y  $\vec{k}$  indica la luz incidente. El eje c tiene una inclinación de  $\theta$  grados en el plano de la figura. Nótese que  $\vec{e}_y$  es perpendicular al eje c, y por su sentido solo tiene la componente ordinaria del índice de refracción, mientras  $\vec{e}_x$  tiene una componente a lo largo del eje c y una combinación tanto de la componente ordinaria como de la componente extraordinaria del índice de refracción.

$$\frac{\Delta\tilde{r}}{\tilde{r}} = \sum_{i=1}^2 \frac{1}{r} \frac{\partial r}{\partial \delta_i} \Delta\delta_i + \sum_{i=1}^3 \frac{r_{(i-1)i}}{r} \frac{\partial r}{\partial r_{(i-1)i}} \frac{\Delta r_{(i-1)i}}{r_{(i-1)i}}, \quad (2.13)$$

donde el primer término se refiere a la anisotropía óptica inducida en las capas de la heteroestructura y el segundo a la anisotropía inducida en las interfaces de la misma. Las Ecs. (2.11) y (2.13) se usarán en el Capítulo 4 para modelar espectros de R y RD, respectivamente usando además las siguientes relaciones  $R=|\tilde{r}|^2$  y  $\Delta R/R = Re[\Delta\tilde{r}/\tilde{r}]$ .

## 2.2.1 Efectos de tensión en la estructura de bandas en materiales con simetría wurtzita

En esta sección se describe el Hamiltoniano de perturbación de simetría hexagonal para un cristal wurtzita con direcciones cristalográficas arbitrarias. Acorde al formalismo del Hamiltoniano propuesto por Pikus y Bir,<sup>12</sup> el Hamiltoniano de perturbación puede ser escrito como:

$$H = H_c^0 + H_v^0 + H^{tensión} + H^{excitón} \quad (2.14)$$

donde  $H_c^0$  y  $H_v^0$  son el Hamiltoniano de la banda de conducción y de valencia sin tensión.  $H^{tensión}$  es un término relacionado con la tensión aplicada, ya sea externa

o por el generado por crecimiento epitaxial.  $H^{excitón}$  tiene su origen esencialmente de la interacción entre el electrón-hueco y se puede escribir como:

$$H^{excitón} = E.A. + \frac{1}{2}j\sigma_e \cdot \sigma_h, \quad (2.15)$$

donde E.A. Describe la energía de amarre del excitón y j es la constante de interacción del intercambio de espín entre el electrón y el hueco. Considerando una simetría hexagonal, la Ecuación (2.14) puede reescribirse usando el método de transformación invariante de la siguiente manera:

$$\begin{aligned} H^{Wurtzita} = & \Delta_1 J_z^2 + \Delta_2 J_z \sigma_{vz} + \Delta_3 (\sigma_{+v} J_- + \sigma_{-v} J_+) + (C_1 + C_3 J_z^2) \epsilon_{zz} \\ & + (C_2 + C_4 J_z^2) (\epsilon_{xx} + \epsilon_{yy}) - C_5 (J_-^2 \epsilon_+ + J_+^2 \epsilon_-) \\ & - 2C_6 ([J_z J_+] \epsilon_{-z} + [J_z J_-] \epsilon_{+z}) + E.A. + \frac{1}{2}j\sigma_e \cdot \sigma_h, \end{aligned} \quad (2.16)$$

donde

$$\epsilon_{\pm} = \epsilon_{xx} - \epsilon_{yy} \pm 2i\epsilon_{xy}, \quad \epsilon_{\pm z} = \epsilon_{xz} \pm 2i\epsilon_{yz}, \quad (2.17)$$

y

$$\begin{aligned} C_1 = D_1 - a_{cz}, \quad C_2 = D_2 - a_{ct}, \quad C_3 = D_3, \quad C_4 = D_4, \\ C_5 = D_5, \quad C_6 = D_6. \end{aligned} \quad (2.18)$$

En las Ecuaciones anteriores,  $J$  describe el momento angular orbital y  $\sigma$  el operador de las matrices de Pauli respectivamente,  $\Delta_1$ ,  $\Delta_2$ , y  $\Delta_3$  describen la interacción spin-orbita relacionados con el campo cristalino de la wurtzita. Las  $C_i$  se describen en función de los potenciales de deformación de la banda de conducción, ( $a_{cz}$ ,  $a_{ct}$ ) y  $D_i$  son los potenciales de deformación de la banda de valencia dados en la ecuación (2.9). Los  $\epsilon_{ij}$  representan los tensores de tensión y los signos ( $\pm$ ) indican tensión expansiva (+) y tensión compresiva (-). Se asume que los valores de  $\Delta_{1-3}$  y la E.A. son independientes de la tensión aplicada.<sup>12</sup>

Considerando que la banda de conducción está ligada a orbitales  $s$  y la banda de valencia a orbitales  $p$ , en general las funciones de onda del excitón pueden estar escritas como:

$$\begin{aligned}
 |\psi^{excitón}\rangle = & a_1|p_+\alpha\alpha\rangle + a_2|p_-\alpha\alpha\rangle + a_3|p_z\beta\alpha\rangle + a_4|p_+\beta\beta\rangle \\
 & + a_5|p_-\beta\beta\rangle + a_6|p_z\alpha\beta\rangle + a_7|p_+\alpha\beta\rangle + a_8|p_-\alpha\beta\rangle \\
 & + a_9|p_z\beta\beta\rangle + a_{10}|p_+\beta\alpha\rangle + a_{11}|p_-\beta\alpha\rangle + a_{12}|p_z\alpha\alpha\rangle, \quad (2.19)
 \end{aligned}$$

donde:

$$|p_+\rangle = -\frac{1}{\sqrt{2}}|X + iY\rangle, \quad |p_-\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}|X - iY\rangle, \quad |p_z\rangle = |Z\rangle, \quad (2.20)$$

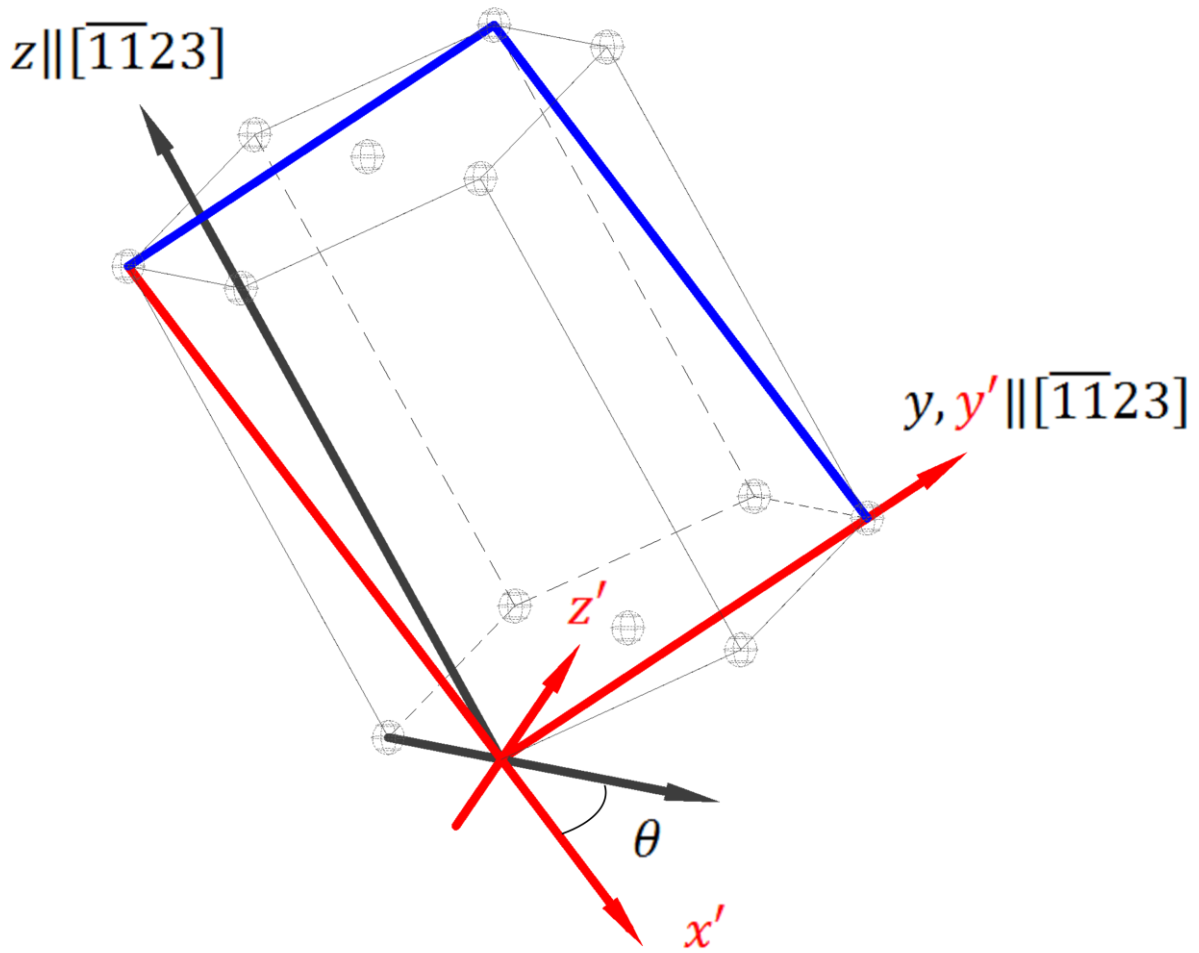


Figura 2.2 Relación entre las coordenadas  $(x, y, z)$  y  $(x', y', z')$ . Para el caso del plano  $(11\bar{2}2)$ .

además  $\alpha = |\uparrow\rangle$  y  $\beta = |\downarrow\rangle$  son las funciones del espín, las cuales representan en el primer y segundo lugar de cada termino de la Ecuación (2.11), la interacción

banda de valencia-electrón e interacción banda de conducción-electrón respectivamente.

El valor relativo de los elementos de matriz de la transición dipolar en cada dirección puede ser obtenido considerando las reglas de selección de las transiciones dipolares eléctricas las cuales están escritas como:

$$\text{para la dirección en x: } \frac{1}{2} |-a_1 + a_2 - a_4 + a_5|^2,$$

$$\text{para la dirección en y: } \frac{1}{2} |a_1 + a_2 + a_4 + a_5|^2,$$

$$\text{para la dirección en z: } \frac{1}{2} |a_9 + a_{12}|^2. \quad (2.21)$$

Para obtener los valores del oscilador para cualquier dirección arbitraria, se necesita introducir nuevas coordenadas ortonormales de  $(x', y', z')$ . La figura 2.2 representa la relación entre  $(x, y, z)$  y  $(x', y', z')$ . Los valores del oscilador en forma general, para cualquier dirección arbitraria, se puede obtener resolviendo:

$$UH^{Wurtzita}U^{-1}|\psi'_{excitón}\rangle = E|\psi'_{excitón}\rangle, \quad (2.22)$$

donde U es el operador de transformación Unitario<sup>12</sup> y  $|\psi'_{excitón}\rangle$  es una nueva función de onda del excitón bajo las coordenadas  $(x', y', z')$ .

Cuando se introduce un esfuerzo uniaxial a un cristal con simetría wurtzita, como es en nuestro caso en donde se creció GaN con estructura wurtzita sobre Si, cuya simetría es cubica como se indica en la figura 2.3, la relación entre el tensor de esfuerzo y de tensión esta dado por la ley de Hooke<sup>12</sup> como a continuación se muestra:

$$\begin{pmatrix} e_{xx} \\ e_{yy} \\ e_{zz} \\ 2e_{yz} \\ 2e_{zx} \\ 2e_{xy} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} s_{11} & s_{12} & s_{13} & 0 & 0 & 0 \\ s_{12} & s_{11} & s_{13} & 0 & 0 & 0 \\ s_{13} & s_{13} & s_{33} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & s_{33} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & s_{33} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & s_{33} & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} T'_{xx} \cos^2 \theta + 2T'_{zx} \sin \theta \cos \theta + T'_{zz} \sin^2 \theta \\ T'_{yy} \\ T'_{xx} \sin^2 \theta - 2T'_{zx} \sin \theta \cos \theta + T'_{xx} \cos^2 \theta \\ T'_{yz} \cos \theta + T'_{xy} \sin \theta \\ -T'_{xx} \sin \theta \cos \theta + T'_{zx} (\cos^2 \theta - \sin^2 \theta) + T'_{zz} \sin \theta \cos \theta \\ T'_{yz} \sin \theta + T'_{xy} \cos \theta \end{pmatrix}, \quad (2.23)$$

donde  $s_{ij}$  y  $T_{ij}$  denota las constantes de compliancia elástica y los tensores de tensión, respectivamente. Posteriormente, tomando en cuenta solo el esfuerzo uniaxial en la dirección de  $\vec{x}$  o sea en  $T'_{xx} = T$  y  $T'_{yy} = T'_{zz} = T'_{yx} = T'_{xy} = T'_{yz} = T'_{zx} = 0$ , además con  $\theta = 0^\circ$ , tenemos que la expresión de la Ec. (2.13) se reduce a:

$$e_{xx} = s_{11}T, \quad e_{yy} = s_{12}T, \quad e_{zz} = s_{13}T. \quad (2.24)$$

donde  $s_{11}$  y  $s_{13}$  son las contantes de compliancia elástica. De modo que bajo este esfuerzo, los estados para la banda de valencia  $|X \pm iY\rangle/\sqrt{2}$  rompen su degeneración generando un desdoblamiento en energía dado por:

$\Delta E = 2|D_5 (e_{xy} - e_{yy})|$ ,<sup>13</sup> donde  $D_5$  es el potencial de deformación de la banda de valencia. Los correspondientes estados perturbados de la banda de valencia están dados por:

$$\begin{aligned}
 |v_1\rangle &= (|X + iY\rangle + |X - iY\rangle)/2, \\
 |v_2\rangle &= (|X + iY\rangle - |X - iY\rangle)/2, \\
 |v_3\rangle &= |Z\rangle.
 \end{aligned}
 \tag{2.25}$$

El valor de los elementos de matriz de transición dipolar entre los estados perturbados:  $|v_1\rangle$  y  $|v_2\rangle$  a la banda de conducción están dados en la Tabla 2.1. Nótese que para cada polarización solo una transición contribuye. Tomando en cuenta que la señal de RD mide la diferencia en Reflectividad para estas polarizaciones, se puede escribir el cambio en el índice de refracción para la polarización mutuamente perpendicular proporcional a la primera derivada con respecto a la energía  $\Delta n_1 = \Delta E dn_1/dE$ , donde  $\Delta E$  es el cambio en energía inducido por la tensión que está relacionada con el cambio de simetría de hexagonal a ortorrómbica.

Usando los mismos argumentos como en el caso de la interface (111), se toma  $\Delta n_2 = 0$  para la capa AlN.



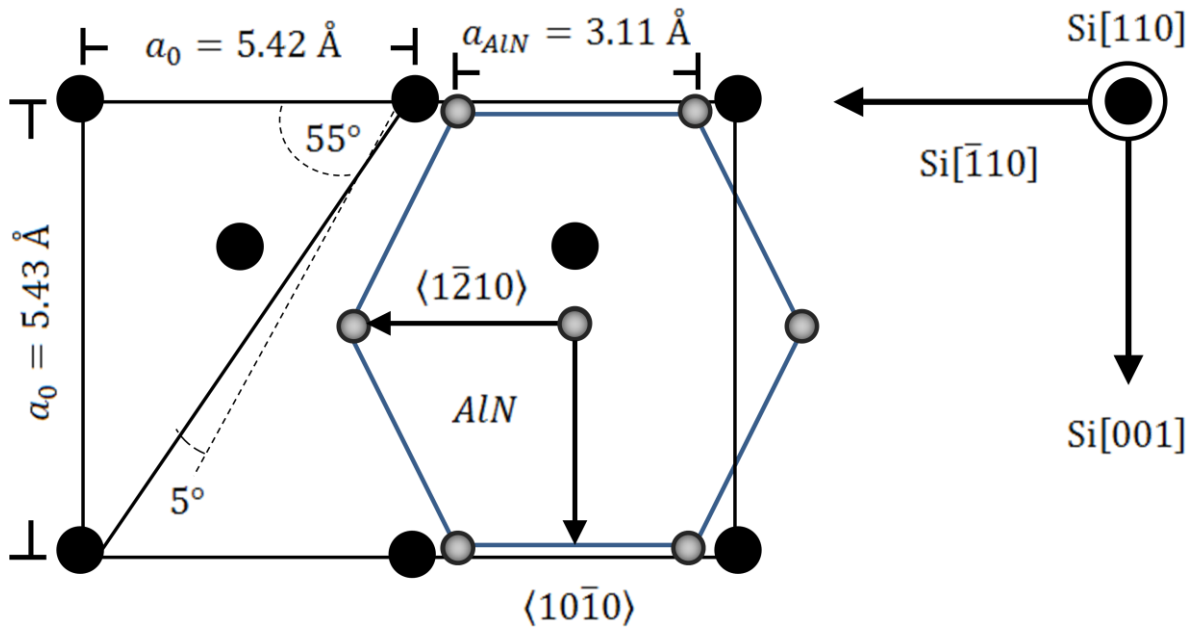


Figura 2.3 Vista de arriba (001) de GaN y superficie de Si sin reconstruir.

Tabla 2.1. Valores de los elementos de matriz para transiciones dipolar bajo esfuerzo para las transiciones entre los estados perturbados de la banda de valencia  $|v_1\rangle$  y  $|v_2\rangle$  y los estados de la banda de conducción  $|s\rangle$  para la polarización  $\vec{e}_x = [\bar{1}10]$  y  $\vec{e}_y = [001]$ .

Transición	$\vec{e}_x$	$\vec{e}_y$
$ v_1\rangle \rightarrow  s\rangle$	$l_0$	0
$ v_2\rangle \rightarrow  s\rangle$	0	$l_0$

## 2.3 Forma de línea para espectros de micro-reflectancia diferencial ( $\mu$ -RD)

En esta sección se discuten y justifican los ajustes que se emplearon en el Capítulo 5 para la forma de línea de los espectros de  $\mu$ -RD medidos experimentalmente que se utilizaron en el presente trabajo de tesis para 2 heteroestructuras en específico, ambas de GaP.

Se considera una heteroestructura semiconductor orientada en cara (100) formada de  $m$  capas. La forma de línea de RD para la luz que incide perpendicular sobre su superficie puede ser escrita como<sup>14</sup>

$$\frac{\Delta R}{R} = Re \left[ \frac{1}{\tilde{r}} \sum_{i=0}^{m-1} \frac{\partial \tilde{r}}{\partial \tilde{r}_{ii+1}} \Delta \tilde{r}_{ii+1} \right], \quad (2.26)$$

donde  $\tilde{r}_{ii+1} = (n_i - n_{i+1}) / (n_i + n_{i+1})$  es la reflectividad compleja de la interfaz formada por dos capas de índices complejos  $n_i$  y  $n_{i+1}$ , y  $\Delta \tilde{r}_{ii+1} = -2n_{i+1} \Delta n_i / (n_i + n_{i+1})^2$ , donde  $\Delta n_i$  es la diferencia en índice de refracción para las dos direcciones de polarización  $\hat{e}_1 = [011]$  y  $\hat{e}_2 = [0\bar{1}1]$  para la capa  $i$ .

Para simplificar el análisis óptico de estructuras que están compuestas en general por muchas capas, se consideró un solo sistema; esto es un modelo de tres fases compuesto por aire/capa/substrato, lo cual es considerando  $m=2$  en la Ec. (2.5).

En este caso la reflectividad compleja estará dado por<sup>11,15</sup>

$$\tilde{r} = \frac{r_{01} + r_{12}e^{-2i\delta_1}}{1 + r_{01}r_{12}e^{-2i\delta_1}}, \quad (2.27)$$

donde  $r_{01}$  y  $r_{12}$  son la reflectividad compleja para las interfaces: aire/capa y capa/substrato respectivamente y  $\delta_1 = 2n_1d/\lambda$ , donde  $\delta_1$  es el factor de fase presente en la capa crecida, como se vió en la sección 2.2. Además se considera que para el rango en energía estudiado en este trabajo de tesis, las anisotropías ópticas provendrán mayoritariamente de dichas interfaces.

Ahora si se presta atención a las anisotropías ópticas de heteroestructuras formadas por  $m$  capas, para un rango espectral de caracterización óptica menor y mayor al de la banda prohibida, considerando uno de los dos casos: el de energía menor al de la banda prohibida, se encuentra que el origen físico de las anisotropías presentes en las muestras bajo estudio se origina en la interfaz enterrada dentro de la heteroestructura (ver Capítulo 5).

Se ha demostrado en trabajos publicados relativamente recientes sobre el tema, que para el caso de una capa anisotrópica enterrada en una heteroestructura, la forma de línea para RD está dada por<sup>15</sup>

$$\frac{\Delta R}{R} = 2\Delta n_2 Re \left[ \frac{1}{\tilde{r}} \frac{\partial \tilde{r}}{\partial r_{12}} \frac{n_1}{n_1 + n_2} \right], \quad (2.28)$$

en energías que están por debajo de la banda prohibida del material,  $\Delta n_2$  es una constante real. Por lo tanto para poder ajustar espectros de  $\mu$ -RD medidos experimentalmente se utilizó la Ec. (2.28).

En un semiconductor en general, para energías por debajo de la banda prohibida, el campo electromagnético asociado a la luz de prueba penetra algunas micras y por tanto en los espectros de RD domina la anisotropía inducida por la interfaz enterrada dentro de la estructura. Las oscilaciones en RD son debido a las reflexiones múltiples anisotrópicas, como se verá más adelante en el Capítulo 5. Este no es el caso para energías por encima de la banda prohibida fundamental, donde la luz penetra en la muestra cientos de Angstroms y no se espera tener componentes provenientes de las interfaces enterradas en la estructura. Por lo tanto la forma de línea de RD debe ser originada en la superficie de la muestra. En este caso, la forma de línea de RD asociado a una superficie anisotrópica está dada por:

$$\frac{\Delta R}{R} = -2\Delta n_0 \operatorname{Re} \left[ \frac{1}{r} \frac{\partial \hat{r}}{\partial n_{01}} \frac{n_1}{(n_0 + n_1)^2} \right], \quad (2.29)$$

donde  $\Delta n_0$  es la anisotropía de la superficie del índice de refracción complejo  $n_0$ . Utilizando un algoritmo de mínimos cuadrados fue posible generar mapas de anisotropía óptica utilizando como base el ajuste a los espectros de  $\mu$ -RD dados por las Ecs. (2.26), (2.28) y (2.29), como se verá en la siguiente sección.

### 2.3.1 Ajuste de curvas por medio de mínimos cuadrados

A continuación se discutirá el algoritmo empleado para ajustar una curva a **N** conjuntos de datos, o en este caso a puntos experimentales que conforman **N** espectros, donde **N** es un número igual a 4096 espectros. Este número representa la cantidad de espectros experimentales medidos, generados por el sensor CCD (ver Capítulo 1) y utilizados para formar el mapa de anisotropía óptica (figuras 5.4 y 5.8 del Capítulo 5).

Primero se calcula la curva de aproximación que se utilizó para ajustar los **N** espectros y fue calculada por medio de la Ec. (2.28) ó (2.29), dependiendo del rango espectral de interés el cual puede ser por debajo o por encima de la banda prohibida, y en dicho cálculo se emplea un espectro de los 4096 ó el espectro de RD macroscópico como forma de línea que contraste con la curva de aproximación a calcular con el fin de obtener un buen parecido (lo más preciso posible) o contraste entre ambas.

Seguido de esto, una vez de haber obtenido la curva de aproximación, ésta se emplea para ajustar el conjunto de **N** espectros experimentales; para tal fin se lleva a cabo por medio de un método matemático utilizado para ajustar curvas a conjuntos de datos, el cual se basa en el cálculo del Error Mínimo Cuadrático (EMC) y que simplemente es denominado método de Mínimo(s) Cuadrado(s) (MC). Este método de MC es uno de los que más referencia se tiene al respecto

ya que es universalmente conocido y que en principio, es un método de ajuste de curvas sencillo de emplear, como a continuación se describirá brevemente.

El método de MC es utilizado no solo para ajustar una recta a un conjunto de datos, en este caso experimentales, sino que también se puede extender la definición a curvas que se expresan como polinomios de orden  $n$ , como en este caso. Por lo tanto se puede expresar matemáticamente como:

$$MC = \sum_{j=1}^N \sum_{i=1}^M [y_j(i) - y_{ajuste}(i) * A + H]^2, \quad (2.30)$$

donde  $y_j(i)$  representa al conjunto de datos experimentales,  $y_{ajuste}(i)$  es la forma de línea teórica o curva de ajuste calculada en forma general por medio de la Ec. (2.26);  $A$  es la amplitud,  $H$  representa una altura,  $N$  en la sumatoria representa el valor de los 4096 espectros experimentales individuales de  $\mu$ -RD y  $M$  en la otra sumatoria es una colección de número de puntos por espectro  $[x(i), y(i)]$ , que representa al rango espectral de cada espectro. Cabe mencionar que el valor de la suma de MC de cada conjunto de datos experimentales que conforma cada espectro debe de ser lo más pequeño posible; entre más cercano a cero mejor será el ajuste. Ahora, para poder calcular el MC de cada conjunto de datos es necesario calcular  $A$  y  $H$ , donde MC tiene un valor mínimo o sea  $\partial MC / \partial A = 0$  y  $\partial MC / \partial H = 0$ . Realizando las respectivas operaciones y resolviendo las ecuaciones cuadráticas encontramos la solución para  $A$  y  $H$  y tenemos que<sup>16</sup>

$$A = \frac{\sum x(i) \sum y(i) - N \sum x(i)y(i)}{[\sum x(i)]^2 - N \sum x(i)^2}, \quad (2.31)$$

$$H = \frac{\sum x(i) \sum x(i)y(i) - \sum x(i)^2 \sum y(i)}{[\sum x(i)]^2 - N \sum x(i)^2}. \quad (2.32)$$

Por lo tanto sustituyendo las Ecs. (2.31) y (2.32) en la Ec. (2.30) es posible encontrar el valor mínimo de MC. Un programa realizado en *Mathematica* para modelar cada espectro usando las Ecs. (2.26-2.29) por medio de un algoritmo de MC con el fin de obtener un mapa de anisotropías ópticas, se describe en el Apéndice C.

## Capítulo 3

### 3. Espectroscopía de reflectancia de anisotropías ópticas para semiconductores cúbicos bajo esfuerzo uniaxial aplicado.

#### Resumen

La técnica para medir anisotropías ópticas (AO) en semiconductores cúbicos es denominada RDS o espectroscopía de reflectancia de anisotropías (RAS por sus siglas en inglés). En este capítulo se muestra la aplicación de RDS/RAS para dos materiales semiconductores cúbicos. Se discutirá sobre espectros de Si (001) y GaP (001), a las cuales se les aplico un esfuerzo uniaxial a lo largo de la dirección [110] del cristal bajo estudio. Además se muestra que todos los espectros de RD pueden ser explicados en términos de un modelo fenomenológico basado en un Hamiltoniano perturbado, tomando en cuenta el tensor de deformación elástico asociado al esfuerzo uniaxial aplicado.

#### 3.1 Introducción

La espectroscopía RDS ha sido ampliamente conocida como una herramienta poderosa para investigar fenómenos tanto de superficie como de interfaz en semiconductores cúbicos.<sup>17</sup> En particular ha sido usado para monitorear procesos



en semiconductores (orgánicos e inorgánicos) y metales. Las AO en semiconductores cúbicos fueron primeramente observadas en espectros de reflectancia de Si (110).<sup>18</sup> Entre las varias aplicaciones reportadas de RDS se pueden mencionar: crecimiento epitaxial,<sup>19–23</sup> ordenamiento molecular,<sup>24</sup> reacciones catalíticas y de adsorción en metales,<sup>25–28</sup> fenómenos magnéticos,<sup>29,30</sup> formación de nanoestructuras,<sup>31–33</sup> relajación de esfuerzos en semiconductores,<sup>34,35</sup> etc. Sin embargo a pesar de ser una técnica de caracterización útil, algunos inconvenientes que limitan aun están por superarse como la identificación y entendimiento del origen físico del mecanismo que da lugar a las AO observadas que aun son tema de discusión en un número de casos. De hecho varias contribuciones teóricas importantes tratadas con formas de línea de RDS usando desde el principio cálculos han sido reportadas.<sup>36–41</sup>

Un número de componentes de AO inducidas por esfuerzo en semiconductores han sido ya identificados y explicados en términos de un modelo de forma de línea fenomenológico; específicamente aquellas relacionadas con un esfuerzo externo aplicado,<sup>9</sup> reconstrucción superficial<sup>43</sup> y campo eléctrico superficial debido a impurezas dopantes.<sup>44–46</sup>

La identificación de los componentes de tensión de RD ha sido posible por el desarrollo de un modelo de forma de línea para espectros de RD debido a un esfuerzo uniaxial aplicado. El entendimiento de esos espectros es importante para identificar las componentes de RD relacionadas con la tensión (esto es durante el crecimiento epitaxial).

En esta capítulo se propone presentar mediciones de espectros de RD de semiconductores cúbicos bajo esfuerzo uniaxial. Además se mostrara que para las muestras semiconductoras estudiadas, los espectros de RD inducidos por un esfuerzo pueden ser entendidos en términos del mismo modelo teórico.

## 3.2 Descripción de las mediciones de RD

Las mediciones de RDS fueron llevadas a cabo en aire y a temperatura ambiente en superficies (001) de Si y GaP. Los espectros fueron obtenidos usando el montaje experimental descrito en el Capítulo 1.<sup>47</sup> El ajuste de los espectros utilizado esta descrito en el Capítulo 2 (Ec. 2.3, Ec. 2.7), utilizando el índice de refracción y la función dieléctrica medidos por elipsometría, también como parámetros reportados en la literatura. Para ajustar la función dieléctrica de Si y GaP se uso una forma de línea excitónica. La forma de línea fue elegida acorde al carácter de la transición  $E_1$  y  $E_1 + \Delta_1$  a temperatura ambiente.<sup>48</sup>

Acorde al Capítulo 2 (Ec. 2.3 y Ec. 2.7), la forma de línea de  $\Delta R/R$  está compuesta por la superposición de  $\epsilon$  y  $d\epsilon/dE$ . Como se puede ver, dicha combinación lineal está determinada por el valor de la razón  $D_3^5/D_1^5$ . Así la espectroscopia de RD puede ser usada para determinar esta razón incluso si el valor de  $X$  está indeterminado. El detalle del ajuste de los espectros de RD puede ser revisado en el Capítulo 2.

### 3.2.1 Silicio

Para el rango en energía que comprende de 3.0 a 3.8 eV el valor más bajo en energía de la banda prohibida directa, esta etiquetada como  $E'_0$ ; estando prácticamente degeneradas las transiciones  $E_1$  y  $E_1 + \Delta_1$ .<sup>48</sup> A temperatura ambiente es difícil resolver estas transiciones y la contribución de cada una es difícil de determinar para un espectro de elipsometría.<sup>48</sup> Sin embargo en el espectro de RD cada transición contribuye con diferente forma de línea, haciendo posible la identificación de la contribución proveniente de las transiciones  $E_1$ ,  $E_1 + \Delta_1$  y  $E'_0$ .<sup>49</sup>

El ajuste a la función dieléctrica fue obtenida usando los parámetros y las formas de línea ya reportadas<sup>#</sup> para  $E'_0$  (2D),  $E_1$ ,  $E_1 + \Delta_1$  (excitónica). La figura # muestra espectros de RD medidos para Si (001) bajo un esfuerzo de magnitud  $X = -1.5 \times 10^{-9}$  dyn/cm<sup>2</sup>. La línea sólida es el ajuste obtenido usando (Ec. 2.3 y Ec. 2.7) y las constantes de compliancia elástica<sup>50</sup>:  $S_{11} = 0.7691 \times 10^{-12}$  cm<sup>2</sup>/dyn,  $S_{12} = -0.2142 \times 10^{-12}$  cm<sup>2</sup>/dyn,  $S_{44} = 1.2577 \times 10^{-12}$  cm<sup>2</sup>/dyn. El mejor ajuste fue obtenido usando los potenciales de deformación<sup>50</sup>  $D_3^5 = -5.0$  eV, y  $D_1^5 = 7.83$  eV y la amplitud del esfuerzo de  $X = 1.2 \times 10^9$  dyn/cm<sup>2</sup>. Para transiciones de simetría  $\Gamma$ ,  $\Delta\epsilon$  puede modelarse en general, por una forma de línea proporcional a la superposición de  $\epsilon$  y  $d\epsilon/dE$ .<sup>9,51</sup> La cual se uso para modelar la contribución de la transición  $E'_0$  en el espectro de RD. En el Apéndice B se presenta una tabla que resumen de los parámetros de estructura de bandas más importantes para el Si.

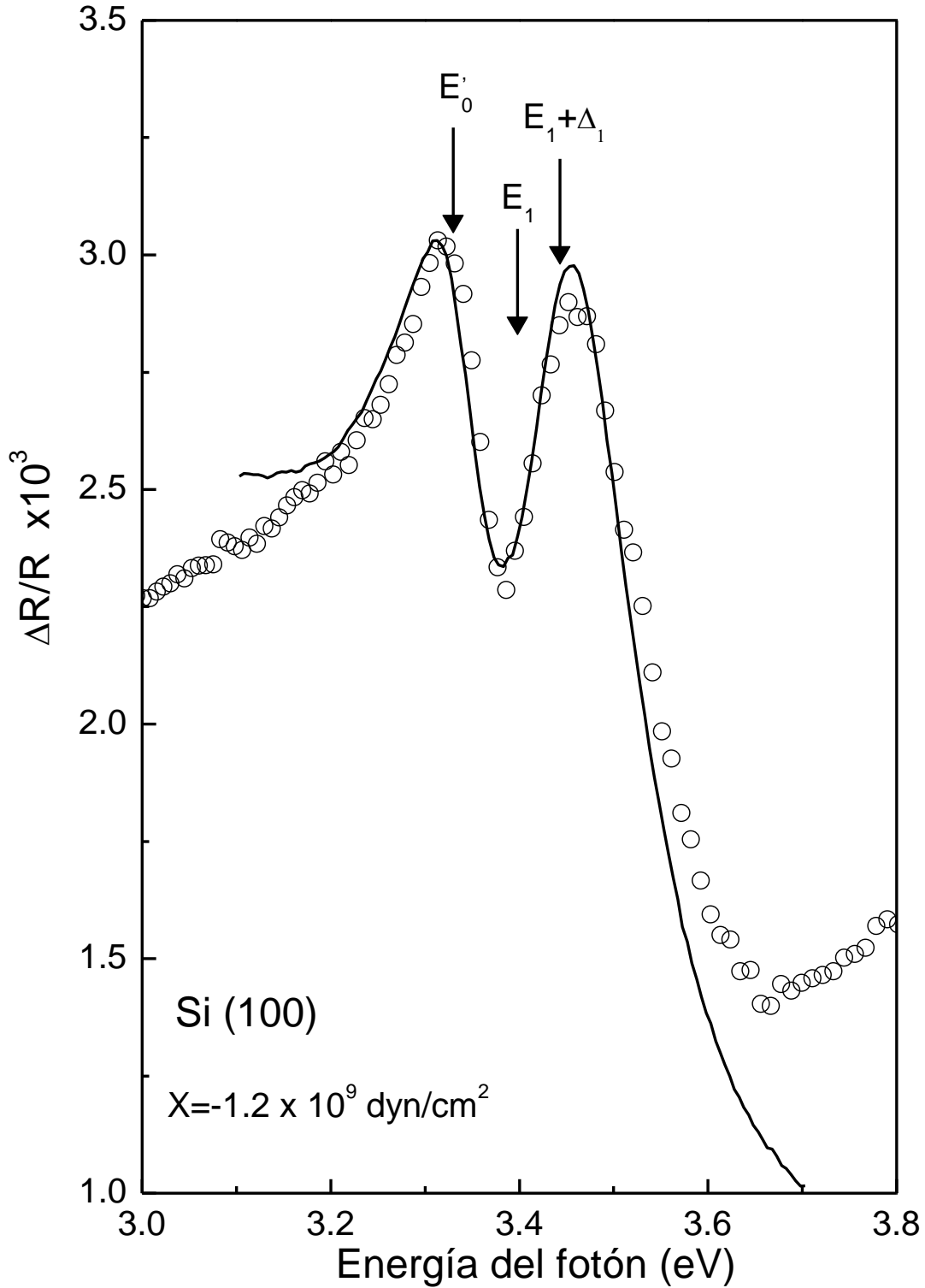


Figura 3.1. Espectros de RD de Si (001) con un esfuerzo aplicado con magnitud de  $X = -1.5 \times 10^9 \text{ dyn/cm}^2$ . La línea sólida corresponde al cálculo del espectro obtenido usando las Ecs. (2.3) y (2.7) para las transiciones  $E_1$  y  $E_1 + \Delta_1$  y Ec. (5) de la Referencia<sup>9</sup>, para la transición  $E'_0$ . Del ajuste experimental se obtiene un valor para el esfuerzo aplicado de  $X = -1.2 \times 10^9 \text{ dyn/cm}^2$ .

### 3.2.2 Fosforo de galio

Las mediciones de GaP fueron realizadas en cristales dopados tipo n de GaP con una concentración de portador de  $n = 1.0 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$  que fue cortado de una oblea comercial sin tratamiento adicional. En la Figura 3.2 se muestran espectros de RD de GaP a temperatura ambiente: (a) sin esfuerzo aplicado, (b) bajo esfuerzo a lo largo de [110] con magnitud  $X = -1.5 \times 10^8 \text{ dyn/cm}^2$ , y (c) es el espectro obtenido substrayendo el espectro (a) del espectro (b). La línea sólida en la Fig. 3.2(c) es el mejor ajuste obtenido usando las Ecuaciones (2.3) y (2.7) y los parámetros<sup>52</sup>  $S_{11} = 0.97 \times 10^{-12} \text{ cm}^2/\text{dyn}$ ,  $S_{12} = -0.29 \times 10^{-12} \text{ cm}^2/\text{dyn}$ ,  $S_{44} = 1.419 \times 10^{-12} \text{ cm}^2/\text{dyn}$ , para la constante de compliancia elástica,  $\Delta_1 = 0.078 \text{ eV}$ , para la energía de separación y  $D_1^1 = -15.0 \text{ eV}$ ,  $D_1^5 = 7.3 \text{ eV}$  para los potenciales de deformación. En el ajuste se ha usado el valor para el esfuerzo aplicado de  $X = -2.5 \times 10^8 \text{ dyn/cm}^2$ .

Existe una creciente demanda por dispositivos III-V en Si (100) de alta calidad estructural, así como una reducción de dislocaciones inducidas por heteroepitaxia es de principal importancia tecnológica. La espectroscopia de RD es útil para el monitoreo de formación nanoestructural en sistemas semiconductores emergentes, una vez teniendo en cuenta los efectos de interferencia óptica.<sup>53</sup> En el Apéndice B se presenta una tabla que resume de los parámetros de estructura de bandas más importantes para el GaP.

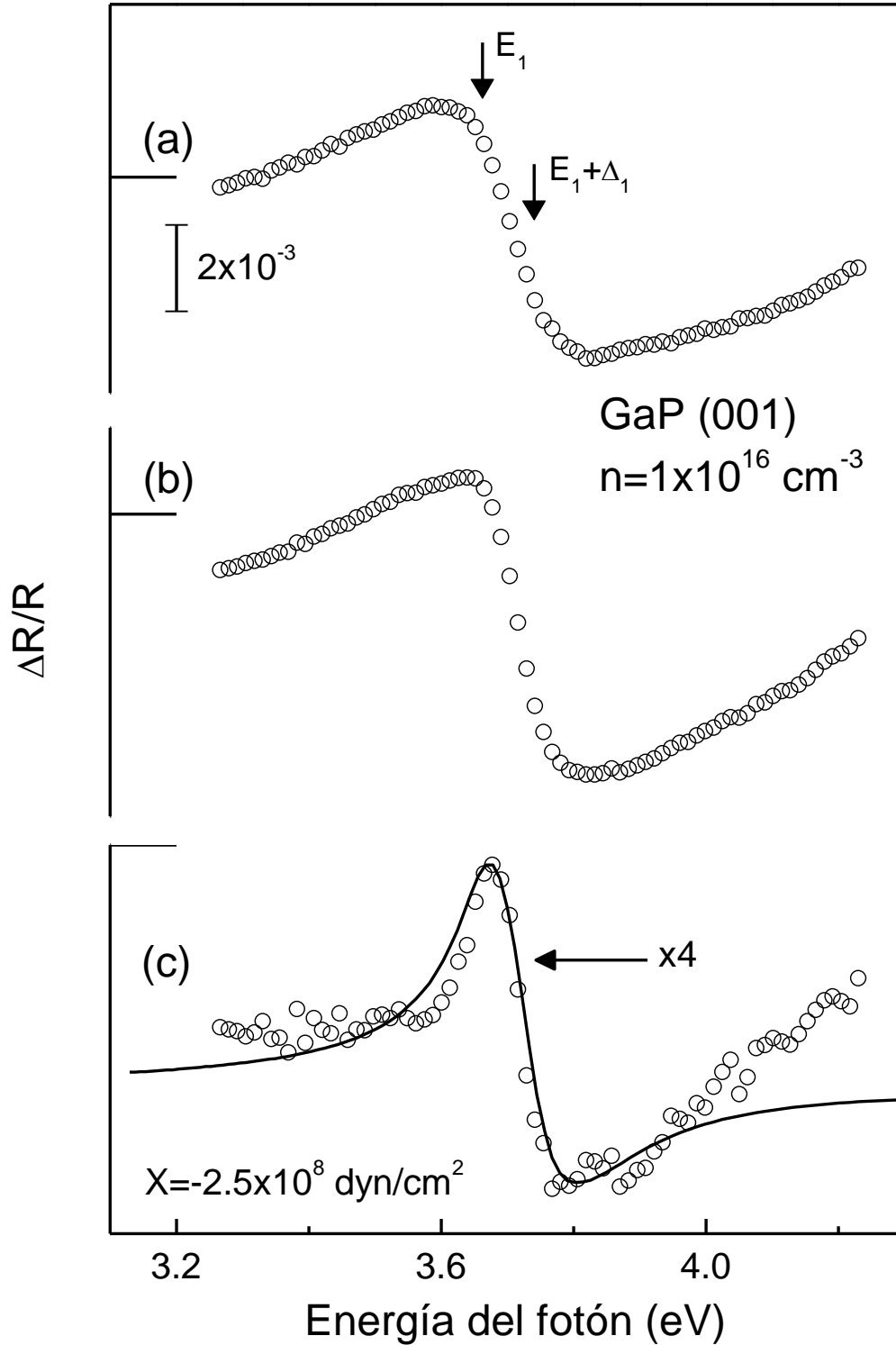


Figura 3.2. Espectro de RD GaP (001) con (a) sin esfuerzo y (b) esfuerzo uniaxial a lo largo de [110] con una magnitud de  $X = -1.5 \times 10^8 \text{ dyn/cm}^2$ . El espectro de (c) fue obtenido substrayendo el espectro (a) del espectro (b). La línea sólida corresponde al espectro calculado obtenido usando Ecs. (2.3) y (2.7) para las transiciones  $E_1$  y  $E_1 + \Delta_1$ . Del ajuste experimental se obtiene un valor para el esfuerzo aplicado de  $X = -2.5 \times 10^8 \text{ dyn/cm}^2$ .

## Capítulo 4

### 4. Efectos de la orientación del substrato sobre los espectros de anisotropía óptica para heteroestructuras de GaN/AlN/Si en un rango de energía de 2.0 a 3.5 eV

#### Resumen

Se presentan espectros de R y RD para heteroestructuras con simetría wurtzita crecidas sobre substratos de Si (111) y Si (110) en un rango de energía del fotón de 2.0 a 3.5 eV. Debido a la simetría de  $120^\circ$  (triple simetría) de la superficie del Si (111), las heteroestructuras crecidas en estas superficies se relajan isotrópicamente a través de la formación de dislocaciones debido a un desacople reticular en las constantes de red, que preferentemente aparecen en la interfaz AlN/Si y por lo tanto no son esperadas anisotropías en el plano (que sería la heteroestructura en sí). De hecho, únicamente se observa una pequeña anisotropía en RD en el plano, debido a que el substrato de Si (111) tiene un ángulo de corte inicial y residual que deja a las capas de wurtzita con un eje cristalográfico (eje c) ligeramente inclinado con respecto a la superficie. En contraste, para el substrato de Si (110), aparecen fuertes diferencias en los parámetros de red entre el Si (110) y las capas de GaN/AlN. Dependiendo de la

dirección considerada en el plano, se puede generar una gran anisotropía en toda la heteroestructura. Usando un modelo de reflexión de múltiples capas para R y describiendo las anisotropías en el plano, se desarrolló un modelo que describe los espectros de RD alrededor y por debajo de la brecha prohibida del GaN ( $E_g \approx 3.45$  eV).

## 4.1 Introducción

Las espectroscopías de contraste en polarización lineal (ECPL) pueden ser usadas para investigar la estructura de bandas de estructuras semiconductoras. Entre las ECPL usadas, la espectroscopia de RD se ha encontrado que es una herramienta valiosa para medir superficies e interfaces de AO en un número de casos.<sup>17,20,35</sup> La mayoría del trabajo publicado al respecto ha sido enfocado en un rango de energía del fotón por encima del borde de la absorción para las estructuras correspondientes, dándole muy poca atención para energías por debajo de la banda prohibida, en la que dominan usualmente franjas de interferencia en los espectros ópticos. Sin embargo, existen pocos trabajos en este rango de energía, por ejemplo con heteroestructuras basados en  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{P}$  /GaAs (001), donde fue observado una AO en el plano del semiconductor de oscilaciones características por debajo de la banda prohibida usando electroreflectancia.<sup>54,55</sup>

En la Referencia 54 se muestra el origen físico de tales AO debajo de la banda prohibida debido al efecto electro-óptico lineal (o LEO por su siglas en inglés) que



induce cambios por debajo de la banda prohibida del índice de refracción de la capa de  $\text{In}_x \text{Ga}_{1-x}\text{P}$ . Sin embargo, muy a menudo las franjas de interferencia anisotrópicas dificultan el análisis de los espectros de RD. En el caso de una heteroestructura, como las estudiadas en este Capítulo, las franjas anisotrópicas pueden ser originadas tanto en el grueso de las capas que comprende la heteroestructura o en la interfaz que es anisotrópica. En consecuencia surgen complicaciones cuando se analiza el espectro de RD de una capa de semiconductor adyacente con una capa de semiconductor que es anisotrópica y tiene una banda prohibida menor, como ocurre con varios compuestos III-V y II-VI crecidos sobre Si. En particular, los materiales epitaxiales basados en GaN son usados en la investigación fotónica y sirven como base para el desarrollo de emisores de luz, diodos laser y para componentes de electrónica de potencia novedosos.<sup>56—58</sup>

En relación a lo anterior, el crecimiento epitaxial de elementos del grupo IIIA con Nitruros (III-Ns) en substratos de Si tiene un atractivo interés para la producción industrial de dispositivos basados en III-Ns sobre substratos de bajo costo.<sup>57,59</sup> En el centro de la zona de Brillouin, la brecha de energía mínima del silicio para la transición  $E'_0 = 3.35 \text{ eV}$ ,<sup>60</sup> cercano al borde de la banda directa del GaN que es de  $\approx 3.4 \text{ eV}$ .<sup>61,62</sup> Esto introduce una complicación adicional en el análisis sobre el espectro de RD de las heteroestructuras de GaN, ya que el Si exhibe un gran cambio en la absorción por debajo de  $E'_0$ , con una profundidad de penetración que van de los 9 nm hasta los 100 nm o mas para un rango de energía entre 3.5 a 3.3 eV. Los resultados mostrados en este Capítulo demuestran un análisis

aproximado del comportamiento por debajo de la banda prohibida de heteroestructuras complejas.

En este Capítulo se presentan espectros de R y RD a incidencia normal para películas de GaN crecidas sobre substratos de Si (111) y Si (110) con una capa de nucleación intermedia de AlN. Se encontró una fuerte dependencia de la forma de línea de RD con la orientación del substrato. Esto es atribuido principalmente a un mecanismo físico diferente que origina la anisotropía en cada superficie. Con base a un modelo de aproximación de fase múltiple para R. Se desarrolló un modelo para describir de manera los espectros de RD para energía en la banda prohibida directa del GaN y por debajo de ésta. El modelo arroja resultados cuyos ajustes son excelentes para ambos sistemas crecidos sobre substratos de Si (111) y Si (110).

## 4.2 Experimento

Las muestras estudiadas en ésta Sección están descritas en la Tabla 1. Dichas muestras se crecieron sobre dos substratos de Si (110) y Si (111) por MBE usando amoníaco como fuente del Nitrógeno. Después de remover el óxido, una capa de nucleación de AlN fue crecida, incrementando la temperatura de 650°C hasta alcanzar los 920°C. Después de esto, una capa de GaN con un espesor de 250 nm, fue crecida a una temperatura de 800°C. La calidad y simetría de las capas fueron verificadas por microscopía electrónica de transmisión (TEM) y difracción de rayos X (XRD).<sup>63,64</sup> La microscopía de fuerza atómica (AFM) fue

llevada a cabo sobre la superficie de las muestras crecidas con un resultado de la rugosidad cuadrática media (rms) menor a 1 nm. Para las mediciones de AO, se empleó el espectrómetro de RD descrito en el Capítulo 1. Para eliminar las señales parasitas debido a la desalineación óptica, el espectro de RD fue obtenido restando dos mediciones de RD en dos orientaciones de la muestra con 90° entre ellas, dividiendo el espectro resultante por un factor de dos.<sup>47</sup> Las AO son asociadas a los ejes  $[\bar{1}10]$  y  $[1\bar{1}\bar{2}]$  para la muestra H1 y los ejes  $[1\bar{1}0]$  y  $[001]$  para la muestra H2. Es de hacer notar que estos ejes cristalográficos están relacionados al sustrato de Si.<sup>65</sup>

## 4.3 Resultados

### 4.3.1 Espectros de Reflectividad

Los círculos abiertos en las figuras 4.1(a) y 4.1(b) muestra espectros de R medidos para las muestras H1 y H2, respectivamente. La línea sólida representa el mejor ajuste obtenido usando la Ec. 2.11 y el índice de refracción reportado en la literatura para AlN<sup>62</sup> y Si<sup>66</sup>. El índice de refracción para la capa de GaN fue obtenido por medio de un ajuste de mínimos cuadrados para R en un rango de energía de 2.0 hasta 3.5 eV como se muestra en la figura 4.1. El mejor ajuste se obtuvo usando como parámetro de ajuste los espesores de: GaN (258 nm)/AlN (46 nm) para H1 y GaN (234 nm)/AlN (35 nm) para H2, respectivamente; las cuales son ligeramente diferentes al valor nominal reportado en la Tabla 4.1.

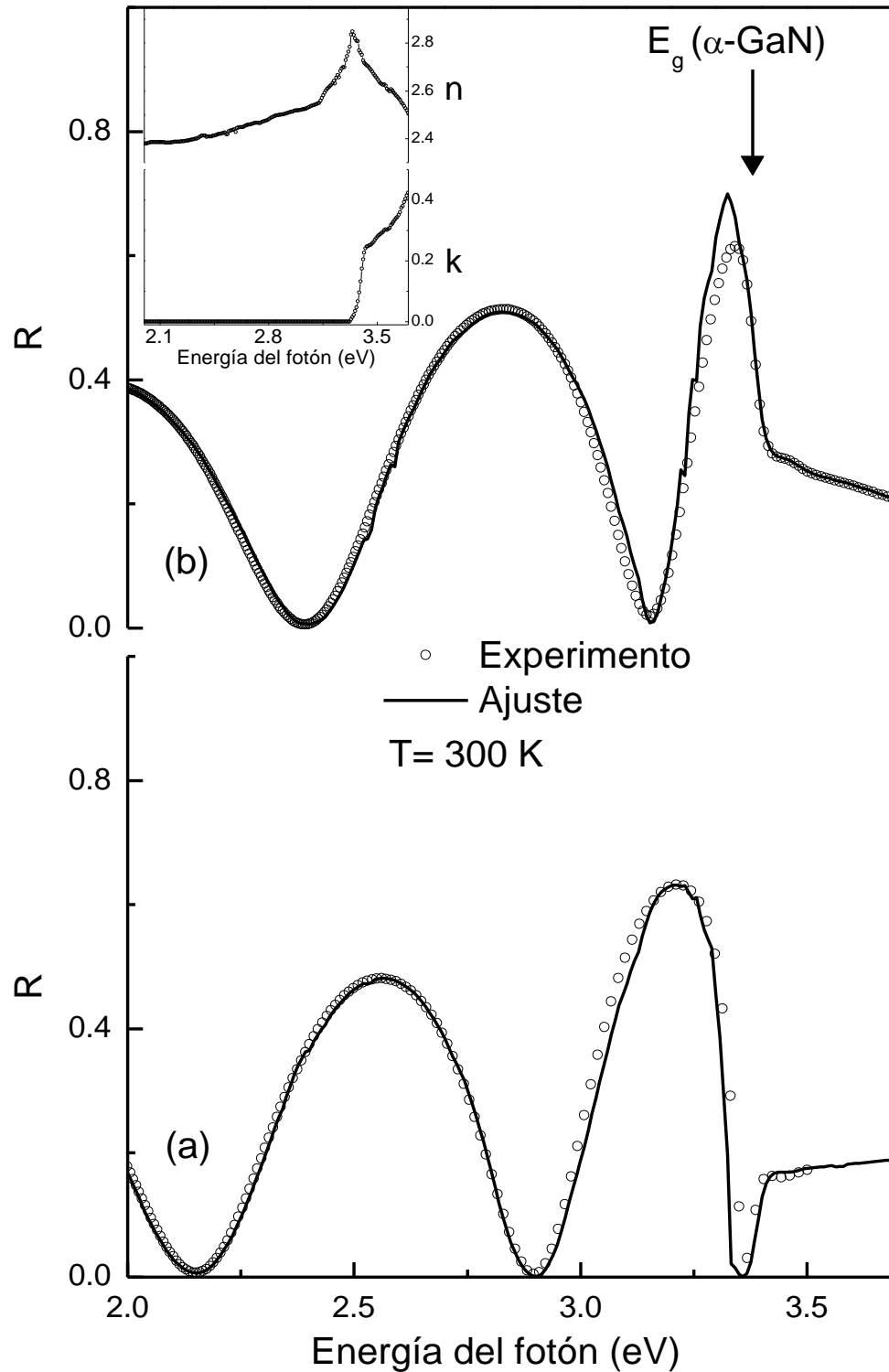


Figura 4.1. Los círculos abiertos corresponden a los espectros de  $R$  para las muestras (a) H1 y (b) H2. Las líneas sólidas son el ajuste de  $R$  obtenidos usando  $R = |r|^2$ , donde  $r$  es el coeficiente de reflexión complejo. En el recuadro se muestran la parte real e imaginaria del índice de refracción, como se obtuvo para el ajuste.

Tabla 4.1. Heteroestructuras bajo estudio. Las muestras fueron crecidas por MBE sobre sustratos de Si (111) y Si (110). Las capas de GaN y AlN tienen estructura wurtzita, con su eje c inclinado alrededor de 0.5° desde la superficie del sustrato. El valor nominal del espesor del sustrato está indicado en paréntesis.

Numero de la muestra	Estructura
H1	GaN (250 nm)/AlN (42nm)/Si (111)
H2	GaN (250 nm)/AlN (40nm)/Si (110)

### 4.3.2 Espectro de RD para la muestra H1

Para la interfaz de la heteroestructura con sustrato de Si (111) existe un desacople reticular de aproximadamente 19% entre el Si y la capa de nucleación de AlN, y así son originados un alto número de dislocaciones por desacople reticular. Sin embargo, debido a la triple simetría del sustrato, la orientación de las dislocaciones producen una tensión isotrópica promedio en la interfaz; por lo tanto no se esperan contribuciones inducidas por la tensión en los espectros de RD. La heteroestructura se creció en la superficie de Si (111) y es por simetría, nominalmente isotrópico. En esta muestra, debido a que el sustrato de Si (111) tiene un ángulo de corte inicial y residual (de hasta  $\pm 0.5^\circ$ ) que deja a las capas de wurtzita con un eje c ligeramente inclinado con respecto a la superficie, como se ve en la Figura 2.1. Esta desalineación induce una anisotropía intrínseca en plano para la luz que incide en Si (111). Para la polarización  $\vec{e}_y$  que es perpendicular al eje c, la orientación de la luz polarizada solo tiene un componente y es el componente ordinario del índice de refracción; mientras que para la polarización

$\vec{e}_x$  la orientación de la luz polarizada tiene una combinación lineal de componentes ordinario y extraordinario del índice de refracción. Esta anisotropía en el índice de refracción estará presente solo en las capas de GaN y AlN y no en el substrato de silicio. El ángulo de corte residual del substrato induce una anisotropía, pero mucho más pequeña que las contribuciones de las capas de GaN y AlN y por tanto no se consideró. Por lo tanto, de la Ec. (2.13), la forma de línea de RD puede escribirse como:

$$\frac{\Delta r}{r} = \frac{2\pi d_1}{\lambda r} \frac{\partial r}{\partial \delta_1} \Delta n_1 + \frac{2\pi d_2}{\lambda r} \frac{\partial r}{\partial \delta_2} \Delta n_2, \quad (4.1)$$

donde  $\Delta n_1 = \text{sen}^2\theta (E_e - E_o)dn_1/dE$ ,  $E_e$  y  $E_o$  son las brechas en energía del índice de refracción extraordinario y ordinario, respectivamente y  $\theta$  es el ángulo de inclinación del eje c (Ver Fig. 2.1).

La contribución de la capa de nucleación de AlN (el último término de la Ec. (4.1)) es proporcional a la derivada con respecto a la energía de  $n_2$ ; sin embargo, como la brecha en energía del AlN ( $\approx 6.0$  eV)<sup>62</sup> está por encima del rango en energía de la medición espectral de RD, y dado que la amplitud de la primera derivada con respecto a la energía de  $n_2$  se aproxima a cero por debajo de la banda prohibida, la contribución de la capa de AlN resulta ser despreciable. Por lo tanto se consideró  $\Delta n_2=0$ . En la figura 4.2(a) se muestra el espectro de RD y su correspondiente ajuste obtenido usando la Ec. (4.1). Se usó la primera derivada

con respecto a la energía del índice de refracción de GaN como se muestra en el recuadro de la figura 4.1. Se empleó  $E_e - E_o = 7.8 \times 10^{-2}$  eV.<sup>62</sup> La amplitud del espectro fue ajustado tomando  $\theta$  como parámetro de ajuste, obteniendo un valor de  $\sin^2 \theta = 0.8^\circ$ ; así el modelo empleado predice el valor de la magnitud de la medición en el plano de anisotropía. Nótese que para energías por debajo de la banda prohibida del GaN, la anisotropía tiende a cero, en concordancia con el modelo.

### 4.3.3 Espectro de RD para la muestra H2

En contraste con la superficie (111), la superficie (110) es altamente anisotrópica.<sup>17</sup> Las dislocaciones por desacople reticular en la interfaz AlN/Si (110) son más complejas. A lo largo de la dirección [001], las capas epitaxiales tienen la red casi emparejada al substrato de Si, mientras que a lo largo de la dirección  $[1\bar{1}0]$  hay un considerable desacople reticular.<sup>63</sup> Así por debajo del espesor crítico, la capa de AlN se relaja a través de la formación de dislocaciones solo a lo largo de la dirección de [001].<sup>63</sup> Esto induce una anisotropía estructural dentro de la heteroestructura debido a una distribución de tensión y en consecuencia, lleva a una existencia de AO en el espectro de RD. Esta contribución se espera que sea mucho más grande que la componente inducida por la mala desorientación del eje c. De este modo esta última componente será ignorada. Los espectros de RD se componen de anisotropías inducidas por anisotropías nativas de Si (110), que

inducen el campo de tensión con una distribución anisotrópica de dislocaciones por desacople reticular en ambas capas de GaN y AlN.

En contraste con los resultados de las Referencias 63 y 64, no se detectó relación entre las AO con la modulación de campo eléctrico, para las muestras investigadas en este trabajo.<sup>67</sup> Acorde a lo antes mencionado, las anisotropías para las heteroestructuras crecidas en Si (110) pueden describirse como:

$$\frac{\Delta r}{r} = \frac{2\pi d_1}{\lambda r} \frac{\partial r}{\partial \delta_1} \Delta n_1 + \frac{2\pi d_2}{\lambda r} \frac{\partial r}{\partial \delta_2} \Delta n_2 + \frac{r_{23}}{r} \frac{\partial r}{\partial r_{23}} \frac{\Delta r_{23}}{r_{23}}, \quad (4.2)$$

donde  $\Delta n_1$  y  $\Delta n_2$  son la anisotropía del índice de refracción de las capas de GaN y AlN, respectivamente. Estos cambios en el índice de refracción comprenden las componentes de tensión inducidas por una distribución anisotrópica de dislocaciones. El factor  $\Delta r_{23}/r_{23}$  en el último término de la Ec. (4.2) es la contribución de anisotropía nativa medida para la superficie de Si (110).

En la banda prohibida fundamental del GaN (simetría  $\Gamma$ ,  $k = 0$ ), la banda de valencia está conformada de orbitales  $p$  con funciones de onda de simetría tipo  $|X \pm iY\rangle/\sqrt{2}$  y  $|Z\rangle$ , mientras que la banda de conducción está conformada por orbitales  $s$  de tipo  $|S\rangle$ .<sup>68,69</sup> Ignorando la interacción espín-orbita ( $\Delta_2 = \Delta_3 = 0$ ) para el sistema sin tensión, las bandas  $|X \pm iY\rangle/\sqrt{2}$  están degeneradas. La tensión inducida por una distribución de dislocaciones cambia la simetría del cristal de



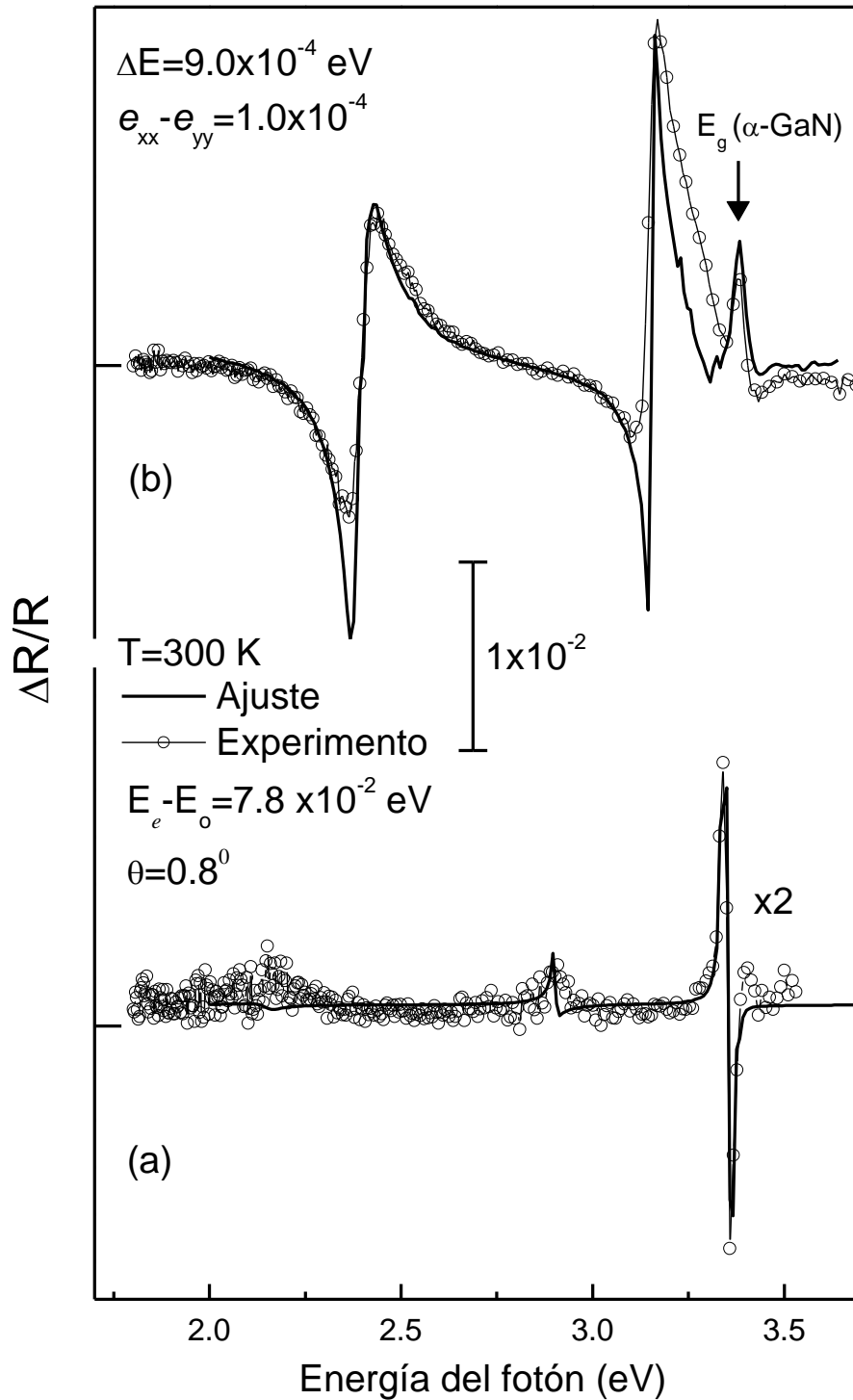


Figura 4.2. Los círculos abiertos son los espectros de RD para las muestras (a) H2 y (b) H1. Las líneas solidas representan el ajuste obtenido usando  $\Delta R/R = \text{Re} [\Delta r/r]$ , donde  $\Delta r$  y  $r$  son la anisotropía compleja y el coeficiente de reflexión complejo respectivamente. Nótese que para energías debajo de la banda prohibida del GaN (mostrado por la flecha), la anisotropía de la muestra H1, tiene un valor más grande que la muestra H2, debido a la alta anisotropía del sustrato de Si (110).

GaN y AlN de hexagonal  $C_{6V}$  a ortorrómbica  $C_{2V}$ .<sup>70,71</sup> Para un esfuerzo  $T$  a lo largo de  $[\bar{1}10]$  (inducido por las dislocaciones) y tomando  $X$ ,  $Y$  y  $Z$  a lo largo de las direcciones  $[\bar{1}10]$ ,  $[001]$  y  $[110]$  del sustrato, respectivamente, las componentes que no son cero del tensor de tensión están dadas en la ecuación (2.24) del Capítulo 2.

La figura 4.2(b) muestra el espectro de RD y su correspondiente ajuste, el cual fue obtenido usando la Ec. (4.2). Para determinar la contribución de GaN, se usó el ajuste de la primera derivada con respecto a la energía del índice de refracción de GaN (previamente usada para la superficie (111) del Si) parte real e imaginaria del espectro de RD para el Si (110) reportado en la literatura.<sup>5</sup> Se modeló utilizando  $\Delta r_{23}/r_{23}$  y el valor  $\Delta E = 9.0 \times 10^{-4}$  eV para ajustar el valor de la estructura alrededor de la brecha prohibida del GaN. Nótese que la anisotropía por debajo de la banda prohibida de GaN oscila debido a la fuerte anisotropía de la cara del sustrato de silicio. Usando los valores de  $\Delta E = 9.0 \times 10^{-4}$  eV y  $D_5 = 4.6$  eV,<sup>70</sup> se obtuvo un valor promedio estimado para la tensión en la capa de GaN con anisotropía en plano de  $e_{xx} - e_{yy} \approx 1.0 \times 10^{-4}$ .

#### 4.3.4 Discusión

El espectro de Reflectividad de la figura 4.1(a) (muestra H1) muestra franjas de interferencia con un mínimo en 2.15 eV, 2.9 eV y 3.34 eV, mientras para el espectro de la figura 4.1(b) (muestra H2) el mínimo es localizado en energías de

2.38 eV y 3.15 eV, debido a este hecho es que los espectros de RD sean descritos como oscilaciones en el espectro de RD.

Los espectros de Reflectividad no son sensibles a la orientación del sustrato (caras (111) y (110)); en contraste con el valor de las oscilaciones en los espectros de RD, que sí cambiaron dependiendo del sustrato en el que se creció: isotrópico o anisotrópico. Si el sustrato tiene una anisotropía intrínseca, como en el caso de Si (110), éste tendrá más oscilaciones que un sustrato que no lo tenga, como en el caso de Si (111). Ambos casos se ilustran en la figura 4.2.

Para la muestra H1, las oscilaciones dominan los espectros de por debajo de la banda prohibida del GaN. Usando el modelo (Ec 4.1) fue posible separar la contribución proveniente de la anisotropía del sustrato de silicio del de la capa de GaN. Las oscilaciones son reducidas cuando se crece en un sustrato isotrópico, como en el caso de la muestra H1. Para esta muestra la señal provendrá de la brecha prohibida fundamental del GaN que domina el espectro.

La determinación exacta de las propiedades ópticas de GaN alrededor de la banda prohibida en espectros de R y Elipsometría es limitada por las franjas de interferencia entre las capas y el sustrato. El modelo de la forma de línea para RD, discutido en la sección anterior está compuesto de términos asociados a la anisotropía de cada capa. Así en el espectro de RD es posible identificar la contribución proveniente de cada capa y en particular, de la capa de GaN.

De lo discutido anteriormente es posible concluir que la técnica de RD es una valiosa herramienta para la caracterización óptica de heteroestructuras: por

ejemplo es muy conveniente para la caracterización electro-óptica de materiales alrededor de la banda prohibida fundamental de manera no destructiva. En el Apéndice B se presenta una tabla que resume los parámetros de estructura de bandas del GaN.

## Capítulo 5

### 5. Caracterización óptica de estructuras de GaP con patrones orientados por fotolitografía por medio de espectroscopia de micro-reflectancia diferencial

#### Resumen

La integración de semiconductores con estructura cristalina zincblenda (simetría  $T_d$ ) en heteroestructuras basadas en Silicio, requiere de un control a nivel microscópico en tiempo real de las etapas durante la mayoría de los procesos del crecimiento epitaxial. Los métodos no invasivos, como las sondas ópticas, son muy útiles para el monitoreo y control de tales procesos a nivel microscópico. Entre las espectroscopias ópticas más empleadas, se encuentran la Elipsometría Espectroscópica y RD. Específicamente, usando la técnica de reflectancia diferencial con resolución microscópica ( $\mu$ RD/RA), la cual detecta la diferencia en reflectancia para dos direcciones cristalográficas del cristal, se midió la anisotropía óptica por arriba y por debajo de la banda prohibida de estructuras de GaP ( $E_0 \approx 2.78$  eV) con patrones orientados por fotolitografía, depositados tanto en substratos vecinales (que tienen una inclinación debido a su ángulo de corte de algunos grados, con dirección preferencial hacia planos vecinos a la cara del

substrato) de Si (001); así como GaP (001). Se desarrolló un modelo físico para describir la forma de línea de los espectros por encima y por debajo de la brecha prohibida directa fundamental del GaP. Usando este modelo, fue posible analizar con detalle espectros de  $\mu$ RD/RA, así como obtener un mapa topográfico de anisotropías en la superficie e interfaz, que se encuentran localizadas dentro de la heteroestructura (enterradas), las cuales son consistentes con aquellas mediadas con microscopía electrónica de barrido (SEM).

## 5.1 Introducción

La óptica no lineal tiene un amplio rango de aplicaciones tales como en la tecnología de multiplexado por división en longitud de onda en sistemas de comunicación óptica, sistemas de comunicación de circuitos integrados y conversión de frecuencia para generación de luz coherente en frecuencias en donde no se pueden obtener con láseres convencionales.<sup>72</sup> Las propiedades físicas de los semiconductores tipo zincblenda tales como GaAs, GaP y ZnSe son ideales para aplicaciones no lineales en el espectro infrarrojo.<sup>72</sup> El acople en fase (PM, por sus siglas en inglés) entre señales ópticas que se propagan a través de un cristal no lineal es un factor crítico para lograr una alta eficiencia de conversión de frecuencia.<sup>72</sup> Las PM se pueden obtener solo en cristales birrefringentes. En cristales isotrópicos tales como la zincblenda, sin embargo no se puede acoplar la fase de las señales ópticas.

Para cristales con simetría zincblenda, el PM puede estar acompañado por la modulación de la señal de la susceptibilidad no lineal, la cual es controlada por la orientación cristalográfica del material zincblenda.<sup>72,73</sup> La figura 5.1 muestra estructuras con un acoplamiento artificial o cuasi-acoplamiento de la fase (QPM) con una modulación espacial periódica de señal de la susceptibilidad no lineal. Los signos (+) y (-) en las rejillas con QPM indican, tanto la señal de la susceptibilidad no lineal, así como las dos diferentes orientaciones del material tipo zincblenda. Las dos orientaciones forman un ángulo de 90° entre sí, en torno a la dirección [100].<sup>74</sup>

Las estructuras de GaP con QPM han sido crecidas en substratos de Si<sup>72,74,75</sup> y GaP<sup>76,77</sup> satisfactoriamente. La orientación del patrón de rejillas de GaP ha sido analizada por difracción de electrones reflejados de alta energía *in situ*, microscopia de fuerza atómica, difracción de rayos X y grabado anisotrópico.<sup>75</sup> Sin embargo, en general, estas técnicas experimentales no son compatibles con los reactores de crecimiento y no pueden ser usados *in situ* y algunas de aquellas requieren modificación estructural del instrumento. Las técnicas ópticas tienen muchas ventajas, como por ejemplo son no destructivas y pueden ser usadas tanto en condiciones de temperatura y presión ambiente, como en ultra alto vacío. Las sondas ópticas son compatibles con las técnicas de crecimiento y por lo tanto son muy aplicables para control y monitoreo en tiempo real.

Las técnicas ópticas de contraste en polarización (CP), tales como la espectroscopia de RD/RA, ha mostrado un gran potencial para la caracterización de las interfaces en semiconductores. Estas son específicamente a las regiones

superficie/interface, en donde las simetrías cúbicas como la zincblenda y de tipo diamante cambian a ortorrómbica ( $C_{2v}$ ), como resultado de la existencia de un campo eléctrico (en el caso de cristales zincblenda), un gradiente en su composición atómica, o la existencia de campos de tensión anisotrópica y defectos atómicos.<sup>44,45,78</sup> Se obtiene un mejoramiento en la resolución ya que las técnicas de CP sirven como sondas ópticas para investigar el rompimiento de simetría.

Para la orientación (100), la espectroscopia de RD depende de la diferencia de los ejes cristalográficos  $[011]$  y  $[0\bar{1}1]$ . El tamaño típico del haz de luz de prueba usada en un espectrómetro de RD es de algunos milímetros cuadrados. Así la señal de RD mide el promedio de un área de milímetros cuadrados. Sin embargo, las estructuras con QPM investigadas en este trabajo tienen características topográficas cuyas dimensiones van de micrómetros a milímetros; por lo tanto, una técnica microscópica, tal como la  $\mu$ RD que emplea un dispositivo de carga acoplada (CCD) como detector de la luz de prueba, es ideal para tal estudio.<sup>79</sup> En dicha microscopia óptica, el principio de operación radica en enfocar luz reflejada por una muestra bajo estudio en un arreglo de RD convencional, y analizando la señal proveniente del CCD de un pixel en particular o grupos de pixeles, es posible resolver la señal de RD que viene de la muestra con un área de micras cuadradas.<sup>79</sup>

La microscopia de  $\mu$ RD constituye una poderosa herramienta óptica para el estudio de la distribución espacial de la anisotropía inducida en las superficies e interfaces. La  $\mu$ RD ha sido usado para mapear la distribución de tensión asociada a defectos lineales<sup>79</sup> y defectos en pares (micro-twins, por sus siglas en inglés) en



heteroestructuras.<sup>80</sup> Como  $\mu$ RD es sensible a la orientación y simetría en la superficie e interfaces escondidas en la heteroestructura; es muy conveniente para caracterizar las rejillas de GaP con patrones orientados por fotolitografía, tanto en condiciones *in situ* como *ex situ*.

El trabajo realizado para estas muestras consistió en estudiar y caracterizar GaP con patrones orientados fabricados por fotolitografía y crecidos sobre sustratos de Si y GaP por medio de la espectroscopia de  $\mu$ RD. Midiendo espectros por arriba y por debajo de la banda prohibida fundamental del GaP, es posible mapear la anisotropía de la interfaz GaP/sustrato y la superficie con franjas de GaP. Para interpretar la anisotropía óptica de los espectros, se desarrollaron modelos físicos para demostrar la utilidad de la técnica de  $\mu$ RD para modelar las propiedades físicas de heteroestructuras semiconductoras de tipo zincblenda.

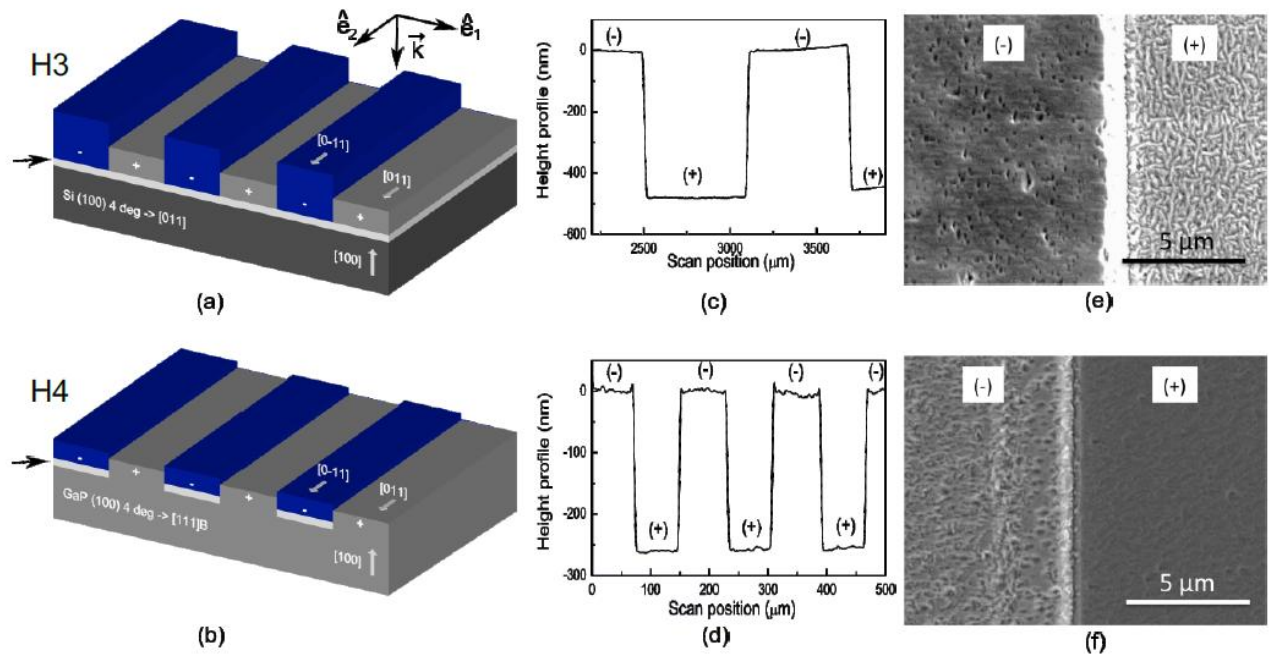


Figura 5.1. Dos tipos de estructuras de GaP con QPM que se usaron en este Capítulo. Ambas con franjas de GaP de diferente orientación a través de la superficie de la oblea. La orientación de las franjas está denotada por una flecha blanca, donde la dirección para cada una es  $[0\bar{1}1]$  o  $[011]$ , dependiendo de la región. La estructura (a) está crecida sobre el sustrato de Si (muestra H3), mientras que la estructura (b) está crecida en un sustrato de GaP (muestra H4) con interfaces de SiGe solo en la región (-). Las dimensiones de las estructuras fueron medidas con el perfilómetro (c) y (d). Las imágenes en (e) y (f) revelan la morfología y rugosidad de las muestras con patrones dibujados en su superficie. Las superficies más lisas indican pocos defectos de anti-fase en la región. Los vectores unitarios  $\hat{e}_1$  y  $\hat{e}_2$  denotan los dos ejes cristalográficos usados para el espectro de reflectancia diferencial y  $\vec{k}$  es el vector de onda de la luz incidente.

## 5.2 Detalles experimentales

La heteroestructura nombrada H3, que se muestra en la Figura 5.1(a), se creció por MBE con diez mono capas de  $\text{Al}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{P}$  seguidas por 500 nm de GaP sobre una oblea de Si (100) tipo *n* con una desorientación de  $4^\circ$  en la dirección [011]. Posteriormente se le transfirieron patrones por medio de fotolitografía y se le volvió a crecer GaP con 700 nm de espesor. Este proceso de grabado selectivo produce una estructura representativa que tiene regiones alternantes de dos diferentes orientaciones de GaP sobre la superficie de la oblea (indicadas por (+) y (-)), Tal como se muestra en la Figura 5.1(a).

La heteroestructura nombrada H4 que se muestra en la Figura 5.1(b) se creció sobre una oblea de GaP (100) sin dopar con una desorientación de  $4^\circ$  en la dirección [111]B; 200 nm de GaP de fondo 50 nm de  $\text{Al}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{P}$ , 10 nm de GaP, 5nm de  $\text{Si}_{0.9}\text{Ge}_{0.1}$ , 10 mono capas de  $\text{Al}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{P}$ , y 100 nm de GaP. Este tipo de estructura también consta de dos posibles orientaciones de GaP, donde las capas que están por debajo de la capa de SiGe están orientadas en la dirección (100) con desorientación de  $4^\circ$  hacia [111]B y la capa de GaP con 100 nm de espesor que está en la parte superior, está orientado en la cara (100) con desorientación de  $4^\circ$  hacia [111]A, que contrasta con la capa de SiGe la cual rompe la simetría zincblenda. Subsecuentemente en el estampado por fotolitografía, el grabado selectivo y la estructura crecida nuevamente encima, provocan que ésta tenga dos regiones con signos alternados (signo (+) para la dirección  $[0\bar{1}1]$ ) y signo (-) para

la dirección [011]) en la superficie de la oblea. Existe una gran diferencia entre las dos regiones que surgen de los procesos de estampado y gravado selectivo.

Las diferencias en altura entre las dos regiones (+) y (-) para cada muestra fue determinado por medio de un perfilometro. En la Figura 5.1(c) y 5.1(d) se muestra el barrido del perfilometro de una porción típica para las ambas regiones para las muestras H3 y H4, respectivamente. Para las muestra H3 se determinó una diferencia en la altura de 473 nm y con un ancho de 560  $\mu\text{m}$  para las franjas de las regiones (+) y (-). Para la muestra H4 se determinó una diferencia en altura de 257 nm y en el ancho fueron de 70 $\mu\text{m}$  y 78 $\mu\text{m}$  para las franjas de las regiones (+) y (-), respectivamente.

Ambas estructuras fueron diseñadas para tener dos orientaciones en las franjas que están alternadas de Ga; sin embargo, como es evidente en las imágenes por SEM de la Figura 5.1(e) y 5.1(f), la rugosidad en la estructura (a) implica que ambos signos en las franjas están compuestas de una mezcla de orientaciones en el GaP, indicando que cada una tiene una sola orientación. La estructura (b) tiene una superficie mucho más suave, indicando una sola orientación en las franjas. Los espectros de RD que se presentaran en una sección posterior de este Capítulo, conduce a la misma conclusión. El equipo y arreglo experimental del mismo, empleado para hacer las mediciones de  $\mu\text{RD}$ , está descrito en el Capítulo 1.

### **5.3 Anisotropías en la superficie e interfaz del GaP crecido en Silicio.**

En la figura 5.2 se muestra un esquema representativo de GaP depositado en Si (100). Diferentes escenarios conducen a una anisotropía atómica debida a la interface (que está enterrada en la estructura) conformada por Si y GaP, Se pueden obtener dos posibles orientaciones de GaP en Si (100). La diferencia entre ellas es la ocupación de los átomos de Ga y P en las subredes cubica centrada en las caras que forma a la estructura zincblenda.<sup>73</sup> Este hecho conduce a la formación de un cambio de los dominios del acomodo periódico de los iones atómicos: catión-anión o llamado anti-sitio dominante (APD por sus siglas en ingles) y anti-sitio de frontera (APB por sus siglas en ingles) en la capa de fosfuro de Ga.<sup>73</sup> Los APD son fuentes de anisotropía óptica en la espectroscopia de RD, que es de hecho sensible a la acumulación tanto APD como de APB.<sup>81</sup> La interfaz GaP/Si y APB están indicadas por las líneas horizontales verdes y líneas verdes inclinadas (y línea vertical), respectivamente.

En la figura 5.2(a) las APB están formadas por la deposición de átomos Ga y P en el Si. Los enlaces atómicos de los átomos de Ga en la superficie están rotados 90° en cada lado del APB. Por lo que se ilustra la formación de un doble escalón en la superficie del substrato. El ordenamiento atómico al final de la interface no cambia. Es de notar que la orientación de los enlaces en la interfaz del silicio no cambia en los tres casos. Si la probabilidad de deposición de Ga y P en el silicio es la misma, la superficie de GaP se convierte en isotrópica en promedio, dando como

resultado de una mezcla de ambas orientaciones de GaP; mientras que en la interfaz del silicio se vuelve anisotrópica.

Una superficie de GaP puede ser obtenida como se ilustra en la figura 5.2 (b). En este escenario, los átomos de P están depositados en el silicio. Un único escalón de formación en la superficie del silicio induce una rotación de  $90^\circ$ . En la frontera es en donde terminan los átomos de fósforo depositados en el silicio. Así, los APDs están formados en la estructura y los APB en este caso son propagados a través del cristal. Dos APBs adyacentes pueden auto aniquilarse al unirse por debajo de la superficie; por lo tanto, la superficie de GaP está compuesta por solo una orientación, con los enlaces atómicos de GaP orientadas solo en una dirección.<sup>73</sup> El control de la orientación del cristal puede estar acompañada por el crecimiento sobre un sustrato vecinal y bajo algunas condiciones de crecimiento.<sup>73</sup> En la figura 5.2(c) se ilustra el caso equivalente para átomos de Ga depositados en silicio. En las figuras 5.2(b) y 5.2(c) se presentan casos de anisotropías en la superficie que están rotadas  $90^\circ$  entre sí, y una interfaz en el silicio que no es en promedio isotrópica.

## **5.4 Resultados experimentales y discusión**

### **5.4.1 Espectros por debajo de 3.0 eV**

En este rango de energía correspondiente para energías por debajo de la banda prohibida fundamental de GaP a  $300^\circ\text{K}$  (2.78 eV), donde los espectros de RD

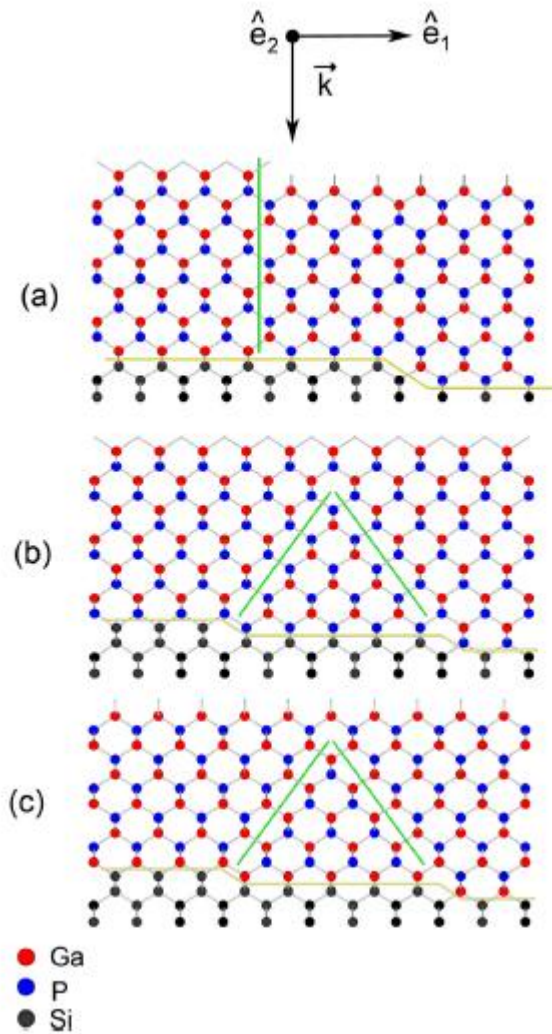


Figura 5.2. Ejemplos esquemáticos de la sección transversal a través de la cara (011) de GaP crecido en un sustrato vecinal de Si (100). La interfaz GaP/Si y APB están indicadas por las líneas horizontales verdes y líneas verdes inclinadas (y línea vertical), respectivamente. El desorden en la interfaz de GaP/Si produce un APB. Las regiones de izquierda a derecha de un APB produce una señal de signo contrario. La figura también muestra la formación de un doble escalón en la superficie del sustrato de silicio, indicando por una línea horizontal en verde. Nótese que para la superficie de GaP, la anisotropía en promedio es cero, mientras que para el silicio enterrado por la capa de GaP, la anisotropía no es cero. En (b) los átomos de P situados en el sustrato de silicio con APBs adyacentes, formados en solo escalón se auto-aniquilan. La superficie de GaP es anisotrópica, con átomos de Ga al final de la superficie, mientras que para el silicio enterrado en la capa es isotrópica. En (c) los átomos de Ga situados en el sustrato de silicio con APBs forman un solo escalón. De manera análoga, dos APBs adyacentes se auto-aniquilan. La superficie de GaP es anisotrópica con átomos de Ga al final de la superficie, mientras que el silicio enterrado en la capa es isotrópico. La contribución de la superficie en la señal de RD de los casos (b) y (c) tienen sentido contrario.

estarán dominados por la anisotropía de la interfaz enterrada en la estructura.

Así, la forma de línea para la señal de RD de la estructura está determinada por el factor dentro de los corchetes en la Ec. (2.28) (ver Capítulo 2).

### 5.4.1.1 Muestra H3

Las líneas punteadas en la figura 5.3 son espectros para las regiones (+) y (-) de la estructura H3 para un rango en energía que va de 1.5 a 2.8 eV.

Para energías por debajo de la brecha prohibida fundamental del GaP, la profundidad de penetración de la luz es más grande que la altura de las franjas de GaP. Por lo que la forma de línea de RD está dominada por fuertes oscilaciones indicando que la luz tiene múltiples reflexiones debido a la interfaz anisotrópica enterrada en la heteroestructura ( $\text{Al}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{P}/\text{Si}$ ), la cual está bien descrita por la Ec. (2.28).<sup>15</sup>

Para ajustar los espectros de RD, se ha calculado numéricamente la dependencia en energía del factor dentro de los corchetes en la Ec. (2.8), usando el índice de refracción de GaP ( $n_1$ ) y Si ( $n_2$ ) calculados mediante mediciones realizadas por elipsometría para los substratos de GaP y Si. La amplitud del espectro está dado por el parámetro  $\Delta n_2$ , mientras que el periodo de oscilación depende del espesor de la capa crecida  $d$  (donde  $d$  representa también la altura de las franjas) sobre el substrato. Ambos parámetros son determinados por medio de un algoritmo matemático de ajuste de mínimos cuadrados. El valor de amplitud y el periodo de



oscilación puede ser usadas para obtener el valor de la anisotropía de la interfaz enterrada dentro de la estructura  $\Delta n_2$  y la altura de las franjas  $d$ , usando la Ec. (2.8).

Los experimentos de RD comprenden de 4096 espectros individuales (64 X 64) con resolución espacial de aproximadamente 20  $\mu\text{m}$ . Cada una de los espectros fue modelado usando las Ecs. (2.27) y (2.28) por medio de un ajuste de mínimos cuadrados. De la amplitud del ajuste, se obtuvo la anisotropía del índice de refracción  $\Delta n_2$  y del periodo de oscilación, así como la altura  $d$  de las franjas de cada espectro. Las líneas solidas en la Figura 5.3 son los ajustes obtenidos para los espectros típicos de  $\mu$ -RD usando una altura  $d = 661.2 \text{ nm}$  para la región (+) y  $d = 1187.7 \text{ nm}$  para la región (-), respectivamente, la cual es consistente con el espesor nominal crecido  $d = 700 \text{ nm}$  y  $d = 1200 \text{ nm}$ .

El ajuste de los 4096 espectros puede ser usado para mapear la altura  $d$  y anisotropía del índice de refracción  $\Delta n_2$  de la interfaz enterrada dentro de la estructura. En la figura 5.4 se muestra el mapa obtenido para la estructura H3. En la figura 5.4(a), el análisis de los espectros da la dependencia espacial de la altura  $d$  de las capas de GaP y muestra la utilidad de la  $\mu$ -RD en la determinación de la altura lateral. Adicionalmente, la amplitud de oscilación en los experimentos de  $\mu$ -RD da la dependencia espacial de  $\Delta n_2$ . La Figura 5.4 muestra la potencialidad de la técnica de  $\mu$ -RD en la determinación de las propiedades estructurales de la superficie he interfaz enterrada en la heteroestructura.<sup>88</sup>

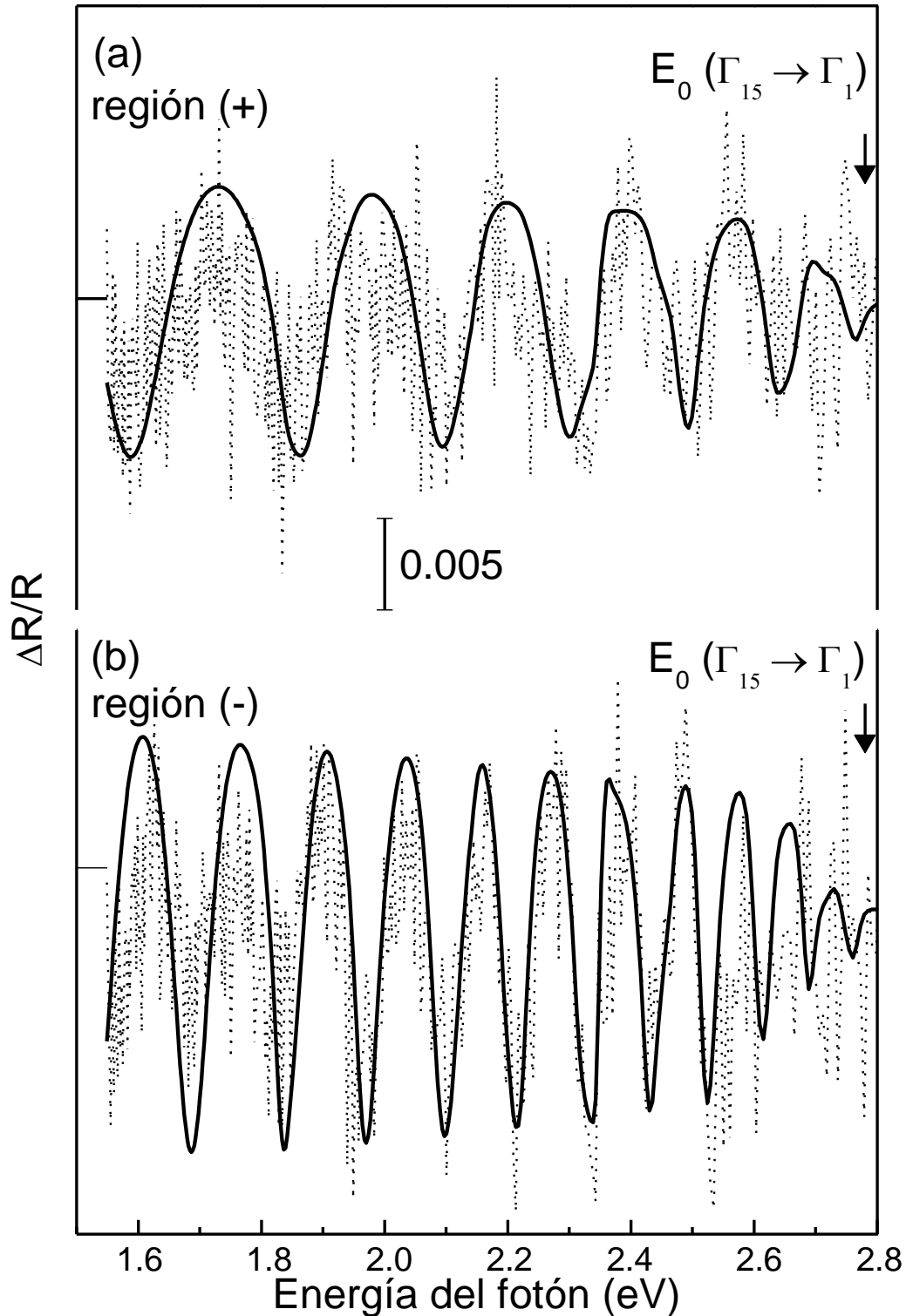


Figura 5.3. Espectros de  $\mu$ -RD por debajo de la banda prohibida del GaP medidos para la estructura H3. Se muestra el espectro de medición típico para las regiones (+) y (-). Ambos espectros oscilan debido a las múltiples reflexiones originadas en la interfaz enterrada en la estructura. Las líneas solidas son el mejor ajuste obtenido usando la Ec. (2.26) y (2.27). Para el espectro (a) y (b), del ajuste se obtuvo un espesor  $d$  de 661.2 nm. y 1187.7 nm, respectivamente. La resolución espacial de los espectros de  $\mu$ -RD es aproximadamente de 20  $\mu$ m.

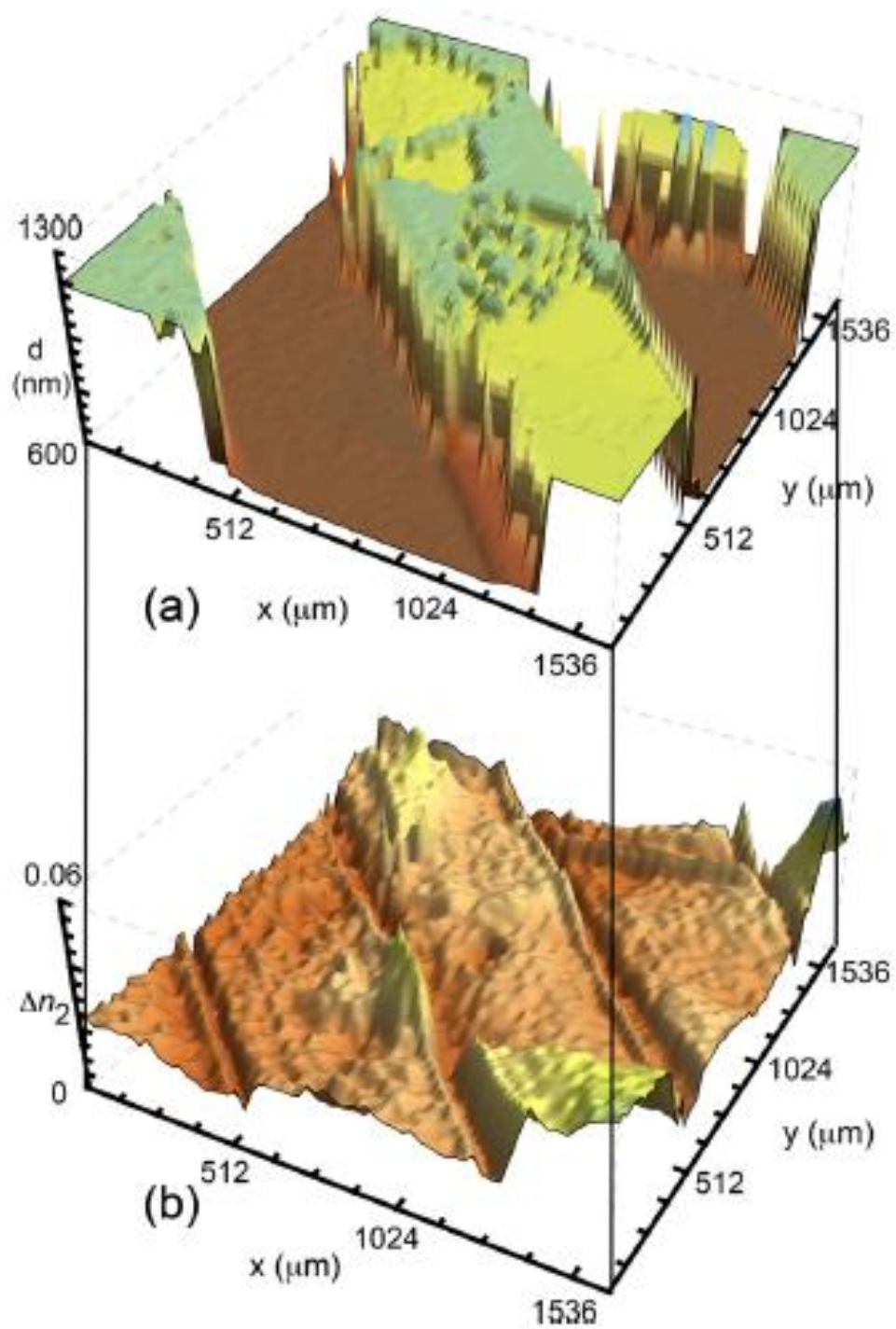


Figura 5.4. Mapas de anisotropías ópticas obtenidos para la estructura H3. En (a) el mapa de las franjas de altura  $d$  obtenido del ajuste usando la Ec. (5.28) para el periodo de oscilación de los 4096 espectros de RD. En (b) se muestra el mapa generado para la estructura GaP/Al<sub>0.5</sub>Ga<sub>0.5</sub>P/Si. El mapa se consiguió ajustando el valor de  $\Delta n_2$  para los 4096 espectros de RD usando la Ec. (5.28).<sup>88</sup>

### 5.4.1.2 Muestra H4

En la figura 5.5 se muestran los espectros típicos para la región (+) y (-) para la muestra H4 en el rango de energía de 1.5 a 2.8 eV. Nótese que para la región (+) el espectro de RD no oscila porque esta región está compuesta solo de GaP. Este no es el caso para la región (-), en donde la región que comprende el substrato de GaP y la superficie de la capa de GaP, hay capas intermedias de diferentes materiales produciendo un cambio en el índice de refracción. Como en el caso de la muestra H3, este cambio en el índice de refracción produce múltiples reflexiones y oscilaciones en el espectro de anisotropías. El ajuste de los espectros fueron llevados a cabo siguiendo la misma aproximación como el caso de la muestra H3. La línea solida en la figura 5.3(b) muestra el ajuste obtenido para el espectro usando una altura  $d = 742.14$  nm, la cual es consistente con el espesor nominal crecido  $d = 760$  nm.

## 5.4.2 Espectros para energías mayores a 3.0 eV

Por lo mencionado en el Capítulo de la teoría (ver sección 2.3 del Capítulo 2), se pueden obtener dos posibles orientaciones para GaP crecido sobre Si (100), controlando la evolución de una superficie compuesta de escalones con una sola altura atómica (superficie isotrópica) y para una superficie compuesta prácticamente de escalones con dos diferentes alturas (superficie anisotrópica), inducida por la inclinación del ángulo de corte del substrato de Si (100).<sup>73,82,83</sup> Las

regiones (+) y (-) están caracterizadas por dos diferentes orientaciones en el material zincblenda. Las dos orientaciones están relacionadas entre sí por un ángulo de rotación de  $90^\circ$  alrededor de la cara (100). Por lo tanto, se espera que la anisotropía inducida por la superficie deba tener signos opuestos en la regiones (+) y (-).

### **5.4.2.1 Muestra H3**

En la figura 5.6 se presentan los espectros típicos de las regiones (+) y (-) para la muestra H3. En este caso, ambas regiones comprenden una mezcla de orientaciones de GaP como se ilustra en la figura 5.2(a). Nótese que los espectros de  $\mu$ -RD son uniformes y no se observó estructura de forma de línea; concluyéndose que cada región está compuesta por una mezcla de ambas orientaciones y en promedio son ópticamente isotrópicas ( $\Delta n_o \cong 0$  en la Ec. (2.26)).

### **5.4.2.2 Muestra H4**

La muestra H4 fue crecida con inclinación del ángulo de corte del sustrato de GaP de  $4^\circ$  hacia la dirección [111]B. Usando el proceso de fotolitografía para estampar orientaciones, descrito en la Sección 5.2, la superficie de la muestra consta de una región (+), la cual contiene enlaces atómicos que están rotados  $90^\circ$  con respecto de la superficie atómica de los enlaces atómicos de la región (-).

Para la región crecida en SiGe, las APB se formaron como se ilustra en la Figura

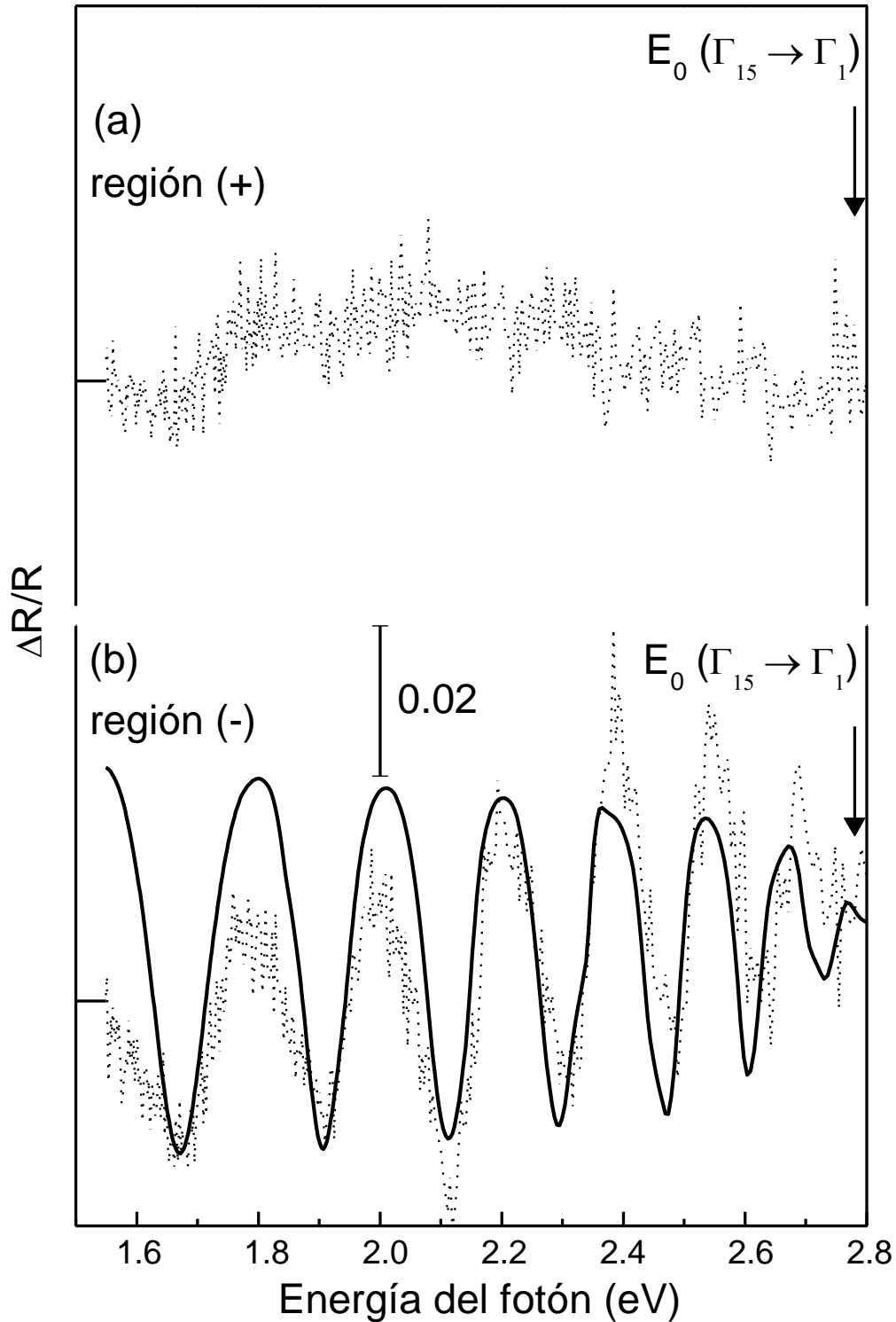


Figura 5.5. Espectros de  $\mu$ -RD por debajo de la banda prohibida de GaP medidas para la muestra H4. Se presentan espectros típicos medidos para las regiones (+) y (-). Nótese que en este caso únicamente el espectro de la región (-) oscila debido a las múltiples reflexiones originadas en la interfaz enterrada en la estructura. Porque en la región (+) no hay interfaz y por tanto se esperan oscilaciones. La línea sólida en (b) es el mejor ajuste obtenido usando la las Ecs. (2.26) y (2.27). Para el espectro (b) la altura calculada por el ajuste es de 742.14 nm. La resolución espacial de los espectros de micro-RD es aproximadamente de 20  $\mu\text{m}$ .

5.2(b) o 5.2(c), la cuales se auto-aniquilan al encontrarse dos APB adyacentes.

La señal de RD para tales superficies se espera que sea contrastante. Cualquier proceso de oxidación que ocurra cuando la muestra se expone fuera de la cámara de crecimiento deberá de ser anisotrópica; así se espera que la señal de RD deba de presentar signos opuestos para las regiones (+) y (-). En este caso la señal de RD puede ser modelada asumiendo una anisotropía debido a una película de óxido nativo formado en la superficie, no depositado intencionalmente en GaP.

Este sistema de tres capas (aire/óxido de GaP/GaP) está descrito por la Ec. (5.2), en donde  $\Delta n_0$  representa la anisotropía del óxido de GaP sin estructura.

Además para la anisotropía del óxido de GaP, se consideró la anisotropía inducida por la APB. Esto se atribuye a la existencia de defectos en semiconductores que inducen un cambio en el parámetro de red.<sup>84</sup> Aunque el cambio en el parámetro de red conservaría la simetría cúbica de bulto,<sup>85</sup> la existencia de un gradiente de defectos crean en promedio una deformación ortorrómbica.<sup>78</sup> El APB puede ser visto como líneas de defectos o anti-sitios que inducen una tensión con una simetría a lo largo de la línea de APB ( $[011]$  y  $[0\bar{1}1]$ ). La forma de línea asociada a la tensión puede ser modelado usando el espectro de RD experimental de GaP (100) bajo un esfuerzo uniaxial aplicado a lo largo de la dirección  $[011]$ .<sup>86</sup>

La figura 5.7 muestra los espectros típicos de  $\mu$ -RD para las regiones (+) y (-) de la muestra H4. Nótese que existe un cambio de signo de la señal de RD entre las dos regiones. El espectro (a) corresponde a la región (+) y la línea sólida es el

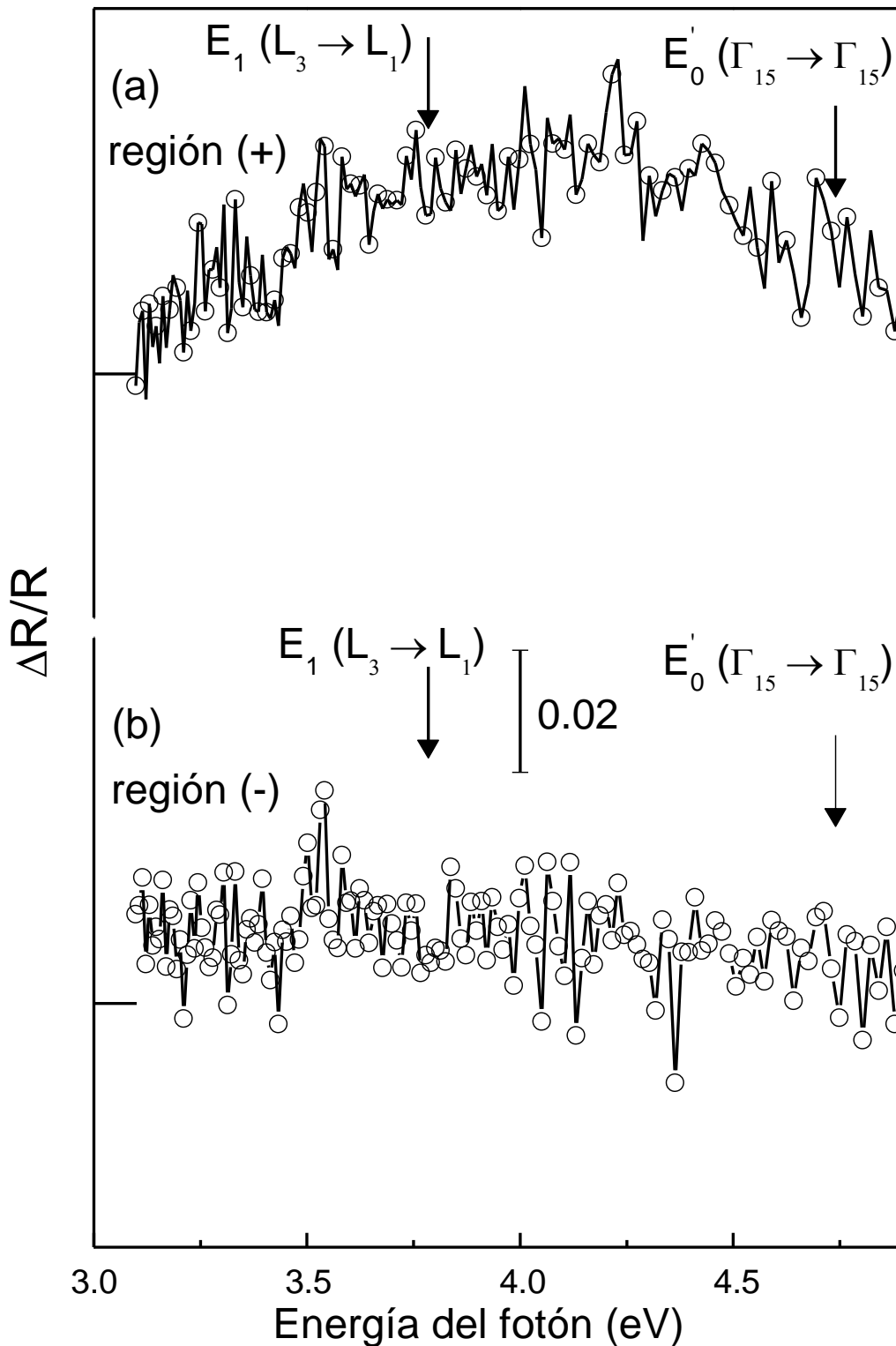


Figura 5.6. Espectros de  $\mu$ -RD por encima de la banda prohibida fundamental del GaP medidos para la estructura H3. Para un rango de energía que abarca las transiciones  $E_1$  y  $E'_0$ , (a) y (b) muestran los espectros típicos para las regiones (+) y (-). Los espectros de RD fueron ligeramente suavizados y no presentan estructura óptica alrededor de las transiciones del GaP. Este hecho indica que las regiones (+) y (-), se componen de una mezcla de orientaciones de GaP y no se espera señal de anisotropía óptica.



ajuste obtenido usando la Ec. (2.27) y los valores de  $d = 1.0$  nm,  $n_0 = 1.66$  para el substrato de GaP. Los valores de  $d$  fueron obtenidos ajustando mediciones de elipsometría para un cristal de GaP corregido para la capa de GaP con óxidos nativos de espesor  $d$ . Considerando que para ésta región, la capa de GaP fue crecida en un substrato de GaP, solo las componentes inducidas por la capa superficial anisotrópica es considerada. Por lo tanto se concluye que solo la amplitud del espectro es usado como parámetro de ajuste. Para la línea solida de la figura 5.7(a), se obtuvo un valor de  $\Delta n_0 = 0.45$ .

Los espectros de la Figura 5.7(b) corresponden a la región (-). Además del cambio de signo, la estructura óptica del espectro (b) al rededor de  $E_1$  es más delgado que la correspondiente estructura en el espectro (a). Este hecho sugiere la existencia de una componente adicional en el espectro. Considerando que la capa de GaP fue crecida en una capa de Si; por lo tanto se consideraron dos contribuciones para el espectro de RD: la capa superficial anisótropa (línea discontinua) y la tensión inducida por el APB (línea punteada) como claramente se aprecia en la Figura 5.7(b). La línea discontinua se obtuvo siguiendo la misma aproximación usada como en el caso del espectro da la Figura 5.7(a). Se nota que esta componente es más ancha que la del espectro experimental. La línea punteada es una componente adicional que es necesaria para tener un mejor ajuste. La componente de tensión se obtiene midiendo el espectro de RD de un cristal de GaP (100) bajo esfuerzo uniaxial aplicado a lo largo de la dirección [011]. La línea punteada en la figura 5.7(b) es el espectro de RD bajo esfuerzo uniaxial

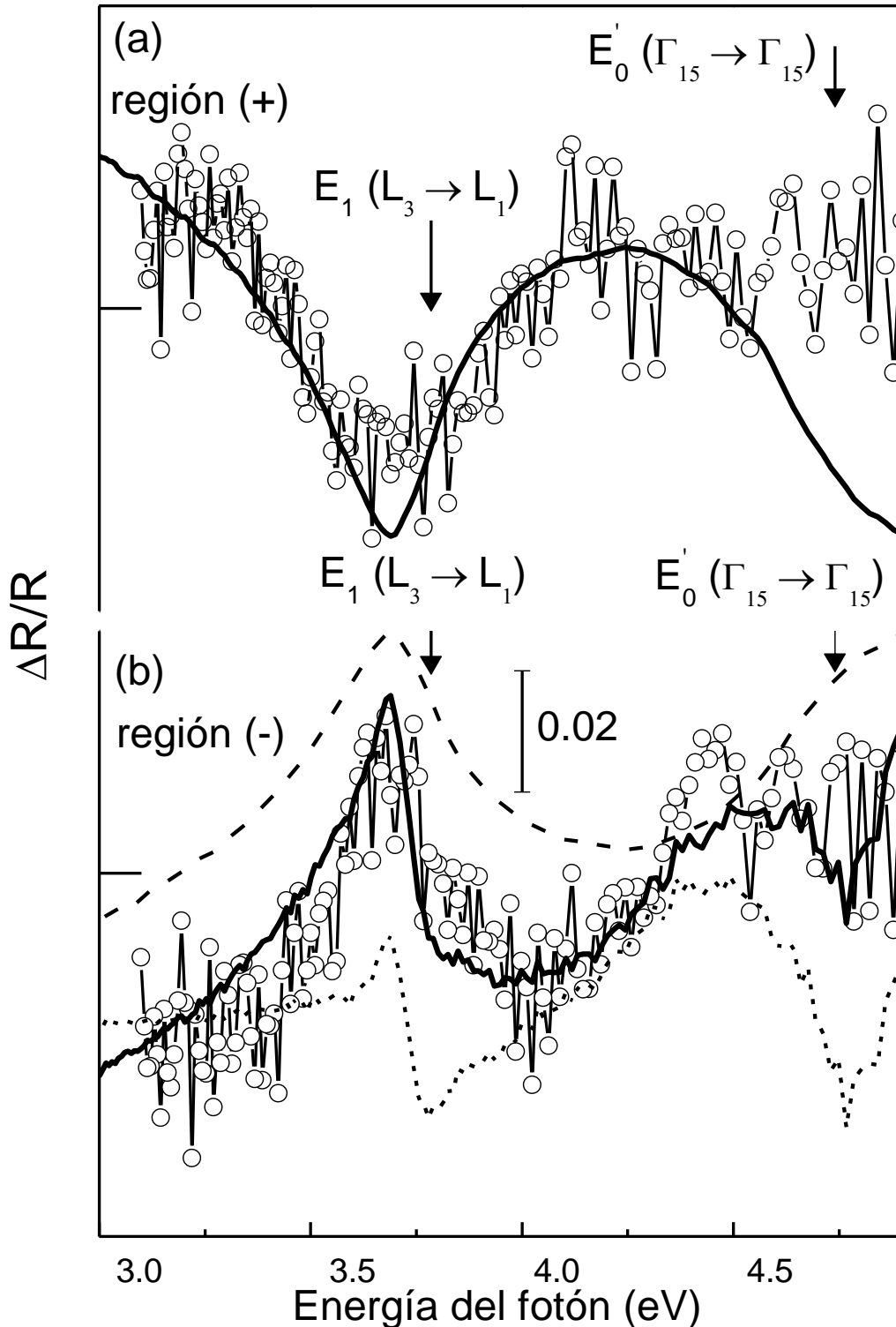


Figura 5.7. Espectros de  $\mu$ -RD por encima de la banda prohibida fundamental del GaP medido para la estructura H4. El rango de energía que abarca las transiciones  $E_1$  y  $E'_0$ . (a) y (b) muestran los espectros típicos de las regiones (+) y (-). Nótese que los espectros de RD tienen el signo invertido, indicando que las regiones (+) y (-) abarcan solo una fase cristalográfica y el eje de simetría de GaP está rotado  $90^\circ$  para cada región. Para la región (-), una contribución adicional para los espectros de  $\mu$ -RD es considerado debido a la tensión (línea discontinua).

correspondiente a un cristal con deformación ortorrómbica de  $e_{xy} \approx 1 \times 10^{-3}$ . La línea sólida es la suma de ambos componentes (la línea discontinua y línea punteada). Nótese el excelente acuerdo entre los espectros de RD y el modelo físico.

En la figura 5.8 se muestra el mapa de anisotropías ópticas obtenido ajustando todos y cada una de los 4096 espectros de  $\mu$ -RD. La resolución espacial es  $\approx 20 \mu\text{m}$ . En la figura 5.8(a) se obtuvo la componente de tensión de la capa anisotrópica, usando un algoritmo matemático de ajuste por mínimos cuadrados (línea sólida en la figura 5.7(a)). Nótese el cambio de signo en el ajuste originado en el cambio de signo del espectro para cada región. El mapa para las componentes de tensión está ilustrado en la figura 5.8(b). La amplitud de la tensión es cero para la región (+), mientras que en la región (-) alcanza un valor máximo. La figura 5.8 ilustra lo atractivo de una técnica no destructiva como lo es  $\mu$ -RD para la caracterización de la orientación de dominios y tensión superficial en estructuras y dispositivos basados en QPM.

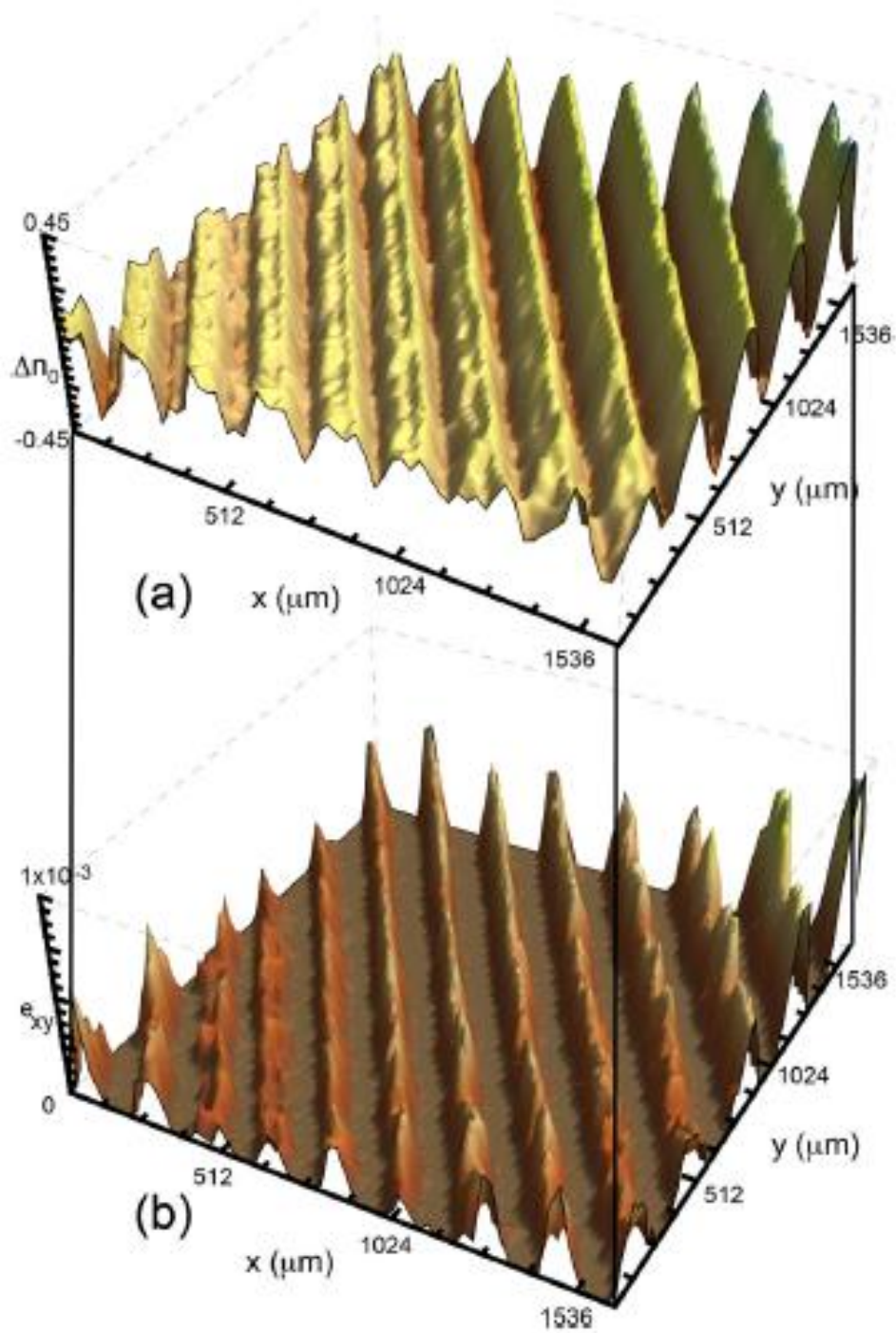


Figura 5.8. Mapas de anisotropía obtenidos para la estructura H4. El mapa fue obtenido ajustando la amplitud de los espectros de la figura 5.7 (línea discontinua) para los 4096 espectros de RD. (a) Superficie y (b) componentes de tensión.

# Conclusiones

En el presente trabajo de Tesis se ha reportado un estudio detallado utilizando la técnica espectroscópica lineal de reflectancia diferencial, en especial a escala microscópica ( $2.78 \pm 0.22 \mu\text{m}$ ). Los resultados presentados potencian a la microscopia RD como una herramienta poderosa para caracterizar cualitativamente interfaces y superficies en un buen número de heteroestructuras semiconductoras. De manera específica se demuestra el uso de dicha espectroscopia para poder optimizar el proceso de crecimiento de semiconductores zincblenda como GaP (III-V) y GaN (II-VI) sobre materiales de tipo diamante como el Si y Ge, en particular lo relacionado con el desacople reticular y la existencia de defectos puntuales inducidos. En resumen las conclusiones de este trabajo son como sigue:

1.- Se presentaron espectros de Anisotropía Óptica en RD para 2 tipos de semiconductores cúbicos: tipo diamante y zincblenda, con esfuerzos uniaxiales aplicados a lo largo de [110]. La correspondiente forma de línea de RD es proporcional a la tensión aplicada y tiene un excelente acuerdo con el modelo teórico perturbativo que se utilizó. En particular la isotropía intrínseca del Si (001) es muy sensible a la tensión en los puntos críticos  $E_1$  y  $E'_0$ , lo cual permitirá el uso de RDS/RAS en procesos tecnológicos que involucren tensión en Silicio en una base cuantitativa.<sup>87</sup>

2.- Se reportaron espectros de R y RD para heteroestructuras de GaN/AlN/Si en un rango en energía de 2.0 a 3.5 eV en orientaciones del substrato de Si (111) y

(110). Usando un modelo de reflexiones múltiples, se logró ajustar espectros de R y obtener el espesor de las capas y el índice de refracción del GaN. Ajustando los espectros de RD, se desarrolló un modelo basado en las reflexiones múltiples, en las anisotropías inducidas por un eje c inclinado y la tensión inducida por la formación de dislocaciones debido a un desacople reticular en las constantes de red.

3.- Se encontró una fuerte dependencia de la señal de RD en la orientación del sustrato. Para un rango de energía alrededor de la banda prohibida fundamental de GaN ( $\approx 3.4$  eV), la forma de línea dominante es la primera derivada de la energía del índice de refracción. Para energías por debajo de 3.4 eV en los espectros de RD, predominan las múltiples reflexiones; de las cuales la amplitud es más grande para la superficie (110) que para la (111).

4.- Se demuestra la versatilidad de la técnica de RD, al ampliar su estudio a superficies con orientaciones diversas tales como [110], [111], [100] y [001].

5.- Se comprueba que la técnica de RD es muy productiva ya que amplía sus horizontes para ser utilizada no solo para semiconductores cúbicos de simetría zincblenda o de tipo diamante sino también para semiconductores con simetría hexagonal como la wurtzita.

6.- Se demostró que los resultados reportados en esta tesis ayudaran a establecer la técnica de RDS como una valiosa herramienta para la caracterización de heteroestructuras complejas.

7.- Se midieron espectros de RD con resolución microscópica para las estructuras: GaP/Si (100) y GaP/GaP (100) con patrones orientados por fotolitografía, por debajo y por encima de la banda prohibida del GaP. En particular se detectó una fuerte correlación entre la existencia de los defectos de anti-sitio dominante y anti-sitio de frontera con la forma de línea de RD. En particular se encontró una componente de tensión asociada a los defectos APB.

8.- Se demostró la utilidad de la técnica de RD para caracterizar semiconductores zincblenda en Si de una forma no invasiva.

9.- Finalmente, los resultados reportados en esta tesis no solo realiza el entendimiento de los procesos de crecimiento para compuestos III-V sobre Si, si no también permite impulsar el desarrollo de compuestos III-V con patrones orientados por fotolitografía, como una plataforma para la fabricación de dispositivos de óptica no lineal.

# Apéndice A

## Trabajos publicados:

- “Polarization contrast linear spectroscopies for cubic semiconductors under stress: macro- and micro-reflectance difference spectroscopies”, L. F. Lastras-Martínez, R. E. Balderas-Navarro, R. Castro-García, R. Herrera-Jasso, M. Chavira-Rodríguez, and A. Lastras-Martínez, Ann. Phys. 523, 121 (2011).
- “Micro reflectance difference techniques: Optical probes for surface exploration”, L. F. Lastras-Martínez, O. del Pozo-Zamudio, R. Herrera-Jasso, N.A. Ulloa-Castillo, R.E. Balderas-Navarro, J. Ortega-Gallegos, and A. Lastras-Martínez, Phys. Status Solidi B, 1–5 (2012).
- “Effects of substrate orientation on the optical anisotropy spectra of GaN/AlN/Si heterostructures in the energy range from 2.0 to 3.5 eV”, L. F. Lastras-Martínez, R. E. Balderas-Navarro, R. Herrera-Jasso, J. Ortega-Gallegos, A. Lastras-Martínez, Y. Cordier, J.-Ch. Moreno, E. Frayssinet, and F. Semond, J. Appl. Phys. 111, 023511 (2012).
- “Optical characterization of orientation-patterned GaP structures by micro reflectance difference spectroscopy”, L. F. Lastras-Martínez, R. Herrera-Jasso, N. A. Ulloa-Castillo, R. E. Balderas-Navarro, A. Lastras-Martínez et al. J. Appl. Phys. 114, 173504 (2013). Este trabajo fue citado en el siguiente manual de semiconductores:



- Tatau Nishinga, Thomas F. Kuech, Handbook of Crystal Growth, “Thin Films and Epitaxy: Materials, Processes, and Technology”, Volume III, Part B, Second Edition, ELSEVIER, Amsterdam, Netherlands (2015), pp. 1189–1191.
- “Characterization of Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/Si(111) thin films by reflectance difference spectroscopy”, Luis Felipe Lastras-Martínez, Nicolás Antonio Ulloa-Castillo, Rafael Herrera-Jasso, Raúl Eduardo Balderas-Navarro, Alfonso Lastras-Martínez<sup>1</sup>, Mahesh Pandikunta, Oleg Ledyayev, Vladimir Kuryatkov and Sergey Nikishin, Japanese Journal of Applied Physics 54, 021501 (2015).
- “Measurement of the shear strain of the Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/GaAs(001) interface by photoreflectance difference spectroscopy”, N. A. Ulloa-Castillo, L. F. Lastras-Martínez, R. E. Balderas-Navarro, R. Herrera-Jasso, and A. Lastras-Martínez, Applied Physics Letters 105, 181905 (2014).

## Congresos:

- “Micro Reflectance Difference Spectroscopy”, R. Herrera-Jasso, L. F. Lastras-Martínez, N. A. Ulloa-Castillo, R. E. Balderas-Navarro and A. Lastras-Martínez. *MEXICAN OPTICS AND PHOTONICS MEETING*  
19 al 21 de Septiembre del 2012, San Luis Potosí, México.

- “ Micro reflectance difference ( $\mu$ -RD) spectroscopy of GaP/Si/GaP (100)  $4^\circ \rightarrow$  (111), GaP/AsGaP/Si (100) and Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/n-Si (111), structures”, R. Herrera-Jasso, L. F. Lastras-Martínez, R. E. Balderas Navarro, A. Lastras-Martínez, N.A. Ulloa Castillo, Sergey Nikishin, Angie C. Lin, J. S. Harris and M. M. Fejer, *41<sup>st</sup> Conference on the Physics & Chemistry of Surface & Interface*; 12 al 16 de Enero del 2014, Santa Fe, New Mexico, USA.

### **Estancia de investigación:**

- “Spin Properties of acoustically modulate exciton-polaritons”, Paul-Drude-Institut für Festkörperelektronik; 25 Septiembre al 25 Noviembre del 2014, Hausvogteiplatz 5-7, 10117 Berlin.

# Apéndice B

Tabla de Apéndice B. Parámetros experimentales y teóricos de estructura de bandas para diferentes materiales estudiados.

Parámetro	Material		
	Si	GaP	GaN
$S_{11}$ (cm <sup>2</sup> /dyn) <sup>(A)</sup>	$0.7691 \times 10^{-12}$	$0.97 \times 10^{-12}$	$3.20 \times 10^{-13}$
$S_{12}$ (cm <sup>2</sup> /dyn) <sup>(A)</sup>	$-0.2142 \times 10^{-12}$	$-0.29 \times 10^{-12}$	$-1.12 \times 10^{-13}$
$S_{44}$ (cm <sup>2</sup> /dyn) <sup>(A)</sup>	$1.2577 \times 10^{-12}$	$1.419 \times 10^{-12}$	$10.6 \times 10^{-13}$
$D_1^1$ (eV) <sup>(A)</sup>	-9.72	-15.0	
$D_1^5$ (eV) <sup>(A)</sup>	7.83	7.3	
$D_3^5$ (eV) <sup>(A)</sup>	-5.0	-6.5	
$D_5$ (eV) <sup>(B)</sup>			-4.6 (eV)
$E_1$ (eV)	$3.395^{(A)}$	$3.666^{(A)}$	$7.0^{(B)}$
$E_1 + \Delta_1$ (eV)	$3.442^{(A)}$	$3.744^{(A)}$	$7.010^{(C)}$

<sup>(A)</sup> S. Adachi, Handbook on Physical Properties of Semiconductors, Vol. 1 (Kluwer Academic Publishers, NewYork, 2004).

<sup>(B)</sup> Q. Yan, P. Rinke, M. Scheffler, and C. G. Van de Walle, Appl. Phys. Lett. 95, 121111 (2009).

<sup>(C)</sup> I. Vurgaftman and J. R. Meyer, J. Appl. Phys. **94**, 3675, 2003.

# Apéndice C

## Listado del programa en *Mathematica*

```
(*PROGRAMA PARA EL CALCULO DE LA DISTRIBUCION ESPACIAL DE DEFECTOS  
LINEALES*)
```

```
(*A PARTIR DEL AJUSTE DE LA FORMA DE LINEA DE LA REFLECTANCIA  
DIFERENCIAL*)
```

```
(*UTILIZANDO LEAST SQUARE FIT*)
```

```
(*BINING DE *)
```

```
(*RESOLUCION APROX 2.9 MICRAS/PIXEL*)
```

```
(*MAYO 2009*)
```

```
SetDirectory["C:\\Users\\rafael\\Desktop\\ARTICULO 2013\\M2957  
\\200-400 nm_0°_45°_90°_Xe_Agosto 2012\\PROCESADO"];
```

```
(*LEER DATOS A 0*)
```

```
f1 = Import["exp1_200 a 400 nm_foto 05s_0°B8_30-08-2012.DAT", "CSV"];
```

```
f2 = Import["exp2_200 a 400 nm_foto 05s_0°B8_30-08-2012.DAT", "CSV"];
```

```
(*LEER BASES A 45*)
```

```
b11 = Import["exp2-200 a 400 nm_45°_29-08-2012_m2957_B8.DAT", "CSV"];
```

```
b12 = Import["exp3-200 a 400 nm_45°_29-08-2012_m2957_B8.DAT", "CSV"];
```

```
(*LEER FORMA DE LINEA*)
```

```
ls = Import["MACRO_STRAIN.DAT", "CSV"];
```

```
M = 4097; (*NUMERO DE COLUMNAS*)
```

```
NF = 201; (*NUMERO DE FILAS*)
```

```
(*+++++*)
```

```

(*PROMEDIO DE ESPECTROS*)
Cf = Table[0, {n, 1, NF}, {j, 1, M}];
Do[Cf[[n, j]] = 4 * (f1[[n, j]] + f2[[n, j]]) / 2, {n, 1, NF}, {j, 2, M}];
Do[Cf[[n, 1]] = f1[[n, 1]], {n, 1, NF}];

(*PROMEDIO DE BASES*)

Cb1 = Table[0, {n, 1, NF}, {j, 1, M}];
Do[Cb1[[n, j]] = 4 * (b11[[n, j]] + b12[[n, j]]) / 2, {n, 1, NF}, {j, 2, M}];
Do[Cb1[[n, 1]] = b11[[n, 1]], {n, 1, NF}];

(*RESTA ESPECTRO MENOS BASE*)
Csus = Table[0, {n, 1, NF}, {j, 1, M}];

Do[Csus[[n, j]] = Cf[[n, j]] - Cb1[[n, j]], {n, 1, NF}, {j, 2, M}];
Do[Csus[[n, 1]] = Cf[[n, 1]], {n, 1, NF}];

(*AJUSTE DE FORMA DE LINEA*)
(*DEFINICION DE MINIMOS CUADRADOS*)
TOPO = Table[0, {n, 1, M}];
SHIFT = Table[0, {n, 1, M}];
For[i = 2, i < M + 1, i++, RS = 0; c = .; X = .;
  Do[RS = (Csus[[n, i]] - (ls[[n, 2]]) * X + c) ^ 2 + RS, {n, 50, NF}];
  r = FindMinimum[RS, {{X, 1}, {c, 0}}]; mm = r[[2]]; X = X /. mm[[1]];
  c = c /. mm[[2]]; TOPO[[i]] = X; SHIFT[[i]] = c];

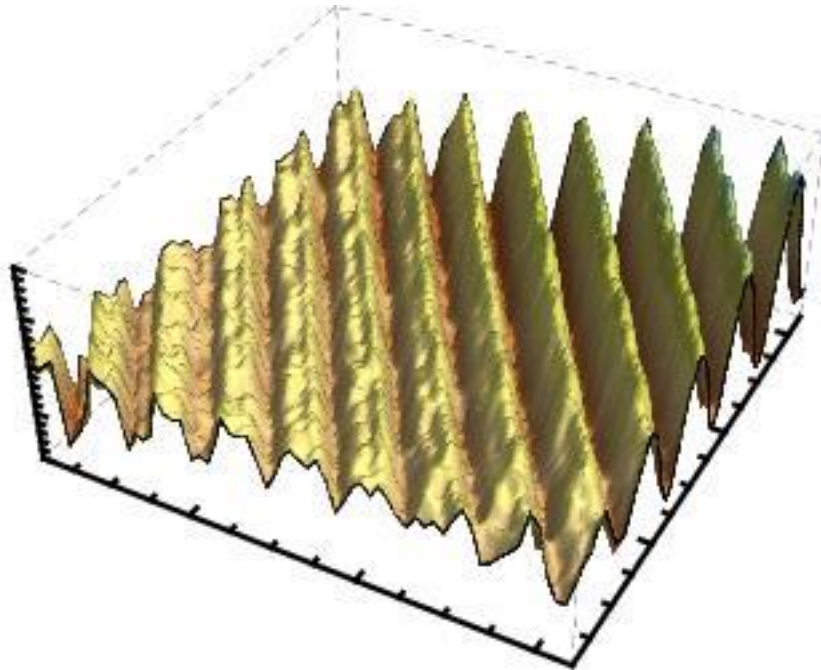
(*GENERAR MATRIZ*)
MATRIZTOPO = Table[0, {i, 1, 64}, {j, 1, 64}];
For[j = -1, j < 63, j++; For[i = -1, i < 63, i++;
  MATRIZTOPO[[i + 1, j + 1]] = TOPO[[64 * j + i + 2]]];

SURFACE = Table[MATRIZTOPO[[n, m]], {n, 1, 64}, {m, 1, 64}];
pl = ListPlot3D[SURFACE, Mesh -> None, PlotRange -> All,
  InterpolationOrder -> 1, LabelStyle -> White, AxesStyle -> Thick,
  BoxStyle -> Directive[Dashed], ColorFunction -> "SouthwestColors"]

(*Export["test.gif", pl]*)

```

(\*Mapa de amplitudes de anisotropía óptica para GaP con patrones orientados por Fotolitografía\*)



# Bibliografía

- <sup>1</sup> H. Morkoç, S. Strite, G. B. Gao, M. E. Lin, B. Sverdlov and M. Burns, "Large-band-gap SiC, III-V nitride, and II-VI ZnSe-based semiconductor device technologies". Journal of Applied Physics **76** (3):1363, M. (1994).
- <sup>2</sup> Raquel Gerson, Alberto Serrano, Fabiola Flores, Sergio Solana, Alberto Villalobos, "Leiomiomasarcoma duodenal e hipercalcemia". An. Med. Asoc. Med. Hos. ABC 1997; 42 (3); 114-118.
- <sup>3</sup> A. Lastras-Martínez, R. E. Balderas-Navarro, L. F. Lastras-Martínez, and M. A. Vidal, Phys. Rev. B 59. 10234 (1999).
- <sup>4</sup> M. Chavira-Rodríguez. "Propiedades piezo-ópticas de GaAs, GaSb, InP, CdTe y GaP alrededor de las transiciones  $E_1$  y  $E_1 + \Delta_1$  medidas por medio de técnicas de Reflectancia Modulada". Tesis de Doctorado. (2004). Biblioteca IICO, UASLP.
- <sup>5</sup> Antonio Salvati and P. Chiaradia, Applied Optics Vol. 39. No. 31 (2000).
- <sup>6</sup> M. O. Villalobos Aguilar. Tesis de Maestría (2009). Biblioteca IICO, UASLP.
- <sup>7</sup> Ricardo Castro García. "Diseño y construcción de un microscopio de reflectancia diferencial basado en una cámara de CCD". Tesis de Doctorado (2009). Biblioteca IICO, UASLP.
- <sup>8</sup> Handbook Varian Cary 5 (1992).
- <sup>9</sup> L. F. Lastras-Martínez et al., Phys. Rev. B 70, 035306 (2004).
- <sup>10</sup> Rafael Herrera Jasso. "Componentes de Bulto y Superficie de Espectros de Reflectancia Diferencial alrededor de  $E_1$ : Análisis en el Espacio Reciproco". Tesis de Maestría (2009). Biblioteca IICO, UASLP.



- <sup>11</sup> O. S. Heavens, "Optical Properties of Thin Solid Films" (Dover, New York, 1965), p. 63.
- <sup>12</sup> R. Ishii, A. Kaneta, M. Funato, Y. Kawakami, and A. A. Yamaguchi, Phys. Rev. B 81, 155202 (2010).
- <sup>13</sup> Q. Yan, P. Rinke, M. Scheffler, and C. G. Van de Walle, Appl. Phys. Lett. 95, 121111 (2009).
- <sup>14</sup> L. F. Lastras-Martínez, D. Rönnow, P. V. Santos, M. Cardona, and K. Eberl, Phys. Rev. B. 64, 245303 (2001).
- <sup>15</sup> L. F. Lastras-Martínez, R. E. Balderas-Navarro, R. Herrera-Jasso, J. Ortega-Gallegos, A. Lastras-Martínez, Y. Cordier, J.-Ch. Moreno, E. Frayssinet, and F. Semond, J. Appl. Phys. 111, 023511 (2012).
- <sup>16</sup> Nicholas J. Giordano, "COMPUTATIONAL PHYSICS", (PRENTICE HALL, Upper Saddle River, New Jersey 07458, 1997), p. 367.
- <sup>17</sup> D. E. Aspnes and A. A. Studna, Phys. Rev. Lett. 54, 1956–1959 (1985).
- <sup>18</sup> M. Cardona, F. H. Pollak, and K. L. Shaklee, J. Phys. Soc. Jpn., Suppl. 21, 89–94 (1966).
- <sup>19</sup> D. E. Aspnes, J. P. Harbison, A. A. Studna, and L. T. Florez, J. Vac. Sci. Technol. A 6, 1327–1332 (1988).
- <sup>20</sup> P. Weightman, D. S. Martin, R. J. Cole, and T. Farrell, Rep. Prog. Phys. 68, 1251–1341 (2005).
- <sup>21</sup> A. Ohtake, Surf. Sci. Rep. 63, 295–327 (2008).
- <sup>22</sup> S. Ohno et al., Jpn. J. Appl. Phys. 49, 055702 (2010).
- <sup>23</sup> T. Hannappel, W. E. McMahon, and J. M. Olson, J. Cryst. Growth 272, 24–29 (2004).

- <sup>24</sup> C. I. Smith et al., *J. Chem. Phys.* 130, 044702 (2009).
- <sup>25</sup> L. D. Sun et al., *Surf. Sci.* 604, 824–828 (2010).
- <sup>26</sup> L. D. Sun et al., *Phys. Rev. Lett.* 90, 106104 (2003).
- <sup>27</sup> R. Passmann et al., *Phys. Status Solidi B* 246, 504–1509 (2009).
- <sup>28</sup> V. Rinnerbauer et al., *J. Appl. Phys.* 105, 123503 (2009).
- <sup>29</sup> T. Herrmann et al., *Phys. Rev. B* 73, 134408 (2006).
- <sup>30</sup> J. F. McGilp, *J. Phys. Condens. Matter* 22, 084018 (2010).
- <sup>31</sup> F. Bugge et al., *J. Cryst. Growth* 311, 1065–1069 (2009).
- <sup>32</sup> A. Bonanni et al., *Appl. Phys. Lett.* 74, 3732–3734 (1999).
- <sup>33</sup> A. Hospodkova et al., *Surf. Sci.* 604, 318–321 (2010).
- <sup>34</sup> L. Zhao et al., *Spectrosc. Spect. Anal.* 26, 1185–1189 (2006).
- <sup>35</sup> J. L. Yu et al., *J. Appl. Phys.* 108, 013516 (2010).
- <sup>36</sup> W. G. Schmidt, A. Hermann, F. Fuchs, and F. Bechstedt, *Curr. Appl. Phys.* 6, 525–530 (2006).
- <sup>37</sup> K. Seino, W. G. Schmidt, and A. Ohtake, *Phys. Rev. B* 73, 035317 (2006).
- <sup>38</sup> F. Fuchs, W. G. Schmidt, and F. Bechstedt, *Phys. Rev. B* 72, 075353 (2005).
- <sup>39</sup> R. A. Vázquez-Nava, B. S. Mendoza, and C. Castillo, *Phys. Rev. B* 70, 165306 (2004).
- <sup>40</sup> F. L. Pérez-Sánchez and F. Pérez-Rodríguez, *J. Phys., Condens. Matter* 21, 355010 (2009).
- <sup>41</sup> C. Hogan, R. Magri, and R. Del Sole, *Phys. Rev. Lett.* 104, (2010) 157402 (2010).
- <sup>42</sup> L. F. Lastras-Martínez et al., *Phys. Rev. B* 70, 035306 (2004).
- <sup>43</sup> L. F. Lastras-Martínez et al., *Phys. Rev. B.* 75, 235315 (2007).

- <sup>44</sup> L. F. Lastras-Martínez et al., Phys. Rev. Lett. 96, 047402 (2006).
- <sup>45</sup> A. Lastras-Martínez, R. E. Balderas-Navarro, L. F. Lastras-Martínez, and M. A. Vidal, Phys. Rev. B 59, 10234–10239 (1999).
- <sup>46</sup> H. Tanaka et al., Appl. Phys. Lett. 59, 3443–3445 (1991).
- <sup>47</sup> L. F. Lastras-Martínez, A. Lastras-Martínez, and R. E. Balderas-Navarro, Rev. Sci. Instrum. 64, 2147–2152 (1993).
- <sup>48</sup> P. Lautenschlager, M. Garriga, L. Vina, and M. Cardona, Phys. Rev. B 36, 4821–4830 (1987).
- <sup>49</sup> D. Papadimitriou and W. Richter, Phys. Rev. B 72, 075212 (2005).
- <sup>50</sup> S. Adachi, Handbook on Physical Properties of Semiconductors, Vol. 1 (Kluwer Academic Publishers, NewYork, 2004).
- <sup>51</sup> J. Ortega-Gallegos, A. Lastras-Martínez, L. F. Lastras-Martínez, and R. E. Balderas-Navarro, Phys. Status Solidi C 5, 2561–2564 (2008).
- <sup>52</sup> S. Adachi, Handbook on Physical Properties of Semiconductors, Vol. 2 (Kluwer Academic Publishers, NewYork, 2004).
- <sup>53</sup> H. Döschera et al., J. Vac. Sci. Technol. B 28, C5H1–C5H6 (2010).
- <sup>54</sup> S. Ghosh, B. M. Arora, T. K. Sharma, and M. R. Gokhale, J. Appl. Phys. 83, 5442 (1998).
- <sup>55</sup> J. Bhattacharyya, S. Ghosh, B.M. Arora, and T. J. C. Hosea, Phys. Rev. B 78, 195312 (2008).
- <sup>56</sup> Y. J. Liu, Y. J. C. C. Huang, T. Y. Chen, C. S. Hsu, C. S. J. K. Liou, W. C. Liu, IEEE J. Quantum Electron. 47, 755 (2011).
- <sup>57</sup> N. Ikeda, Y. Niiyama, H. Kambayashi, Y. Sato, T. Nomura, S. Kato, and S. Yoshida, Proc. IEEE 98, 1151 (2010).

- <sup>58</sup> D. Marti, C. R. Bolognesi, Y. Cordier, M. Chmielowska, and M. Ramdani, *Appl. Phys. Express* 4, 064105 (2011).
- <sup>59</sup> L. A. Reichertz, Iu. Gherasoiu, K. M. Yu, V. M. Kao, W. Walukiewicz, and J. W. Ager, *Appl. Phys. Express* 2, 122202 (2009).
- <sup>60</sup> J. Humlicek, M. Garriga, M. I. Alonso, and M. Cardona, *J. Appl. Phys.* 65, 2827 (1989).
- <sup>61</sup> T. Kawashima, H. Yoshikawa, S. Adachi, S. Fuke, and K. Ohtsuka, *J. Appl. Phys.* 82(7), 3528 (1997).
- <sup>62</sup> S. Shokhovets, R. Goldhahn, G. Gobsch, S. Piekh, R. Lantier, A. Rizzi, V. Lebedev, and W. Richter, *J. Appl. Phys.* 94, 307 (2003).
- <sup>63</sup> Y. Cordier, J.-C. Moreno, N. Baron, E. Frayssinet, J.-M. Chauveau, M. Nemoz, S. Chenot, B. Damilano, and F. Semond, *J. Cryst. Growth* 312, 2683 (2010).
- <sup>64</sup> F. Semond, Y. Cordier, N. Grandjean, F. Natali, B. Damilano, S. Vézian, and J. Massies, *Phys. Status Solidi A* 188, 501 (2001).
- <sup>65</sup> D. Papadimitriou and W. Richter, *Phys. Rev. B* 72, 075212 (2005).
- <sup>66</sup> G. E. Jellison, Jr., *Opt. Mater.* 1, 41 (1992).
- <sup>67</sup> L. F. Lastras-Martínez, R. E. Balderas-Navarro, A. Lastras-Martínez, and K. Hingerl, *Semicond. Sci. Technol.* 19, R35 (2004).
- <sup>68</sup> S. L. Chuang and C. S. Chang, *Phys. Rev. B* 54, 2491 (1996).
- <sup>69</sup> K. Cho, *Phys. Rev. B* 14, 4463 (1976).
- <sup>70</sup> Q. Yan, P. Rinke, M. Scheffler, and C. G. Van de Walle, *Appl. Phys. Lett.* 95, 121111 (2009).
- <sup>71</sup> R. Ishii, A. Kaneta, M. Funato, Y. Kawakami, and A. A. Yamaguchi, *Phys. Rev. B* 81, 155202 (2010).

- <sup>72</sup> A. C. Lin, S. Harris, and M. M. Fejer, *J. Vac. Sci. Technol. B* 29, 03C120 (2011).
- <sup>73</sup> A. Fiore, V. Berger, E. Rosencher, P. Bravetti, and J. Nagle, *Nature* 391, 463 (1998).
- <sup>74</sup> A. C. Lin, M. M. Fejer and J. S. Harris, *J. Cryst. Growth* 363, 258 (2013).
- <sup>75</sup> X. Yu, P. S. Kuo, K. Ma, O. Levi, M. M. Fejer, and J. S. Harris, Jr., *J. Vac. Sci. Technol. B* 22, 1450 (2004)
- <sup>76</sup> T. Matsushita, T. Yamamoto, and T. Kondo, *Jpn. J. Appl. Phys., Part 1* 46, L408 (2007)
- <sup>77</sup> P. G. Schunemann, L. Mohnkern, A. Vera, X. S. Yang, A. C. Lin, J. S. Harris, V. Tassev, and M. Snure, "All-epitaxial growth of orientation-patterned gallium phosphide (OPGaP)," in *Advances in Optical Materials* (OSA, 2012).
- <sup>78</sup> L. F. Lastras-Martínez, J. Ortega-Gallegos, R. E. Balderas-Navarro, J. M. Flores-Camacho, M. E. Chavira-Rodríguez, A. Lastras-Martínez, and M. Cardona, *Phys. Status Solidi. C* 5, 2591 (2008).
- <sup>79</sup> L. F. Lastras-Martínez, R. Castro-García, R. E. Balderas-Navarro, and A. Lastras-Martínez, *Appl. Opt.* 48, 5713 (2009).
- <sup>80</sup> R. E. Balderas-Navarro, L. F. Lastras-Martínez, K. Arimoto, R. Castro-García, O. Villalobos-Aguilar, A. Lastras-Martínez, K. Nakagawa, K. Sawano, Y. Shiraki, N. Usami, and K. Nakajima, *Appl. Phys. Lett.* 96, 091904 (2010).
- <sup>81</sup> H. Döschera and T. Hannappel, *J. Appl. Phys.* 107, 123523 (2010).
- <sup>82</sup> D. J. Chadi, *Phys. Rev. Lett.* 59, 1691 (1987).
- <sup>83</sup> B. S. Swartzentruber, N. Kitamura, M. G. Lagally, and M. B. Webb, *Phys. Rev. B* 47, 13432 (1993).

<sup>84</sup> Z. Liliental-Weber, W. Swider, K. M. Yu, J. Kortright, F. W. Smith, and A. R. Calawa, *Appl. Phys. Lett.* 58, 2153 (1991).

<sup>85</sup> N. Chen, Y. Wang, H. He, and L. Lin, *Phys. Rev. B* 54, 8516 (1996).

<sup>86</sup> L. F. Lastras-Martínez, R. E. Balderas-Navarro, R. Castro-García, R. Herrera-Jasso, M. Chavira-Rodríguez, and A. Lastras-Martínez, *Ann. Phys.* 523, 121 (2011).

<sup>87</sup> R. E. Balderas-Navarro, N. A. Ulloa-Castillo, K. Arimoto, G. Ramírez-Meléndez, L. F. Lastras-Martínez, H. Furukawa, J. Yamanaka, A. Lastras-Martínez, J. M. Flores-Camacho, N. Usami, D. Stifter, and K. Hingerl, *Appl. Phys. Lett.*, 102, 011902 (2013).

<sup>88</sup> Tatau Nishinga, Thomas F. Kuech, *Handbook of Crystal Growth, "Thin Films and Epitaxy: Materials, Processes, and Technology"*, Volume III, Part B, Second Edition, ELSEVIER, Amsterdam, Netherlands (2015), pp. 1189–1191.

