

00378



# UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

POSGRADO EN CIENCIA E INGENIERÍA DE MATERIALES  
INSTITUTO DE INVESTIGACIONES EN MATERIALES

## ESTUDIO DEL GRABADO QUÍMICO ANISOTRÓPICO EN SUPERFICIES DE SEMICONDUCTORES III-V

TESIS

PARA OBTENER EL GRADO DE:  
MAESTRO EN CIENCIAS (CIENCIA DE MATERIALES)

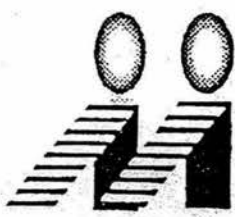
PRESENTA:

**J. GUADALUPE BAÑUELOS MUÑETÓN**

DIRIGIDA POR:

**DRA. ELENA GOLOVATAYA DZHYMBEEVA**

m. 339763



MÉXICO, D.F.

ENERO, 2005



Universidad Nacional  
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

**Biblioteca Central**



**UNAM – Dirección General de Bibliotecas**  
**Tesis Digitales**  
**Restricciones de uso**

**DERECHOS RESERVADOS ©**  
**PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL**

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

ESTA TESIS NO DEBE  
SALIR DE LA BIBLIOTECA

## **Dedicatoria**

Autorizo a la Dirección General de Bibliotecas de la UNAM a difundir en formato electrónico e impreso el contenido de mi trabajo recepcional.  
NOMBRE: J. GUADALUPE BARRERA MORENO  
FECHA: 6-1-05  
FIRMA: B-h M-k J-L

### **A mis padres:**

**Altagracia y Nazario†, por su cariño, esfuerzo y valores inculcados.**

### **A mis hermanos:**

**Salvador†, Alejandro†, Ma. Elena, Guillermo†, Nazario, Margarita y Ma. de Lourdes, por esos momentos que vivimos y compartimos.**

### **A mí esposa:**

**Hilda, por su cariño, apoyo y comprensión.**

### **A la memoria de mi maestro y amigo:**

**Enrique P. Zironi Morelos†.**

### **A mis amigos por su afecto incondicional y desinteresado.**

## **Agradecimientos**

Deseo expresar mi enorme gratitud a la **Dra. Elena Golovataya Dzhymbeeva** el apoyo y entusiasmo proporcionados en la dirección del presente trabajo, sin los cuales no se hubiese concluido satisfactoriamente.

Asimismo, agradezco al **Centro de Ciencias Aplicadas y Desarrollo Tecnológico de la UNAM** las facilidades para la elaboración de este trabajo. En especial deseo agradecer encarecidamente al **Dr. José Manuel Saniger Blesa**, Jefe del Laboratorio de Materiales y Sensores de este Centro, por todo el apoyo fraternal y académico proporcionado, así como la confianza depositada en mí desde hace bastantes años.

Agradezco a los miembros de mi jurado: **Dr. Armando Ortiz Rebollo**, **Dra. Hailin Zhao Hu**, **Dr. Enrique Camarillo García**, **Dra. Elizabeth Chavira Martínez**, **Dr. José Álvaro Chávez Carvayar** y **Dra. María de los Ángeles Ortiz Flores** la revisión del manuscrito y sus acertados comentarios que favorecieron a mejorar considerablemente este trabajo.

Al **Fís. Lázaro Huerta Arcos**, de Instituto de Investigación en Materiales de la UNAM, le agradezco su invaluable apoyo en los estudios realizados por espectroscopia XPS.

Al **M. en C. José Ocotlán Flores Flores**, de Laboratorio de Materiales y Sensores del CCADET de la UNAM, agradezco su valiosa asesoría en aspectos de química experimental.

Debo mencionar que esta investigación fue financiada parcialmente por los proyectos CONACYT 40309-Q y PAPIIT IN100 402 de la UNAM.

## Índice

<b>Introducción</b> .....	1
<b>Capítulo I. Antecedentes</b> .....	4
I.1. Grabado químico.....	4
I.1.1. Grabado químico en seco.....	4
I.1.2. Grabado químico húmedo.....	5
I.1.2.1. Factores que interviene en el grabado químico húmedo.....	6
I.1.2.2. Fenómenos cinemáticos en el grabado químico húmedo.....	7
I.1.2.3. Adsorción, desorción y reacciones complejas en el grabado químico húmedo .....	8
I.1.2.4. Procesos en el grabado químico húmedo .....	8
I.1.3. Pureza en agentes químicos y diluentes.....	9
I.2. Semiconductores tipo III-V.....	10
I.2.1. Estructura.....	10
I.2.2. Grabado químico húmedo en superficies de semiconductores tipo III-V.....	11
I.3. Mecanismos que determinan la tasa de grabado de un sólido.....	15
I.4. Cinética de las reacciones químicas.....	17
I.5. Técnicas de caracterización de superficies.....	19
I.5.1. Caracterización topográfica de superficies.....	19
I.5.1.1. Microscopio de Fuerza Atómica.....	20
I.5.1.2. Modos de operación de AFM: fuerza estática y fuerza dinámica.....	21
I.5.2. Caracterización química de superficies.....	24
I.5.2.1. Espectroscopia fotoelectrónica.....	25
I.5.2.1.1. Fundamentos físicos de la espectroscopia fotoelectrónica.....	25

I.5.2.1.2. Características experimentales de la espectroscopia fotoelectrónica.....	27
I.5.2.1.3. Espectroscopia de fotoelectrones por rayos X.....	28
I.5.2.1.4. Desdoblamiento espectral espín-orbita.....	31
I.5.2.1.5. Corrimientos químicos espectrales.....	33
<b>Capítulo II. Desarrollo experimental.....</b>	<b>35</b>
II.1. Materiales.....	35
II.1.1. Semiconductores.....	35
II.1.2. Reactivos químicos.....	35
II.1.2.1. Soluciones grabantes.....	36
II.2. Procedimiento experimental.....	36
II.3. Caracterización de las superficies.....	38
II.3.1. Caracterización topográfica.....	38
II.3.2. Caracterización espectroscópica.....	39
II.4. Propuesta de las reacciones químicas promotoras del proceso de grabado químico anisotrópico aplicado a las superficies de los semiconductores.....	39
II.4.1. Superficie (100) de InP.....	39
II.4.1.1. Eliminación de la capa de trabajo en frío para la superficie (100) de InP...40	
II.4.1.2. Grabado químico de la superficie (100) de InP.....	41
II.4.2. Superficie (100) de GaAs.....	42
II.4.2.1. Grabado químico de la superficie (100) de GaAs.....	42
II.4.3. Superficie (100) de InSb.....	41
II.4.3.1. Eliminación de la capa de trabajo en frío para la superficie (100) de InSb..43	
II.4.3.2. Grabado de la superficie (100) de InSb.....	44
II.4.4. Superficie (100) de GaSb.....	45

II.4.4.1. Grabado químico de la superficie (100) de GaSb.....	45
II.4.5. Superficie (100) de GaP.....	46
II.4.5.1. Grabado químico de la superficie (100) de GaP.....	46
<b>Capítulo III.</b> Presentación y discusión de resultados.....	48
III.1. Microscopia de fuerza atómica de las superficies grabadas.....	48
III.2. <i>AFM</i> de las superficies (100) de fosfuro de indio.....	49
III.3. Espectroscopia <i>XPS</i> de las superficies (100) grabadas de InP.....	52
III.4. <i>AFM</i> de las superficies (100) de arseniuro de galio.....	58
III.5. Espectroscopia <i>XPS</i> de las superficies (100) grabadas de GaAs.....	59
III.6. <i>AFM</i> de las superficies (100) de antimoniuro de indio.....	61
III.7. <i>AFM</i> de las superficies (100) de antimoniuro de galio.....	62
III.8. <i>AFM</i> de las superficies (100) de fosfuro de galio.....	64
<b>Capítulo IV.</b> Conclusiones.....	66
<b>Referencias</b> .....	68



## Introducción

El grabado químico es la eliminación de material en la superficie de un sólido por medio de reacciones químicas, este puede ser de dos tipos, isotrópico o anisotrópico. El primer tipo, se caracteriza por la eliminación uniforme de material en toda la superficie expuesta al proceso, y es útil para el pulido fino de superficies. En el segundo tipo, la eliminación del material, es selectivo ya que interviene la orientación cristalográfica de la superficie del sólido que se expone al proceso, dando lugar a la formación de microrrelieves.

El grabado químico anisotrópico, es una técnica que permite elaborar microestructuras bidimensionales y tridimensionales, que son de sumo interés para la tecnología de dispositivos opto-eléctricos y ópticos, tales como celdas solares, rejillas de difracción, y como diodos láser<sup>[1-11]</sup>. Además, la elaboración de sustratos de semiconductores con patrones regulares tipo U y V de GaAs y InP, tiene un gran potencial para el crecimiento de heteroestructuras con otros materiales, por alguna técnica convencional de depósito.

Por las características que presentan el InP y GaP después de un tratamiento de grabado, se espera que su uso como material base, en un futuro próximo, ofrezca mayores ventajas que el silicio para ciertas aplicaciones específicas. Por ejemplo, se han desarrollado emisores láser cuánticos que operan en el intervalo de longitud de onda de 1.3 a 1.6  $\mu\text{m}$ <sup>[9]</sup>. Estudios previos señalan, que el antimoniuro de indio (InSb) coincide, exactamente, con el intervalo de longitudes de onda, en que se transmite el infrarrojo medio en la atmósfera (3-5  $\mu\text{m}$ ), ofreciendo la posibilidad de emplearse como material primario para arreglos de planos focales del IR-medio. En el caso de longitudes de onda mayores, específicamente entre 8-12  $\mu\text{m}$ , los materiales disponibles se limitan al GaSb<sup>[12]</sup>. Otra característica del InSb, es el de tener una movilidad electrónica alta, a temperatura ambiente, comparada con los demás semiconductores de la misma familia; donde la fabricación de magnetorresistores con este material presentan una sensibilidad alta en campos magnéticos mayores a 0.1 T<sup>[13]</sup>.

La ventaja principal del grabado químico anisotrópico, es el hecho de producir un texturizado superficial controlado, manteniendo o mejorando las propiedades físicas de la superficie de los semiconductores<sup>[7-10]</sup>.

En el presente trabajo, se estudia el grabado químico anisotrópico realizado en superficies (100) de cinco semiconductores, InP, GaAs, InSb, GaSb y GaP; cada uno ellos expuestos a

diferentes soluciones grabantes. El propósito del grabado es crear superficies con patrones de arreglos regulares de calidad a un bajo costo, en comparación a las que se obtienen por otras técnicas convencionales, fotolitografía y ablación láser, esto para su aplicación como soportes en depósitos de películas delgadas, para su posible aplicación en dispositivos optoelectrónicos. La caracterización de las muestras grabadas se hizo a través de la técnica de microscopia de fuerza atómica (*AFM* por sus siglas en inglés) y de espectroscopia de emisión de fotoelectrones por rayos X (*XPS* por sus siglas en inglés).

En el capítulo I, se hace referencia a los antecedentes reportados sobre el tema del grabado químico, que puede realizarse en ambiente seco o húmedo. Se presenta una descripción sobre la cinética química y los mecanismos involucrados en el grabado químico húmedo. Asimismo, se valora la importancia de la pureza de los reactivos químicos para el proceso. En el caso de los semiconductores del tipo III-V, se incluye una descripción sobre la estructura blanda de cinc, que presentan estos materiales y qué papel desempeña en el proceso del grabado químico anisotrópico. Con relación a la caracterización de las muestras, se revisan los principios básicos de la técnica de microscopia de fuerza atómica y su versatilidad para la inspección topográfica de superficies. En el caso de caracterización química elemental de las superficies grabadas, se realiza un repaso de los fundamentos de la técnica de espectroscopia *XPS*, que la hacen adecuada para este tipo de estudio.

En el capítulo II se consideran las características de los semiconductores expuestos al grabado químico anisotrópico y la composición de las soluciones químicas elaboradas para cada proceso de grabado dependiendo del tipo de semiconductor. Se describe la preparación de las muestras, previo al proceso de grabado. Se hace referencia a las especificaciones técnicas de los equipos de *AFM* y *XPS* utilizados para la caracterización de las superficies. Por último, se incluye una propuesta de las reacciones químicas promotoras del proceso de grabado químico anisotrópico aplicado a las superficies de los semiconductores.

En el capítulo III, se realiza una presentación y discusión de los resultados. Para el caso de los semiconductores InP, GaAs, se analizan las imágenes de la evolución del grabado, obtenidas por *AFM*, junto con los espectros de *XPS* de las respectivas superficies. Además, en el caso del InP se presentan las curvas de la cinética de las reacciones químicas, para tres procesos a temperaturas diferentes, de las que se obtienen las correspondientes velocidades

de reacción en los intervalos de formación del microrrelieve. Asimismo, se presenta una estimación de la energía de activación para el proceso de grabado de este material. Al final del capítulo, se presenta el estudio topográfico de la evolución del grabado en relación con el tiempo de exposición, para los semiconductores InSb, GaSb y GaP.

Finalmente, en el capítulo IV, se presentan las conclusiones que se obtuvieron del análisis de los resultados para los diferentes semiconductores y se presentan perspectivas para trabajos futuros.

# Capítulo I

## Antecedentes

### I.1. Grabado químico

#### I.1.1. Grabado químico en seco

#### I.1.2. Grabado químico húmedo

#### I.1.3. Pureza en agentes químicos y diluentes

### I.2. Semiconductores tipo III-V

#### I.2.1. Estructura

#### I.2.2. Grabado químico húmedo en superficies de semiconductores tipo III-V

### I.3. Mecanismos que determinan la tasa de grabado de un sólido

### I.4. Cinética de las reacciones químicas

### I.5. Técnicas de caracterización de superficies

#### I.5.1. Caracterización topográfica de superficies

#### I.5.2. Caracterización química de superficies

## Capítulo I

### Antecedentes

#### I.1. Grabado químico

El grabado químico se define como la eliminación de material sólido de la superficie de un sustrato por medio de reacciones químicas. Éste se realiza utilizando un agente químico ya sea en estado gaseoso (grabado en seco) o líquido (grabado húmedo). Se debe aclarar, que la disolución de un material es un proceso físico y, estrictamente hablando, no se debe de considerar como un grabado, a menos que alguna reacción química esté involucrada, la cual se interrumpe por limpieza o lavado de la superficie durante el proceso, además este proceso modifica la composición de la superficie del material<sup>[14]</sup>.

##### I.1.1. Grabado químico en seco

En general el proceso de grabado en seco involucra reactivos químicos en estado gaseoso o de vapor a temperatura alta. Aunque también, se usan a presión y temperatura bajas en combinación con plasma inducido por radiofrecuencia, dentro de un sistema al vacío. En condiciones de plasma, es posible generar especies extremadamente activas, así como radicales libres y moléculas neutras excitadas, provenientes de un gas reactivo químicamente. Los productos volátiles de la reacción entre estas especies y la superficie del semiconductor en este proceso químico isotrópico (no direccionado), se extraen fuera del sistema por bombeo.

Otro tipo de procesos de grabado en seco, estrictamente físicos y anisotrópicos (direccionados), involucra un plasma de cationes de un gas inerte que golpea la superficie del sustrato, arrancando físicamente átomos y moléculas de forma selectiva por impacto. Algunos de estos procesos energéticos son: grabado por erosión iónica (“sputtering”), grabado por haz de iones o acuñado (“milling”) y grabado por confinamiento magnético de iones<sup>[14]</sup>.

El grabado físico-químico en seco, combina ambos procesos anteriores, dando como resultado efectos sinérgicos que mejoran sustancialmente las reacciones de manera selectiva y direccional. Dentro estos procesos se incluyen el grabado por erosión iónica

reactiva, el grabado por haz reactivo de iones, el grabado por confinamiento magnético de iones reactivos, etc. Un efecto del grabado químico en seco es la modificación química de la superficie del sustrato, tal como la oxidación, la siliconización, la nitruración, la carburización, y otras reacciones similares<sup>[14]</sup>.

### **I.1.2. Grabado químico húmedo**

El grabado químico húmedo se realiza usando agentes reactivos en solución líquida y dependiendo de su aplicación se clasifica en tres categorías: - grabado para eliminar películas delgadas sobre un sustrato y capas del mismo sustrato; - grabado con propósitos analíticos y - grabado para la fabricación de patrones topográficos.

- En la primera categoría, se incluyen usos importantes en la fabricación de microcircuitos, por ejemplo, eliminación de daños generados por maquinado en frío, pulido químico-mecánico de rodajas de semiconductores, producción de superficies ópticamente planas, adelgazamientos de precisión de obleas de semiconductores para dispositivos optoelectrónicos, limpieza química y descontaminación de superficies, eliminación de capas de óxidos, eliminación de capas aislantes en caras opuestas de obleas, eliminación de capas de vidrio después de implantación de impurezas, eliminación selectiva de películas delgadas de óxido en superficies conductoras antes de un depósito metálico, revelado y eliminación de fotorresinas después de numerosas etapas en procesos fotolitográficos para la fabricación de dispositivos<sup>[14]</sup>.

- Para el caso de aplicaciones analíticas, segunda categoría, se usa en estudios estructurales, pruebas de composición, detección de defectos y caracterización de materiales, ofreciendo resultados insuperables y por lo que no es necesario hacer comparaciones con técnicas alternativas<sup>[14]</sup>.

- En la tercera categoría, referente al grabado para fabricación de patrones, es el área donde el grabado químico en seco es desplazado por el grabado húmedo. Con excepción de los agentes grabantes cristalográficos anisotrópicos, los agentes grabantes de defectos con fines decorativos y los agentes grabantes delineadores de uniones; la mayoría de agentes grabantes por naturaleza son isotrópicos lo que produce una eliminación de material aproximadamente igual en todas sus dimensiones, donde los patrones finos que se producen en el acabado del proceso son dimensionalmente más pequeños que los patrones generados

por enmascaramiento con resinas. Para grabado de líneas con anchos de de 3  $\mu\text{m}$  o mayores, el acabado debido al grabado isotrópico húmedo es irrelevante para fines prácticos. En la actualidad un porcentaje alto de los circuitos integrados se fabrican dentro del intervalo dimensional de 3  $\mu\text{m}$ , por lo que, los procesos de grabado húmedo son adecuados y ventajosos. La situación se vuelve crítica cuando se requieren moldeados con anchos de línea de dimensiones menores que 3  $\mu\text{m}$ , para diseño de dispositivos tanto de escala de integración muy alta (*VLSI* por sus siglas en ingles), como de escala de integración ultra alta (*ULSI* por sus siglas en ingles), que exigen patrones de densidad alta para mantener el tamaño del área del dispositivo. En estos casos el acabado del ancho y el declive en el delineado del patrón y así como sus líneas deben estar muy próximos dentro del área cubierta por la máscara, y esto sólo se puede lograr por un proceso de grabado químico anisotrópico<sup>[14]</sup>.

En la mayoría de aplicaciones de grabado, el grabado químico húmedo, resulta ser superior en términos de efectividad, confiabilidad, simplicidad, selectividad y costo, en comparación al proceso en seco.

#### **I.1.2.1. Factores que interviene en el grabado químico húmedo**

La tasa a la que se graba químicamente la superficie de un sólido depende de factores que involucran a la solución a la que son expuestos, estos incluyen la proporción de los reactivos que la conforman, la viscosidad, su temperatura, intensidad de agitación del sistema y el grado de solubilidad de los productos de reacción. La actividad en los procesos de grabado se puede regular de dos maneras: 1) limitando la difusión de la solución sobre la superficie, es decir, la tasa del proceso se limita retardando el desplazamiento de reactantes (o productos resultantes de la reacción) sobre la interfaz sólido-líquido, o 2) limitando la reactividad de la solución, esto es, la tasa se determina por la reactividad química de las especies involucradas. Estos dos procesos se utilizan ampliamente en la industria de los semiconductores y se les conoce como proceso de grabado limitado por difusión o transporte y procesos de grabado limitado por activación o reactividad<sup>[14]</sup>.

En el caso de los procesos limitados por difusión o transporte, la tasa de grabado puede estar influenciada por la agitación y viscosidad del sistema. En los procesos limitados por activación o reacción, son variables críticas el tipo y nivel de dopaje del sustrato, la

orientación cristalográfica del material así como la temperatura a la que se realiza el proceso.

### **I.1.2.2. Fenómenos cinemáticos en el grabado químico húmedo**

En relación a la cinemática que está involucrada durante el proceso de grabado químico húmedo de superficies en sólidos, es necesario mencionar algunos aspectos de importancia relevante: el efecto del movimiento de la solución en relación con la superficie del sólido, el efecto de la orientación cristalográfica de los materiales monocristalinos con la evolución del grabado en la interfase líquido-sólido y la creación de escalones atómicos o moleculares sobre la superficie de estos materiales.

El flujo de la solución sobre la superficie en proceso de grabado, debido a la agitación por la evolución del gas que se genera durante la reacción y otros medios que lo incrementen, depende del tipo de reacción y de fenómenos que limitan la propia reacción. Por ejemplo, la agitación de la solución puede incrementar la tasa de grabado en procesos que se encuentra limitados por difusión. Pero en otros casos, puede disminuir la tasa de grabado, por ejemplo, en un proceso exotérmico donde esta agitación ocasiona que dicha tasa se vea limitada por activación química. Los sistemas de pulido químico-mecánico y sistemas de grabado a chorro funcionan con inyección de soluciones químicas a velocidad alta, donde se requiere que el proceso no se limite por difusión o transporte.

Cuando los procesos de grabado se realizan en materiales con estructura cristalina existe una tendencia a que ciertos planos cristalinos se disuelvan con mayor rapidez que otros. En este tipo de materiales los procesos de grabado son limitados por activación y las tasas de grabado pueden variar hasta por órdenes de magnitud, dependiendo de la dirección de grabado. Los efectos de la orientación se pueden amplificar por adsorción de impurezas sobre la superficie, y a su vez esta adsorción puede ser específica para ciertas orientaciones. También se reporta, que en superficies que presentan daños por maquinado, la rapidez de grabado es mayor que para aquellas que no presentan daño. Los mecanismos de la formación de muescas durante el grabado se explican en términos cinemáticos<sup>[15]</sup>.

Generalmente, las superficies de las obleas de semiconductores son paralelas a alguno de los planos cristalográficos principales. Los planos de estas superficies normalmente intersectan en pequeños ángulos a planos como el (100) ocasionando que la superficie esté



constituida de una serie de escalones atómicos (o moleculares), los cuales son sitios de alta reactividad. Los planos de las obleas típicas de silicio forman ángulos de  $\pm 1^\circ$  con los planos cristalográficos principales (100) o (111). Algunas obleas (111), se preparan con un desfase de ángulo de  $2.5^\circ (\pm 0.5^\circ)$  para desarrollar capas epitaxiales de calidad. La teoría cinética del grabado<sup>[15, 16, 17]</sup> considera que la tasa de eliminación de unidades cristalinas para cada escalón es la misma en toda el área expuesta. Por lo cual la superficie mantiene su pendiente respecto al plano principal, pero los escalones se mueven a lo largo de la superficie y la tasa global de grabado se determina por el movimiento de estos escalones.

### **I.1.2.3. Adsorción, desorción y reacciones complejas en el grabado químico húmedo**

En el proceso del grabado químico húmedo, el reactante (o reactantes) se aproxima a la superficie del sólido, es adsorbido, y reaccionar químicamente con los elementos de ésta; a continuación, el producto (o los productos) de la reacción, se desorbe (libera) y se aleja de la superficie donde estaba adsorbido. Así, la tasa global del proceso de grabado queda controlada por una o más etapas de esta secuencia. Generalmente, las impurezas adsorbidas en la superficie ocasionan una disminución en la tasa de grabado. En el caso de la adsorción está puede ser química o física.

En algunos casos, los constituyentes de la solución grabante forman complejos solubles con el material. En el caso de que el proceso se encuentre en un régimen limitado por reactividad química, la formación de estos complejos incrementa la disolución de los productos de la reacción y aumenta la tasa de grabado. Ejemplos de agentes complejos incluyen al flúor, el cual forma iones de fluoruros con el silicio ( $\text{SiF}_6^{2-}$ ), y al yodo que en combinación con el oro forma iones de yoduro de oro ( $\text{AuI}_2^-$ ); entre otros<sup>[14]</sup>.

En sistemas que contienen dos metales (o un metal más un semiconductor), el uso de un agente complejo puede cambiar la ubicación relativa de ambos metales en la serie electromotriz, y en consecuencia aumenta la tasa de grabado del metal que es mayormente complejo.

### **I.1.2.4. Procesos en el grabado químico húmedo**

En general los materiales de composición uniforme, con estructura vítrea, amorfa y policristalina, se graban de manera isotrópica, o no preferencial con tasa igual en todas

direcciones, en vista de que carecen de ordenamiento estructural de largo alcance. Los materiales monocristalinos se pueden grabar isotropicamente o anisotropicamente, dependiendo de la composición del agente grabante y de la cinética de la reacción. Si se requiere pulir la superficie del material cristalino para obtener una superficie plana libre de estructuras y relieves, se seleccionan grabantes isotrópicos. Los agentes grabantes que operan en regímenes de procesos limitados por difusión, al igual que aquellos que graban a una tasa alta y aumentan la temperatura localmente, favorecen el proceso de pulido debido a que tienden a disolver al material uniformemente en todas las direcciones. Los agentes grabantes anisotrópicos o preferenciales operan en regímenes de procesos limitados por reacción química y disuelven el material a tasas bajas. El valor de las tasas depende de los planos cristalográficos que se encuentren expuestos en la superficie del material. Por otro lado, estos agentes se seleccionan de acuerdo al objetivo planteado, ya sea para delinear planos cristalográficos por afinado químico, acuñado para crear muescas o caras inclinadas, en la fabricación de circuitos integrados o en la separación de estos circuitos de las obleas. Otra aplicación de los agentes grabantes anisotrópicos es la detección y delineación de defectos cristalinos con propósitos analíticos<sup>[14]</sup>.

### **I.1.3. Pureza en agentes químicos y diluentes**

Los efectos nocivos de las impurezas químicas, tales como metales pesados en el rendimiento y desempeño de dispositivos semiconductores, se conocen desde los inicios de la era de la microelectrónica en la década de los 50's. El procesamiento químico es una de las mayores fuentes de contaminantes químicos, y por años se han realizado grandes esfuerzos por perfeccionar la purificación de químicos. Hace 30 años, los reactivos químicos con grado analítico que contenían impurezas en el intervalo de partes por millón se consideraban razonablemente puros. Hoy en día se requieren químicos que contengan disolución de contaminantes en intervalos de partes por  $10^3$  millones, y para el caso de procesamiento de agua, partes por  $10^6$  millones<sup>[14]</sup>.

Reactivos químicos con grado semiconductor o grado electrónico, que tienen pureza mayor que aquellos con grado analítico, se usan actualmente para la fabricación de la mayoría de los circuitos integrados. Químicos bajos en sodio, con grado para dispositivos metal-óxido-silicio (*MOS* por sus siglas en inglés), representan el siguiente nivel en la

pureza más alta y con frecuencia se emplean especialmente en operaciones críticas. Actualmente se pueden conseguir químicos húmedos con grado pureza ultra alta, para dispositivos de escala de integración muy alta (*VLSI*), pero a un costo muy elevado, siendo evaluado su costo-efectividad en términos del mejoramiento en el desempeño de dispositivos<sup>[18]</sup>.

## I.2. Semiconductores tipo III-V

### I.2.1. Estructura

Los compuestos semiconductores del tipo III-V presentan una estructura blenda de cinc (ZnS), que consiste de dos celdas cúbicas centrada en la cara equivalentes interpenetradas, una de ellas compuesta completamente con átomos del elemento del Grupo III, y la otra con átomos del elemento del grupo V. En la Fig. I.2.1. se ilustra el caso de la estructura del GaAs. Utilizando los índices de Miller, las subceldas de Ga y As están trasladadas una distancia  $(-1/4, -1/4, 1/4)a_0$ , donde el parámetro de celda  $a_0 = 5.654 \text{ \AA}$ . Debido a la diferencia en la valencia de los constituyentes los enlaces Ga-As tienen una naturaleza parcialmente covalente e iónica con una ionización de  $0.3 \text{ eV}$ <sup>[14]</sup>.

En la Fig. I.2.1. se observa que en el plano(111) existe una subcelda que consiste completamente de átomos de arsénico, y que se conoce como el plano(111) de As. Y a su vez existe otra subcelda que está compuesta únicamente por átomos de Ga, y en consecuencia se habla del plano(111) de Ga. Siendo así que, en la dirección $[111]$  de la estructura de GaAs, se observa una secuencia de planos paralelos, consistentes de pares de planos (111) de Ga y As muy próximos con una separación de  $0.82 \text{ \AA}$ . Donde el arreglo tetraedral de los enlaces con longitud de  $2.45 \text{ \AA}$  produce una unión fuerte entre estos planos $\{111\}$ , donde cada átomo de Ga se enlaza con tres átomos de As del plano más cercano y con uno del siguiente. La separación de la estructura perpendicular a la dirección $[111]$  podría ocurrir tan solo rompiendo los enlaces sencillos que dan forma a superficies constituidas de planos $\{111\}$  de As o Ga, resultando superficies químicamente distintas y así diferente comportamiento reactivo, lo que es de particular importancia para el uso de diferentes soluciones químicas grabantes.

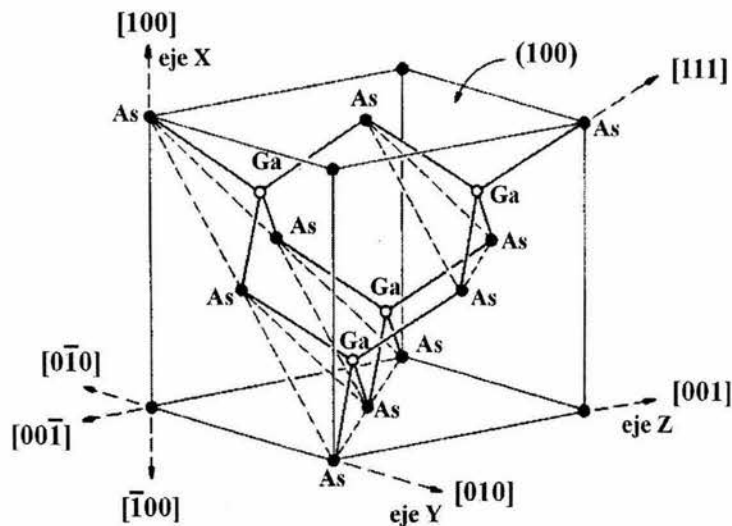


Fig. I.2.1. Estructura de una celda cúbica de GaAs

### I.2.2. Grabado químico húmedo de superficies de semiconductores tipo III-V

En esencia las reacciones de grabado químico húmedo de superficies de semiconductores III-V son electroquímicas en sus mecanismos, y típicamente involucran procesos de oxidación-reducción, seguidos de una disolución de los productos de oxidación. La oxidación de los átomos en estos semiconductores sucede en sitios microscópicos anódicos sobre la superficie, mientras que la reducción del oxidante en sitios microscópicos catódicos <sup>[14]</sup>.

Por lo general, la presencia de inhomogeneidades en las superficies sirve como centro de iniciación del grabado preferencial y la formación de muescas. Estas inhomogeneidades pueden ser el resultado del trabajo en frío del material y de dislocaciones que intersectan la superficie. Sin embargo, el crecimiento morfológico del grabado de muescas o patrones depende fuertemente de la naturaleza del grabante químico, ejemplo de ellos son: HCl, HCl:HNO<sub>3</sub>, HBr, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>:H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>:H<sub>2</sub>O y Br<sub>2</sub>:CH<sub>3</sub>OH, HF, entre otros. Con mucha frecuencia, los grabantes que actúan lentamente en los semiconductores III-V, revelan inhomogeneidades en sus superficie <sup>[19]</sup>. Mientras que los grabantes químicos rápidos tienden a empujear las diferencias reactivas locales en la superficie y producen un pulido químico.

Entre los diversos planos cristalográficos que presentan los semiconductores III-V, los  $\{111\}$  son de especial interés en vista de que exhiben polaridad a lo largo de las direcciones

$\langle 111 \rangle$ , debido a su estructura blenda de cinc. Y que establece una diferencia significativa entre las superficies de los planos  $\{111\}$ , arbitrariamente designadas como  $(111)$  y  $(\bar{1}\bar{1}\bar{1})$  como se muestra en la Fig. I.2.2., donde la capa atómica externa en cada superficie consiste ya sea de átomos del grupo III o del grupo V, que tienen enlaces triples con la red cristalina. Esto a causa, de que las superficies  $\{111\}$  sólo se pueden crear por cortes entre los planos AA y BB (Fig. I.2.2.), donde los átomos tienen enlaces sencillos con algún otro átomo. Por ejemplo, una superficie, resultado de un corte AA-B'B', que tiene una configuración de átomos con enlaces sencillos en la red, no es estable. Más aún, desplazamientos sobre los planos  $\{111\}$  ocurren preferentemente entre AA y BB, que entre AA y B'B'.

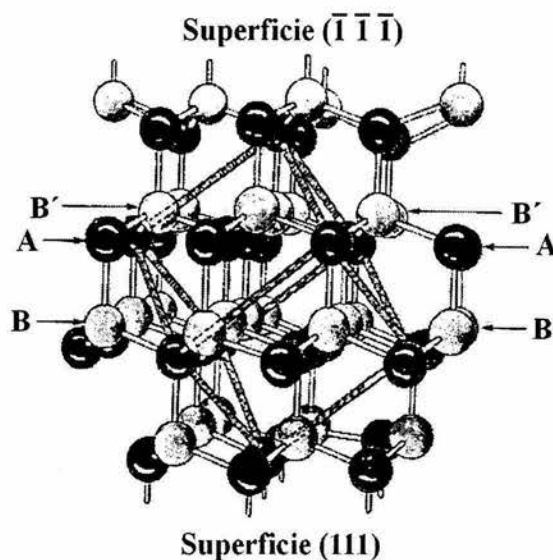


Fig. I.2.2. Estructura cristalográfica (blenda de cinc) de compuestos intermetálicos III-V, donde se indica la celda unitaria. ●, ○ Son átomos del grupo III y del grupo V, respectivamente.

En los procesos de grabado químico húmedo de estas superficies, se ha encontrado que a diferencia de los planos  $\{\bar{1}\bar{1}\bar{1}\}$ , en los planos  $\{111\}$  se forman muescas en forma de tetraedros<sup>[20-23]</sup> de manera preferencial (Fig. I.2.3.a). Utilizando la técnica de rayos X, Warekoi y Metzger, identificaron estos dos tipos de superficies en InAs y GaSb<sup>[24]</sup>, encontrando que las muescas del grabado en los planos  $\{111\}$  terminan en átomos del grupo III. Esto también se presenta en GaAs<sup>[25]</sup>, InSb y otros compuestos III-V<sup>[26]</sup>.

Analizando los lados que conforman estas muescas tetragonales se tiene que coinciden con los planos  $(111)$ ,  $(\bar{1}\bar{1}1)$ ,  $(\bar{1}1\bar{1})$  y  $(1\bar{1}\bar{1})$ <sup>[27]</sup>, (Fig. I.2.3.b.).

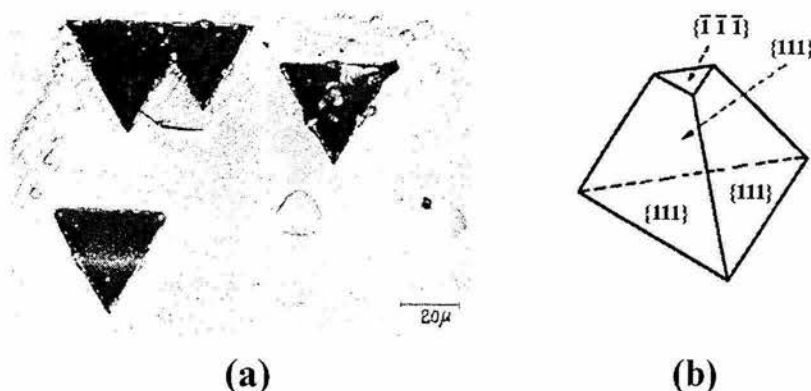


Fig. I.2.3. Figuras de corrosión generadas en las superficies  $\{111\}$  por grabado químico.

Este tipo de comportamiento químico en general es válido para los compuestos III-V, en los que se ha designado como planos **A**  $\{111\}$  a aquellos que terminan con átomos del grupo III, y planos **B**  $\{\bar{1}\bar{1}\bar{1}\}$  a aquellos que terminan con átomos del grupo V.

El comportamiento químico entre las superficies **A** y **B**, donde los átomos de la superficie **B** tienen mayor reactividad química que los de **A**, se puede explicar observando que por su posición en la red cristalográfica, los átomos de las superficies **B** están ligados triplemente a átomos de las superficies **A**, dejando libres dos de sus valencias, ya que por naturaleza tienen valencia cinco. Mientras que para los átomos de las superficies **A**, que son apreciablemente menos reactivos y que están triplemente ligados a átomos de la superficie **B**, completan su naturaleza trivalente. La configuración de los enlaces de la estructura blenda de cinc (orbitales híbridos tetraédricos  $sp^3$ ) se ilustran esquemáticamente en la Fig. I.2.4. I, para la dirección  $[111]$ . La formación de una superficie **A** y **B** (con un corte entre los planos **AA** y **BB** de la Fig. I.2.2.) se pueden representar según el arreglo **II** o **III** del esquema de la Fig. I.2.4., donde los átomos **A** y **B** conservan su configuración tetraédrica de enlaces. En el caso **II**, el átomo **B** adquiere ambos electrones al producirse la separación; en el caso **III**, los átomos **A** y **B** adquieren cada uno, un electrón del par de electrones correspondientes al enlace que fue roto.

El caso **III** es termodinámicamente improbable debido a que el potencial de ionización asociado con la formación de  $B^+$  es mucho más grande que la afinidad electrónica asociada a la formación de  $A^-$ . El caso **II** se considera como el más probable de ocurrir en vista que ofrece, como resultado, dos superficies eléctricamente neutras. Sin embargo en el caso **II**

no es posible decidir, sin ambigüedad, si los átomos de **A** o **B** son más reactivos con base en los orbitales híbridos involucrados [28].

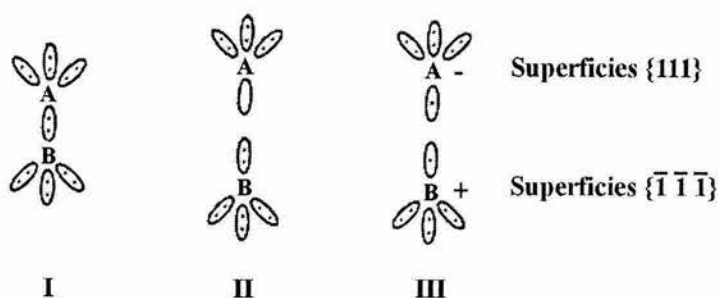


Fig. I.2.4. Esquema de enlaces entre las superficies A y B.

Sin embargo, es razonable establecer que en los procesos de grabado, donde agentes oxidantes (electrofilicos) están involucrados, los átomos de **B** son más reactivos que los de **A**, debido a que tienen un par de electrones no compartidos para la oxidación. Así, el modelo de valencia o hibridación orbital anterior muestra que los átomos de la superficie **B** deben de ser más reactivos que los de **A**, en ambientes electrofilicos. De este modo el modelo explica las diferencias observadas entre las superficies **A** y **B**.

La presencia de puntos en las superficies **B**, donde se localizan átomos con orbitales llenos de electrones no apareados, y en la superficie **A** con átomos con orbitales no llenos, producen diferencias en los fenómenos electrónicos entre las dos superficies. Estos fenómenos incluyen conductividad superficial, fotoconductividad, velocidad de recombinación superficial, entre otros.

En principio, las superficies  $\{100\}$  de un semiconductor III-V, consisten tanto de átomos del grupo III como del grupo V. Sin embargo, ninguno es preferencial ya que ambos tipos de átomos están doblemente enlazados a la superficie y la superficie real consiste de una mezcla de átomos A y B. Sin embargo, las muescas de grabado que se obtienen en las superficies  $(100)$  son rectangulares y alargadas. Estas muescas son similares a las observadas por Gatos y Lavine al grabar InSb [29]. Una muesca de grabado en la superficie  $(100)$  puede tener lados correspondientes a planos  $\{111\}$  como se muestra en la Fig. I.2.5. Estos son  $(111)$ ,  $(11\bar{1})$ ,  $(\bar{1}\bar{1}\bar{1})$ ,  $(\bar{1}\bar{1}1)$ . Si todas estas superficies se graban con la misma tasa, entonces se obtiene una muesca con simetría cuádruple. Sin embargo, a causa de la polaridad de la red blenda de zinc, un par de caras opuestas están formadas por átomos del

grupo III y el otro par por átomos del grupo V. Como consecuencia, cada par de caras tiene diferente tasa de grabado dando lugar a una muesca alargada al exponerse al grabado<sup>[27]</sup>. Sin embargo, otro tipo de estructuras alargadas, en las que se involucra la polaridad de red se muestran en la Fig. I.2.6.

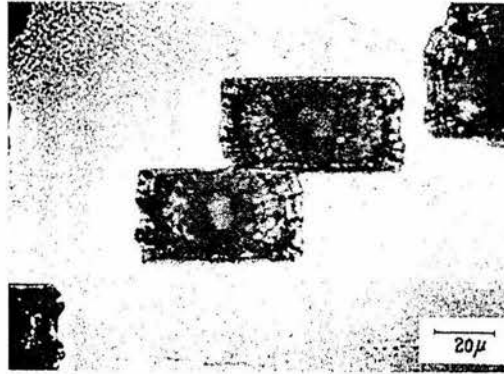


Fig. I.2.5. Muestras rectangulares grabadas en la superficie (100) de semiconductores III-V.

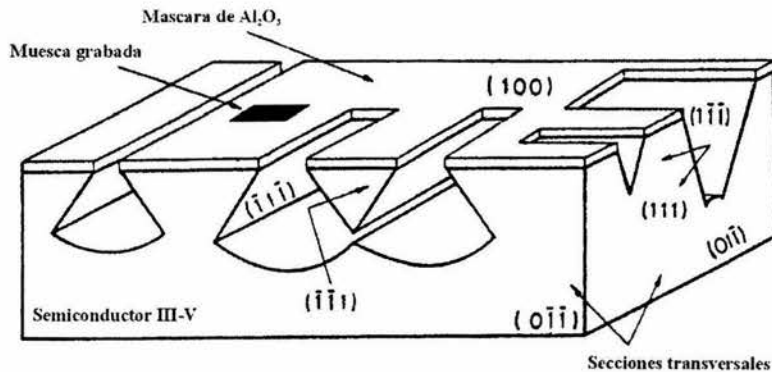


Fig. I.2.6. Esquema de la diversidad de las muescas que se obtienen en la superficie (100) por grabado químico húmedo.

### I.3. Mecanismos que determinan la tasa de grabado de un sólido.

En el proceso de grabado de un sólido, existen dos mecanismos que determinan la tasa a la cual el material se remueve en su superficie<sup>[30]</sup>.

1. La reactividad química de la superficie; i.e., el material se disuelve tan rápido, como sus propiedades químicas lo permitan, y no existe problema concerniente al suministro de reactantes en la superficie, o de remover productos de ésta. Este mecanismo se conoce



como control por activación. La fracción de moléculas, que se eliminan del material por fracción de tiempo  $\frac{dn}{dt}$  está dado por

$$\frac{dn}{dt} = kAc, \quad (1)$$

donde  $A$  es el área superficial efectiva, determinada por la rugosidad de la superficie,  $c$  es la concentración del agente reactivo que se encuentra actuando en la superficie del sólido y  $k$  es una constante de proporcionalidad química.

2. La difusión del agente reactivo en la superficie. El proceso químico es tan rápido, que la convección y difusión impide mantener una concentración de reactantes apreciable en la interfase. Esto es usual, considerando que hay una capa con espesor efectivo  $\delta$  adyacente a la superficie del sólido en la que el reactante se agota. La tasa a la que el reactante interactúa con la superficie, que es similar a la disolución anterior, se puede determinar usando la ley de Fick, que rige la transferencia molecular de masa, en sistemas o procesos que presentan fenómenos de difusión o bien difusión y convección

$$\frac{dn}{dt} = DA_1 \frac{c}{\delta}, \quad (2)$$

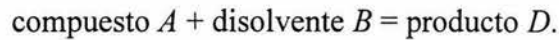
donde  $D$  es el coeficiente de difusión del agente reactivo en la solución que justo esta sobre la superficie del sólido.

El valor que se asigna a el área  $A_1$  no es obvio. Si las irregularidades de la superficie son pequeñas comparadas con  $\delta$ , entonces  $A_1$  es el área proyectada. Usualmente este es el caso en vista de que  $\delta$  es del orden de decenas de micrómetros. No obstante es posible reducir  $\delta$  agitando intensamente la solución grabante, esto se logra ya sea por medios mecánicos o por el burbujeo que se suscita como resultado de la reacción química. En tal caso  $\delta$  se aproxima al tamaño de las irregularidades de la superficie y entonces el valor de  $A_1$  se aproxima al de  $A$ , el área superficial efectiva. A medida que  $\delta$  se torna más grande y  $A_1$  es el área proyectada, entonces la ecuación (2) sugiere que la disolución debe de ser independiente de la naturaleza de la superficie.

#### I.4. Cinética de las reacciones químicas

Dependiendo de la cantidad y tipo de moléculas que intervienen en una reacción química, se pueden clasificar en reacciones monomoleculares, bimoleculares y trimoleculares. Aunque también existen las reacciones seudomonomoleculares, que siendo bimoleculares se comportan como monomoleculares, este tipo de reacciones son de 1er orden. Y la característica, que identifica a este tipo de reacciones, es que el compuesto que se disuelve reacciona con el disolvente<sup>[31]</sup>.

En un proceso bimolecular ocurre que:



Si la concentración del disolvente prácticamente no se altera, el proceso de disolución del compuesto  $A$  tiene el comportamiento de una reacción de 1º orden

$$v = -\frac{dC_A}{dt} = k_v C_A, \quad (3)$$

donde  $v$  es la velocidad de reacción,  $k_v$  es la constante de velocidad y  $C_A$  la concentración de compuesto  $A$ , en condiciones de temperatura  $T$  y presión  $P$  estables.

Por lo general, las reacciones del grabado químico anisotrópico en superficies de semiconductores no son monomoleculares, sin embargo, en el caso particular en que la cantidad de material que se elimina de la superficie afecta de manera mínima a la concentración de la solución grabante, se puede aplicar la relación (3), donde

$$-\frac{dC_A}{C_A} = k_v dt$$

$$-\ln C_A = k_v t + \text{const.}$$

Considerando que para  $t = 0$ , la concentración del compuesto  $A$  es  $C_{O,A}$ , se tiene

$$\text{const.} = -\ln C_{O,A}$$

y 
$$-\ln C_A = k_v t - \ln C_{O,A}$$

o 
$$\ln\left(\frac{C_{O,A}}{C_A}\right) = k_v t$$

y así 
$$k_v = \frac{1}{t} \ln \frac{C_{O,A}}{C_A}$$

Si la concentración inicial (molar) del compuesto  $A$  se define como  $a$ , y se considera que al tiempo  $t$ , una cantidad  $x$  del compuesto ha reaccionado, entonces en el instante  $t$ , la concentración del compuesto a ese tiempo es  $a-x$ , de ahí que la constante de velocidad de reacción para el proceso, queda como

$$k_v = \frac{1}{t} \ln \frac{a}{a-x} \quad (4)$$

Por otro lado, para estimar la energía de activación, para un mismo proceso realizado a diferentes temperaturas, se usa el método clásico basado en la ecuación empírica de Van-Goff y Arrhenius, i.e.

$$\frac{d \ln k_v}{dT} = \frac{E_A}{RT^2},$$

donde  $k_v$  es la constante de la velocidad de la reacción,  $E_A$  es la energía de activación de la reacción y  $R = 8.314 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ <sup>[14]</sup> es la constante universal de los gases.

Por integración se obtiene:

$$\ln k_v = \ln b - \frac{E_A}{RT}, \quad (5)$$

ecuación que permite estimar la influencia de la temperatura sobre la velocidad de la reacción química, así como la energía de activación del proceso.

Como la interfase superficie del semiconductor–solución química, es un sistema heterogéneo donde las reacciones pasan por varias etapas, la velocidad global de reacción se define como aquella correspondiente a la etapa más lenta. Así que el proceso del grabado químico de las superficies de los semiconductores consiste de 1) la difusión de iones de hidrógeno procedentes del ácido a la superficie del sólido y 2) la disolución del sólido.

Cabe mencionar que el estudio de la cinética de los sistemas heterogéneos tiene gran importancia para la tecnología electrónica.

## **I.5. Técnicas de caracterización de superficies**

### **I.5.1. Caracterización topográfica de superficies**

Dentro de las técnicas de microscopia para el estudio topográfico de superficies de materiales, la microscopia de fuerza atómica muestra ser una técnica poderosa y versátil que permite dicho estudio y que, a diferencia de otras técnicas, abarca tanto los materiales conductores como los no conductores, sin necesidad de una preparación especial de las muestras. Ejemplo de ellos son estudios realizados en metales, polímeros, semiconductores, ferroeléctricos, vitrocerámicos, películas delgadas, nanotubos de carbono y fullerenos e incluso estructuras biológicas<sup>[32-39]</sup>. Otro aspecto importante que ofrece esta técnica es una resolución lateral y vertical muy alta, del orden 2 nm y 0.2 nm, respectivamente. Dentro de un contexto más amplio, la técnica de microscopio de fuerza atómica (*AFM* por sus siglas en inglés) es parte de una familia que se conoce como microscopio de barrido por sonda (*SPM* por sus siglas en inglés). Esta familia de técnicas surge en 1982 con la invención de la microscopio de tunelaje (*STM* por sus siglas en inglés) por Gerd Binnig y Heini Rohrer<sup>[40]</sup> y que posteriormente da lugar, en 1986, al surgimiento de la microscopio de fuerza atómica desarrollada por Gerd Binnig, Calvin Quate y Christopher Gerber<sup>[41]</sup>. A partir de ahí, surgen otras técnicas que conforman a la familia *SPM*, la microscopio de fuerza lateral (*LFM* por sus siglas en inglés), la microscopio de fuerza magnética (*MFMM* por sus siglas en inglés), la microscopio de fuerza electrostática (*EFM* por sus siglas en inglés), la microscopia por modulación de fuerza (*FMM* por sus siglas en inglés) y detección de fase (*PDM* por sus

siglas en ingles), la microscopio de barrido por capacitancia (*SCM* por sus siglas en ingles), la microscopio de barrido térmico (*SThM* por sus siglas en ingles), la microscopio de barrido óptico de campo cercano (*NSOM* por sus siglas en ingles), etc.

### I.5.1.1. Microscopio de Fuerza Atómica

La microscopio de fuerza atómica permite realizar estudios topográficos de superficies, desde niveles micrométricos hasta atómicos. En la Fig. I.5.1. se muestra un esquema de la disposición de la técnica junto con las partes principales que lo forman.

Este tipo de microscopio tiene un sistema que permite realizar desplazamientos muy finos de la muestra bajo la sonda, lo que hace posible registrar la ubicación de cada punto de la superficie analizada. Este sistema está formado por un tubo piezoeléctrico, llamado “scanner”, cuyos movimientos se controlan por pulsos eléctricos y que puede realizar desplazamientos desde unas cuantas decenas de micrómetros hasta algunos angstroms.

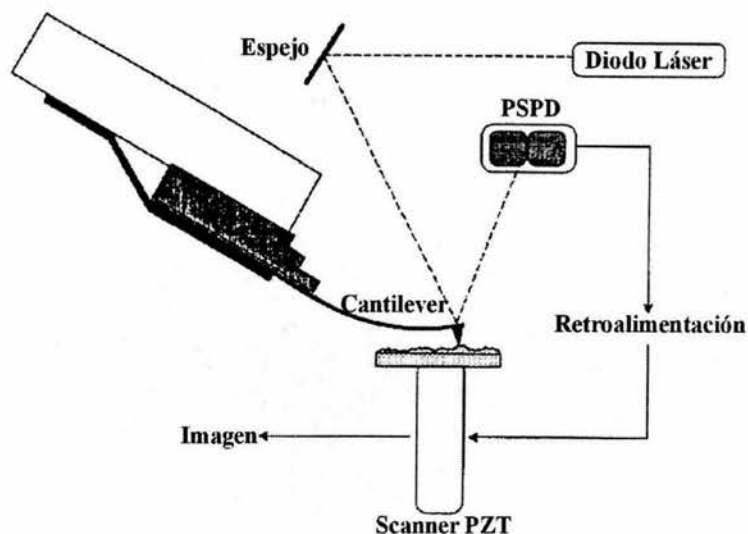


Fig. I.5.1. Esquema en el que se muestran las partes principales de un microscopio de fuerza atómica.

Por otro lado cuenta con una sonda que detecta los cambios topográficos de la superficie en estudio, que se conoce como “cantilever”, formado por una punta aguda fija a un extremo libre de un brazo, que actúa como un soporte volado o trampolín, el que ejerce una presión, previamente establecida, sobre la superficie de la muestra. El registro de las torsiones o encorvamientos mínimos del “cantilever” originadas por las interacciones entre las estructuras de la superficie de la muestra y de la punta, reproducen la topografía de la

superficie. Las torsiones o encorvamientos, originados por la topografía de la superficie, se registran por medio de la reflexión de un haz láser, que inicialmente se hace incidir sobre la parte posterior de la punta del cantilever, y que al reflejarse se registra por un fotodetector de posición (*PSPD* por sus siglas en inglés) (Fig. I.5.1.).

### I.5.1.2. Modos de Operación de AFM: fuerza estática y fuerza dinámica

La técnica de microscopio de fuerza atómica comprende tres modos de trabajo, que de acuerdo al régimen de operación se clasifican en modos de fuerza estática o de fuerza dinámica, dentro del modo de fuerza estática se considera el modo contacto (*C-AFM* por sus siglas en inglés), en el que la punta del cantilever, durante un barrido, se mantiene a unos cuantos angstroms de la superficie de la muestra. Aquí las fuerzas interatómicas entre la punta y la superficie son repulsivas (interacciones van der Waals de corto alcance, Fig. I.5.2.).



Fig. I.5.2. Curva de fuerza interatómica vs. separación punta-muestra.

En los modos de fuerza dinámica se incluyen tanto el modo de no-contacto (*NC-AFM* por sus siglas en inglés) en el que la punta del cantilever se mantiene separada de la muestra a distancias del orden de decenas a centenas de angstroms, y donde las fuerzas interatómicas entre la sonda y la muestra son de tipo atractivo (interacciones van der Waals de largo alcance, Fig. I.5.2.), y el modo de contacto intermitente o “tapping” (*IC AFM* por sus siglas

en inglés) que es un modo intermedio entre contacto y no contacto, es decir, la sonda mantiene una interacción de pseudocontacto donde la distancia de separación muestra-punta se encuentra entre el contacto y no-contacto.

En modo contacto o modo repulsivo, la punta realiza un “contacto físico” suave con la superficie de la muestra. El cantilever al que está unida la punta tiene una constante de elasticidad baja, más baja que la constante de elasticidad efectiva que mantiene los átomos de la muestra unidos. A medida que el scanner mueve la muestra bajo la punta, la fuerza de contacto causa que el cantilever se encorve o defleccione de tal manera que la punta se ajusta a los cambios en la topografía de la superficie. El intervalo típico de fuerzas de operación es de  $10^{-7}$  a  $10^{-9}$  N.

La microscopio de fuerza atómica en modo no-contacto (*NC-AFM*) o modo atractivo, es una de las técnicas en las que el cantilever se hace vibrar próximo a la superficie de la muestra. La técnica de *NC-AFM*, es importante porque proporciona un medio para analizar muestras blandas o elásticas sin dañarlas debido a que opera con fuerzas pequeñas, del orden de  $10^{-12}$  N. Otra ventaja es que permite estudiar muestras delicadas sin contaminarlas por efecto del contacto.

La relación entre la frecuencia de resonancia del cantilever y las variaciones en la topografía de la superficie de las muestras se pueden explicar de la siguiente manera. La frecuencia de resonancia del cantilever varía como la raíz cuadrada de su constante de elasticidad, que a su vez varía con el gradiente de fuerza que experimenta el cantilever al aproximarse o alejarse de la muestra. Esto es, el gradiente de fuerza atractiva se modifica a medida que se modifica la separación de entre la punta y la superficie de la muestra. Así que los cambios en la frecuencia de resonancia del cantilever se usan como medida de los cambios en el gradiente de fuerza, el cual refleja los cambios en la separación punta-muestra o sea la topografía de la superficie de la muestra. A continuación se presentan algunas de las relaciones matemáticas fundamentales que describen las propiedades mecánicas de los cantilevers como función de sus características físicas y que se emplean para el diseño de estos.

Constante de elasticidad

$$k = \frac{Ebh^3}{4l^3}, \quad (6)$$

donde  $E$  es el módulo de elasticidad del material,  $b$  y  $h$  son, respectivamente, el ancho y el espesor del cantilever y  $l$  su longitud.

Frecuencia de resonancia del cantilever

$$\omega_o = \sqrt{\frac{k}{m_c + 0.24bhl\rho}} = \sqrt{\frac{Ebh^3}{4l^3(m_c + 0.24bhl\rho)}}, \quad (7)$$

donde  $m_c$  es la masa concentrada en la punta del cantilever y  $\rho$  la densidad del material.

Por otro lado, las relaciones dinámicas que describen el movimiento de vibración de cantilever son:

$$u = u_o + a_b \exp(i\omega t), \quad (8)$$

que es la posición del cantilever en estado relajado y

$$z = z_o + A_l \exp[i(\omega t - \theta)], \quad (9)$$

la posición del cantilever en estado de encorvamiento o deflexión, donde  $u_o$  y  $z_o$  son las posiciones de equilibrio en el estado relajado y el estado de encorvamiento, respectivamente,  $a_b$  denota la amplitud de la vibración mecánica del cantilever y  $A_l$  la amplitud de la señal electrónica que genera esta vibración.

El principio funcional del modo de contacto intermitente en microscopio de fuerza atómica (*IC-AFM*) es similar a *NC-AFM*, con la excepción de que la punta del cantilever se aproxima a la superficie de la muestra de tal forma que, justo al pasar por los mínimos en su movimiento vibratorio, “toca” la superficie de la muestra. Al igual que en *NC-AFM*, para *IC-AFM* la amplitud de la vibración del cantilever cambia como respuesta a la separación punta-muestra. El monitoreo de estos cambios representan la topografía de la superficie.



En ocasiones, resulta más apropiado estudiar algunas muestras usando *IC-AFM* en lugar de hacerlo con *C-AFM* o *NC-AFM*. Trabajar con *IC-AFM* representa el causar menos daños a las muestras que en el caso de *C-AFM*, debido a que elimina las fuerzas laterales (fricción o arrastre) entre la punta y la muestra.

En general, se ha encontrado que *IC-AFM* es más efectivo que *NC-AFM* para barridos extensos que incluyen grandes variaciones en la topografía de la muestra. En conclusión, *IC-AFM* es una técnica importante de *AFM*, ya que supera algunas de las limitaciones de las técnicas de microscopio de fuerza atómica en contacto y no-contacto.

### I.5.2. Caracterización química de superficies

Un punto importante al estudiar procesos que modifican la topografía de las superficies de sólidos, es saber si existe alguna correlación con su composición química al inicio y final del proceso. Para tal finalidad existe una variedad considerable de técnicas que pueden ser utilizadas<sup>[42]</sup>, algunas de ellas se muestran en la Tabla I.5.2.

Tabla I.5.2. Técnicas de espectroscopia para estudio químico elemental de superficies.

Espectroscopias por haz de electrones	Espectroscopias por haz de fotones
<i>LEED</i> , difracción de electrones de baja energía (genera emisión de electrones)	<i>FTIR</i> , espectroscopia infrarroja (genera emisión de fotones)
<i>EDX</i> , energía de rayos X dispersados (genera emisión de electrones)	Emisión Raman, espectroscopia raman láser (genera emisión de fotones)
<i>AES</i> , espectroscopia de electrones Auger (genera emisión de electrones)	<i>XPS</i> , espectroscopia de fotoelectrones por rayos X (genera emisión de electrones)
<i>EIID</i> , desorción de iones por impacto de electrones (genera emisión de iones)	<i>UPS</i> , espectroscopia de fotoelectrones por radiación ultravioleta (genera emisión de electrones)

La elección de la técnica de caracterización se hace de acuerdo a que nivel de penetrabilidad sobre la superficie de la muestra que se quiere estudiar, que esencialmente depende de la energía de impacto y del tipo de haz que se hace incidir sobre la superficie.

### I.5.2.1. Espectroscopia fotoelectrónica<sup>[43]</sup>

La espectroscopia fotoelectrónica utiliza la fotoionización y el análisis dispersivo de las energías de fotoelectrones emitidos, para estudiar la composición y el estado electrónico de la superficie de una muestra.

De acuerdo a la fuente de la radiación excitante que se emplea, en el estudio de superficies esta técnica se subdivide en:

- a) Espectroscopia de fotoelectrones por rayos X (*XPS*). En la que se utiliza radiación de rayos X blandos (200-2000 eV) para examinar niveles atómicos interiores.
- b) Espectroscopia de fotoelectrones por radiación ultravioleta (*UPS*). En la que se utiliza radiación ultravioleta en vacío para examinar niveles de valencia.

Por otro lado, el desarrollo de fuentes de radiación sincrotrónica ha favorecido estudios de alta resolución, en virtud de que comprende un amplio y más completo intervalo de energía (5 – 5000 eV). Sin embargo, su uso en relación a las otras técnicas es mínimo debido a su costo, complejidad y disponibilidad.

#### I.5.2.1.1. Fundamentos físicos de la espectroscopia fotoelectrónica

La espectrometría fotoelectrónica se basa en el proceso de la incidencia de un fotón y la emisión de un electrón.

La energía de un fotón está dada por la relación

$$E = h\nu \quad (10)$$

donde  $h$  es la constante de Planck ( $6.62 \times 10^{-34}$  Js) y  $\nu$  es la frecuencia de la radiación (Hz).

En la espectroscopia fotoelectrónica se emplean fuentes de radiación monocromática (i.e. fotones de energía fija).

En *XPS* el fotón se absorbe por un átomo de una molécula o de un sólido, produciendo ionización y la emisión de un electrón del interior (capa interna).

Mientras que, en *UPS* los fotones interactúan con los electrones de los niveles de valencia de una molécula o un sólido, causando ionización, con la liberación de uno de los electrones de valencia.

La distribución de energías cinéticas de los electrones emitidos (i.e. el número de fotoelectrones emitidos como función de su energía cinética), se puede medir usando un analizador energético de electrones apropiado y, así, realizar un registro del espectro fotoelectrónico.

El proceso de fotoionización se puede considerar de varias maneras, uno desde un punto de vista global del proceso sería



donde la conservación de energía requiere

$$E(A) + h\nu = E(A^+) + E(e^-)$$

Como la energía del electrón es solamente cinética (*KE*), ésta se puede reordenar y así obtener la siguiente expresión para la *KE* del fotoelectrón

$$KE = h\nu - [E(A^+) - E(A)]$$

Una aproximación alternativa es considerar el modelo en una representación esquemática de un electrón que se desplaza a lo largo de líneas (Fig. I.5.3.); este modelo del proceso tiene el beneficio de la simplicidad.

Según el esquema, la energía de enlace *BE* se puede tomar directamente de la medición de la energía justamente requerida, para mover el electrón en cuestión de su nivel inicial al nivel vacío y entonces, la energía *KE* del fotoelectrón está dada por

$$KE = h\nu - BE$$

NOTA- La energías de enlace ( $BE$ ) de los niveles de energía en los sólidos se miden convencionalmente con respecto a los niveles de Fermi del sólido, más que de los niveles vacíos. Esto involucra una pequeña corrección en la relación anterior con la finalidad de considerar la función de trabajo del sólido ( $\Phi$ ), pero para los propósitos de la discusión posterior esta corrección puede ser no considerada.

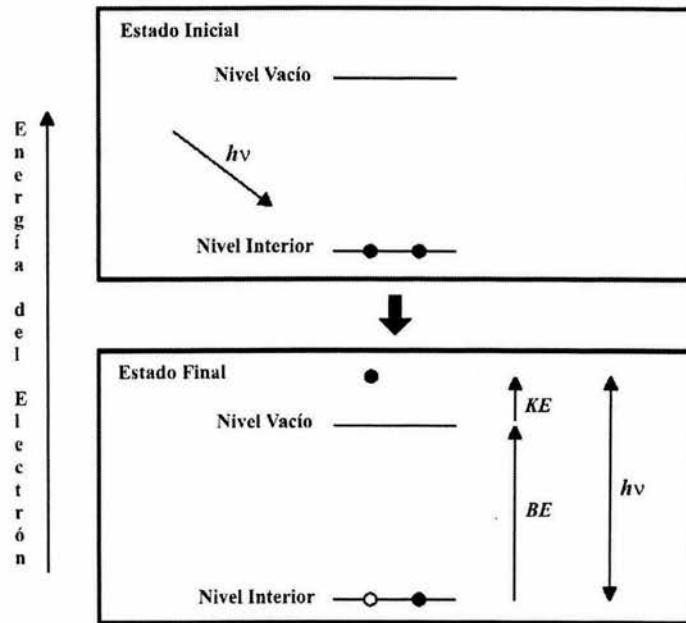


Fig. I.5.3. Esquema del proceso de fotoionización

### I.5.2.1.2. Características experimentales de la espectroscopia fotoelectrónica

Los requerimientos básicos para un experimento de fotoemisión ( $XPS$  o  $UPS$ ) son

1. Una fuente de fotones monoenergéticos (una fuente de rayos X para  $XPS$  o típicamente una lámpara de descarga de helio para  $UPS$ ).
2. Un analizador energía de electrones (el cual puede separar los electrones emitidos de acuerdo a su energía cinética, y así medir el flujo de electrones de una energía en particular).

3. Una cámara al alto vacío (para permitir que los fotoelectrones sean analizados sin interferencia debido a colisiones con gases residuales, Fig. I.5.4.).

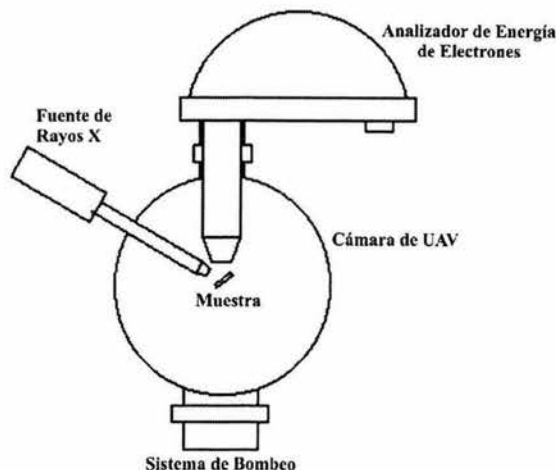


Fig. I.5.4. Esquema típico de un sistema de fotoemisión

Existen diferentes diseños para el analizador de energía de electrones, pero la opción preferida para los experimentos de fotoemisión es un analizador hemisférico concéntrico (CHA por sus siglas en inglés), que usa un campo eléctrico entre las dos superficies hemisféricas para separar los electrones de acuerdo a su energía cinética.

### I.5.2.1.3. Espectroscopia de fotoelectrones por rayos X

Para todo elemento, existe una energía de enlace característica, asociada a cada orbital atómico interior, i.e., cada elemento presenta un conjunto característico de picos en el espectro fotoeléctrico, a energías cinéticas determinadas por la energía del fotón y las respectivas energías de enlace.

La aparición de picos a energías particulares indica la presencia de un elemento específico en la muestra en estudio, más aún, la intensidad de los picos está relacionada con la concentración del elemento en esa región de la muestra. De este modo, esta técnica proporciona un análisis cuantitativo de la composición de la superficie.

Las fuentes de rayos X que comúnmente se usan son radiación  $K_{\alpha}$  del Mg :  $h\nu = 1253.6$  eV y radiación  $K_{\alpha}$  del Al :  $h\nu = 1486.6$  eV.

En consecuencia, los fotoelectrones emitidos tienen un intervalo de energías de 0 – 1250 eV o 0 – 1480 eV, dependiendo de la fuente. En virtud de que estos electrones tienen un recorrido libre medio inelástico (*IMFP* por sus siglas en inglés) muy corto en los sólidos, la técnica es necesariamente sensitiva a la superficie.

El diagrama de la Fig. I.5.5. muestra un espectro real *XPS* para una muestra metálica de paladio (Pd) usando radiación  $MgK\alpha$ . Donde para confrontar las señales quizás sea conveniente recordar que la configuración electrónica del paladio es  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^{10}$ .

Los picos principales del espectro ocurren a energías de 330, 690, 910 y 920 eV.

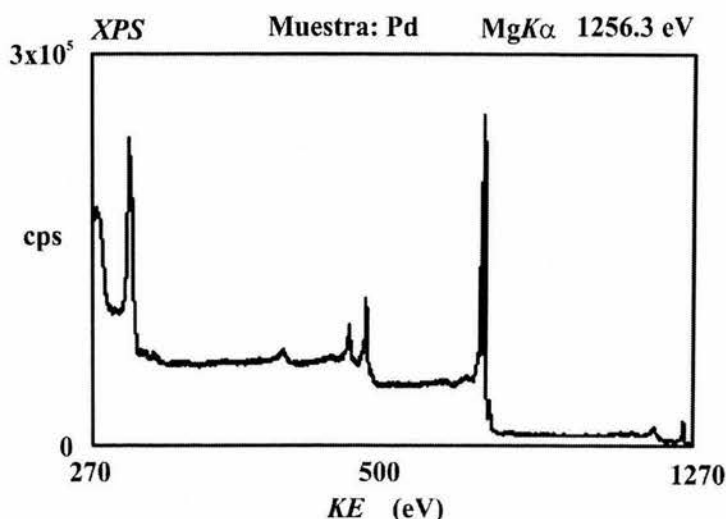


Fig. I.5.5. Espectro real *XPS* de Pd metálico.

Al conocer la energía de la radiación es una tarea sencilla transformar el espectro para graficar el número de cuentas contra *BE* en lugar de *KE* (Fig. I.5.6.). Y ahora el pico más intenso aparece a una energía de enlace de 335 eV.

Inspeccionando por debajo de los niveles de energía alta se tiene que

1. La emisión en la banda de valencia (*4d*, *5s*) sucede a una energía de enlace de 0 – 8 eV, medida respecto al nivel de Fermi o alternativamente, a 4 – 12 eV, si se mide con respecto al nivel vacío.

2. La emisión de los niveles  $4p$  y  $4s$  proporciona picos débiles a 54 y 88 eV, respectivamente.
3. El pico más intenso a 335 eV se debe a la emisión de los niveles  $3d$  de los átomos de Pd, mientras los niveles  $3p$  y  $3s$  proporcionan unos picos a 534, 561 eV y 673 eV respectivamente.
4. El pico restante que no corresponde a una señal *XPS*, es un pico Auger proveniente de una emisión producida por rayos X. Ésta ocurre a una energía cinética de 330 eV, que no tiene correspondencia con ninguna energía de enlace.

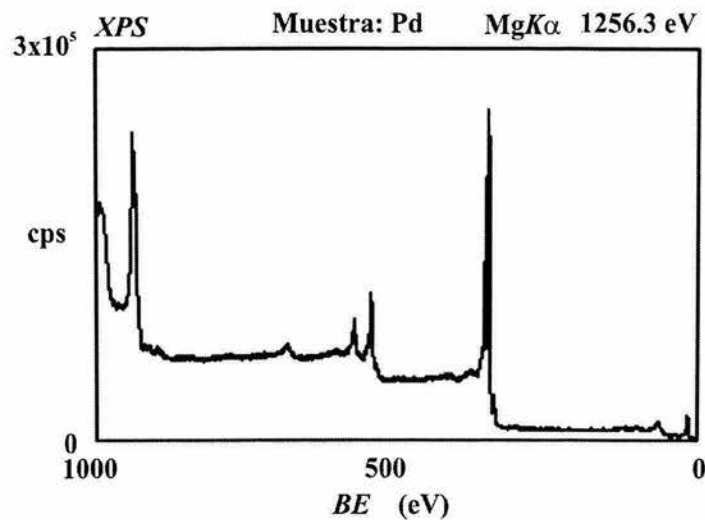


Fig. I.5.6. Espectro *XPS* como función de *BE* en lugar de *KE*.

En la Fig. I.5.7. se presenta la asignación de etiqueta a los picos. Resulta conveniente hacer notar que

- existen diferencias en la naturaleza del ancho en los diferentes picos de fotoemisión
- la intensidad de los picos no está simplemente relacionada con los orbitales ocupados por los electrones.

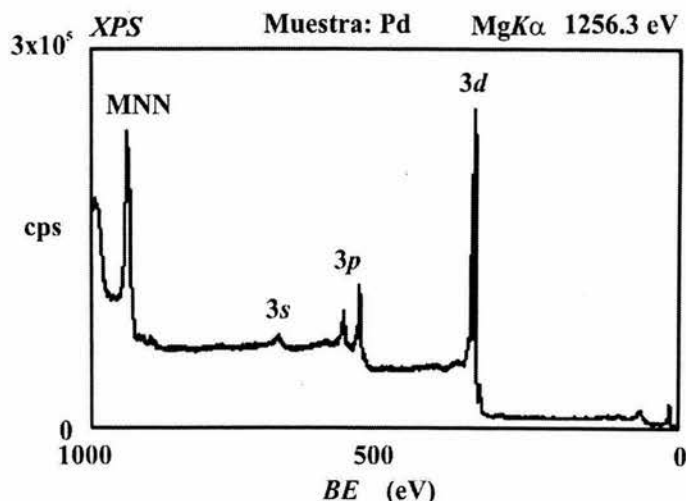


Fig. I.5.7. Espectro XPS en el que se identifican los picos máximos.

#### I.5.2.2.4. Desdoblamiento espectral espín-orbita

Una inspección minuciosa de los espectros muestra que la emisión desde algunos niveles (con mayor obvedad en los  $3p$  y  $3d$ ) presenta más de un sólo pico de fotoemisión. Esto se puede ver claramente si, por ejemplo, se expande el espectro en la región de emisión  $3d$  (Fig. I.5.8.).

La fotoemisión  $3d$  es, de hecho, un desdoblamiento de dos picos, uno a 334.9 eV y el otro a 340.2 eV, con una razón de intensidad de 3:2. Este efecto es a causa del acoplamiento espín-orbita en el estado final del proceso. La configuración electrónica interna del estado inicial del Pd es

$$(1s)^2 (2s)^2 (2p)^6 (3s)^2 (3p)^6 (3d)^{10} \dots,$$

con todas sus subcapas completamente llenas.

La separación de un electrón de la subcapa  $3d$  por fotoionización conduce a una configuración  $(3d)^9$  para el estado final – como los orbitales  $d$  ( $l = 2$ ) tienen momento orbital angular diferente de cero, provoca un acoplamiento entre el momento de espín y momento orbital angular no apareados.

El acoplamiento espín-orbita generalmente se trata con uno de dos modelos que corresponden a dos situaciones límite en que el acoplamiento puede ocurrir, siendo estos la aproximación acoplamiento  $LS$  (o Russel-Saunders) y la aproximación acoplamiento  $j-j$ .



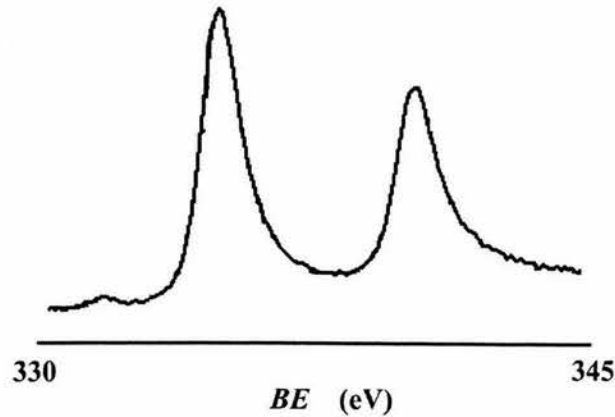


Fig. I.5. 8. Desdoblamiento del pico 3d.

Si se considera el estado ionizado final del Paladio con la aproximación acoplamiento Russell-Saunders, la configuración  $(3d)^9$  da lugar a dos estados (ignorando cualquier acoplamiento con los niveles de valencia), los cuales difieren ligeramente en energía y en sus degeneraciones.

$${}^2D_{5/2} \qquad g_J = 2 \times \{5/2\} + 1 = 6,$$

$${}^2D_{3/2} \qquad g_J = 2 \times \{3/2\} + 1 = 4,$$

Estos dos estados provienen del acoplamiento de los vectores  $L = 2$  y  $S = 1/2$  para los valores de  $J$  permitidos  $3/2$  y  $5/2$ . El estado final de energía más baja es aquel en que  $J$  es máxima (en vista de que la capa está llena más de la mitad), i.e.  $J = 5/2$ , por tanto esto proporciona el pico de energía de enlace más baja. La intensidad relativa de los dos picos refleja las degeneraciones de los estados finales ( $g_J = 2J + 1$ ), lo cual en su momento determina la probabilidad de transición a tal estado durante la ionización.

La aproximación del acoplamiento  $j-j$  se aplica mejor sólo para iluminación de átomos y este desdoblamiento puede ser descrito usando acoplamientos electrónicos individuales  $l-s$ . En este caso el momento angular resultante proveniente de la única vacancia en la capa  $d$  donde un electrón (o vacancia) tiene  $l = 2$  y  $s = 1/2$  lo que, de nueva cuenta, proporciona los valores  $j$  permitidos de  $3/2$  y  $5/2$ , con el último correspondiente al de energía más baja (Fig. I.5.9.).

Este desdoblamiento espín-orbita no se evidencia en los niveles  $s$  ( $l = 0$ ), pero estos se presentan para los niveles interiores  $p$ ,  $d$  y  $f$ , los cuales muestran dobletes espín orbita característicos.

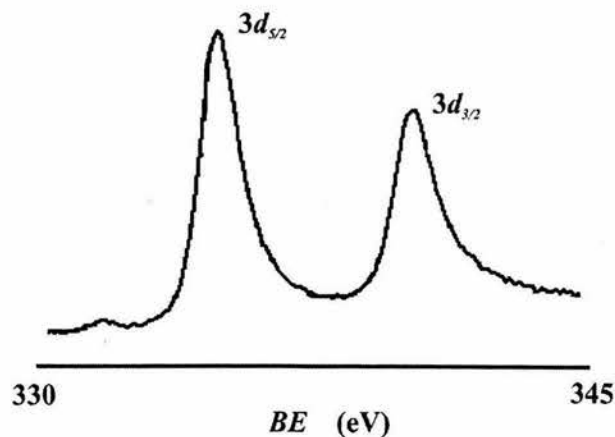


Fig. I.5.9. Acoplamiento  $l$ - $s$  para el nivel  $d$ .

#### I.5.2.2.5. Corrimientos químicos espectrales

La energía exacta de enlace de un electrón depende no sólo del nivel del cual se produce la fotoemisión, sino también

1. Del estado de oxidación básico del átomo y
2. del ambiente químico y físico local.

Los cambios en cualquiera de los parámetros anteriores producen un pequeño corrimiento en la posición de los picos del espectro, esto se conoce como corrimiento químico.

Tales corrimientos son fácilmente observables e interpretables en el espectro  $XPS$  (a diferencia de los espectros Auger) debido a que la técnica

- es de resolución intrínseca alta (ya que los niveles interiores son discretos y generalmente de una energía bien definida), y
- es un proceso de un electrón (esto simplifica la interpretación).

Los átomos con estado de oxidación altamente positiva exhiben una energía de enlace alta debido a la interacción coulombiana extra entre el electrón fotoemitido y el ión producido. *Esta capacidad para discriminar entre diferentes estados de oxidación y ambientes químicos, es uno de los mayores potencialidades de la técnica XPS.*

En la práctica, la capacidad de resolver la diferencia entre átomos que exhiben un ligero corrimiento químico se ve limitado por el ancho de los picos el cual está regido por una combinación de factores, especialmente por

- el ancho intrínseco del nivel inicial y el tiempo de vida del estado final,

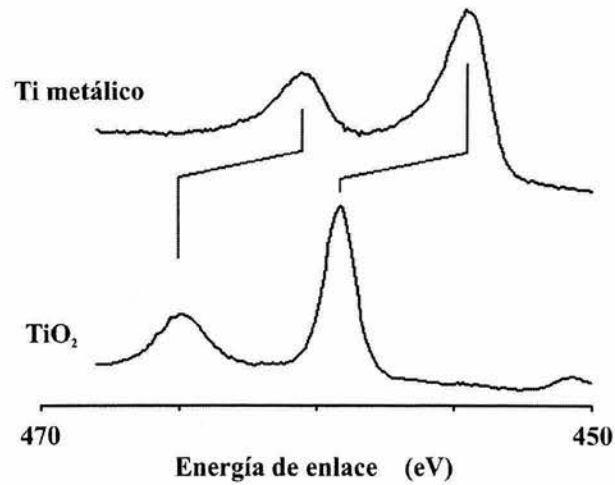


Fig. I.5.10. Corrimiento de picos debido al estado químico de la superficie.

- el ancho de banda de la radiación incidente – el cual para fuentes tradicionales de rayos X, sólo se pueden mejorar usando monocromadores de rayos X y
- el poder de resolución del analizador de energías de electrones.

En la mayoría de los casos, el segundo factor contribuye de forma mayor a incrementar el ancho de banda total (Fig. I.5.10.).

## Capítulo II

### Desarrollo experimental

#### II.1. Materiales

##### II.1.1. Semiconductores

##### II.1.2. Reactivos químicos

#### II.2. Procedimiento experimental

#### II.3. Caracterización de las superficies

##### II.3.1. Caracterización topográfica

##### II.3.2. Caracterización espectroscópica

#### II.4. Propuesta de las reacciones químicas promotoras del proceso de grabado químico anisotrópico aplicado a las superficies de los semiconductores

##### II.4.1. Superficie (100) de InP

##### II.4.2. Superficie (100) de GaAs

##### II.4.3. Superficie (100) de InSb

##### II.4.4. Superficie (100) de GaSb

##### II.3.5. Superficie (100) de GaP

## Capítulo II.

### Desarrollo experimental

#### II.1. Materiales

El proceso de grabado químico húmedo se realizó sobre superficies de semiconductores monocristalinos del tipo III-V con una orientación (100) y acabado calidad espejo. La decisión de elegir esta orientación se tomó a partir de los resultados reportados en la literatura<sup>[19-30]</sup>, que señalan la formación de ciertos patrones con ordenamiento regular. Con el propósito de obtener estructuras lo mejor definidas, se utilizaron reactivos con pureza de reactivo grado analítico, esto último, para evitar alteraciones ocasionadas por la presencia excesiva de impurezas en las soluciones en el proceso de grabado.

##### II.1.1. Semiconductores

Las muestras de semiconductores expuestas al grabado, se obtuvieron a partir de obleas de InP, GaAs, GaP, InSb y GaSb. En la Tabla II.1.1. se lista su orientación cristalográfica y la concentración de su respectivo dopante, las cuales fueron proporcionadas por el fabricante (Atomergic Chemetals Corp.).

**Tabla II.1.1. Semiconductores monocristalinos, expuestos a grabado químico anisotrópico.**

Semiconductor	Orientación	Tipo	Dopante	Concentración de portadores
InP	(100) ± 0.2°	n	S	5.5 x 10 <sup>18</sup> cm <sup>-3</sup>
GaAs	(100) ± 0.5°	n	Te	1 – 5 x 10 <sup>17</sup> cm <sup>-3</sup>
GaP	(100) ± 0.5°	p	Zn	1 – 2 x 10 <sup>18</sup> cm <sup>-3</sup>
GaSb	(100) ± 0.5°	n	Te	6 – 8 x 10 <sup>17</sup> cm <sup>-3</sup>
InSb	(100) ± 0.5°	n	Te	3 – 5 x 10 <sup>17</sup> cm <sup>-3</sup>

##### II.1.2. Reactivos químicos

Los reactivos químicos que se usaron en la preparación de las soluciones grabantes, así como los solventes para el proceso de lavado de las muestras, antes y después de grabado, se listan en la Tabla II.1.2., donde aparecen algunas especificaciones del fabricante (J.T. Baker). Hay que mencionar que todos estos reactivos tienen una pureza grado analítico.

**Tabla II.1.2. Reactivos químicos grado analítico, que se emplearon para la elaboración de las soluciones grabantes.**

Reactivo	Formula química	Densidad (kg/m <sup>3</sup> )	Concentración %
Ácido nítrico	HNO <sub>3</sub>	1.41	64.8 - 65.2
Ácido clorhídrico	HCl	1.18	36.5 - 38.0
Ácido fosfórico	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	1.69	85.0 - 87.0
Peroxido de hidrógeno	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	1.11	30
Agua tridestilada	H <sub>2</sub> O	1.00	
Acetona	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CO	0.79	99.7%

### II.1.2.1. Soluciones grabantes

A partir de la revisión de resultados que se reportan en la literatura, que presentan la preparación de soluciones químicas para producir grabado anisotrópico en superficies de diferentes semiconductores, se elaboró una serie de soluciones asociada a cinco semiconductores monocristalinos del tipo III-V, (Tabla II.1.2.1), con la finalidad de obtener grabados con patrones regulares, y así estudiar la relación topográfica de estos patrones con la estructura cristalográfica del material y establecer una explicación del efecto de las soluciones grabantes sobre las superficies al producir estos acabados.

**Tabla II.1.2.1. Soluciones elaboradas para el grabado químico de los diferentes semiconductores, así como respectivas temperaturas a las que se realizaron los procesos.**

Semiconductor	Solución química grabante	Proporción	Temperatura °C
InP	HCl	concentrado	22-24
GaAs	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> + H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> + H <sub>2</sub> O	1:1:1	80
InSb	HNO <sub>3</sub> + HCl	1:1	40
GaSb	HCl + H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> + H <sub>2</sub> O	1:1:2	5
GaP	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	concentrado	22 - 24

## II.2. Procedimiento experimental

El proceso de grabado consistió inicialmente, en cortar muestras cuadradas pequeñas (5 mm por lado, aproximadamente) de cada oblea de semiconductor, realizando los cortes en la dirección  $[011]$  y  $[0\bar{1}1]$ , con la finalidad de establecer una referencia para la orientación de los patrones que se fueran generando por el grabado. Las superficies se lavaron en acetona dentro de una cuba ultrasónica, por 3 minutos, y el secado se realizó exponiendo la muestra a un flujo de nitrógeno de pureza ultra alta (99.999%). En algunos casos fue

necesario eliminar la capa de trabajo en frío que presentaron los semiconductores (InP, InSb), como resultado del proceso de pulido por parte del fabricante. Esto con la finalidad de que los procesos de grabado fueran más eficientes. La eliminación de esta capa se hizo sumergiendo la muestra de InP en una solución de  $\text{HNO}_3 + \text{HCl}$  a  $40^\circ\text{C}$ , durante 1 minuto y la de InSb en una solución de  $\text{HNO}_3 + \text{HCl} + \text{H}_2\text{O}$  a  $22 - 24^\circ\text{C}$  durante 1 minuto. La razón de la eliminación de esta capa es un resultado puramente experimental observado durante los procesos de grabado. En el caso de otros semiconductores (GaAs, GaSb y GaP) no fue necesario eliminar esta capa antes del grabado debido a que no modificaron de manera considerable el proceso.

El proceso de grabado se realizó por inmersión de la muestra en un volumen de 30 ml de solución nueva para cada muestra, con la finalidad de evitar la saturación de dicha solución por efecto de la disolución del material que se está grabando. En la Tabla II.1.2.1. se listan las soluciones utilizadas para cada semiconductor, así como la temperatura a la que se realizó el proceso. Para controlar la temperatura de la solución, que en la mayoría de los casos se modifica localmente durante los procesos, se coloca un termómetro de mercurio para monitorearla. Asimismo se mantiene en un régimen de agitación lento con un agitador magnético para homogenizar la solución. En los procesos en que se requiere que la temperatura de la solución esté por encima de la del medio ambiental, grabado del GaAs, InSb y GaP, se utilizó una parrilla calefactora (Fig. II.2.1.(a)). Para el caso en que la temperatura requerida para la solución esté por debajo de la temperatura ambiente, grabado del GaSb, se utilizó un baño maría de agua enfriada con hielo (Fig. II.2.1.(b)). Para introducir las muestras en los recipientes se colocaron, una a la vez, en un soporte de teflón que permitió el libre paso de la solución.

Para establecer los tiempos de los procesos de grabado, se registra cada lapso de tiempo que se mantienen sumergidas, entonces se extraen e inmediatamente se enjuagan en agua tridestilada por unos segundos, para eliminar los excesos de la solución. A continuación se sumergen en acetona para eliminar los restos de agua en la superficie y finalmente se secan con un flujo de nitrógeno de pureza ultra alta (99.999%). De esta forma se obtienen las muestras a diferentes tiempos de grabado, de los 20 segundos a los 12 minutos dependiendo del semiconductor y las condiciones del proceso. Para estimar cuantitativamente el efecto del grabado sobre la muestra, se registra la pérdida de masa con respecto al tiempo de

grabado, utilizando una balanza analítica marca Sartorius modelo CP225D con una resolución de  $10^{-5}$  g, y una incertidumbre de  $\pm 2 \times 10^{-5}$  g. Cada muestra, se pesa al inicio del proceso y al final una vez que está grabada y secada perfectamente. De estos datos se calcula el cambio de masa para cada tiempo de grabado.

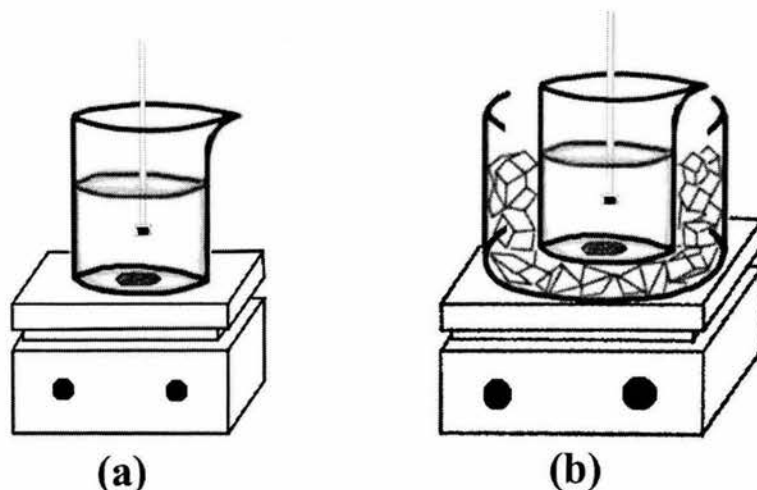


Fig. II.2. 1. Esquema de la elaboración de grabado químico: a) proceso en que la solución está a una temperatura mayor a la ambiente, b) proceso donde la temperatura de la solución está por debajo de la ambiente.

## II.3. Caracterización de las superficies

### II.3.1. Caracterización topográfica

La caracterización topográfica de las estructuras obtenidas por el grabado químico en cada una de las muestras, se hizo utilizando la técnica de microscopía de fuerza atómica en modo contacto, usando un equipo AutoProbe CP, de la compañía Park Scientific Instruments, empleando como sonda un cantilever con una constante elástica de 0.26 N/m y una frecuencia de resonancia de 40 kHz. El estudio topográfico se inicia fijando la muestra a un soporte portamuestras que se coloca en el scanner. A continuación se hace una inspección óptica de la muestra para ubicar la sonda correctamente sobre la superficie y observar la orientación que tienen las estructuras formadas (si existe) respecto a las direcciones de los cortes realizados de la muestra. Una vez seleccionada una región, se procede a hacer un barrido iniciando con una resolución mediana para tener una vista panorámica de la estructuración de la superficie y continuando con una mayor hasta que las dimensiones de



las estructuras del grabado logren medirse con precisión confiable (del orden de unos cuantos nanómetros).

### II.3.2. Caracterización espectroscópica

Para estudiar el estado químico de las superficies expuestas al grabado químico se empleó la técnica de Espectroscopia de Fotoelectrones por Rayos X (*XPS*) que consiste de un sistema de ultra alto vacío VG-Scientific Microtech Multilab ESCA2000, con un detector analizador CLAM4 MCD. Como fuente de rayos X se utilizó la correspondiente al Mg  $K_{\alpha}$  ( $h\nu = 1253.6$  eV) con una intensidad de corriente de 20mA, con ánodo polarizado a 15kV. El espectro *XPS* se obtuvo a  $55^{\circ}$  respecto de la normal a la superficie con un paso de energía constante  $E_0 = 50$  eV y 20eV para barrido completo y espectros de alta resolución, respectivamente. Se hizo el análisis con el software SD@P usando el factor de sensibilidad reportado por Scofield y corrigiendo la función de transmisión del analizador de electrones<sup>[44]</sup>. La presión del sistema durante la medición se mantuvo a  $1 \times 10^{-8}$  mbar. La posición en energía se calibró con la banda de Ag  $3d^{5/2}$  en la posición de 368 eV, con una resolución (FWHM) de 1.2 eV.

## II.4. Propuesta de las reacciones químicas promotoras del proceso de grabado químico anisotrópico aplicado a las superficies de los semiconductores

Durante la formación del grabado químico sobre la superficie de los semiconductores, están involucrados tanto el proceso de oxidación como el de reducción. A continuación se presenta una propuesta intuitiva, que intenta describir las reacciones químicas que posiblemente tienen lugar en las superficies de los semiconductores en las diferentes etapas de cada proceso de grabado y que dan lugar a la formación del grabado.

### II.4.1. Superficie (100) de InP

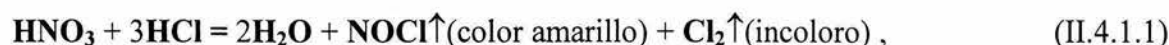
Antes del proceso de grabado debe de considerarse que la superficie de la oblea de **InP** está constituida por una capa de trabajo en frío, que se forma a partir del proceso de pulido que le aplica el fabricante a las obleas. En consecuencia, la superficie debe de estar formada por el compuesto base **InP** y sus óxidos nativos más estables **In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>** y **P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>**.

### II.4.1.1. Eliminación de la capa de trabajo en frío para la superficie (100) de InP

Para iniciar el proceso de grabado, es necesario eliminar la capa de trabajo en frío de la superficie del semiconductor. Con tal finalidad se emplea la siguiente solución química

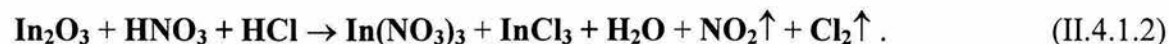
$\text{HNO}_3 + \text{HCl}$  en proporción 1:1 a una temperatura  $T = 40^\circ\text{C}$ .

En vista de que el ácido nítrico concentrado, oxida al ácido clorhídrico durante el mezclado, se produce la siguiente reacción reversible

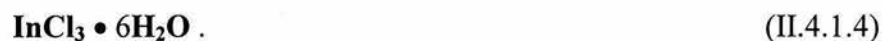


donde el  $\text{NOCl}$  y el  $\text{Cl}_2$  son agentes químicos oxidantes altamente reactivos.

Al introducir la muestra de **InP** en la solución, la reacción química que tiene lugar con el óxido  $\text{In}_2\text{O}_3$  de la superficie es



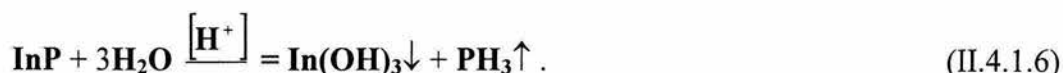
Esta es una reacción altamente exotérmica con la producción de un gas rojizo al momento del proceso. Los compuestos que resultan, forman sales de  $\text{In}^{3+}$ . Generalmente alrededor de estos compuestos se unen 6 moléculas de  $\text{H}_2\text{O}$ <sup>[44]</sup>



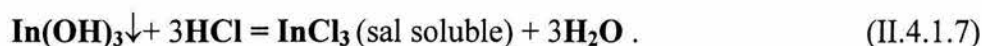
Con relación al otro óxido nativo de la superficie,  $\text{P}_2\text{O}_5$ , al introducirse en la solución experimenta un proceso de hidrolización, i.e.



Análogamente esto ocurre también con el material base **InP**, libre de óxidos



donde el **In(OH)<sub>3</sub>** es una base amorfa, que no es soluble en agua pero sí en uno de los ácidos que están involucrados



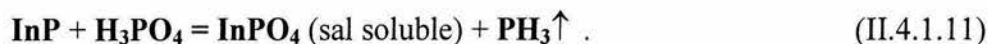
A pesar que durante la eliminación de la capa de trabajo en frío, los óxidos nativos desaparecen, al estar la nueva superficie expuesta al medio ambiente después del proceso de enjuague, la capa de óxido crece nuevamente, pero es más delgada comparada con la del inicio, así que no afecta de manera considerable el proceso de grabado.

#### II.4.1.2. Grabado químico de la superficie (100) de InP

Después de la eliminación de la capa de trabajo en frío para la elaboración del grabado sobre la superficie la muestra se sumerge en una solución donde el agente químico anisotrópico que se emplea es

**HCl** concentrado (36.8 % - 38 %), a temperatura ambiente ( $T = 22 - 24^\circ\text{C}$ )

en el proceso se tienen las siguientes reacciones químicas



Al concluir el grabado químico de la superficie del semiconductor, se supone que además de presentar un acabado con microestructura, la superficie debe de estar compuesta de las

siguientes especies químicas, aniones de  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$  y  $\text{PO}_4^{3-}$  atrapados con iones de  $\text{In}^{3+}$ , óxidos como:  $\text{In}_2\text{O}_3$ ,  $\text{P}_2\text{O}_5$  y el compuesto  $\text{InP}$ .

## II.4.2. Superficie (100) de GaAs

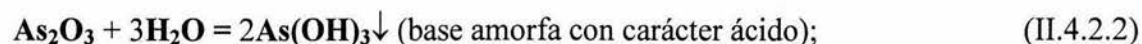
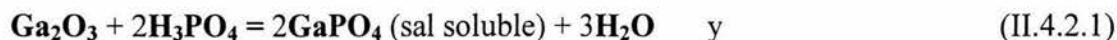
En el caso del grabado de la superficie (100) de **GaAs**, se ha observado que no es necesario eliminar la capa de trabajo en frío para obtener un acabado microestructurado definido. Esto es debido a que tal capa no afecta de manera considerable al proceso. Por lo que el grabado de este semiconductor se hace directamente.

### II.4.2.1. Grabado químico de la superficie (100) de GaAs

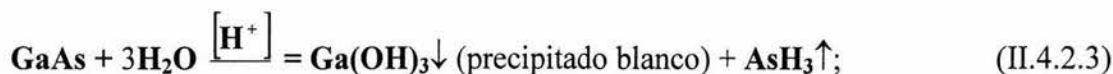
En el supuesto que la superficie del semiconductor está constituida por el compuesto de **GaAs** y los óxidos nativos  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  y  $\text{As}_2\text{O}_3$ , el proceso de grabado químico se realiza utilizando como solución la siguiente mezcla de reactivos

$\text{H}_3\text{PO}_4 + \text{H}_2\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$  en proporción 1:1:1 a una temperatura  $T = 80^\circ\text{C}$

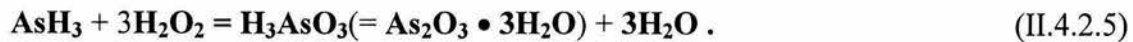
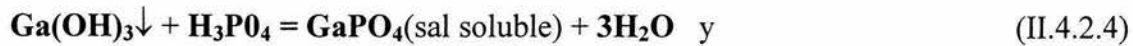
donde el  $\text{H}_2\text{O}_2$  en un ambiente ácido ( $\text{H}_3\text{PO}_4$ ) se descompone, formando oxígeno libre, agente altamente oxidante ( $\text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{O}$ ), que participa todo el tiempo oxidando la superficie de **GaAs** formando los óxidos  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  y  $\text{As}_2\text{O}_3$ , que se disuelven con los demás componentes de la solución de acuerdo a los siguientes procesos químicos



hidrólisis del **GaAs**



y las reacciones subsecuentes



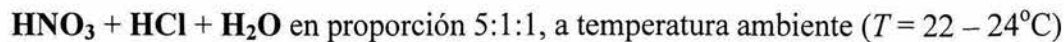
Finalmente, al terminar el proceso la nueva superficie con microestructura, además de estar compuesta por **GaAs** contiene aniones  $\text{PO}_4^{3-}$  químicamente adsorbidos con iones de  $\text{Ga}^{3+}$ , así como lo óxidos  $\text{As}_2\text{O}_3$  y  $\text{Ga}_2\text{O}_3$ .

### II.4.3. Superficie (100) de InSb

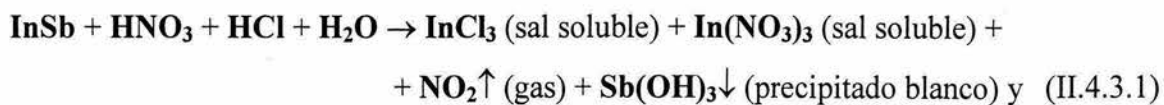
Para efectuar el proceso de grabado en la superficie del semiconductor **InSb**, a diferencia del **GaAs**, es necesario eliminar la capa de trabajo en frío, que esencialmente está constituida por el compuesto a base de **InSb**, y sus consiguientes óxidos  $\text{In}_2\text{O}_3$  y  $\text{Sb}_2\text{O}_3$ .

#### II. 4.3.1. Eliminación de la capa de trabajo en frío para la superficie (100) de InSb

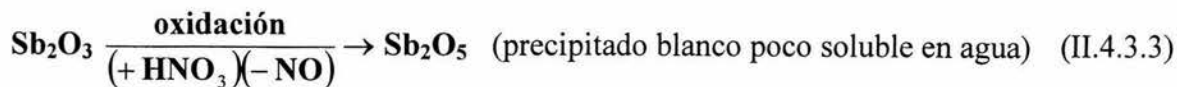
La solución empleada para eliminar la capa de trabajo en frío, está formada por la siguiente mezcla



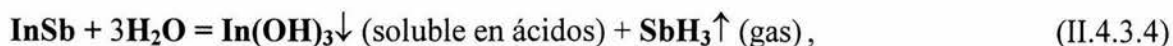
donde al introducir las muestras de **InSb**, las reacciones químicas que se producen son



El componente  $\text{HNO}_3$  que contiene la mezcla es muy oxidante, reacciona con el compuesto  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  (donde **Sb** tiene nivel de oxidación +3), transformándolo en  $\text{Sb}_2\text{O}_5$  (donde **Sb** tiene nivel de oxidación +5)



Mientras el **InSb** se hidroliza



### II.4.3.2. Grabado químico de la superficie (100) de InSb

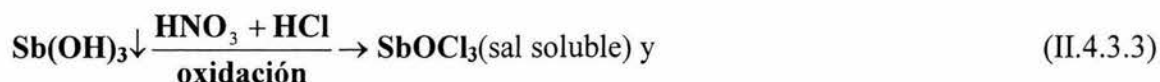
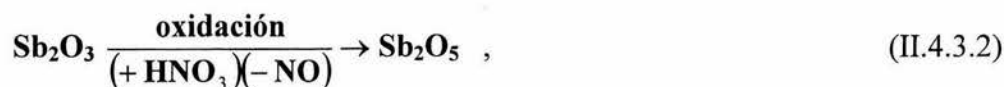
Después de la eliminar la capa de trabajo en frío, se supone que en la superficie prevalecen el compuesto base y sus óxidos **In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>** y **Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>** formando una capa delgada, así para el grabado químico de la superficie se utiliza la siguiente solución

**HNO<sub>3</sub> + HCl** en proporción 1:1, a una temperatura  $T = 40^\circ\text{C}$  .

Una mezcla de ácidos concentrados, que forma un ambiente “oxidante intenso”, que genera reacciones en sí misma con sus componentes



Que al sumergir la muestra, produce una oxidación del **Sb(III)** en **Sb(V)**



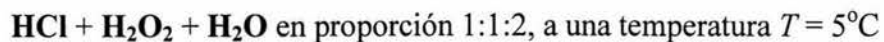
Al final la superficie grabada queda compuesta por los óxidos  $\text{Sb}_2\text{O}_5$  y  $\text{In}_2\text{O}_3$ , así como de los aniones de  $\text{Cl}^-$  y  $\text{NO}_3^-$  químicamente adsorbidos con iones de  $\text{In}^{3+}$  y el compuesto  $\text{InSb}$ .

#### II.4.4. Superficie (100) de GaSb

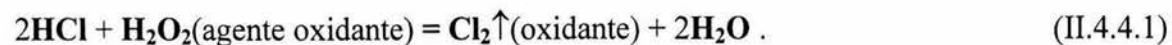
En el caso del grabado de la superficie de  $\text{GaSb}$ , no se requirió eliminar la capa de trabajo en frío, la cual está constituida por los óxidos nativos  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  y  $\text{Sb}_2\text{O}_3$ , así como el compuesto base  $\text{GaSb}$ .

##### II.4.4.1. Grabado químico de la superficie (100) de GaSb

Para realizar el grabado químico anisotrópico de la superficie de  $\text{GaSb}$ , se prepara la siguiente solución



que da lugar a un ambiente altamente ácido



Una vez que se introduce el semiconductor dentro de la solución se desarrollan las siguientes reacciones

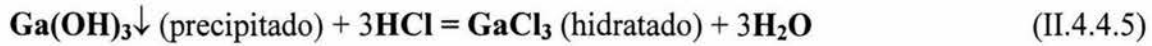
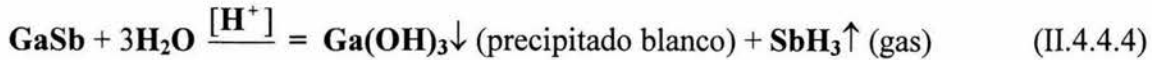


donde  $\text{Sb(III)}$  se oxida en  $\text{Sb(V)}$ .

Por otro lado,



Mientras que el **GaSb** se hidroliza en el ambiente ácido



Quedando en la superficie final grabada los óxidos **Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>** y **Sb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>**, al igual que aniones **Cl<sup>-</sup>** químicamente adsorbidos con iones **Ga<sup>3+</sup>**, además del compuesto **GaAs**.

### II.4.5. Superficie (100) de GaP

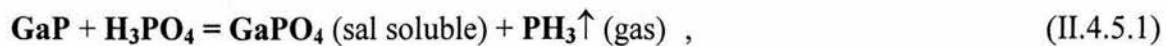
El grabado químico de la superficie del semiconductor **GaP** no requirió la eliminación previa de la capa de trabajo en frío, así que el proceso se realizó directamente sobre la capa que se propone estaría formada principalmente de **GaP** como compuesto base y los óxidos **Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>** y **P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>**.

#### II.4.5.1 Grabado químico de la superficie (100) de GaP

El ácido al que se expone el semiconductor, para fines de grabado es

**H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>** a una temperatura  $T = 180^\circ\text{C}$ ,

que al estar en contacto con el material genera las siguientes reacciones



y solubilización de **Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>**,



Mientras que el **P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>** reacciona con **H<sub>2</sub>O**, que parcialmente contiene el ácido **H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>**, dando lugar a las siguientes formas hidratadas



**HPO<sub>3</sub>, H<sub>4</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub> y el propio H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> .**

(II.4.5.3)

Al final en la superficie grabada se encuentran las siguientes especies de óxidos **Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>** y **P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>**, los aniones **PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>** químicamente adsorbidos con iones **Ga<sup>3+</sup>** y el compuesto base **GaP**.

#### **NOTA**

Es necesario mencionar que los óxidos **In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>**, **P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>**, **As<sub>2</sub>O<sub>3</sub>**, **Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>** y **Sb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>**, que se forman en las superficies de los semiconductores al final de los procesos de grabado, se encuentran hidratados en todos los casos debido se trabaja en un medio húmedo.

Esta propuesta eventualmente se comparará con los resultados experimentales del estudio por *XPS*, que permitirá evaluar que tan apegados a la realidad resultan los mecanismos químicos que aquí se presentan.

## Capítulo III

### Presentación y discusión de resultados

**III.1. Microscopia de fuerza atómica de las superficies grabadas**

**III.2. *AFM* de las superficies (100) de fosfuro de indio**

**III.3. Espectroscopia *XPS* de las superficies (100) grabadas de InP**

**III.4. *AFM* de las superficies (100) de arseniuro de galio**

**III.5. Espectroscopia *XPS* de las superficies (100) grabadas de GaAs**

**III.6. *AFM* de las superficies (100) de antimoniuro de indio**

**III.7. *AFM* de las superficies (100) de antimoniuro de galio**

**III.8. *AFM* de las superficies (100) de fosfuro de galio**

## Capítulo III.

### Presentación y discusión de resultados

#### III.1. Microscopía de fuerza atómica de las superficies grabadas

Por microscopía de fuerza atómica, se obtuvieron micrografías de la evolución topográfica de las estructuras que se forman en las superficies de los semiconductores dependiendo del tiempo de exposición al grabado químico. Dada la cantidad de variables que intervienen en el proceso, el seguimiento se realizó en muestras obtenidas bajo condiciones consideradas como óptimas para la formación de patrones regulares, lo que es el objetivo de este trabajo. Por otro lado, la caracterización consistió en realizar barridos a una resolución que permita tener una visión panorámica de la superficie grabada y, en otros casos, barridos de mayor resolución hasta donde las dimensiones del estructurado lo permitieran. Un ejemplo de ello son las imágenes en la Fig. III.1.1 que muestran el grabado químico de la superficie de InP durante 30 segundos, en la solución de HCl a temperatura ambiente (sección II.4.1.2).

En la Fig. III.1.1. se observa la formación de una estructura regularmente ordenada. En la micrografía Fig. III.1.1. f), la de mayor resolución, se puede apreciar el revelado de ciertos nanogranulos en los bordes de las estructuras ordenadas.

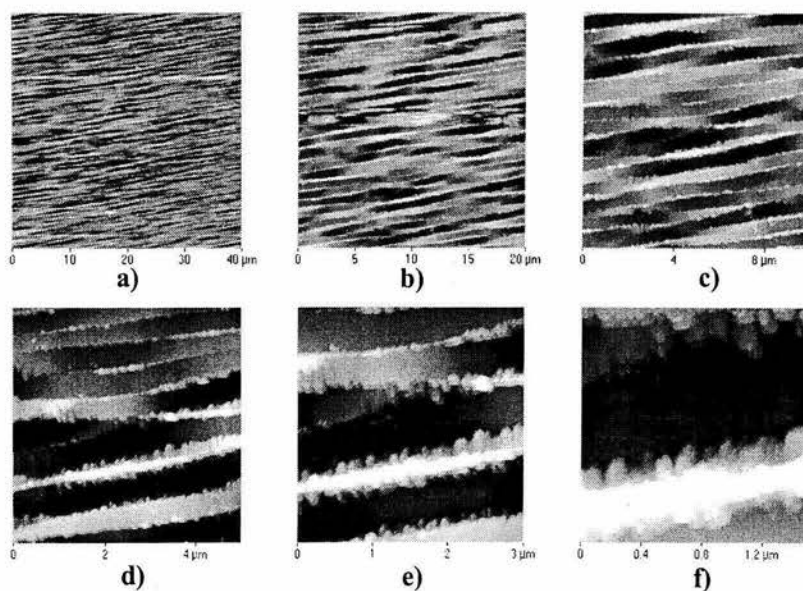


Fig. III.1.1. Micrografías a diferentes resoluciones, que permiten apreciar a detalle la nanoestructuración de los microcanales de la superficie de InP grabada en HCl concentrado durante 30 segundos: a)  $40 \times 40 \mu\text{m}^2$ , b)  $20 \times 20 \mu\text{m}^2$ , c)  $10 \times 10 \mu\text{m}^2$ , d)  $5 \times 5 \mu\text{m}^2$ , e)  $3 \times 3 \mu\text{m}^2$  y f)  $1.5 \times 1.5 \mu\text{m}^2$ .

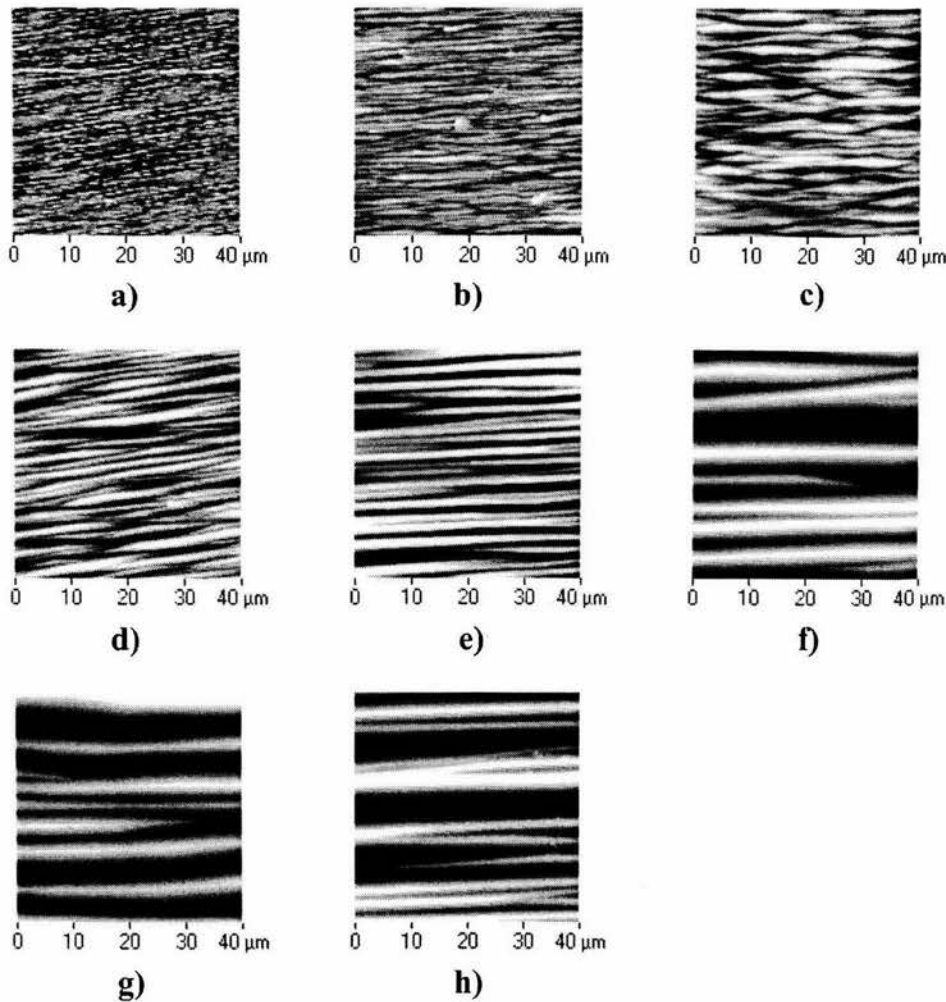


Fig. III.2.1. Evolución de los microcanales como función del tiempo de exposición al grabado químico, a) 0.3 minutos, b) 0.75 minutos, c) 1.5 minutos, d) 2 minutos, e) 3 minutos, f) 5 minutos, g) 7 minutos y h) 10 minutos.

### III.2. AFM de las superficies (100) de fosfuro de indio grabado

En las micrografías de  $40 \times 40 \mu\text{m}^2$  se muestra la evolución topográfica del grabado en la superficie del InP, como función del tiempo de exposición de la muestra en la solución (Fig. III.2.1). Cabe mencionar que la dirección en la que se forman estos microcanales es la  $[0\bar{1}1]$ , que tiene que ver con la orientación cristalográfica de la superficie que se expone al grabado, que en este caso corresponde al plano (100) del InP. Si la observación del grabado se realiza en la cara posterior del semiconductor, plano  $(\bar{1}00)$ , los microcanales se forman en la dirección  $[011]$ . Este cambio de orientación tiene que ver con la estructura blanda cinc que tiene el semiconductor. Un parámetro cuantitativo de esta evolución se obtiene al medir el ancho promedio de los microcanales que aparecen en ellas, como se muestra en la Fig.

III.2.2, donde se observa un comportamiento lineal en el ensanchamiento que experimentan estos microcanales con el tiempo de grabado, lo que de alguna manera denota una disolución en igual proporción en las paredes de estos microcanales.

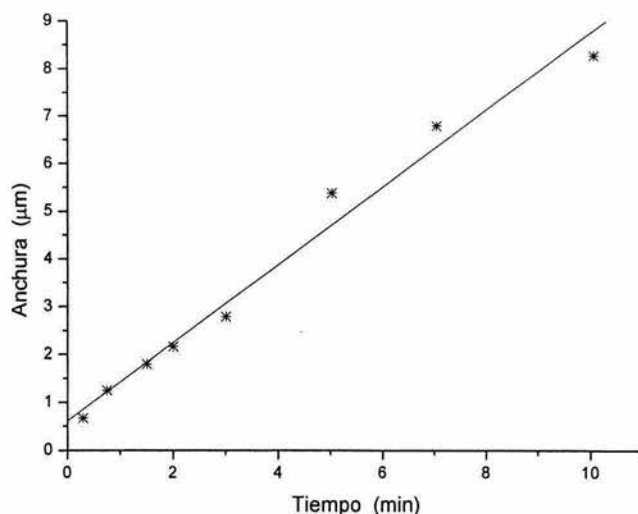


Fig. III.2.2. La variación del ensanchamiento de los microcanales, conforme aumenta el tiempo de grabado, para  $T = 22^{\circ}\text{C}$ .

Otro detalle apreciable en las micrografías de la Fig. III.2.1 es la presencia de imperfecciones en los microcanales, que desaparecen a medida que el tiempo de grabado aumenta, formando líneas más limpias y definidas. Estas imperfecciones pueden deberse a esfuerzos o defectos en la superficie del semiconductor.

Complementario al estudio topográfico, hecho para la muestra grabada a  $22^{\circ}\text{C}$ , se obtuvo la curva cinética del proceso, considerando para ello que se trata de una reacción pseudomonomolecular de primer orden<sup>[5]</sup>, que consiste en graficar el logaritmo de la variación de la masa de la muestra en cuestión como función del tiempo de grabado (Fig. III.2.3).

Aunque el estudio topográfico no se realizó para otras temperaturas de grabado para superficies de InP, sí se hizo un registro de datos para la cinética de otras dos temperaturas inferiores a  $22^{\circ}\text{C}$ ,  $5^{\circ}\text{C}$  y  $11^{\circ}\text{C}$ , Fig.III.2.4.

Analizando con detalle la distribución de los puntos que describen las curvas cinéticas de los grabados, Fig. III.2.3. y III.2.4, se observa que están formadas por varios intervalos, donde el primero de ellos corresponde al *intervalo de inducción*, primeros 100 segundos en cada proceso, donde el registro de datos del cambio gravimétrico es complicado (por lo

cual no aparecen). Lo que acontece en esta parte del proceso, es la formación lenta de la interfase de reacción entre la solución y la superficie del semiconductor, después de la cual la velocidad de reacción aumenta rápidamente, *intervalo de reacción química*<sup>[5]</sup>, de 160 a 600 s para  $T = 22\text{ }^{\circ}\text{C}$ ; de 120 a 480 s para  $T = 11\text{ }^{\circ}\text{C}$ ; y de 120 a 540 s para  $T = 5\text{ }^{\circ}\text{C}$ . En estas regiones de las curvas aparece la formación, desarrollo y existencia del grabado. Dentro de estos intervalos la disolución del material procede rápidamente, junto con la formación de un microrrelieve regular de microcanales (línea recta continua). Después de estos intervalos, se presenta el *intervalo de disolución*, última región de las curvas, donde el proceso se vuelve lento acompañado del desgaste del microrrelieve y concluye con la disolución completa del grabado.

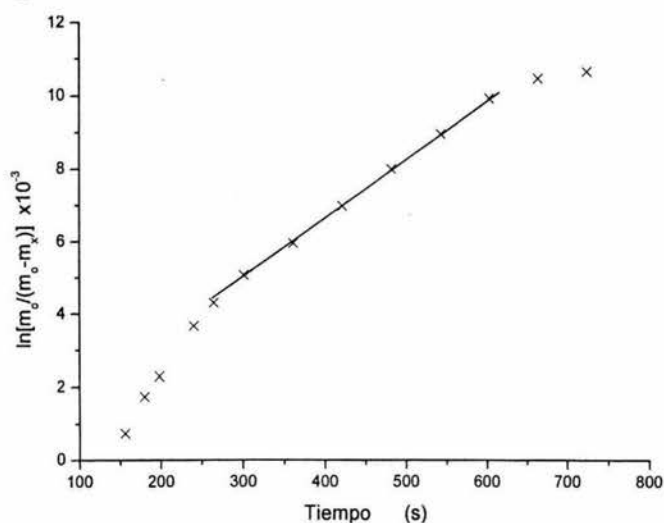


Fig. III.2.3. Gráfica de la cinética de las reacciones químicas en el proceso de grabado del InP, en HCl concentrado a  $T = 22^{\circ}\text{C}$ .

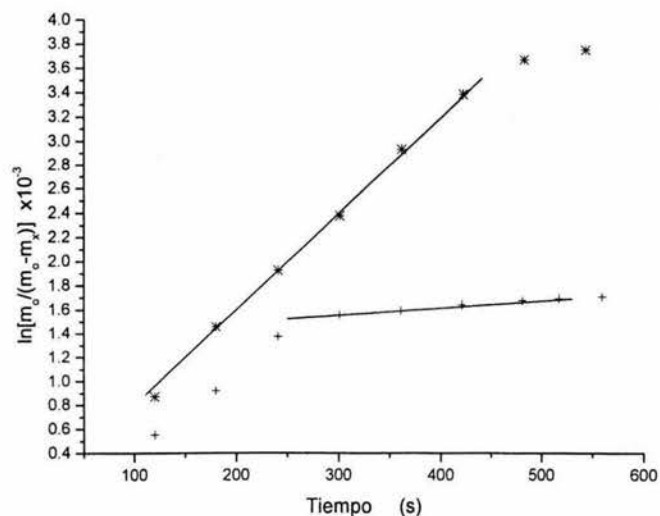


Fig. III.2.4. Curvas de la cinética del grabado para InP en HCl concentrado, \*  $T = 11\text{ }^{\circ}\text{C}$  y +  $T = 5^{\circ}\text{C}$ .

A partir de la regresión lineal de los datos experimentales en los intervalos en que se forman los microcanales, con el valor de la pendiente que se obtiene la constante de velocidad de reacción  $k_v$  para cada temperatura en este intervalo. Graficando estas constantes como función del inverso de la temperatura, se obtiene una expresión tipo Arrhenius, en la que se estima un valor para la energía de activación  $E_a = 33 \text{ kcal mol}^{-1}$ , Fig. III.2.5. El hecho de ajustar una línea recta con 3 puntos es solo con la finalidad de establecer un valor que ofrezca una aproximación del orden de la energía de activación del proceso para poder confrontarla con la de algún otro tipo de proceso similar.

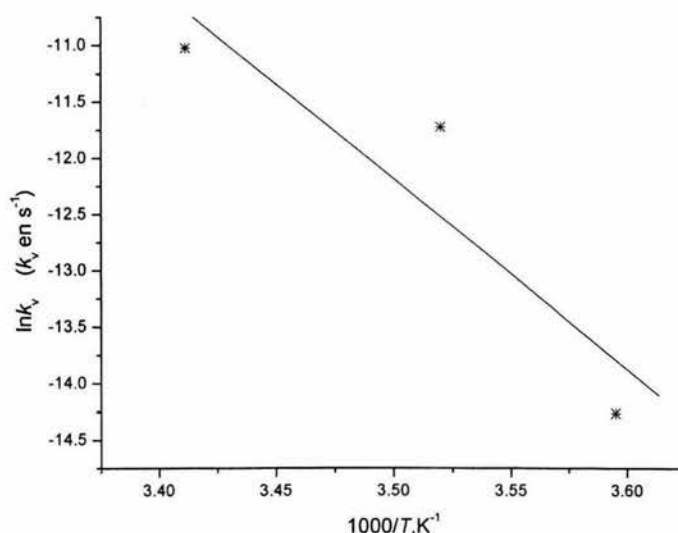


Fig. III.2.5. Gráfica tipo Arrhenius de las velocidades de reacción para la formación de microcanales por grabado químico.

El valor obtenido para  $E_a$  es elevado, lo que indica que la reacción de InP con HCl en las condiciones correspondientes a la formación del sistema de microcanales, ocurre en la región cinética (lo que significa que la velocidad del proceso en este caso se limita por la velocidad de reacción entre el InP y HCl)<sup>[5]</sup>. En el momento en que el microrrelieve comienza a desvanecerse, el proceso pasa a otra etapa donde es limitado por la velocidad de transporte donde por lo general, la energía de activación  $E_a$  es menores a  $5 \text{ kcal mol}^{-1}$ <sup>[5]</sup>.

### III.3. Espectroscopia XPS de las superficies (100) grabadas de InP

Con la finalidad de encontrar una correlación del estado químico de la superficie del semiconductor, cuando se realiza el proceso de grabado químico, se le realizó un estudio

por espectroscopia de emisión de fotoelectrones por rayos X (XPS). Partiendo del estado en el que se encuentra la superficie de InP, después de la etapa de eliminación de la capa de trabajo en frío, se toma un espectro inicial como referencia, Fig. III.3.1.

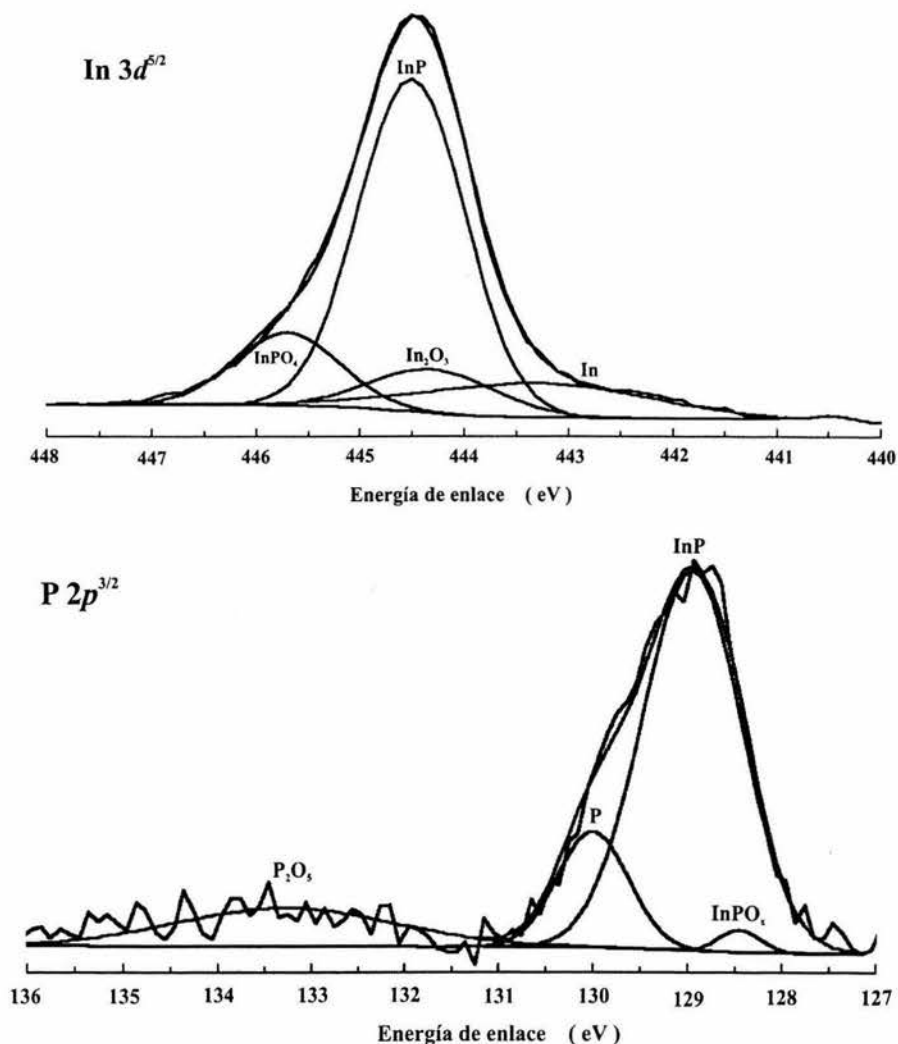


Fig. III.3.1. Líneas espectrales In 3d<sup>5/2</sup> y P 2p<sup>3/2</sup> de la superficie de InP antes del proceso de grabado químico con HCl concentrado, a 22 °C.

Tabla. III.3.1 Energía de las señales que componen las líneas In 3d<sup>5/2</sup> y P 2p<sup>3/2</sup>, para el espectro de la superficie del InP antes del proceso de grabado.

línea In 3d <sup>5/2</sup>	
Señal	Energía BE (eV)
In	443.30
In <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	444.30
InP	444.50
InPO <sub>4</sub>	445.70

línea P 2p <sup>3/2</sup>	
Señal	Energía BE (eV)
InPO <sub>x</sub>	128.44
InP	128.96
P	130.00
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	132.82



La deconvolución de las líneas espectrales  $\text{In } 3d^{5/2}$  y  $\text{P } 2p^{3/2}$ , permite obtener la composición química de la superficie de InP antes de procesos de grabado. Las señales de la composición de las líneas aparecen en la Tabla III.3.1 con sus respectivas energías de enlace. La proporción de cada compuesto se establece como el área bajo la curva de cada de la señal correspondiente.

Como se aprecia de la Tabla III.3.1, en la superficie del InP, después de la primera etapa, están presentes los óxidos  $\text{In}_2\text{O}_3$  y  $\text{P}_2\text{O}_5$ , con energías de 444.30 eV y 132.82 eV, correspondientes a enlaces In-O y P-O, respectivamente. Esto se debe al proceso químico que se aplicó para obtener una superficie pulida en la muestra. La presencia de la señal de  $\text{InPO}_4$  indica la hidrolización del  $\text{P}_2\text{O}_5$  en  $\text{H}_3\text{PO}_4$ , en un ambiente ácido lo que resulta en la formación de la sal  $\text{InPO}_4$ . Esto se explica mediante las reacciones II.4.1.5 y II.4.1.11.

En la Fig. III.3.2, se presenta la evolución de las señales de la composición química en la línea espectral  $\text{In } 3d^{5/2}$ , para los tiempos de grabado químico de 1, 5 y 10 minutos. Comparando estas señales con las de la muestra anterior, se observa que las composiciones correspondientes de  $\text{In}_2\text{O}_3$  y  $\text{InPO}_4$  crecen y, además, aparece una nueva forma de hidróxido  $\text{In}(\text{OH})_3$ , con una energía de enlace de In-O de 445.00 eV, que es resultado de la hidrolización del InP en el ambiente ácido (relación II.4.1.6) además se observa una señal en 446.00 eV correspondiente a In-Cl, que tiene que ver con la formación del compuesto  $\text{InCl}_3$ , esto explicado por las reacciones indicadas en las expresiones II.4.1.2, II.4.1.7, II.4.1.8, y II.4.1.9. El óxido  $\text{In}_2\text{O}_3$  continua creciendo a consecuencia de la interacción de la superficie con el medio oxidante ( $\text{HNO}_3:\text{HCl}$  y  $\text{HCl}$ ).

En la Fig. III.3.3, correspondiente a la línea espectral  $\text{P } 2p^{3/2}$ , aparecen señales nuevas que no se observan en la muestra inicial, ellas son  $\text{H}_3\text{PO}_4$ , con una energía de enlace de 135.20 eV y  $\text{InPO}_4$ , a 134.00 eV, que son el resultado de la hidrolización del compuesto  $\text{P}_2\text{O}_5$  (reacciones II.4.1.5, II.4.1.10 y II.4.1.11).

Cabe mencionar que la señal del óxido  $\text{P}_2\text{O}_5$  casi desaparece en línea espectral debido a la disolución que experimenta la superficie por efecto del tratamiento de grabado.

La presencia de las señales de los óxidos  $\text{In}_2\text{O}_3$ ,  $\text{P}_2\text{O}_5$  y otros compuestos como  $\text{InPO}_4$ ,  $\text{In}(\text{OH})_3$ ,  $\text{InCl}_3$  y  $\text{H}_3\text{PO}_4$ , en las líneas espectrales del estudio por XPS de las superficies del semiconductor InP grabado químicamente, proporcionan validez a la propuesta desarrollada en la sección II.4 del Capítulo II.

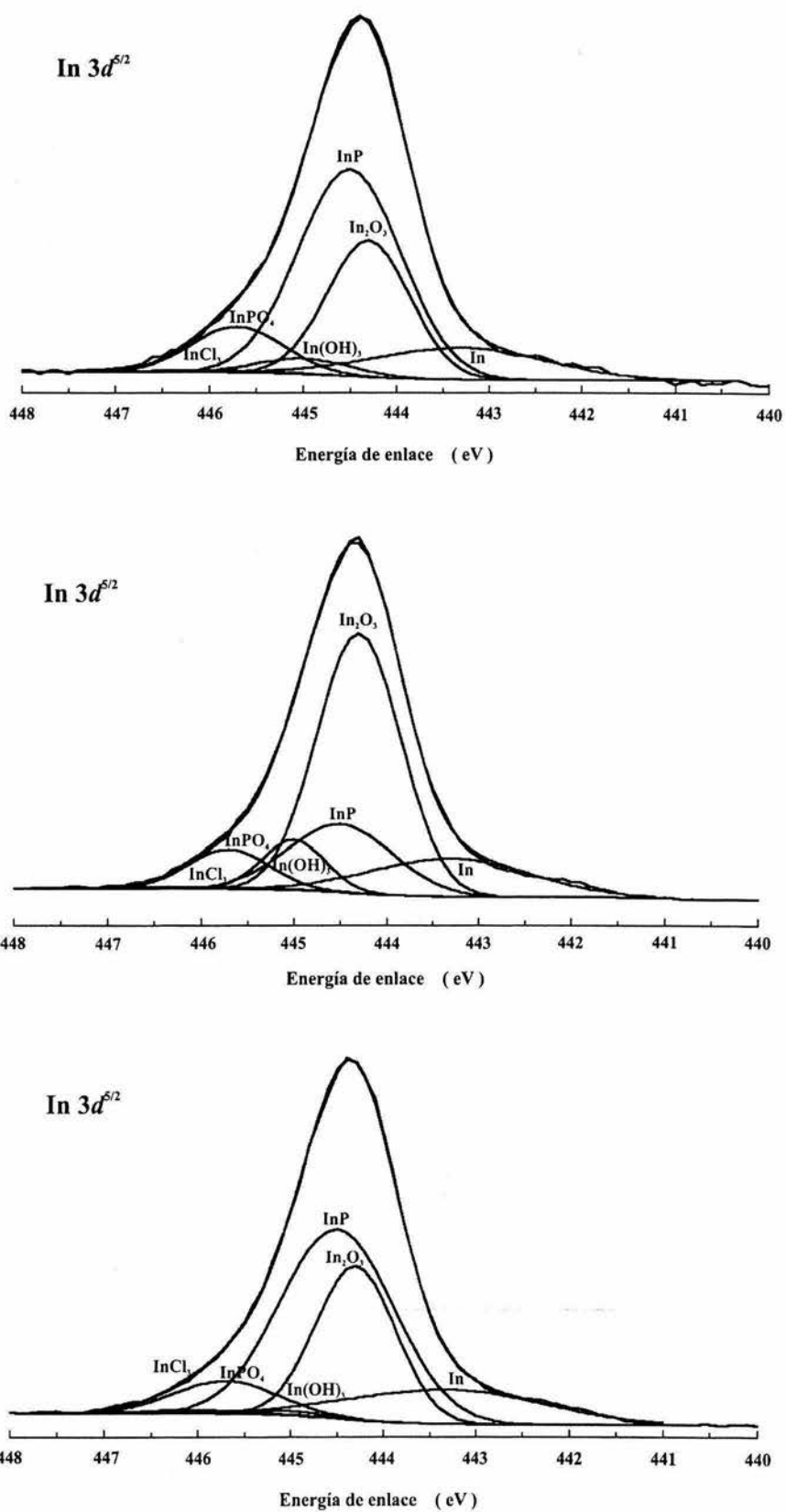


Fig. III.3.2. Evolución de las señales de los compuestos que aparecen en la línea espectral  $\text{In } 3d^{5/2}$  durante 1 min, 5 min y 10 min de proceso de grabado.

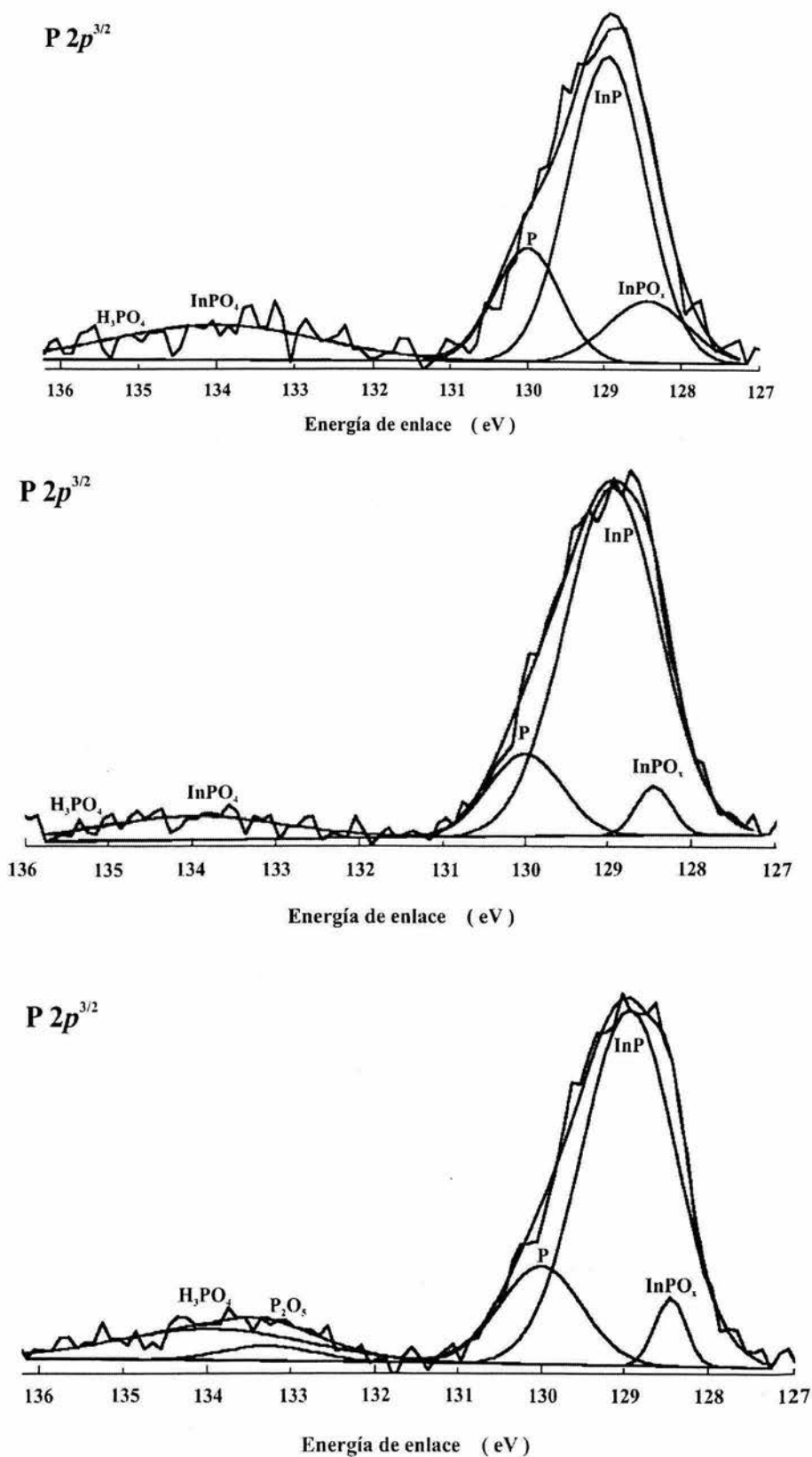


Fig. III.3.3. Evolución de las señales de los compuestos que aparecen en la línea espectral  $P\ 2p^{3/2}$ , durante 1 min, 5 min y 10 min de proceso de grabado.

El aumento en la señal  $\text{In}_2\text{O}_3$ , en línea espectral  $\text{In } 3d^{5/2}$ , en comparación con la correspondiente a la  $\text{P}_3\text{O}_5$ , en la línea  $\text{P } 2p^{3/2}$ , muestra un enriquecimiento de In en la superficie. Esto se puede explicar considerando que el grabado selectivo se manifiesta en la eliminación de los planos que contienen una densidad mayor de átomos de P, dejando expuestos los que contienen una densidad mayor de átomos de In. Esta consideración tiene sustento a partir de medir los ángulos promedio que se forman en los microcanales con respecto al plano de la superficie (100), presentando un valor de entre 18 y 23°, que corresponderían salvo un margen de error, al plano (311), en el que coincidentemente el ángulo mide 25°, como se muestra en la Fig. III.3.4, en la que se presenta una simulación de un monocristal de InP con los planos a los que hace referencia. Dicha simulación se obtiene con ayuda del software *CaRIne Crystallographyc 3.1* que permite diseñar modelos cristalográficos para investigación y enseñanza.

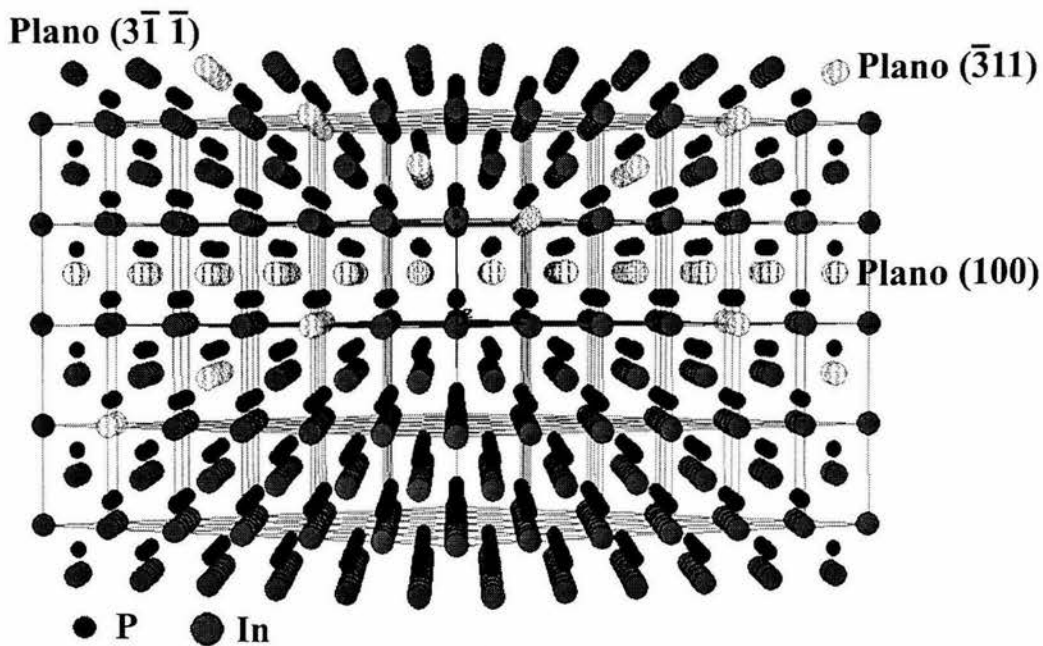


Fig. III.3.4. Simulación por CaRIne de un monocristal de InP, marcando los planos con In (311), que forman ángulos de 25°, con el plano(100).

Los resultados por *AFM* permiten, mostrar que en el grabado químico anisotrópico del semiconductor InP monocristalino, su estructura tipo blanda de cinc determina la dirección de la formación de los microcanales; la técnica de *XPS* muestra que el efecto de la solución grabante sobre la superficie (100) es la de disolver el elemento P más rápidamente que la

del In, obteniendo microcanales con un enriquecimiento en óxidos de In en comparación con la composición de la superficie antes del proceso de grabado; y que la propuesta de la sección II.4.1.2 del Capítulo II, describe el mecanismo químico que se dan en la superficie de InP durante el proceso de grabado.

### III.4. AFM de las superficies (100) de arseniuro de galio

En este material las estructuras que se crean durante el proceso de grabado en  $H_3PO_4 + H_2O_2 + H_2O$  a  $80\text{ }^\circ\text{C}$  durante 30 s, 1, 2, 3 y 4 minutos, también presentan un patrón regularmente ordenado. Sin embargo sobre de este patrón se forman otras estructuras más pequeñas, dando la apariencia de una superficie estructurada con imperfecciones, con acabado de no muy buena calidad (Fig. III.4.1).

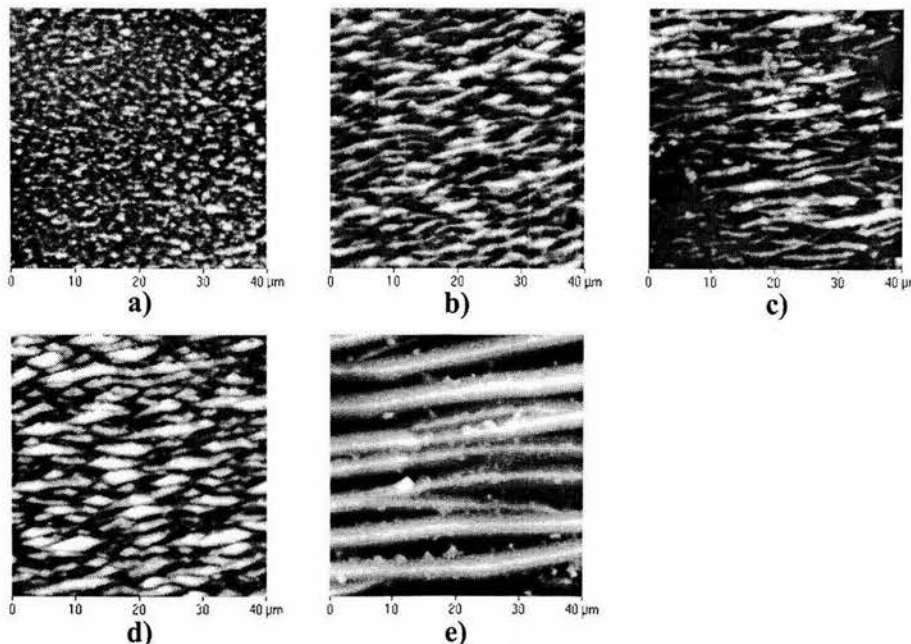


Fig. III. 4.1. Micrografías de la evolución del grabado químico anisotrópico en la superficie (100) de GaAs expuesta a la solución grabante por a) 30 segundos, b) 1 minuto, c) 2 minutos, d) 3 minutos y e) 4 minutos.

De manera similar que para el InP, los microcanales para el GaAs, se forman en la dirección  $[0\bar{1}1]$  para el plano (100) y  $[011]$  para el plano  $(\bar{1}00)$ , esto teniendo como referencia la dirección en la que se hizo el corte de las muestras. En este caso es de apreciarse la presencia de estructuras pequeñas sobre los microcanales, a diferencia del caso del InP en que son más pequeñas y que desaparecen al aumentar el tiempo de grabado.

### III.5. Espectroscopia XPS de las superficies (100) grabadas de GaAs

Para complementar los resultados de *AFM* para el semiconductor GaAs, se estudió por *XPS* la evolución de la composición química de la superficie, iniciando con la superficie de GaAs comercial y continuando con la expuesta al proceso durante 1 y 4 minutos. En la Fig. III.5.1, se muestran las señales de los compuestos que conforman las líneas espectrales Ga  $3d^{5/2}$  y As  $3d^{5/2}$ , analizadas para la superficie de GaAs, antes del proceso de grabado químico.

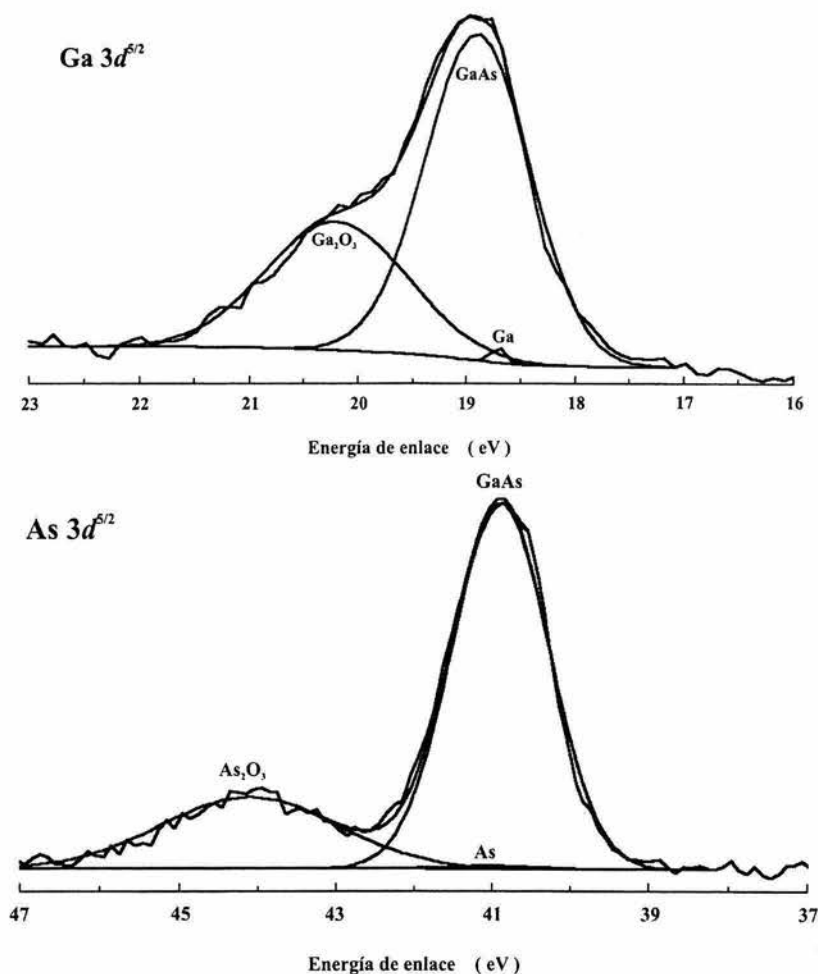


Fig. III.5.1. Líneas espectrales Ga  $3d^{5/2}$  y As  $3d^{5/2}$  de la superficie de GaAs antes de exponerse al proceso de grabado químico anisotrópico.

En este espectro, Fig. III.5.1, la línea Ga  $3d^{5/2}$ , se compone de las señales del Ga correspondiente al enlace Ga-Ga con una energía de 18.70 eV, la del GaAs con enlace Ga-As a 18.90 eV y la del Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> asociada al enlace Ga-O en 20.20 eV. Para el caso de la línea espectral As  $3d^{5/2}$ , se tiene la señal GaAs asociada al enlace Ga-As, con una energía de

40.90 eV, la señal As, asociada al enlace As-As con una energía de 41.00 eV y la señal  $\text{As}_2\text{O}_3$ , con el enlace As-O y una energía de 43.90 eV.

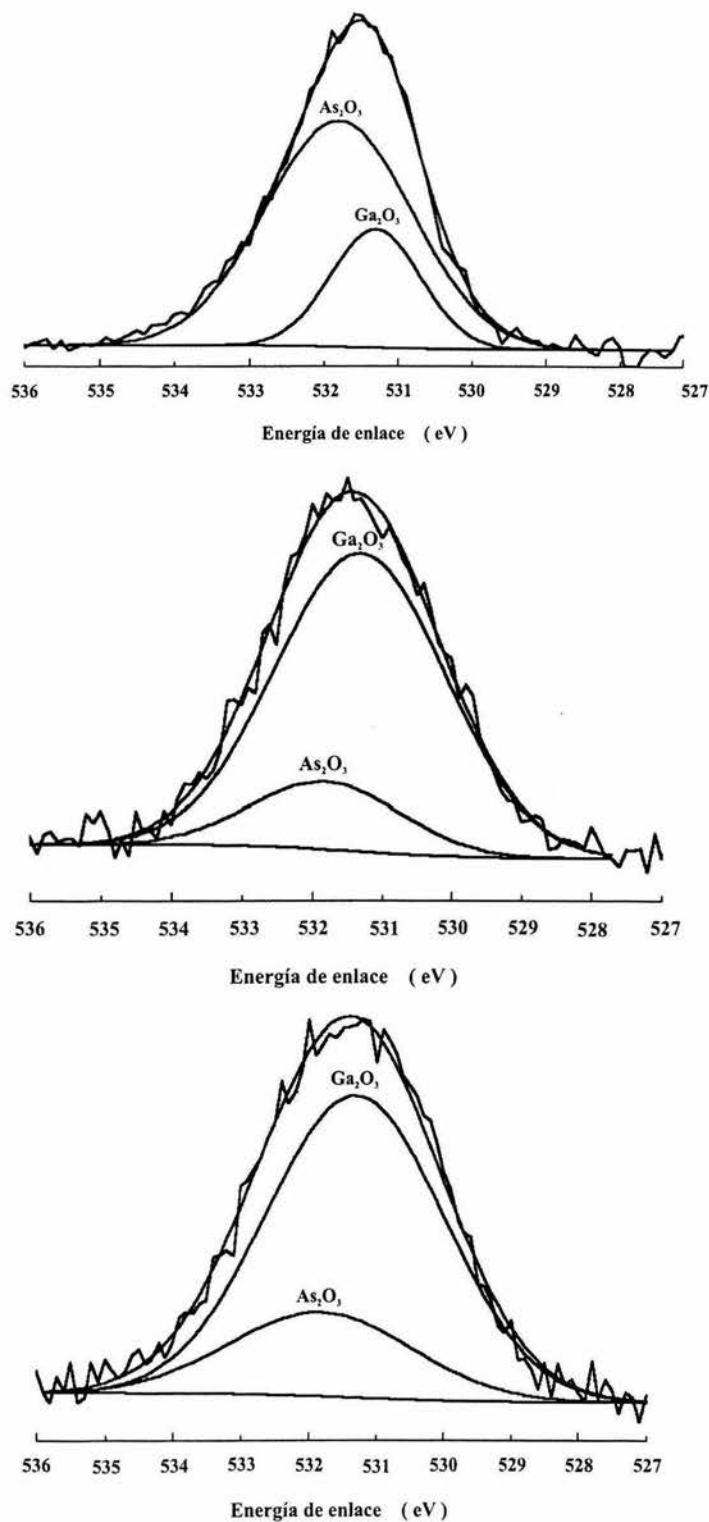


Fig. III.5.2. Evolución de la composición química de la línea espectral O 1s, antes del grabado, a los 2 minutos y a los 4 minutos de grabado.

Se observó que a medida que evoluciona el grabado químico de la superficie, las señales de los óxidos  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  y  $\text{As}_2\text{O}_3$  continúan presentes. Estos mismos óxidos están presentes en la evolución de la línea O 1s, Fig. III.5.2, con energías 531.30 eV y 531.80 eV para el  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  y  $\text{As}_2\text{O}_3$  respectivamente. Analizando, en esta línea, los porcentajes de las concentraciones de estos óxidos durante los tiempos de grabado, se tiene un incremento del  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  y una disminución del  $\text{As}_2\text{O}_3$ . El comportamiento de la evolución de estos óxidos se puede explicar de la siguiente manera: en el ambiente ácido-oxidante del tratamiento de grabado se crea un proceso de competencia en la formación de óxido y su disolución, así que constantemente la superficie de GaAs se está oxidando, formando  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  y  $\text{As}_2\text{O}_3$ , que a su vez se disuelven por efecto de la componente ácida de la solución.

Estos óxidos,  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  y  $\text{As}_2\text{O}_3$ , en presencia de  $\text{H}_3\text{PO}_4$  crean sales solubles con diferentes tasas de formación. Análogamente, que el caso del InP, se puede pensar en el ataque preferente de la solución sobre los planos con mayor densidad de As, dejando una estructura con paredes enriquecidas con Ga, en virtud del aumento del óxido  $\text{Ga}_2\text{O}_3$ . Comparando estos resultados con los propuestos en la sección II.4.2.1 del capítulo II, existe una concordancia con respecto a parte de los productos que queda en la superficie grabada, lo que sugiere que la propuesta describe lo que ocurre en el experimento.

Como ya se menciona el proceso de grabado si crea una estructura de microcanales, sin embargo no son tan perfectos como en el caso del InP, en vista que presentan pequeñas estructura, seguramente es cuestión de afinar las condiciones del proceso y quizás realizar ensayos cambiado ligeramente la proporción de los reactivos.

### III.6. AFM de las superficies (100) de antimoniuro de indio

Para el grabado químico del semiconductor InSb, se utilizó la solución  $\text{HNO}_3 + \text{HCl}$  a  $40^\circ\text{C}$ , en períodos de 20 segundos, 1, 1.8 y 2.5 minutos, obteniendo una serie de micrográficas de la evolución del microrrelieve sobre la superficie de InSb (Fig. III.6.1). En los primeros 20 segundos en la superficie se revelan unos pequeños puntos precursores del grabado (Fig. III.6.1.a). A medida que transcurre el tiempo, estos puntos van creciendo y uniéndose en la dirección  $[0\bar{1}1]$ , hasta que forman unas especies de canales que se conectan ente sí (Fig. III.6.1. d.) por la dirección que tienen estas estructuras, se puede decir



que su formación se debe a un grabado preferencial aunque es difícil definir qué planos cristalográficos son mayormente afectados por el agente grabante.

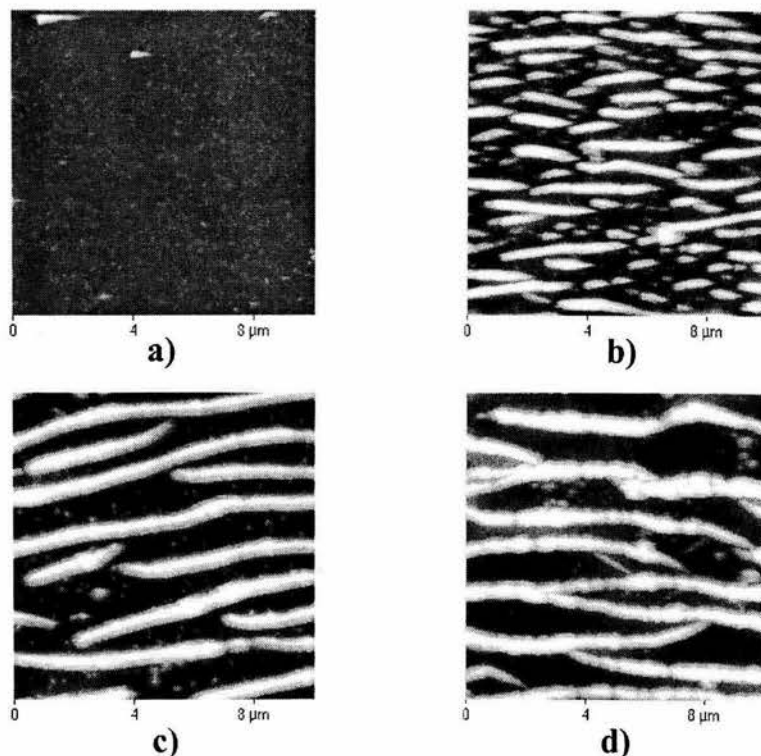


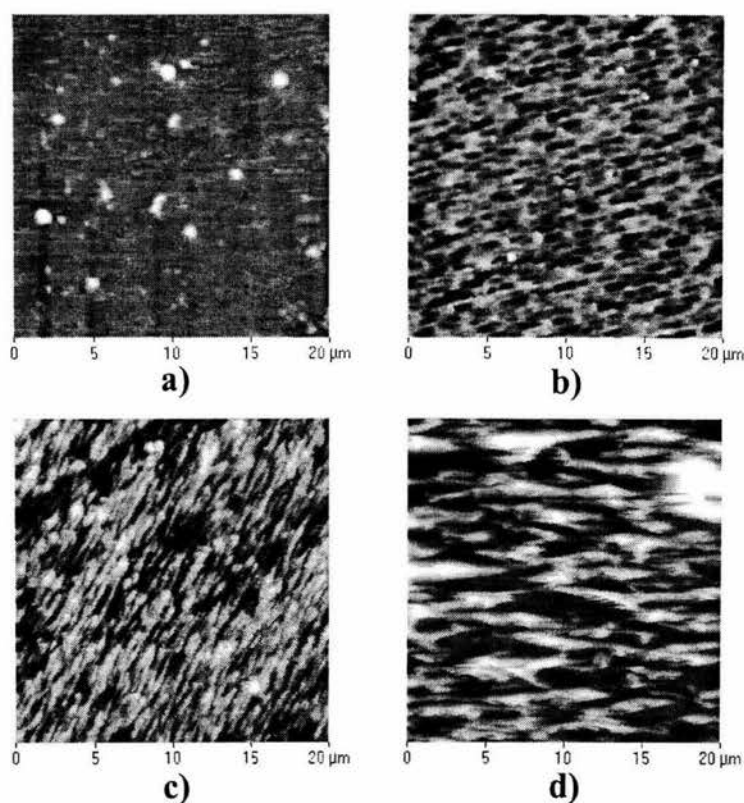
Fig. III.6.1. Micrografías de la evolución del grabado químico en la superficie (100) de InSb con exposiciones de a) 20 segundos, b) 1 minuto, c) 1.8 minutos y d) 2.5 minutos.

Aunque haciendo una analogía con los dos casos anteriores y recurriendo a la sección II.4.3.2 referente a los mecanismos de reacción, se esperaría que los planos que se disuelven con una tasa mayor son aquellos que tienen una densidad mayor de átomos Sb y la superficie grabada estaría enriquecida con In. Para confirmar esto es necesario realizar un estudio por *XPS* y analizar el porcentaje de óxidos que quedan en la superficie después del grabado. Lo cual se plantea como un trabajo para el futuro.

### III.7. AFM de las superficies (100) de antimoniuro de galio

La superficie de GaSb, se grabó haciendo uso de  $\text{HCl} + \text{H}_2\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$  a 5 °C, en tiempos de 1, 2, 3.8 y 10 minutos. De manera similar que en los casos anteriores, la formación de las estructuras se genera en la dirección  $[0\bar{1}1]$ , en las micrografías de la Fig. III.7.1 se presenta la evolución que va teniendo el grabado con el transcurso del tiempo. Al primer minuto de grabado, se observa la formación de pequeñas muescas con poca profundidad (10-15 nm

aproximadamente), con algunas impurezas superficiales. A medida que aumenta el tiempo de exposición estas muescas crecen, y el acabado de la superficie es uniforme (Fig. III.7.1. b), a los 3.8 minutos, se forma un achurado fino con microcanales con una profundidad de 100 nm en promedio, superpuestas por una estructura de cavidades de mayor tamaño en extensión pero no en profundidad (Fig. III.7.1c). A los 10 minutos de grabado, el achurado fino desaparece y solo quedan muescas con un ancho de 2  $\mu\text{m}$  y 0.5  $\mu\text{m}$  de profundidad (Fig. III.7.1d). Lo que muestra una tendencia de disolución selectiva en una dirección, aunque sin definición clara de que planos cristalográficos se disuelven con mayor tasa.



**Fig. III.7.1. Micrografías de la evolución del grabado químico en la superficie (100) de GaSb con exposiciones de a) 1 minuto, b) 2 minutos, c) 3.8 minutos y d) 10 minutos.**

En este caso al igual que en el anterior, para obtener una correlación entre el tiempo de grabado y las dimensiones de las estructuras del grabado es necesario contar con una secuencia mayor de muestras, y un mejor control del proceso. Por tanto el resultado que se presenta en este caso es solo la existencia de grabado químico en una dirección preferencial aunque falta identificar que planos se disuelven con mayor rapidez.

### III.8. AFM de las superficies (100) de fosfuro de galio

Para el grabado del GaP con  $\text{H}_3\text{PO}_4$  a  $24\text{ }^\circ\text{C}$ , la estructura que forma, no tiene un patrón continuo, sino una formación de muescas rectangulares aisladas como si se tratara del revelado de defectos en la superficie. Las dimensiones de las muescas en el primer minuto de grabado son aproximadamente de  $1\text{ }\mu\text{m} \times 0.5\text{ }\mu\text{m}$  (Fig. III. 8.1.a). Y continúan creciendo con forma elipsoidal hasta que se traslapan unas con otras a partir de los 6 minutos (Fig. III. 8.1.c), en este caso se observa que el grabado es discreto ya que hay zonas de la superficies que continua sin cambios. A los 7 minutos las muescas presentan una disolución de sus paredes produciendo un ensanchamiento de éstas, aunque continúan existiendo regiones libres de grabado (Fig. III. 8.1.d). Esto hace pensar que la solución no es capaz de activar toda la superficie, sino que una vez que encuentra defectos los toma como ruta de para la disolución del material. Cuando se cumplen los 8.3 minutos, las muescas han crecido considerablemente y para este tiempo ya la superficie se encuentra totalmente grabada, aunque no con un arreglo regular sino con las muescas ensanchadas.

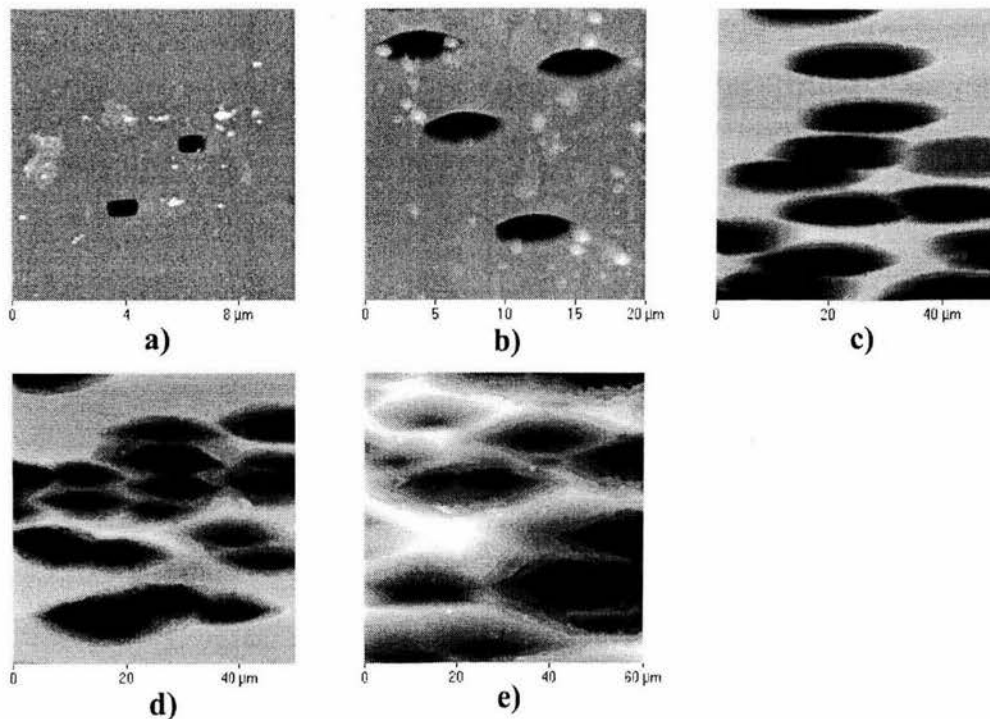


Fig. III.6.1. Micrografías de la evolución del grabado químico anisotrópico en la superficie (100) de GaP con exposiciones de a) 1 minuto, b) 2 minutos, c) 6 minutos, d) 7 minutos y e) 8.3 minutos.

Nuevamente es conveniente mencionar que el eje mayor de estas muescas está en la dirección  $[0\bar{1}1]$ , referido a los cortes de las muestras antes del proceso de grabado lo que involucra la disolución preferencial del agente grabante, aunque es necesario realizar más ensayos modificando condiciones en el proceso y quizás variando las proporciones de los reactivos que forman la solución grabante, para así lograr un grabado uniforme en toda la superficie expuesta.

Después del estudio por *AFM* y *XPS* de las muestra grabadas se observa que en todos los casos existe una disolución con tasa preferencial hacia algunos de los componentes de los semiconductores, por parte de las soluciones químicas grabantes elaboradas. Y que la formación de arreglos regulares de microestructuras involucra a la estructura cristalográfica del material. Por otro lado, para obtener un acabado de calidad se requiere un cuidado extremo de las condiciones del proceso y en la formulación minuciosa de las soluciones grabantes, ya que todos los resultados reportados sobre el tema hasta el momento no tiene una contraparte teórica que explique a detalle el fenómeno de manera general. Sino que la mayoría de los resultados son experimentales y por consiguiente con muchas variables que son determinantes para la finalidad que se quiera conseguir.

## **Capítulo IV**

### **Conclusiones**

## Capítulo IV.

### Conclusiones

En el presente trabajo se crearon microrrelieves direccionados en superficies de semiconductores monocristalinos del tipo  $A^{III}B^V$  (InP, GaAs, InSb, GaSb y GaP) por grabado químico anisotrópico húmedo. Esta técnica resultó ser una muy buena alternativa para la fabricación de patrones ordenados de buena calidad, además de ser de costo muy bajo en comparación con las técnicas convencionales como la ablación láser y la fotolitografía, donde además esta última resulta por demás tóxica.

Para la caracterización topográfica de las muestra grabadas, la técnica de microscopia de fuerza atómica fue muy importante debido a que permite evaluar a detalle la calidad de las superficies grabadas, además de ofrecer la posibilidad de realizar medidas con una excelente resolución, y así poder valorar la evolución del proceso de grabado, permitiendo definir en qué momento detenerlo, dependiendo del tamaño de la estructuras que se quieran.

La técnica de *XPS*, resultó ser esencial para el estudio químico de las superficies grabadas, mostrando para el caso de InP un enriquecimiento de In en la superficie debido a la presencia de un porcentaje mayor de óxido  $In_2O_3$  en comparación con el  $P_2O_5$ . Manifestando que durante el proceso de grabado químico hay una tasa mayor de disolución de los planos con una densidad alta de átomos de P, en comparación con los planos que contienen In, lo cual se comprobó midiendo por *AFM* los ángulos que formaban los microcanales obtenidos, coincidiendo ambos resultados. Otro resultado importante en proceso de grabado de este material, es que una vez que se inicia la formación de los microcanales, el ensanchamiento de ellos evoluciona de manera proporcional en relación al tiempo de exposición al grabado. Lo que permite establecer intervalos de tiempo en el proceso para los que se obtienen microcanales con dimensiones específicas.

En el caso del grabado de GaAs, el estudio por *XPS* presenta una superficie enriquecida con Ga por la presencia mayor del óxido  $Ga_2O_3$  en comparación con el  $As_2O_3$ , lo que de alguna manera también indica una disolución alta de planos con mayor densidad de átomos de As que de Ga. Los resultados obtenidos por *XPS* junto con los morfológicos por *AFM*

permiten explicar la forma que tienen los patrones del grabado, ya que dependen del plano cristalográfico de la superficie expuesta al grabado químico.

A partir del estudio cinético de las muestras de InP durante la formación de microcanales en los procesos de grabado, realizados a tres temperaturas diferentes, se obtiene un valor estimado de la energía de activación  $E_a = 33 \text{ kcal mol}^{-1}$ , siendo ésta alta, lo que indica que el proceso está limitado por reacción o activación<sup>[5]</sup>, i.e., que la velocidad del proceso de grabado está directamente relacionada con la capacidad que tiene el agente grabante para disolver el material.

En conclusión la técnica de grabado químico anisotrópico, siendo un proceso empírico, es una variante atractiva para obtener superficies con microcanales de buena calidad que puede regularse ajustando las proporciones de los reactivos químicos en las soluciones y de las condiciones de temperatura y agitación del proceso. Por otro lado, además de microcanales, la técnica permite la creación de otras morfologías dependiendo del plano cristalográfico de la superficie. En relación al costo beneficio esta técnica resulta ser la mejor opción en comparación a las técnicas convencionales actuales.

Asimismo, este trabajo abre una serie de perspectivas que en primer lugar incluiría, el mejorar la calidad de los grabados, continuando con un estudio de la respuesta opto-electrónica de estas superficies al exponerse a diferentes frecuencias de radiación electromagnética, y posteriormente su aplicación como soportes para el crecimiento de otros materiales, teniendo en cuenta que la superficie grabada presenta un enriquecimiento de alguno de sus componentes, todo esto con la intención de crear elementos activos para dispositivos opto-electrónicos.

## Referencias

- [1] Kawaguchi H. y Iwane G. *J. Mater. Sci.* **16** (1981) 2449-2452.
- [2] Adachi S. y Kawaguchi H. *J. Electrochem. Soc.* **128** (1981) 1342-1349.
- [3] Adachi S. *J. Electrochem. Soc.* **129** (1982) 609-613.
- [4] Soltz D. Cescato L. y Decker F., *Sol. Energy mater. Sol. Cells.* **25** (1992) 179-189.
- [5] Basiuk E.V. *Surface Coatings Technol.* **67** (1994) 51-54
- [6] Kappelt M. y Bimberg D. *J. Electrochem. Soc.* **143** (1996) 3271-3272.
- [7] Dmitruk N.L., Barlas T.R., y Basiuk E.V., *Solar Energy Mater. Solar Cells* **31** (1993) 371-382.
- [8] Min-Gu Kang, Seung-Hoon Sa, Hyung-Ho Park, Kyung-Soo Suh y Kyung-Hui Oh *Thin Solid Films.* **308-309** (1997) 634-642.
- [9] Bonsch P. Wullner D., Schrimpf T. Schlachetzki A. y Lacmann R. *J. Electrochem. Soc.* **145** (1998) 1273-1276.
- [10] Dmitruk N.L. Borkovskaya O.Yu. Mamontova I.B. Mayeva O.I. y Yastrubchak O.B. *Thin Solid Films* **364** (2000) 280-283.
- [11] Dmitruk N.L. Mamykin S.V. y Rengevych O.V. *Appl. Surf. Sci.* **166** (2000) 97-102.
- [12] Ashley T. Burke T. M. Pryce G. J. Adams A.R. Andreev A. Murdin B.N. O'Reilly E.P. y Pidgeon C.R. *Solid-State Electronic* **47** (2003) 387-394.
- [13] Partin D.L. Heremans J. y Thrush C.M. *Sensor and Actuators A* **69** (1998) 39-45.
- [14] Capitulo 3 y 11 Moss S.J. y Ledwith A., *The Chemistry of the Semiconductor Industry*, 1a. edición, Blakie and Sons Limited, London (1987).
- [15] Heimann R.B. *Silicon Chemical Etching*, Vol. 8 of *Crystals: Growth, Properties and Applications*, ed. H.C. Freyhardt, Springer Verlag, Berlin (1982), pp. 173-224.
- [16] Irvin B.A., *The Electrochemistry of Semiconductors*, ed. Holmes P.J., Academic Press, London (1962), pp. 256-289.
- [17] Gatos H.C y Lavine M.C., *Progress in Semiconductors*, Vol. 9, eds. Gibson A.F. y Burgess R.E., Temple Press Books, London (1965) 1-45.
- [18] Iscoff R. *Semiconductor Internatl.* **6** (1983) 88-92.



- [19] Gatos H.C. Harvey W.W. y Lavine M.C. *Rev. Met.* **55** (1958) 1149-1154.
- [20] Schell H.A. *Z. Metallkunde* **48** (1957) 158-161.
- [21] Allen J.W. *Phyl. Mag.* **2** (1957) 1475-1480.
- [22] Venables J.D. y Broudy R.M. *J. Appl. Phys.* **29** (1958) 1025-1028.
- [23] Maringer R.E. *J. Appl. Phys.* **29** (1958) 1261.
- [24] Warekois E.P. y Metzger P.H. *J. Appl. Phys.* **30** (1959) 960-962.
- [25] White J.G. y Roth W.C. *J. Appl. Phys.* **30** (1959) 946-947.
- [26] Warekois E.P. Lavine M.C. y Gatos H.C. *J. Appl. Phys.* **31** (1960) 1302-1303.
- [27] Tarui Y. Komoya Y. y Harada Y. *J. Electrochem. Soc.* **118** (1971) 118-122.
- [28] Gatos H.C. Lavine M.C. *J. Electrochem. Soc.* **107** (1960) 427-432.
- [29] Gatos H.C. Lavine M.C. *J. Electrochem. Soc.* **107** (1960) 433-436.
- [30] Tuck B. y Baker A.J. *J. Mat. Sci.* **8** (1973) 1559-1566.
- [31] Laidler K.J. y Meiser J.H., Capítulo 9, Físico Química, segunda reimpresión CECSA, (1999).
- [32] Wadsak M. Schreiner M., Aastrup T. y Leygraf C., *Appl. Surf. Sci.* **157** (2000) 39-46.
- [33] Hu H. Saniger José M. y Bañuelos J. G. *Thin Solid Films* **347** (1999) 241-247.
- [34] Bañuelos J.G. Basiuk E.V. Saniger-Blesa J.-M. *Rev. Méx. Fís.* **49** 4 (2000) 310-316.
- [35] Gruverman A. y Tokumoto H. *Nanoletters* **1** 2 (2001) 93-95.
- [36] Anselm L. y Frischat G.H. *J. Non-Cryst. Solids* **213** y **214** (1997) 375-380.
- [37] Crespo-Sosa A. Muñoz M. Cheang-Wong J. C. Oliver A. Saniger J. M. y Bañuelos J.G. *Appl. Surf. Sci.* **206** (2003) 178-186.
- [38] Kobayashi K. et al *App. Surf. Sci.* **157** (2000) 228-232.
- [39] Engel A. y Müller D.J. *Current Biology* **9** (4) 1999 R133-R136.
- [40] Binnig G. Rohrer H. Gerber Ch. y E. Weibel *Phys. Rev. Lett.* **49** 1 (1982) 57-61.

- [41] Binnig G. y Quate C. F. *Phys. Rev. Lett.* **56** 9 (1986) 93-933.
- [42] Capítulo 2, *Methods of Surface Analysis*. Editor Czanderna A.W., Elsevier Scientific Publishing Company, Amsterdam (1975).
- [43] *An Introduction to Surface Chemistry* [en línea], Londres (Inglaterra), Queen Mary University of London, junio 2003 – [citado 20 junio 2004]. Disponible en Internet: <http://www.chem.qmw.ac.uk/surfaces/scc/>.
- [44] Capítulo 11, *Inorganic Chemistry*, Huheey J.E., Keiter E.A. y Keiter R.L., 4th. Edition, Harper Collins College Publisher (1993) NY.
- [45] Scofield J. H. "Hartree-Slater Subshell Photoionization Cross-Sections at 1254 and 1487 eV" *J. Elect. Spect. and Related Phenom.* 129-137 (1976) **8** [Lawrence Livermore Lab work with tabulated values].