

ORDENAMIENTO ATOMICO DE ALEACIONES $(\text{III-V})_{1-x}(\text{IV}_2)_x$

Mario E. Rodríguez*, M. A. Vidal, A. Lastras-Martínez

Instituto de Investigación en Comunicación Óptica UASLP
 Universidad Autónoma de San Luis Potosí
 Alvaro Obregón 64, San Luis Potosí, S.L.P., México
 *Escuela de Física de la UAZ, IICO, UASLP

RESUMEN

Las aleaciones $(\text{III-V})_{1-x}\text{IV}_{2x}$ presentan una transición de fase zincblendadamente a concentraciones de alrededor de $x = 0.3$. En este trabajo se presenta una modelación del tipo Monte Carlo que muestran que esencialmente esta concentración está determinada principalmente por factores tales como número de coordinación y el orden a corto alcance de estas aleaciones. En este trabajo se muestra que a pesar de que las consideraciones son muy sencillas es posible predecir la concentración de transición muy cercana a las reportadas en trabajos experimentales, lo que sugiere la propuesta de que los factores enunciados arriba son los más importantes en la determinación de la concentración de la transición.

INTRODUCCION

Las aleaciones semiconductoras del tipo $(\text{III-V})_{1-x}\text{IV}_{2x}$ constituyen una nueva clase de compuestos metaestables con estructura y propiedades ópticas únicas, entre las cuales se encuentran las siguientes: $(\text{GaAs})_{1-x}\text{Si}_{2x}$ (1), $(\text{GaSb})_{1-x}\text{Ge}_{2x}$ (2), $(\text{GaAs})_{1-x}\text{Ge}_{2x}$ (3), y $(\text{GaSb})_{1-x}\text{Sn}_{2x}$ (2), la mayoría de estas aleaciones se han obtenido por pulverización catódica (sputtering), por CVD de metal-orgánicos (MOCVD) (4) o por epitaxia de haces moleculares (MBE) (5).

Estas aleaciones presentan varias e interesantes propiedades entre las cuales se pueden citar a las siguientes: i) mientras que la banda prohibida óptica de las aleaciones isovalentes $(\text{III-V})/(\text{III-V})$ o IV/IV son casi parabólica y ligeramente curvadas, la curvatura de las aleaciones ternarias $(\text{III-V})_{1-x}\text{IV}_{2x}$ es más pronunciada y la parabolicidad de la banda prohibida depende específicamente de las modificaciones inducidas en la red por el átomo IV; ii) la banda prohibida óptica de estas aleaciones disminuye desde el valor característico del compuesto (III-V) hasta alcanzar un mínimo alrededor de $x = 0.3$ donde nuevamente aumenta hasta alcanzar el valor del semiconductor IV (6); iii) las dos subredes fcc interpenetradas constituyen redes de diamante donde los átomos del

tipo IV, ocupan, ya sea sitios de los átomos I V, si estas subredes están ocupadas igualmente átomos III o V se tiene una estructura pseudodiamante (ver figura 1a), por otro lado si estas subredes están preferencialmente ocupadas por uno de las especies de átomos se tiene una estructura zincblenda (ver figura 1b). Esta última estructura es solamente parcialmente ordenada y se le conoce como fase zincblenda ya que en un difractograma de rayos x presenta el pico (200) característico de esta estructura y que es prohibido en la estructura de diamante; iv) una transición entre la estructura zincblenda (ZB) del compuesto III-V y la estructura de diamante simple (D) del compuesto IV ocurre alrededor de una concentración de $x = 0.3$.

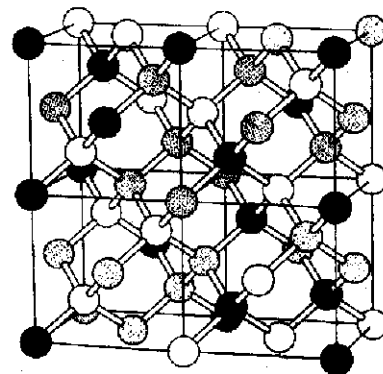


Figura 1.a. Estructura pseudodiamante.

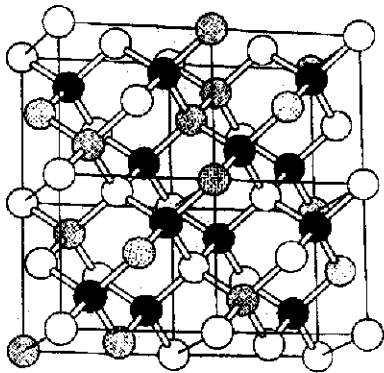


Figura 1.b. Estructura pseudocúbica

La predicción de las propiedades físicas de estas aleaciones y particularmente la concentración a la cual la transición $ZB \leftrightarrow D$ ocurre ha sido de gran interés, por lo que el estudio de estas aleaciones se han sometidas a diversos tratamientos teóricos entre los cuales existen dos posibles aproximaciones al problema; uno es el que exclusivamente considera modelaciones al crecimiento de los cristales y otro que considera la energía de interacción entre los átomos del compuesto y que genéricamente conocen como modelos termodinámicos. Entre los primeros existe una aproximación simple que es el tratamiento por teoría de percolación (7,8), en donde la transición orden-desorden se trata como un fenómeno geométrico probabilístico donde la aparición de un umbral de percolación (conexión de átomos en sitios "correctos") se correlaciona con la concentración crítica. Este tipo de tratamiento ha conducido a valores alejados de los reportados experimentalmente aún en los casos donde se ha prohibido los enlaces del mismo tipo III-III, V-V (9), es decir donde se conserva el orden a corto alcance de aleación.

Sin embargo hay otros intentos de aplicar teorías donde la secuencia del crecimiento es seguida, como los realizados por Kim y Stern (10), en los cuales mediante modelación del tipo Monte Carlo encontraron una concentración crítica de $x_c = 0.26$, donde la simulación del crecimiento fue hecho en la dirección [100] y la estequiometría fue forzada a cumplir los requerimientos de la aleación mediante ajuste de las probabilidades de cada uno de los sitios en la red. Un modelo similar también del tipo Monte Carlo desarrollado por Holloway y Davis (8,9) consideran reglas diferentes, entre las cuales se

encuentran la prohibición de enlaces del mismo tipo conduce a un valor de $x_c = 0.3$, para la dirección [100].

Otros modelos utilizados para predecir la transición $ZB \leftrightarrow D$ de estas aleaciones es aquellas donde se utiliza la minimización de la energía libre (11-14), y por consecuencia se encuentra la configuración de mínima energía de la aleación para lo cual se utiliza cualquiera de los métodos disponibles para encontrarla, por ejemplo, campo medio, métodos variacionales o simulación Monte Carlo. La premisa básica de estos modelos es que la estructura atómica a una concentración y a una temperatura representan un mínimo local o global de un Hamiltoniano que ha sido propuesto para representar el estado del cristal en una concentración y temperatura dada. Por lo que los resultados obtenidos por estos métodos no depende de la secuencia de crecimiento, ni de la dirección u orientación del cristal y sí de la concentración y la temperatura. Uno de los primeros modelos desarrollados es el de Newman y co. (11,12). En este modelo un parámetro de energía se ajusta con el fin de encontrar la transición $ZB \leftrightarrow D$ dando como resultado que $x_c = 0.3$, sin embargo en este tratamiento es necesario permitir los enlaces del mismo tipo (romper el orden a corto alcance), para obtener esta concentración crítica, que sin embargo, aumenta si se prohíben estos enlaces. Un mejor acuerdo con los datos experimentales se logra si se reemplaza los cálculos de campo medio por los del método variacional de clusters (CVD) (12,14), también desarrollados por Newman. Sin embargo estos modelos han causado controversias aún no completamente resuelta por el requerimiento de enlaces del mismo tipo que experimentalmente se ha observado que son extremadamente escasos. Recientemente Osorio y co (16) han presentado un modelo del mismo tipo en aleaciones isovalentes donde encuentra que la transferencia de carga entre donadores y aceptores permite que la aleación sea más estable contradiciendo lo que se pensaba inicialmente e identifica las diferentes contribuciones al exceso de entalpia de la aleación, sin embargo Osorio reconoce aún limitaciones importantes a su modelo.

Un intento reciente para encontrar un modelo adecuado en la descripción de estas alea-

ciones fue hecho por Bar-Yam (16), quien compara los resultados de ambas aproximaciones (modelos de crecimiento y termodinámicos), sin llegar a ninguna conclusión definitiva.

En este trabajo se propone una idea muy sencilla a este problema y es de que la concentración crítica está determinada básicamente por el número de coordinación, por el tipo de enlace que presentan estos compuesto, y que en todo caso estas consideraciones establecen la concentración promedio para la transición $ZB \leftrightarrow D$ y que la introducción de factores de tipo termodinámico sólo modificarán ligeramente este valor.

DESCRIPCIÓN DEL MODELO

El algoritmo que simula el crecimiento del cristal zicblenda o diamante en el espacio tridimensional necesita mapear cada punto del cristal a una red cúbica, con el fin de optimizar la ocupación de la memoria, tal función de transformación distingue dos subredes una de aniones y otra de cationes:

$$r = la_1 + ma_2 + na_3 \rightarrow$$

$$R = (l + m + n)x + my + 2(m + n)z$$

$$r' = la'_1 + ma'_2 + na'_3 \rightarrow$$

$$R = (l + m + n)x + my + 2(m + n + l)z$$

donde $a_1, a_2, a_3, a'_1, a'_2$ y a'_3 son los vectores primitivos de la subred fcc de aniones (cationes), x, y y z son los vectores primitivos de la red cubica simple en la que se ha mapeado ambas subredes, la subred de aniones se mapea en planos de la red cúbica con coordenadas z par, mientras que la subred de cationes lo hace en planos con z impares, por lo que en este caso los primeros vecinos del punto (h, i, j) en la red cúbica simple son los puntos de red:

$(h+1, i, j-1), (h, i, j-1)$ y $(h, i+1, j+1)$, si j es impar (catión), sus vecinos son : $(h, i, j-1), (h+1, i, j-1)$ y $(h+1, i, j+1)$ si j es par (anion), en la dirección [100].

Como paso siguiente se genera una matriz (x, y, z) de $32 \times 32 \times 61$, de una estructura tipo zicblenda-diamante (17), y definimos un parámetro R entre 0 y 0.5 el cual determina la probabilidad de que un átomo III o V se encuentre en la subred de átomos V o III respectivamente y $1 - R$ determina la probabilidad de ocupación de un átomo III o V se

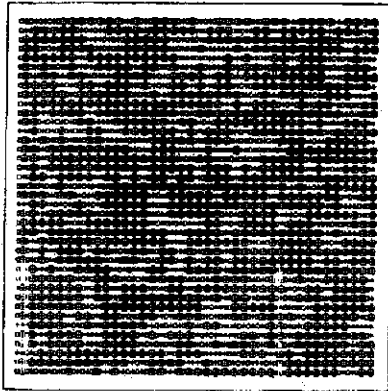
encuentre en la subred correcta III o V, y otro parámetro R' entre 0 y 1 que representa la probabilidad de que un átomo IV se encuentre en cualquiera de las dos subredes, con estos parámetros se determinan la composición química de la película resultante.

Posteriormente se escoge un lugar en la red (x, y, z) tridimensional y se toma un átomo III, V o IV que pase a ocupar ese sitio una vez que se verifica la condición de enlaces entre primeros vecinos, una vez que se ha llenado todo los posibles espacios de la red; la composición del cristal resultante se determina contando el total de átomos III, IV y V incorporado. Las suposiciones básicas en este modelo son de que la energía de enlace entre átomos III-IV y V-IV son iguales y de que la energía de interacción entre átomos III-III y V-V es infinita, lo cual supone que en este modelo las consideraciones geométricas y de orden a corto alcance son las principales ya que el conjunto de potenciales de enlaces utilizados son muy sencillos.

RESULTADOS

En las figuras 2a-b se muestran los resultados de la simulación. Cada figura incluye todos los átomos de dos planos centrales contiguos. Como en la dirección [100] la estructura zicblenda presenta planos formados exclusivamente por átomos III o V, es conveniente representar dos planos contiguos a fin de visualizar mejor los dominios de fase y antifase. El significado de los símbolos de las figuras 2a-b es el siguiente: los círculos con una cruz al centro y las cruces corresponden respectivamente a átomos III en sitios III y a átomos III en sitios V, mientras que los cuadrados y los círculos vacíos corresponden en forma respectiva a átomos V en sitios V y átomos V en sitios III, los átomos IV se indican con asteriscos.

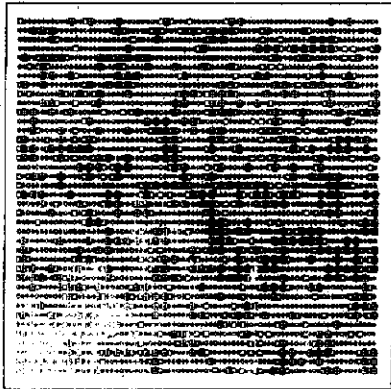
En la figura 3 se muestra (línea gruesa) la variación del parámetro de orden de largo alcance en función de la composición del semiconductor IV, calculado con la siguiente expresión $M = P_{III}^{III} - P_V^{III}$ donde el primer término significa la probabilidad de que un átomo del grupo III se encuentre en su propia subred (en fase) y el segundo término a la probabilidad de que un átomo del grupo III esté ocupando un sitio perteneciente a la red de átomos del grupo V (antifase). Se puede ver en esta figura que, la



X = 0.23

- IV
- III/III
- V/V
- △ V/III
- ◇ III/V

Figura 2.a. Dos planos contiguos para $x = 0.23$ y $M = 0.81$ en los cuales la mayor parte de la aleación se encuentra en dominios de fase.



X = 0.36

- IV
- III/III
- V/V
- △ V/III
- ◇ III/V

Figura 2.b. Dos planos contiguos para $x_c = 0.36$ y $M = 0$. Se evidencia la existencia de pequeñas regiones de fase de alrededor de 60 átomos.

La transición zincblenda-diamante ocurre en $x_c = 0.36 \pm 0.01$, valor que es más alto que el observado para un modelo de crecimiento bidimensional (17) donde los crecimientos se hacen plano por plano. De las figuras 2 se puede observar lo siguiente: para concentraciones del semiconductor IV por abajo de x_c se presentan dominios de fase con incrustaciones de dominios de antifase delimitados por átomos IV, las regiones de fase predominan sobre las regiones de antifase y a concentraciones mayores x_c las regiones de antifase y fase están en igual proporción.

Considerando solamente las dos monocapas mostradas, en la concentración crítica los dominios de fase y antifase comprenden solamente decenas de átomos. Ahora bien cuando la concentración del semiconductor IV es $x = 0.23$ la región de antifase aumenta ($M = 0.81$), haciéndose evidente la existencia de pequeñas cadenas del semiconductor IV

formadas por la unión de átomos pertenecientes a diferentes planos. Los dominios de fase y antifase se encuentran uniformemente distribuidos con mayor presencia de regiones en fase.

En el punto crítico $x_c = 0.36$ el semiconductor IV está en mayor proporción que cualquiera de los dos restantes componentes III y V.

En la figura 3 se presenta la comparación del parámetro de largo alcance obtenido con el modelo tridimensional, con valores de los parámetros de largo alcance determinados experimentalmente para $(\text{GaSb})_{1-x}\text{Ge}_{2x}$ (línea continua delgada) y para $(\text{GaAs})_{1-x}\text{Si}_{2x}$ (línea punteada).

Los resultados para la aleación $(\text{GaSb})_{1-x}\text{Ge}_{2x}$ fueron obtenidos a partir de mediciones de difracción de rayos X, mientras que los correspondientes resultados para $(\text{GaAs})_{1-x}\text{Si}_{2x}$ lo fueron a partir de mediciones de anisotropías ópticas. Como puede observarse de la figura 3, existe un buen acuerdo entre los resultados predichos por nuestro modelo y los resultados experimentales para $(\text{GaSb})_{1-x}\text{Ge}_{2x}$, el valor experimental de la composición crítica $x_c = 0.3$ es poco menor al predicho por el modelo tridimensional. Sin embargo, este modelo puede ser forzado a coincidir con los resultados experimentales para $(\text{GaSb})_{1-x}\text{Ge}_{2x}$ introduciendo un porcentaje de antisitios del orden del 2-3 % que por otro lado resultan una cantidad excesiva.

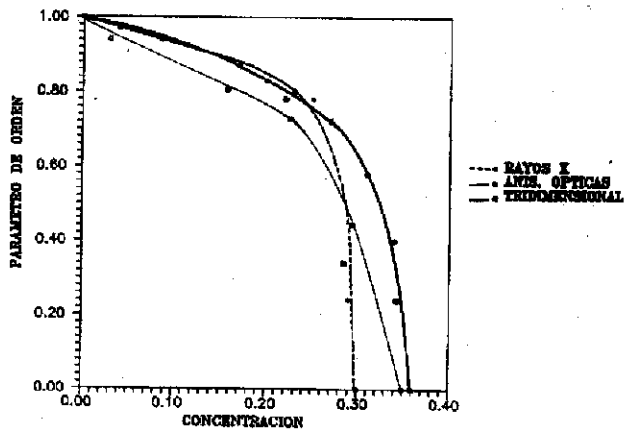


Figura 3. Parámetro de orden de largo alcance en función de la concentración del semiconductor IV, para aleaciones semiconductoras $(\text{III-IV})_{1-x}(\text{IV})_{2x}$. La línea punteada corresponde a mediciones de rayos x en películas delgadas de $\text{GaSb}_{1-x}\text{Ge}_{2x}$, la línea delgada continua corresponde a mediciones de anisotropías ópticas de $\text{GaSb}_{1-x}\text{Si}_{2x}$, la línea gruesa corresponde a los cálculos mostrados aquí.

CONCLUSIONES

Se ha encontrado con este modelo que con consideraciones muy simples de número de coordinación, y de la prohibición de enlaces del mismo tipo, es posible predecir con bastante exactitud la concentración crítica de las aleaciones metaestables $(III-V)_{1-x} IV_{2x}$ lo que nos inducen a pensar que son los factores principales en la determinación de la concentración de la transición de fase son los mencionados arriba. Los factores tales como dirección de crecimiento, energía de enlace, calor de formación y otros factores termodinámicos considerados en otros modelos sólo modifican alrededor valor $X_c = 0.36$ el valor de la transición, que podría considerarse como un valor promedio.

REFERENCIAS:

- 1) A.J. Noreika y M.H.Francome. J.Appl. Phys. **45**,3690 (1974)
- 2) L.Romano, J.E. Sundgen, S.A. Barnett y J.E. Greene, Superlatt. Microstruct **2**,233 (1986).
- 3) A.Barnett, M.A. Roy, A. Lastras, B.Kramer, J.E. Greene,P.M.Racchah y L.L.Abels, Electrón Lett **18**,891 (1982).
- 4) Zh.I. Alferov, M.Z. Zhingarev, S.G. Khonnikor I.I. Mogan, V.P. Ulin, V.E. Umanskii y B.S. Yavich. Sov. Semicond **16** ,532 (1982)
- 5) I.Barnejee, D.W. Chung y H.Kroemer Appl. Phys. Lett. **46**, 494 (1985)
- 6) Kathie E. Newman, A. Lastras Martínez, Barnett Kramer S.A. Barnett, M.A. Roy, John D. Down, J.E. Greene. Phy Rev. Lett **50**, 1966 (1983).
- 7) M.I. D'yakonov y M.E. Raikh, Sov. Phys.Semicond **16**, 570 (1982).
- 8) H. Hollowary L.C. Davis Phys Lett **53**, 830 (1984) **53**, 1510 (1984)
- 9) H. Holloway, Phys Rev. **B37**, 874 (1988).
- 10) K.Kim, E.A. Stern Phy Rev **B32**, 1019 (1985).
- 11) K.E. Newman y J.D.Dow Phy Rev. **B27**, 7495 (1983)
- 12) K.E. Newman J.D. Dow, B.A. Bunker, L.L. Abel P.M. Racchah, S.Ugar, D.Z. Xue y A. Kobayoshi, Phy.Rev. **B39**, 657 (1989).
- 13) B. Koilller, M.A. Davidovich y R Onorio, Solid State Commun, **5**, 861, (1985).
- 14) B.L. GU, K.E. Newman, y P.A. Fedders Phy Rev. **9135** (1987).
- 15) Roberto Osorio, Sverre Froyen y Alex Zunger Phys Rev **B43**, 1405, (1991) 16) Y Bar-Yam, D.Kandel E.Domany Phy Rev. **B41**, 12869 (1990).
- 17) Mario E. Rodríguez G. Tesis de Maestría, Instituto de Física UASLP. (1991)