

CAMBIOS EN EL POTENCIAL SUPERFICIAL DE GaAs (001) INDUCIDOS POR TRATAMIENTOS TÉRMICOS: UNA APLICACIÓN DE LA ESPECTROSCOPIA DE ANISOTROPIAS ÓPTICAS.

R.E. Balderas-Navarro, M.A. Vidal-Borbolla, L.F. Lastras-Martínez y
A. Lastras-Martínez.

*Instituto de Investigación en Comunicación Óptica
Universidad Autónoma de San Luis Potosí
Alvaro Obregón 64, San Luis Potosí, S.L.P., MEXICO*

Se reportan mediciones de anisotropías ópticas en el espectro de reflectividad (2.5-5.5 eV) de muestras semiaislantes de GaAs:Cr, tratadas térmicamente en vacío y en atmósferas de Oxígeno e Hidrógeno. Los tratamientos térmicos se llevaron a cabo en el rango de temperaturas 400-600 °C. Se demuestra que por medio de mediciones de anisotropías ópticas es posible seguir en detalle el proceso de inversión del potencial superficial debido a la formación de vacancias cerca de la superficie del semiconductor durante el recocido.

I. INTRODUCCION

La Espectroscopía de Anisotropías Ópticas (EAO) es una herramienta de gran potencial para el estudio de fenómenos superficiales en semiconductores cúbicos. Entre estos fenómenos se encuentran procesos de decapado químico, oxidación y adsorción de impurezas y estudios en tiempo real del crecimiento epitaxial de semiconductores¹⁻⁴. La EAO esencialmente mide la diferencia en reflectividad de la muestra bajo estudio^{1,5} para luz linealmente polarizada incidiendo a lo largo de dos direcciones cristalográficas, mutuamente perpendiculares.

En esta comunicación se presentan resultados obtenidos al aplicar la EAO al estudio de los cambios superficiales inducidos en muestras de GaAs:Cr, por tratamientos térmicos en vacío y en atmósferas de Oxígeno e Hidrógeno. Se demuestra que por medio de la EAO es posible seguir en detalle el proceso conocido de inversión del potencial superficial asociado a la formación de vacancias cerca de la superficie del GaAs, por el efecto del recocido a altas temperaturas.⁶⁻¹⁰

II. PRINCIPIO DE MEDICION

Se ha demostrado en trabajos anteriores¹¹⁻¹³ que alrededor de las transiciones E_1 y $E_1 + \Delta_1$ (2.7-3.4 eV), el espectro de anisotropía de la superficie

(001) de GaAs incluye una componente de naturaleza electro-óptica lineal. Dicha componente es originada por el campo eléctrico superficial debido al amarre del nivel de Fermi en los estados superficiales del semiconductor, y tiene la forma de una oscilación simple con extremos alrededor de E_1 (2.92 eV) y $E_1 + \Delta_1$ (3.13 eV).^{12,13} Puesto que se origina en un efecto electro-óptico lineal, el signo de esta oscilación depende del tipo de impurificación (n o p) del semiconductor en la región cerca de su superficie. La amplitud pico a pico de la oscilación es proporcional a la raíz cuadrada del nivel de impurificación, tal como lo indica la teoría de barrera Schottky.¹⁴

III. DETALLES EXPERIMENTALES

Las muestras empleadas fueron cristales comerciales de GaAs contaminados con Cr, (Bertram Laboratories, New Jersey) orientados en la dirección (001); los cristales fueron usados tal como se recibieron sin ningún tratamiento adicional (el proveedor nos indicó que el tratamiento final dado a los mismos consistió en un pulido químico-mecánico empleando una solución de composición 10 H₂O:1 NaOCl:1 Nalco 2360). Durante los experimentos, las muestras fueron sometidas a una serie de tratamientos térmicos sucesivos en atmósferas de Oxígeno, Hidrógeno y vacío, por diferentes lapsos de tiempo,

incrementando la temperatura en cada paso desde 200 °C hasta alcanzar 600 °C. Después de cada tratamiento, se midió el espectro de anisotropía de la muestra a temperatura ambiente, con el la intención de estudiar su evolución con la temperatura de recocido. En los tratamientos térmicos se emplearon gases con 99.999 % de pureza.

Las mediciones de anisotropías ópticas se realizaron con un espectrómetro basado en un modulador fotoelástico (HINDS INSTRUMENTS, modelo PEM 80), que nos permite medir la diferencia en reflexividades para luz monocromática incidiendo a lo largo de las direcciones cristalográficas [110] y $\bar{1}\bar{1}0$. El espectrómetro funciona en el rango de energías 1.2 - 5.3 eV. Más detalles sobre su funcionamiento se encontrarán en la referencia 5.

IV. RESULTADOS

En la figura 1 se muestran los espectros de anisotropía obtenidos para una muestra de GaAs:Cr sometida a una serie de tratamientos térmicos en vacío. La curva a) corresponde a una muestra sin tratamiento (únicamente se enjuagó en alcohol, secándola con un flujo de Nitrógeno), mientras que las curvas b) y c) se obtuvieron después de tratamientos

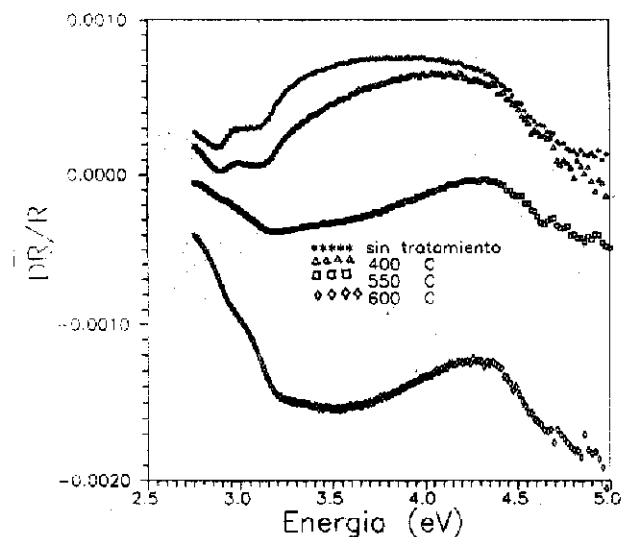


Figura 1. Espectros de anisotropía para un cristal de GaAs orientado en la dirección (001). La curva superior corresponde a una muestra sin ningún tratamiento; las curvas intermedia e inferior corresponden a muestras tratadas térmicamente en vacío a temperaturas de 550 °C y 600 °, respectivamente.

térmicos sucesivos en vacío, a temperaturas de 550 °C por 15 minutos y a 600 °C por una hora, respectivamente.

Como puede verse de la figura 1, la evolución de los espectros de anisotropía con los tratamientos térmicos es bastante compleja y en este artículo no se pretende explicarla en forma total. Quisieramos, por el contrario, considerar solamente los cambios que se producen en la componente electro-óptica de los espectros de anisotropía, en la región de energía alrededor de las transiciones E_1 y $E_1 + \Delta_1$, la cual, como se mencionó con anterioridad, contiene la información del potencial superficial.

Con el objeto de hacer más evidentes los cambios en la forma de línea del espectro electro-óptico lineal alrededor de dichas transiciones, en la figura 2 se presentan los espectros de anisotropía, derivados con respecto a la energía, en el intervalo 2.7-3.5 eV. De la figura 2 podemos deducir lo siguiente:

- 1) No se presentan cambios significativos en los espectros electro-ópticos hasta que se alcanza la temperatura de 500 °C, a partir de la cual la amplitud de estos empieza a disminuir.
- 2) A una temperatura de tratamiento de 550 °C la amplitud del espectro casi desaparece, marcando el punto en el que la superficie del semiconductor cambia de tipo n a tipo p.

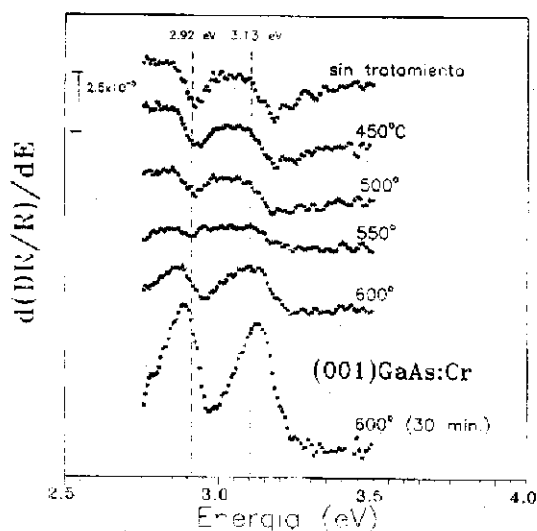


Figura 2. Espectros derivados de anisotropía para un cristal de GaAs orientado en la dirección (001). Las temperaturas de tratamiento, en vacío, se indican en la figura para cada uno de los espectros.

3) Después de un tratamiento de 15 minutos a 600°C , el espectro electro-óptico aparece invertido indicando la conversión de la superficie de conductividad n a conductividad p. Tratamientos posteriores a la misma temperatura incrementan la amplitud del espectro, como consecuencia del aumento en el nivel de impurificación cerca de la superficie.

En la figura. 3 se muestran los espectros de anisotropía derivados con respecto a la energía, para un cristal GaAs:Cr sometido a varios tratamientos térmicos en atmósfera de O_2 ; el último de estos espectros, contando de arriba hacia abajo, corresponde a un tratamiento final en H_2 a 550°C . Como puede verse de la figura 3, y en forma similar a lo que ocurre para la figura 2, a medida que se incrementa la temperatura de tratamiento los espectros electro-ópticos disminuyen en amplitud hasta que se alcanza una temperatura en la que se invierten y, a partir de esta, incrementan su amplitud con posteriores tratamientos. En este caso, sin embargo, la inversión de potencial ocurre a una temperatura inferior a los 500°C , en contraste con la temperatura de 550°C a la cual ocurre dicha inversión para los tratamientos en vacío.

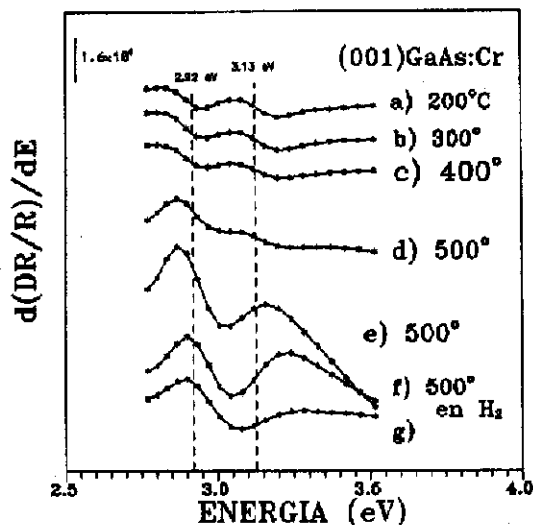


Figura 3. Espectros derivados de anisotropía para un cristal de GaAs orientado en la dirección (001). Las temperaturas y las atmósferas de tratamiento, se indican en la figura para cada uno de los espectros.

La serie de espectros de las figuras 2 y 3 demuestran la utilidad de la EAO para el estudio, en cristales de tipo zincblenda y para la superficie (001), del proceso de inversión del potencial superficial que resulta de la formación de vacancias durante un recocido a alta temperatura.⁸⁻¹⁰ A medida que la región inmediata a la superficie del cristal, inicialmente tipo n (figura 4a), se compensa por la generación de centros aceptores, el campo eléctrico en un punto sobre dicha superficie disminuye en intensidad, hasta una temperatura en la que se hace cero; tratamientos a más altas temperaturas invierten el signo de dicho campo eléctrico (figura 4b). A temperaturas de recocido suficientemente altas, la región p compensada penetra lo suficiente dentro del semiconductor (figura 4c), para que aparezcan dos barreras con potenciales encontrados: una junta p-n entre el GaAs contaminado con Cr y la región p de la superficie, y una barrera superficial debida al amarre del nivel de Fermi del semiconductor (tipo p) en sus estados superficiales (figura 4c).

Dada la existencia de dos barreras de signo diferente en la región superficial, cabe esperar que, siempre que la junta p-n no esté enterrada una distancia mayor a la longitud de penetración de la luz (figura 4b), el espectro de anisotropía de origen electro-óptico este formado por contribuciones tanto tipo p como tipo n. Esto explicaría el aspecto complejo que presentan los espectros de las figuras 2 y 3, a las temperaturas de recocido a las que se lleva a cabo la inversión de potencial superficial. Si, por otro lado, la junta p-n está enterrada más allá de la distancia de penetración de la luz (figura 4c), el espectro de anisotropía electro-óptico solo contendrá la componente característica de un material tipo p. Cabe hacer notar que para una energía fotónica de 3 eV, la longitud de penetración de la luz es aproximadamente 200 Å.

V. CONCLUSIONES

En este trabajo se ha demostrado que, por medio de la EAO, es posible seguir en detalle el proceso de inversión del potencial superficial debido a la formación de vacancias cerca de la superficie de cristales de GaAs sometidos a tratamientos térmicos. La técnica de medición está basada en el hecho de que el espectro de anisotropía

de GaAs incluye una componente electro-óptica, alrededor de las transiciones E_1 y $E_1 + \Delta_1$ (2.7-3.4 eV), la cual se origina en el campo superficial del semiconductor por el amarre del nivel de Fermi en los estados de superficie. Dicha componente tiene una naturaleza electro-óptica lineal y es por consiguiente sensible al signo del potencial superficial. Se encuentra que, bajo tratamientos en vacío, la inversión de este potencial se lleva a cabo a una temperatura de aproximadamente 500 °C, mientras que para tratamientos en Oxígeno la inversión se produce por abajo de los 500 °C.

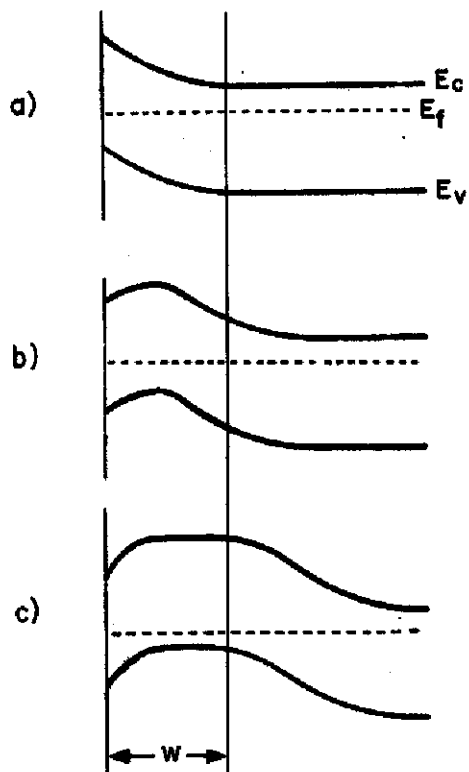


Figura 4. Diagrama esquemático de las bandas de conducción y de valencia del GaAs cerca de la superficie, para tres etapas del tratamiento térmico: a) muestra tipo n sin tratamiento; b) etapa intermedia del proceso de conversión de la superficie de conductividad n a conductividad p; c) etapa final del proceso de conversión. La penetración de la luz está indicada por W.

RECONOCIMIENTOS

Los autores quisieran expresar su agradecimiento al Sr. Enrique Martínez por su valiosa asistencia técnica durante el desarrollo de esta investigación. Quisieran igualmente reconocer el patrocinio de las siguientes instituciones: Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología, Secretaría de Educación Pública, Organización de Estados Americanos y Fondo de Apoyo a la Investigación de la Universidad Autónoma de San Luis Potosí.

REFERENCIAS

1. D.E. Aspnes, J. Vac. Sci. Technol. **B3**, 1498 (1985).
2. D.E. Aspnes and A.A. Studna, Phys. Rev. Lett. **54** 1956 (1985).
3. D.E. Aspnes and A.A. Studna, J. Vac. Sci. Technol. **A5**,546 (1987).
4. J.Jönson, G. Paulsson and L. Samuelson, J. Appl. Phys. **70**,1737 (1991).
5. L.F. Lastras-Martínez, R. E. Balderas-Navarro and A.Lastras-Martínez: "An ultraviolet spectrometer for surface optical anisotropy measurements", memo-rias del XI Congreso Nacional de la SMSV San Luis Potosí, S.L.P., septiembre de 1991.
6. S. Y. Chiang and G. L. Pearson, J. Appl. Phys. **46**, 2986 (1974).
7. E. Muñoz, W. L. Snyder and J. L. Moll, Appl. Phys. Lett. **16**, 262 (1970).
8. Nguyen Hong Ky, L. Pavesi, D. Araújo J. D. Ganière and F. K. Reinhart, J. Appl. Phys. **70**, 3887 (1991).
9. R. Beserman, S. A. Schwarz, D. M. Hwang and C. Y. Chen, Phys. Rev. **B44**, 3025 (1991).
10. Huade Yao, Paul G. Snyder, and John A. Woolman, J. Appl. Phys. **70**, 3261 (1991).
11. S.E. Acosta-Ortiz and A. Lastras-Martínez, Phys. Rev. **B40**, 1426 (1989).
12. S.E. Acosta-Ortiz and A. Lastras-Martínez, Solid State Commun. **64**, 809, (1987).
13. S. E. Acosta and A. Lastras-Martínez, in Proceedings of the SPIE International Conference on Modulation Spectroscopy Vol. 1286 pp. 31, San Diego, CA (1990), Editor F. Pollack.
14. W. Mönch, Surf. Sci. **132**, 92(1983).