



Universidad Autónoma de San Luis Potosí.



Facultad de Ciencias

Síntesis y Optimización de Parámetros de Crecimiento de GaN Cúbico

TESIS

Que para obtener el Grado de

Maestro en Ciencias Aplicadas

P R E S E N T A :

José Luis Reyna Cortés

A S E S O R E S :

Dr. Miguel Angel Vidal Borbolla

Dr. Angel Gabriel Rodríguez Vazquez



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE
SAN LUIS POTOSÍ
FACULTAD DE CIENCIAS



Síntesis y Optimización de Parámetros
de Crecimiento de GaN Cúbico

Ing. José Luis Reyna Cortés

SINODALES:

Dr. Miguel Angel Vidal Borbolla

Dr. Angel Gabriel Rodríguez Vazquez

Dra. Adriana Gaona Couto

Dr. Francisco de Anda Salazar

Dedicado A:

Dios

mi pequeña Mary

mi Madre y Familia

En memoria de:

Mario Sergio Reyna Cortés
Que todos los días me haces falta.

Contenido

Contenido	i
Indice de figuras	ii
Indice de tablas	iii
Resumen	iv
Agradecimientos	v
1 Introducción	1
1.1 Aspectos históricos y actuales del GaN.....	1
1.2 Nitruro de galio.....	4
1.3 Substratos para crecimiento en MBE de GaN.....	5
1.4 Crecimiento de GaN por Epitaxia de Haces Moleculares.....	7
2 Detalles experimentales	
2.1 Preparación de substratos y crecimiento	10
2.2 Fotoluminiscencia en GaN	13
2.3 Dispositivo experimental de fotoluminiscencia	16
2.4 Absorbancia.....	18
3 Resultados y discusiones	
3.1 Películas de GaN crecidas sobre substratos de Si(100).....	21
3.2 Fotoluminiscencia de GaN/Si(100).....	23
3.3 Absorbancia.....	29
3.4 Optimización de los crecimiento	35
3.1 Discusiones	38
4 Conclusiones	41
Referencias	42

Indice de figuras

1.1	Tetraedro de GaN.....	4
1.2	Esquema de proceso de crecimiento de películas por MBE.....	7
1.3	Esquema del sistema GSMBE para nitruros.....	9
2.1	Transiciones fundamentales.....	14
2.2	Esquema experimental de Fotoluminiscencia.....	16
2.3	Esquema óptico del bruker.....	20
3.1	Fotoluminiscencia de la muestra GaN15 a varias temperaturas.....	23
3.2	Fotoluminiscencia de muestras GaN18,19,20 a 12 K.....	24
3.3	Fotoluminiscencia de muestra GaN23 a varias temperaturas.....	25
3.4	Fotoluminiscencia de la muestra GaN25 a 12 K.....	25
3.5	Fotoluminiscencia de muestras GaN 38,41,42 a 14 K.....	26
3.6	Fotoluminiscencia de muestras GaN 43,44 a 13 K.....	27
3.7	Fotoluminiscencia de la muestra GaN45.....	28
3.8	Absorbancia de muestras GaN18,23.....	30
3.9	Absorbancia de muestra GaN38.....	31
3.10	Absorbancia de muestra GaN39.....	32
3.11	Absorbancia de muestras GaN41,42.....	33
3.12	Absorbancias correspondientes a las muestras GaN 43,44,45.....	34
3.13	Gráfica T_{sus} Vs T_{Ga}	35
3.14	Gráfica semiancho de FL Vs T_{Ga}	37

Indice de tablas

2.1	Parámetros de crecimiento de las películas de GaN/Si(100)	12
2.2	Parámetros de crecimiento de las películas de MgO/Si(100)	12
3.1	Parámetros de películas de GaN/Si(100), con razón de crecimiento	21
3.2	Fonones característicos de una estructura en bulto de α -GaN en cm^{-1}	29
3.3	Comparación de mediciones de fotoluminiscencia FL.....	39

Resumen

En la actualidad el GaN es un material, que tiene importantes aplicaciones tecnológicas para la construcción de dispositivos emisores de luz y fotodetectores en la región azul y ultravioleta, así como dispositivos de alta potencia.

El GaN se presenta en dos estructuras la wurzita (hexagonal) y la Zincblenda (cúbica). El GaN se ha sintetizado por distintas técnicas sobre sustratos de zafiro (0001), obteniéndose la fase wurzita (α -GaN) mas estable.

Motivados por las ventajas ofrecidas por el silicio sobre otros sustratos, como bajo precio, alta calidad superficial y cristalina, además de la posibilidad de combinar las propiedades electrónicas de este material con las ópticas del GaN, decidimos utilizar este tipo de material.

En lo particular nos enfocaremos en sintetizar la fase cúbica de GaN (β -GaN) dado que ofrece más ventajas para la fabricación de dispositivos optoelectrónicos.

El crecimiento de β -GaN/Si es un gran reto por la enorme diferencia del 17% en las constantes de red, entre ambos materiales.

En este trabajo se muestran los estudios de películas de GaN, crecidas sobre sustratos de Si(100) en un sistema GSMBE(Gas Source Molecular Beam Epitaxy) convencional con una fuente de plasma de nitrógeno activado por RF. Estas muestras se caracterizaron por técnicas de fotoluminiscencia FL a bajas temperaturas y absorbancia con la finalidad de corroborar resultados.

De las caracterizaciones realizadas se muestran los resultados obtenidos en las mediciones; en base a las cuales se fueron modificando los parámetros del sistema de crecimiento utilizado, con la finalidad de buscar la optimización de los mismos para la obtención del β -GaN.

Una vez lograda la obtención del β -GaN, se buscó encontrar los mejores resultados, con los cuales se consiguió la reproducción y mejor calidad cristalina de las películas sintetizadas.

Agradecimientos

- A los Doctores, Miguel Angel Vidal Borbolla y Angel Gabriel Rodríguez Vázquez, por su gran apoyo y sabios consejos durante la realización de este trabajo.
- A la Dra. Adriana Gaona Couto, por su gran amistad y apoyo brindado durante la realización de este trabajo; además por sus acertados comentarios en la elaboración del mismo.
- Al Dr. Francisco de Anda , por sus apoyo y comentarios en la realización de este trabajo.
- Al Dr. Hugo Navarro Contreras, por el apoyo al proyecto y la beca otorgada.

- A mi querida Mary quien siempre esta conmigo durante la tempestad y la calma en este hermoso viaje, através del gran océano llamado "Vida".
- A mi madre Maria Asunción y familia que siempre me han apoyado.
- A toda la familia de Puebla, muy en especial a Don Javier y Doña Vicky.
- A Blanquita Montes , por su gran apoyo en los laboratorios de química durante la realización de este trabajo.
- Al MC. José Nieto, por su gran apoyo durante mi estancia en el instituto.
- A mis amigos y compañeros que siempre me han apoyado durante mi estancia en el instituto, muy en especial a mis amigos Jorge Ortega, Arturo, Manuel Caro, Norma Alicia, Claudia , Leaños, Fabián , Mary Chuy, Medel, Irving ,Héctor ,Jorge Fortuna y Lily; muchas gracias.
- A Magda y Amparo Cobos, por su gran amistad y atenciones brindadas durante mi estancia en el instituto.
- Al CONACYT por la beca préstamo brindada.

Capítulo 1

Introducción

1.1 Aspectos históricos y actuales del GaN

En los últimos años ha existido un gran interés en el crecimiento y estudios del GaN en su fase cúbica (β -GaN), debido a las muchas ventajas tecnológicas que ofrece esta fase del GaN [1].

En nuestro caso nos enfocaremos al GaN crecido sobre sustratos de Si. Nuestra motivación para obtener esta fase es debido a que este tipo de estructura es más fácil de clivar y se espera mayor movilidad de portadores y una mayor facilidad para impurificar tanto tipo p como n ; por otro lado, el GaN al ser crecido sobre sustratos de Si ofrece grandes ventajas como: bajo precio, alta calidad superficial y cristalina del Si, disponibilidad de obleas de área grande, alta conductividad térmica, además que el sistema heteroepitaxial GaN/Si ofrece la posibilidad de combinar las propiedades optoelectrónicas del GaN con dispositivos basados en el Si.

Hace algunas décadas se logró crecer las primeras películas de GaN en fase hexagonal wurtzita α -GaN de buena calidad [2] y en 1995 Shuji Nakamura de Nichia Chemical Industries construyó diodos emisores de luz (LEDs) en azul y en el violeta basados en GaN crecidos por deposición en fase de vapor con metalorgánico (MOCVD) hasta tiempo después obtener los primeros láseres .

En las investigaciones del GaN los científicos han intentado crecer capas de GaN de alta calidad sobre diferentes sustratos. Una de las mayores dificultades es precisamente la carencia de sustrato que sea compatible con el GaN en constante de red . El GaN existe en dos estructuras alotrópicas wurzita (α -GaN) y zincblenda (β -GaN). El GaN se ha crecido principalmente sobre sustratos de zafiro con orientación (0001) donde el GaN es crecido en su fase wurzita α -GaN termodinámicamente estable. Otros sustratos comúnmente utilizados son el Si, GaAs, AlN, ZnO, MgO y el $MgAl_2O_4$ [3].

En 1987, Pankove [4] escribió sobre esta tema que uno de los principales desafíos en la investigación del GaN era obtener la fase cúbica. Mitzuta [5] fue uno de los primeros investigadores en reportar el crecimiento del GaN en estructura zincblenda cúbica, lo cual dio inicio a seguir las investigaciones para seguir optimizando este tipo de crecimiento y buscar nuevos sustratos en los cuales se observaran mucho mas ventajas para realizar los crecimientos para el GaN.

Por las razones y las ventajas descritas al inicio hay una enorme motivación para crecer la fase zincblenda del GaN sobre sustratos de Si, sin embargo resulta ser un gran reto ya que existe una enorme diferencia del 17% en los parámetros de las dos estructuras cúbicas ($a_{Si}=5.43\text{Å}$, $a_{\beta\text{-GaN}}=4.52\text{Å}$), así como problemas asociados al crecimiento de un material polar sobre un sustrato no polar. Hasta mediados de la década de los noventas, la mayoría de los crecimientos para obtener $\beta\text{-GaN/Si}$ habian resultado en películas amorfas o policristalinas. En una publicación de B Yang [6] se reportó, que de los primeros crecimientos realizados directamente sobre sustratos de Si con orientación cristalográfica de planos (111) y (001), se obtuvieron como resultado películas con una mezcla de fases. El resultado de la mezcla de fases se ha atribuido a la formación de una capa amorfa de Si_xN_y durante las primeras etapas de nucleación en la interfaz GaN/Si. La mayor parte de los crecimientos de $\beta\text{-GaN}$ que se han logrado crecer epitaxialmente, se han realizado sobre sustratos de Si(001) cubiertos con una capa colchón de SiC cúbico, esto con el fin de minimizar el desacople que existe entre las constantes de red del GaN y el Si.

Los primeros crecimientos de GaN se realizaron por técnicas en fase de vapor metalorgánico, que tenían cierta ventaja sobre la técnica MBE (molecular beam epitaxy) por la razón de la facilidad de obtener especies que contienen nitrógeno, por ejemplo al descomponer NH_3 , en la actualidad este problema se ha resuelto al desarrollarse fuentes de plasma que disocian moléculas de nitrógeno (N_2) estable para formar radicales de nitrógeno atómico altamente reactivos.

La técnica MBE puede ofrecer un número de ventajas y mejoras en lo que respecta a la uniformidad de la capa, composición y control de dopaje, interfaces abruptas, así como reducir las temperaturas de crecimiento.

En el presente trabajo, se requería conocer los parámetros de crecimiento utilizados en el GSMBE (Gas Source Molecular Beam Epitaxy) tales como: temperaturas, presiones, flujos, etc, para tratar de obtener GaN cúbico crecido sobre Si(100) directamente, de tal forma que se trabajó con el objetivo de buscar estos parámetros, realizándose una serie de crecimientos sobre distintos substratos, tales como zafiro, MgO, Si, pero siempre con la finalidad de enfocarse a obtener β -GaN/Si(100), auxiliándose para esto de herramientas de caracterización importantes tales como: fotoluminiscencia, rayos X, absorbancia, y otras más. En este trabajo se sintetizaron distintas fases de GaN, pasando por las fases puramente hexagonales, mezclas, hasta obtener la fase cúbica, que una vez obtenida nos dedicamos a reproducirla y mejorar su calidad cristalina, así como de determinar los parámetros que reproducen la calidad de la película. Al final de este trabajo se dan los parámetros que permiten obtener la mejor calidad lograda hasta ahora de la fase cúbica en nuestro sistema de crecimiento.

1.2 Nitruro de Galio

El grupo de nitruros III-V son semiconductores con un rango muy amplio en sus valores de ancho de banda de energía prohibida, ésta es una de las características importantes por las cuales en la actualidad ha causado un gran interés en el mundo de la investigación de los semiconductores.

El GaN fue sintetizado por primera vez por Johnson [7] en 1928 quien notó que el GaN es un compuesto extremadamente estable. La estabilidad química a elevadas temperaturas combinado con un ancho de banda prohibido grande, hacen del GaN un material muy interesante para el funcionamiento de dispositivos en altas temperaturas y ambientes corrosivos en donde se requiere emisión en la región azul y ultravioleta.

En el GaN el enlace resulta parcialmente iónico debido a la transferencia de carga electrónica desde el átomo de Ga al átomo de N. La ionicidad causa cambios significativos en las propiedades del semiconductor. Esta incrementa la interacción coulombiana entre los iones y también el valor del ancho de banda prohibida.

El GaN se puede obtener en dos estructuras diferentes que son la wurtzita y la zincblenda. En dichas estructuras cada átomo de Ga está ligado con cuatro átomos de nitrógeno y recíprocamente, formando un tetraedro como se muestra en la figura 1.1 donde la longitud de enlace a coincide con la constante de red en la estructura wurtzita, mientras que en la zincblenda esta distancia es $\sqrt{2}/2$ veces la constante de red.

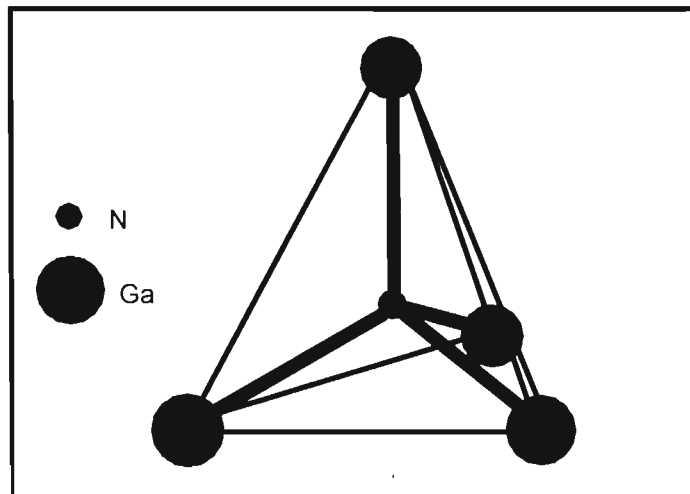


Figura 1.1 Tetraedro de GaN

1.3 Substratos para crecimiento en MBE de GaN

La constante de red ha sido el primer criterio para determinar la disponibilidad de un material como un sustrato para el crecimiento epitaxial del GaN.

Una amplia variedad de materiales han sido estudiados para la epitaxia de GaN incluyendo óxidos metálicos aislantes, metales, metales nitrogenados y otros semiconductores.

Otras propiedades aparte de la constante de red, han sido consideradas tales como la estructura cristalina del material, el acabado de la superficie, composición propiedades químicas, térmicas y eléctricas, son también importantes para determinar el sustrato adecuado. El sustrato empleado determina la orientación cristalina, polaridad, politipo, la morfología superficial, los esfuerzos y la concentración de defectos de la película de GaN.

La influencia del sustrato sobre la polaridad y la polarización de la capa epitaxial del GaN es particularmente importante. La reactividad química y las condiciones requeridas para una epitaxia de buena calidad depende de la polaridad del cristal.

La mayoría de los sustratos estudiados producen GaN orientado en la dirección (0001), ya que esta orientación generalmente es favorable para obtener películas más suaves. Sin embargo se ha incrementado el interés en capas epitaxiales con otras orientaciones para eliminar defectos de polarización.

La densidad de dislocaciones en el GaN depositado epitaxialmente sobre sustratos tales como zafiro y SiC están entre 10^8 y 10^{10}cm^{-2} , que es grande comparado con densidades esencialmente cero en la homoepitaxia del Si, o de 10^2 a 10^4cm^{-2} para la homoepitaxia del GaAs. Otros defectos cristalinos comúnmente observados en la heteroepitaxia de GaN incluyen fronteras de inversión de dominio y fallas de apilamiento. Dichos defectos crean centros de recombinación no radiativa, introduciendo estados de energía hacia la banda de energía prohibida, reduciendo así la vida de portadores minoritarios. Las impurezas se difunden más rápidamente a lo largo de las dislocaciones, causando una distribución de impurezas no uniforme y degradando la unión abrupta de una junta *pn*. Hay otros problemas que se encuentran en la heteroepitaxia del GaN que se puede consultar en la referencia [8].

Motivados por las propiedades descritas al inicio del capítulo, se ha intentado el crecimiento de películas de alta calidad de GaN sobre Si [9].

Varios problemas del crecimiento de GaN sobre Si han motivado el uso de materiales como capas colchón. Estos problemas son fundamentalmente: la gran diferencia en los parámetros de red, la gran magnitud de enlace Si-N(101.7eV/átomo)[10], consecuentemente la formación de una capa amorfa de Si_xN_y [11], así como el gran coeficiente de expansión térmica del GaN comparado con el del Si (5.6×10^{-6} K contra 2.6×10^{-6}), que pone a la película en tensión de modo que se pueden generar grietas en el GaN durante el ciclo de enfriamiento.

Al crecer GaN sobre Si(100) por MBE se han obtenido ambas fases, la wurtzita y la zincblenda [12]. El GaN crecido hasta ahora directamente sobre Si(100) a dado como resultado epicapas de GaN con una mezcla de fases o la fase wurtzita. Debido a la gran diferencia en la constante de red es difícil crecer la fase cúbica directamente sobre el sustrato de Si en la orientación (100). Además una capa amorfa de SiN se forma en la interfase GaN/Si introduciendo una mezcla de fases [13].

Para este trabajo tratamos de crecer directamente GaN sobre Si(100), solo tratando de controlar y manejar parámetros adecuados que nos permitan obtener el GaN preferentemente en fase zincblenda.

1.4 Crecimiento de GaN por Epitaxia de Haces Moleculares

La epitaxia por haces moleculares es una técnica moderna habitual para el crecimiento de heteroestructuras de semiconductores por la gran calidad cristalina que se alcanza y sobre todo por el alto control sobre los parámetros de crecimiento. Los haces moleculares inciden sobre un sustrato como se observa en la figura 1.2 este es depositado en un cámara de crecimiento con un alto vacío del orden de 10^{-11} Torr, en la cual diversas reacciones químicas ocasionan la deposición de monocapas sucesivas mediante el adecuado control de las especies químicas de los haces de los elementos que se manejan, pudiéndose variar la composición de las capas epitaxiales. Los requerimientos técnicos son elevados pues se exige un perfecto control de la temperatura y los flujos de las especies evaporadas, así como del vacío en la cámara de crecimiento.

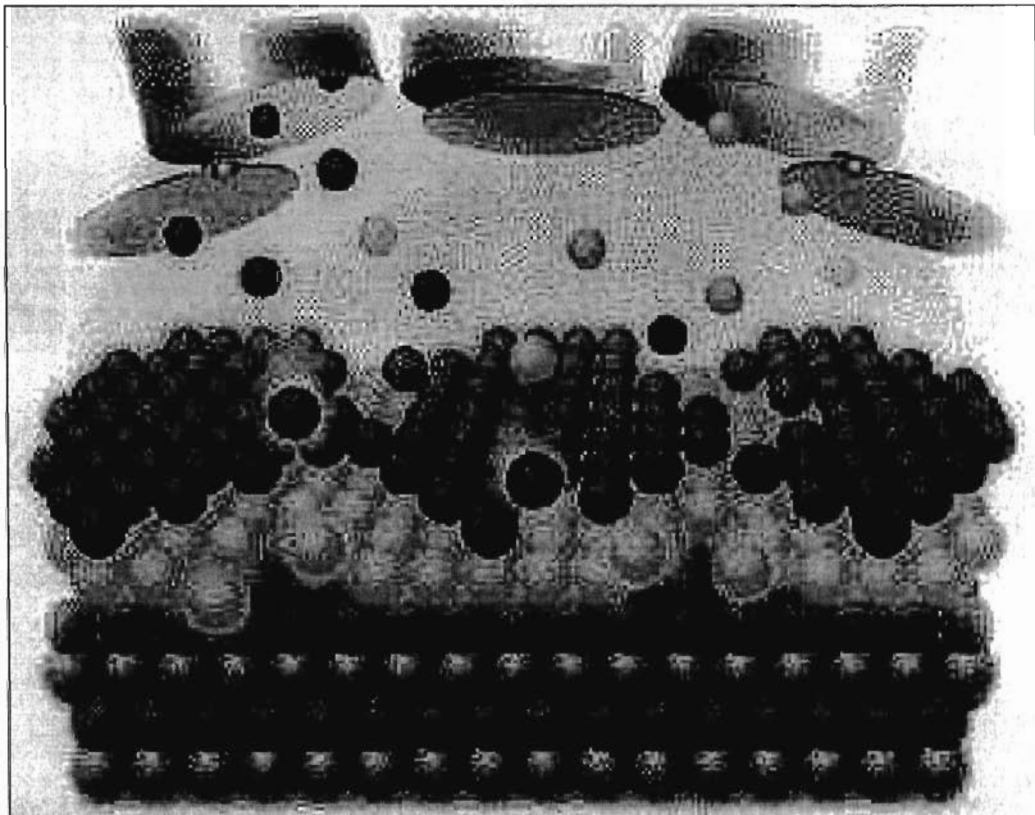


Figura 1.2 Esquema de proceso de crecimiento de películas por MBE

Actualmente muchos de los dispositivos fabricados con GaN que se encuentran en el mercado tales como LEDs, fotodetectores en el ultravioleta y láseres han sido fabricados por la técnica MOCVD que tiene mas usos para propósitos industriales. Sin embargo, la técnica de MBE ofrece mas beneficios y ventajas en lo que respecta a la uniformidad de la capa, composición y control de dopaje, interfaces abruptas y tener temperaturas de crecimiento reducidas. El problema en el pasado para obtener especies que contenían fuentes de nitrógeno fue ya resuelto, gracias a las fuentes de plasma actuales que rompen los enlaces del nitrógeno molecular N_2 . La incorporación de dopantes ha sido un factor importante en el desarrollo de los nitruros y en forma más óptima con la técnica MBE, con la cual se ha obtenido concentraciones a temperatura ambiente del orden de $3 \times 10^{18} \text{cm}^{-3}$ que es mucho mayor a la magnitud alcanzada por otras técnicas.

Una capa crecida por MBE tiene buena calidad cristalina cuando es idéntica o parecida al sustrato y los parámetros de red son cercanos con el fin de minimizar los esfuerzos.

En lo particular para los crecimientos de GaN, utilizamos una técnica que se conoce como GSMBE (Gas Source Molecular Beam Epitaxy), que en breves palabras es la técnica de MBE incorporando una fuente de plasma para obtener nitrógeno atómico. En nuestro caso utilizamos una cámara de crecimiento con un alto vacío base del orden 10^{-8} Torr y en crecimiento de 10^{-5} Torr como se puede observar el esquema en la figura 1.3 que esta equipada con una celda de efusión (o knudsen) cargada con galio y una fuente de plasma modelo RF4.5 (SVT associates) con un generador de RF modelo RFX600 cuya potencia máxima es de 600w operando a una frecuencia de 13.56MHz que es el rango permitido industrialmente.

Nuestro equipo cuenta con una diversidad de dispositivos como son fuentes de corriente y voltaje, sensores de temperatura y sistemas para suministro de flujo de nitrógeno y enfriamiento; el monitoreo en nuestro equipo es computarizado por medio de un software ligado a un espectrómetro de masas RGA200 (SRS), el cual nos ayuda a detectar el tipo de gases y elementos presentes dentro de la cámara; esta cuenta también con termopares físicos y un pirómetro operando por láser para medir las temperaturas del elemento calefactor donde se deposita el sustrato para sintetizar la película de GaN, que es colocado sobre una placa de molibdeno y se mete desde una cámara de introducción a través de un riel paralelamente colocado al elemento calefactor en el centro de la cámara de crecimiento.

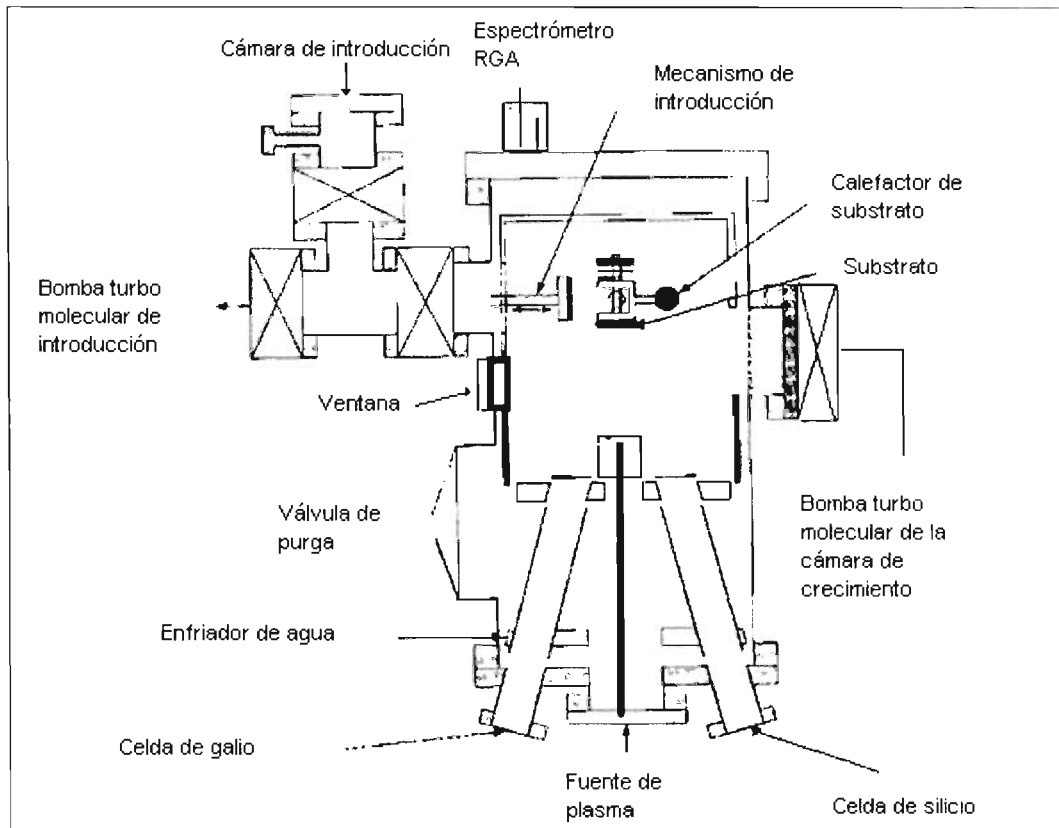


Figura 1.3 Esquema del sistema GSMBE para nitruros

Capítulo 2

Detalles experimentales

2.1 Preparación de sustratos y crecimiento

Las películas se crecieron en un sistema GSMBE (Gas Source Molecular Beam Epitaxy) como fue descrito en el capítulo anterior. Al inicio del trabajo, los primeros crecimientos se realizaron sobre sustratos de zafiro con orientación cristalográfica de planos (0001) que fueron tratados químicamente con una solución 3:1 de H_2SO_4 y HPO_3 a una temperatura de $130^\circ C$ por 20 minutos, con la finalidad de crecer GaN en fase hexagonal (wurzita). Una vez obtenidos algunos crecimientos en fase hexagonal sobre sustratos de zafiro, nos dimos a la tarea a crecer GaN sobre sustratos de Si(100), con el fin de obtener la fase cúbica de este material.

Este tipo de sustratos fueron tratados químicamente con la finalidad de remover los contaminantes contenidos y preparar los sustratos para introducirlos en la cámara.

Es importante mencionar que para crecimientos en silicio por MBE se utiliza un método de limpieza térmico alrededor de $1200^\circ C$ en un alto vacío para eliminar contaminantes que contengan carbono en los sustratos de Si.

Dado al diseño de nuestro sistema de crecimiento, nos es imposible realizar el procedimiento anterior por lo que utilizaremos un tratamiento de acuerdo a nuestras condiciones.

A continuación se muestra por pasos el procedimiento químico realizado por Ishizaka y Shiraki[14] para el tratamiento de sustratos de Si, cuando se trabaja a temperaturas de crecimiento menores a $800^\circ C$ en la cámara de crecimiento.

1) DESENGRASADO

Vibrado en agua desionizada por 10 minutos

Vibrado en metanol por 5 minutos

Hervir en tricloroetileno por 15 minutos

Vibrado en metanol por 5 minutos

Vibrado en agua desionizada por 10 minutos.

2) HERVIDO EN HNO₃

Hervir en HNO₃ a 130°C por 10 minutos

Colocar en solución al 2.5% de HF por 10-15 segundos

Enjuagar en flujo de agua desionizada

Hacer prueba de la gota (uniformidad).

3) HERVIDO EN NH₄OH (Tratamiento alcalino)

Hervir en solución de NH₄OH:H₂O₂:H₂O (1:1:3) a 90°C por 10 minutos

Colocar en solución al 2.5% de HF por 10-15 segundos

Enjuagar en flujo de agua desionizada.

4) HERVIDO EN HCl (Tratamiento ácido)

Hervir en solución de HCl:H₂O₂:H₂O (3:1:1) a 90°C por 10 minutos

Vibrado por 10 minutos en agua desionizada

chechar uniformidad y secar con N₂.

El primer paso nos elimina contaminantes derivados de grasas, el segundo remueve las primeras capas de óxidos y elimina contaminantes que contengan carbono; el tercero elimina la capas de óxidos subsecuentes y por último, la cuarta produce una fina capa de óxido que protege la absorción de contaminantes que contengan carbono, y que puede ser disuelta a temperaturas menores de 800°C.

En nuestra serie de películas crecidas se realizo el crecimiento de tres películas sobre MgO(100) (ver tabla 1.2), con la finalidad de observar las variaciones de crecimiento en este tipo de material ya que según algunas publicaciones como la de G.Florez y R.C.Powell [15] induce con mayor facilidad el crecimiento cúbico, debido a la mayor cercanía de las constantes de red ; estos sustratos fueron tratados con el mismo método realizado en los sustratos de zafiro, pero eliminando la parte de lavado en agua desionizada, ya que esto afecta la calidad del sustrato.

Una vez tratadas cada una de las muestras fueron colocadas en la cámara de introducción con un vacío del orden de 10⁻⁷Torr y calentadas con una lámpara de halógeno por 50 minutos hasta alcanzar una temperatura de 150°C en el sustrato , esto con la finalidad de eliminar la humedad contenida el mismo, posteriormente cada uno de los sustratos fue introducido a la cámara de crecimiento donde se crecieron las películas de GaN bajo diversas condiciones tales como, la potencia de la fuente de plasma (P_{RF}), la razón del flujo de nitrógeno molecular (F_N), la temperatura de la celda de Ga (T_{Ga}), la temperatura del sustrato (T_{subs}), tiempo de crecimiento (t_c), tiempo de nitruración (t_n), presión de nitrógeno atómico (P_{Na}).

Los parámetros de crecimiento de estas muestras se resumen en las tablas 2.1 y 2.2.

Como se puede observar el primer conjunto al cual se enfocó principalmente nuestro trabajo corresponde a GaN crecido sobre sustratos de Si(100), con tiempo de nitruración de tres segundos en todas las muestras, variando algunos parámetros como se observa en la tabla 2.1; el segundo conjunto corresponde a las tres muestras crecidas en MgO(100) con parámetros similares a los correspondientes para Si(100) que podemos observar en la tabla 2.2.

Muestra	Substrato Orientación	T _{Ga} °C	T _{subs} °C	F _N Cm ³ /min	P _{RF} Watt	P _{Na} Torr	P _{Crec} Torr	t _c minutos	R _{crec} Å/min
GaN15	Si(100)	825	530	0.94	320	1x10 ⁻⁵	6.7x10 ⁻⁵	60	25
GaN17	Si(100)	825	615	1.3	320	1x10 ⁻⁵	7.1x10 ⁻⁵	60	-----
GaN18	Si(100)	875	530	1.3	320	1x10 ⁻⁵	7.3x10 ⁻⁵	40	25
GaN19	Si(100)	900	575	2.0	320	9.6x10 ⁻⁶	8.5x10 ⁻⁵	30	10
GaN20	Si(100)	900	575	2.7	320	9.6x10 ⁻⁶	9.8x10 ⁻⁵	60	20
GaN23	Si(100)	875	492	2.1	320	9.6x10 ⁻⁶	8.3x10 ⁻⁵	90	31.6
GaN25	Si(100)	875	575	2.2	320	9.2x10 ⁻⁶	8.1x10 ⁻⁵	90	10
GaN34	Si(100)	875	590	3.6	300	7.8x10 ⁻⁶	9.5x10 ⁻⁵	90	10
GaN38	Si(100)	875	500	4.4	320	1x10 ⁻⁵	7.3x10 ⁻⁵	40	40
GaN39	Si(100)	875	530	4.4	320	8.4x10 ⁻⁵	7.8x10 ⁻⁵	60	40
GaN40	Si(100)	875	500	4.5	320	6.4x10 ⁻⁵	7.1x10 ⁻⁵	60	40
GaN41	Si(100)	875	500	4.4	320	4.9x10 ⁻⁶	7.3x10 ⁻⁵	60	40
GaN42	Si(100)	900	500	4.3	320	6.0x10 ⁻⁶	6.9x10 ⁻⁵	60	54
GaN43	Si(100)	900	500	1.7	320	6.0x10 ⁻⁶	6.0x10 ⁻⁵	60	36
GaN44	Si(100)	900	500	2.5	320	6.0x10 ⁻⁶	5.0x10 ⁻⁵	60	30
GaN45	Si(100)	920	500	4.3	320	4.9x10 ⁻⁶	6.8x10 ⁻⁵	60	45

Tabla 2.1 Parámetros de crecimiento de las películas de GaN sobre sustratos de Si(100)
T_{Ga} representa la temperatura de la celda del Ga, T_{subs} es la temperatura del sustrato
F_N el flujo de nitrógeno molecular, P_{RF} la potencia de la fuente del plasma de nitrógeno
P_{Na} la presión de nitrógeno atómico, P_{Crec} la presión de crecimiento dentro de la cámara
t_c es el tiempo de crecimiento y R_{crec} es la razón de crecimiento de la película.

Muestra	Substrato Orientación	T _{Ga} °C	T _{subs} °C	F _N Cm ³ /min	P _{RF} Watt	P _{Na} Torr	P _{Crec} Torr	t _c minutos	R _{crec} Å/min
GaN29	MgO(100)	920	500	2.43	320	7.8x10 ⁻⁶	8.1x10 ⁻⁵	60	28
GaN30	MgO(100)	950	550	3.32	320	8.5x10 ⁻⁶	8.8x10 ⁻⁵	60	35
GaN33	MgO(100)	950	500	3.69	350	9.1x10 ⁻⁶	9.1x10 ⁻⁵	40	15

Tabla 2.2 Parámetros de crecimiento de las películas sobre sustratos de MgO(100)

2.2 Fotoluminiscencia en GaN

Desde el punto de vista de aplicación de los nuevos materiales como el GaN, en el desarrollo de dispositivos emisores de luz en el ultravioleta cercano y el azul, la propiedad que más importa es su capacidad de emitir luz en una longitud de onda apropiada y con una eficiencia razonable. En otras palabras, es muy importante el estudio de la luminiscencia de este material.

La existencia del ancho de banda prohibido, así como de algunos niveles o estados permitidos en la misma, en los semiconductores, establece propiedades luminiscentes muy particulares. Al llevar electrones a la banda de conducción mediante alguna forma de excitación; óptimamente con un láser con longitud de onda que corresponda a una energía mayor al ancho de banda prohibida del semiconductor, o bien eléctricamente mediante la inyección de portadores en una junta *p-n* del semiconductor, los electrones rápidamente se mueven hacia el fondo de la banda de conducción, desechando el exceso de energía mediante emisión de fotones longitudinales ópticos o acústicos, en tiempos tan cortos como 10^{-16} seg. [16]

Dependiendo de la temperatura y de la existencia de niveles permitidos en la brecha energética, los electrones pueden recombinarse radiativamente para regresar a la banda de valencia. En este proceso de recombinación la luz emitida puede tener varias contribuciones que corresponden a diferentes transiciones radiativas simultáneas, que son las que tienen mayor probabilidad de ocurrir. Algunas de las transiciones más importantes con emisión de luz que se pueden presentar, como se muestra en la figura 2.1 son : a). Transiciones de la banda de conducción a la banda de valencia, llamadas "transiciones banda-banda". b). Transiciones de niveles donadores a banda de valencia y c). Transiciones banda de conducción a nivel aceptor. A estos dos tipos de transiciones se les denomina genéricamente "transición libre a ligado".d). Transiciones de donador a aceptor. e). Recombinación de excitones libres y f). Recombinación de excitones ligados a impurezas. La identificación del tipo de impurezas, tanto donadoras como aceptoras es una tarea no sencilla y normalmente requiere esfuerzos de investigación mas extensos.

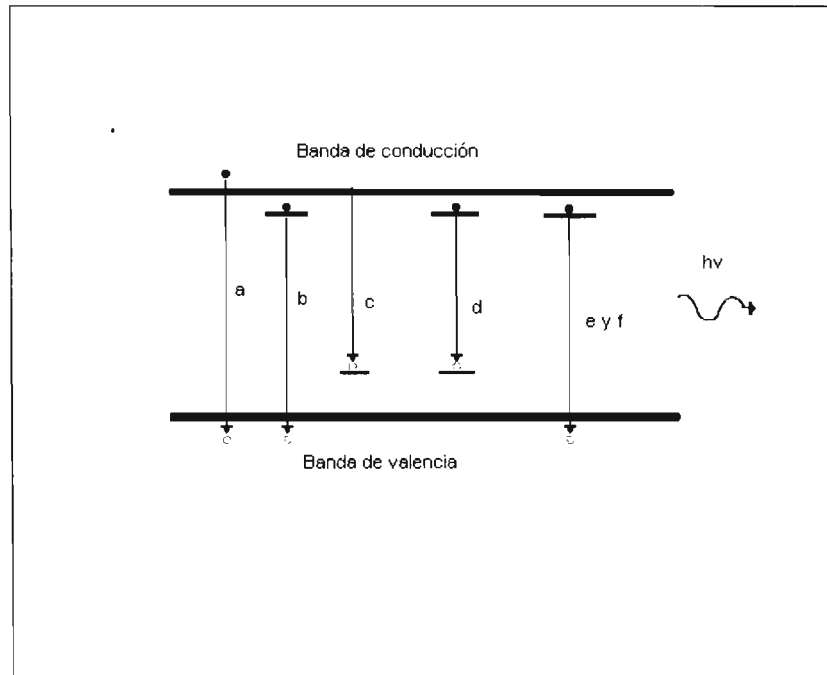


Figura 2.1 Transiciones fundamentales

El GaN, es un semiconductor con ancho de banda prohibida, de banda directa $E_g=3.4$ eV en su fase térmicamente estable (wurzita) y $E_g=3.2$ eV en zincblenda a 300 K.

Para excitar la luminiscencia en semiconductores, una alta concentración de pares hueco-electrón debe ser generada. Esto puede hacerse eléctricamente por excitación óptica o con un haz de electrones como se mencionó anteriormente, para nuestro caso se utilizó un láser de emisión UV.

La fotoluminiscencia FL es el caso de generar los pares hueco electrón mediante excitación óptica. Cuando un fotón es absorbido por el semiconductor crea un par electrón hueco que cuando recombina emite otro fotón. Esta técnica permite una flexibilidad en la configuración de la región excitada y en la selección sobre su localización en el cristal.

En algunos casos es posible seleccionar una fuente de radiación emitiendo fotones con una energía cercana a la del ancho de banda prohibida E_g es decir ($h\nu \geq E_g$) y por lo tanto, cerca de la energía de la radiación de la recombinación.

A bajas temperaturas las concentraciones de electrones y huecos tienen una mayor distribución y por lo tanto una mayor cantidad de pares electrón hueco, que nos brinda una mejor definición de las transiciones con una buena intensidad.

En el año de 1971 se reportó por vez primera un análisis detallado de luminiscencia a bajas temperaturas de un cristal puro de GaN [17] del tipo wurtzita, dicho espectro estaba constituido de una serie de bandas características similares a los obtenidos en publicaciones recientes [11] y que fue fundamental para el desarrollo en estudios del β -GaN actualmente.

2.3 Dispositivo experimental de fotoluminiscencia

La figura 2.2 que mostramos en seguida muestra el esquema experimental para las mediciones de fotoluminiscencia FL.

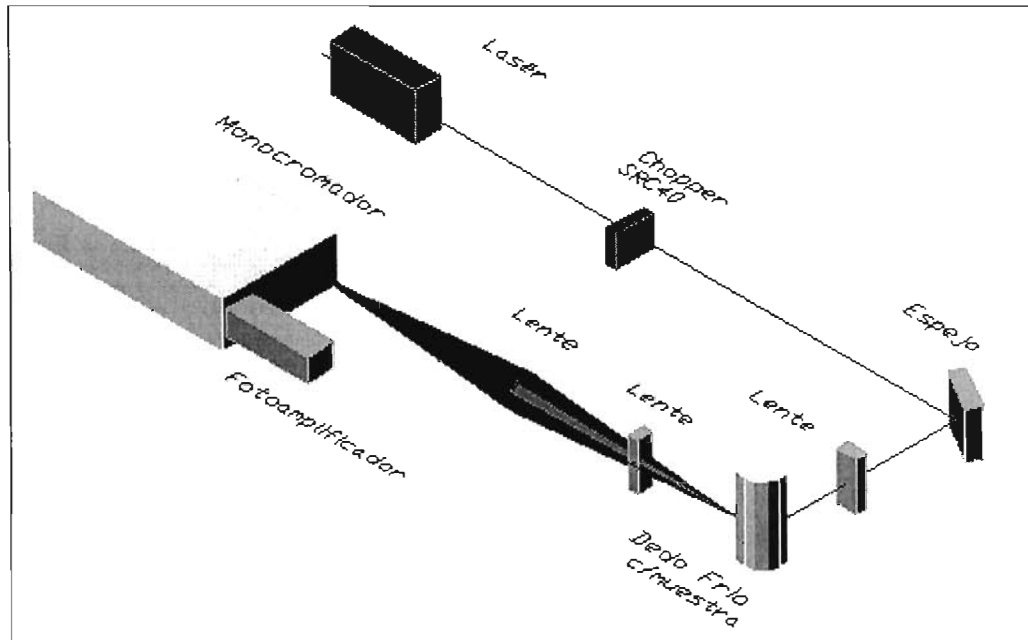


Figura 2.2 Esquema experimental de Fotoluminiscencia

En nuestro montaje utilizamos luz ultravioleta la cual es emitida por un láser de He-Cd, (Liconix de 40mW) la cual atraviesa un cortador de haz (Chopper SRC40) con una frecuencia de 200Hz, y es enviada por un espejo hacia la muestra de GaN la cual es así excitada. La luz emitida por la muestra es colectada por las lentes y enfocada hacia el monocromador (Sciencetech 9040HR). La FL es detectada por un foto multiplicador para UV (PR TE-104RF) que la convierte en una señal eléctrica que es visualizada por un multímetro (multímetro Keithley 199) y amplificada por un lock-in amplificador (SRC 2896 Lock-in Amplifier Stanford Research Systems) sintonizado con la frecuencia del cortador de haz a 200Hz. Entonces la señal es procesada por una computadora para obtener la intensidad de fotoluminiscencia en función de la longitud de onda.

Se usó un filtro interferencial para eliminar efectos parásitos del láser de UV y un filtro pasa banda (band pass 345) para evitar la radiación del láser que es dispersada por la muestra al detector.

La dependencia con la temperatura de las mediciones de FL fueron llevadas a cabo montando la muestra en un dedo frío con ventanas ópticas de cuarzo, con refrigeración de He de ciclo cerrado (APD-Cryogenics HC-2), controlando la temperatura con un dispositivo (SII 9600-5).

Fue utilizado un sistema de vacío (Thermovac TM20 con bomba Trivac D5 BHV), con el fin de evitar la condensación de las moléculas de agua sobre la muestra y así obtener una buena incidencia del haz sobre la superficie a estudiar. El vacío sobre el cual fueron estudiadas las muestras fue de 1×10^{-3} mbar.

Las mediciones de FL fueron tomadas desde 12 K con incrementos variables de temperatura a distintos rangos, esto dependiendo de la intensidad de la muestra medida dentro de intervalos de longitud de onda de 3000-6000 Å para los espectros largos y de 3300-4500 Å para los espectros cortos.

2.4 Absorbancia

Las longitudes de onda que se encuentran por encima de los 7800 Å son consideradas como otra parte del espectro electromagnético y por estar las longitudes de onda en valores de frecuencia por debajo de la correspondiente al rojo, se le llama región infrarroja.

Cuando incide radiación infrarroja sobre un material, la radiación interacciona con las moléculas a partir de la alteración del momento dipolar que está determinado por la magnitud de la diferencia de carga. Si la frecuencia de la radiación coincide con la frecuencia de vibración de la molécula, esta absorbe energía y hace que se incremente su energía vibracional provocando una fluctuación del momento dipolar, lo que hace que la amplitud de la vibración de la molécula aumente. En términos del campo eléctrico del fotón, este ejerce fuerzas sobre las cargas moleculares y por definición, las fuerzas en cargas opuestas serán dirigidas en direcciones opuestas, lo que sería la interacción del campo eléctrico del fotón con el campo eléctrico de las distribuciones de carga en la molécula (dipolos). De esto se desprenden dos factores importantes en lo que a la absorción de radiación infrarroja por parte de la materia se refiere:

- a) La frecuencia de absorción, que depende de la frecuencia de vibración de la molécula.
- b) La intensidad de la absorción, que depende de cuanto efectivamente (en forma estadística) se transfiere la energía de los fotones a las moléculas.

El análisis de espectros está relacionado con las cantidades de energía que un material puede reflejar, refractar, absorber, difractar o dispersar; en algunos casos el material comienza a emitir luz o produce otros efectos ópticos. Para el caso de la espectroscopia en el IR, el enfoque de este trabajo es en el caso específico de la transmisión de la radiación a través del material, que es la transmitancia. El análisis cuantitativo se hace a partir de revisar la rapidez con que la energía se transporta en un haz radiante que se denota con el símbolo p_0 para el haz que incide sobre la muestra, y por p para la cantidad que no se absorbe después de que pasa por la muestra.

La cantidad que mide el detector es la potencia radiante y la cantidad que se considera es la razón de la potencia radiante medida por el detector respecto de la incidente que es la que llega al material; esta cantidad es denominada transmitancia.

$$T = \frac{p}{p_0} \quad (1)$$

Como en algunos casos es importante la absorbancia por estar más relacionada con la forma en la cual los fotones interactúan con la estructura del material y espesor.

Con el concepto de absorción, se establece la relación entre la transmitancia y la absorbancia como:

$$A = \log_{10} \frac{1}{T} = \log_{10} \frac{p_0}{p} \quad (2)$$

Para las mediciones de Absorbancia que está fundamentada en mediciones de transmitancia utilizamos un espectrómetro bruker modelo IFS66V como se puede observar en la figura 2.3 el esquema óptico, con un divisor de haz o beamsplitter de KBr, en la cual utilizamos rangos de mediciones de 400 a 1000 cm^{-1} , en donde determinamos los rangos de los picos asociados a los modos ópticos para determinar las características de las películas crecidas.

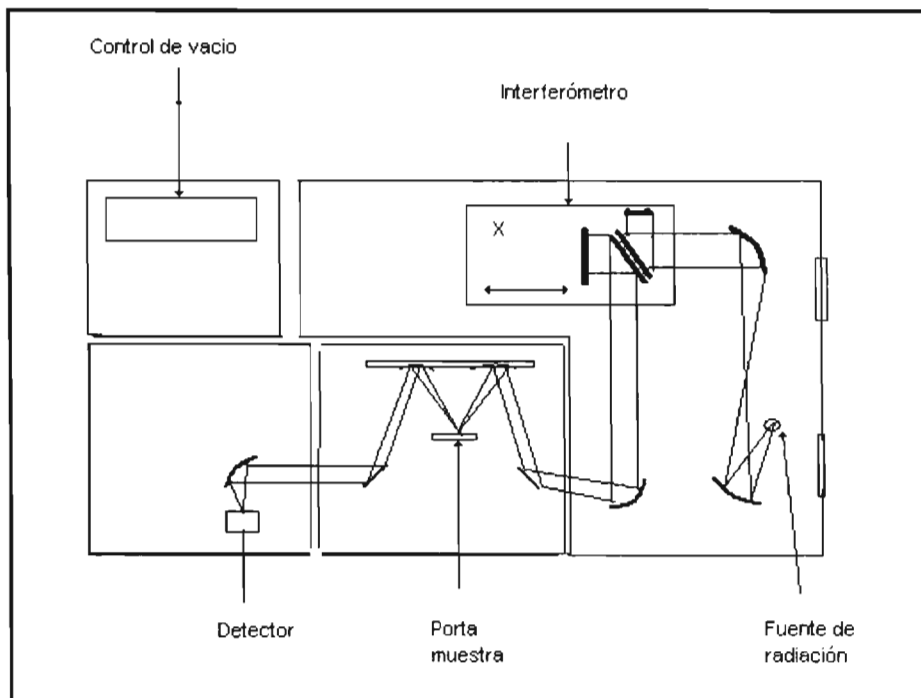


Figura 2.3 Esquema óptico del bruker

Capítulo 3

Resultados y discusiones

3.1 Películas de GaN crecidas sobre sustratos de Si(100)

Con el fin de caracterizar el sistema de crecimiento, se llevaron a cabo una serie de crecimientos, con el fin de determinar los parámetros "iniciales" de crecimiento de GaN. Lo anterior es debido a que el sistema es nuevo y no se había usado antes. Estos crecimientos se realizaron sobre sustratos de zafiro, donde se conoce que el GaN crece con mayor facilidad. Estos crecimientos no se reportan aquí aunque resultaron sumamente importantes, por que dieron los parámetros iniciales con los que se empezó a trabajar.

Una vez obtenidos los parámetros de nuestros primeros crecimientos se procedió a crecer películas de GaN sobre sustratos de Si con orientación cristalográfica (100) y tiempos de nitruración (tiempo de exposición del sustrato al nitrógeno atómico sin la presencia de galio) $t_n=3$ segundos, para lo cual presentamos a continuación la tabla 3.1, con los parámetros de crecimiento utilizados, y los espesores con las razones de crecimiento de las películas obtenidas.

Muestra	T_{Ga} °C	T_{subs} °C	F_N Cm ³ /min	P_{RF} Watts	P_{Na} Torr	P_{Crec} Torr	t_c minutos	R_{crec} Å/min	Espesor Å
GaN15	825	530	0.94	320	1×10^{-5}	6.7×10^{-5}	60	25	1500
GaN18	875	530	1.3	320	1×10^{-5}	7.3×10^{-5}	40	25	1000
GaN19	900	575	2.0	320	9.6×10^{-6}	8.5×10^{-5}	30	10	300
GaN20	900	575	2.7	320	9.6×10^{-6}	9.8×10^{-5}	60	20	1200
GaN23	875	492	2.1	320	9.6×10^{-6}	8.3×10^{-5}	90	31.6	2850
GaN25	875	575	2.2	320	9.2×10^{-6}	8.1×10^{-5}	90	10	900
GaN34	875	590	3.6	300	7.8×10^{-6}	9.5×10^{-5}	90	10	900
GaN38	875	500	4.4	320	1×10^{-5}	7.3×10^{-5}	40	40	1600
GaN39	875	530	4.4	320	8.4×10^{-5}	7.8×10^{-5}	60	40	2400
GaN40	875	500	4.5	320	6.4×10^{-5}	7.1×10^{-5}	60	40	2400
GaN41	875	500	4.4	320	4.9×10^{-6}	7.3×10^{-5}	60	40	2400
GaN42	900	500	4.3	320	6.0×10^{-6}	6.9×10^{-5}	60	54	3240
GaN43	900	500	1.7	320	6.0×10^{-6}	6.0×10^{-5}	60	36	2160
GaN44	900	500	2.5	320	6.0×10^{-6}	5.0×10^{-5}	60	30	1800
GaN45	920	500	4.3	320	4.9×10^{-6}	6.8×10^{-5}	60	45	2700

Tabla 3.1 Parámetros de crecimiento de las películas de GaN crecidas sobre sustratos de Si(100) con los espesores de las películas medidas.

Estos parámetros se fueron modificando en función de los resultados de fotoluminiscencia y absorbancia obtenidas con el fin de identificar las condiciones bajo las cuales se obtiene una fase cúbica de buena calidad cristalográfica.

3.2 Fotoluminiscencia de GaN/Si(100)

La fotoluminiscencia (FL) se ha distinguido como una técnica de caracterización para muchos materiales y heteroestructuras que se utilizan en la fabricación de dispositivos electr3pticos, esta fue una de nuestras principales motivaciones para utilizar dicha t3cnica en la caracterizaci3n de las pel3culas crecidas de GaN/Si(100). A continuaci3n se mostraran las gr3ficas obtenidas que son resultado de la serie de mediciones efectuadas para algunas de las muestras que se especificaron con anterioridad con sus respectivos par3metros en la tabla 3.1.

En los estudios realizados a la muestra de GaN/Si(100), con nomenclatura GaN15 se obtuvieron espectros de fotoluminiscencia FL a distintas temperaturas, tal como se observan en la figura 3.1 donde podemos ver claramente el pico de fotoluminiscencia en 3.47 eV que corresponde a emisiones para el rango de ancho de banda prohibida correspondiente a la fase wurzita (α -GaN). Las peque1as ondulaciones mostradas en el lado izquierdo de las curvas corresponden a contaminantes producidos por carbono y algunos metales [18]. En 3sta muestra medimos la FL en un rango de temperatura de 12-130 K, para el cual obtuvimos un semiancho promedio (FWHM) de 0.17 eV. En la figura observamos la disminuci3n de la intensidad de la curva de FL conforme se incrementa la temperatura de medici3n.

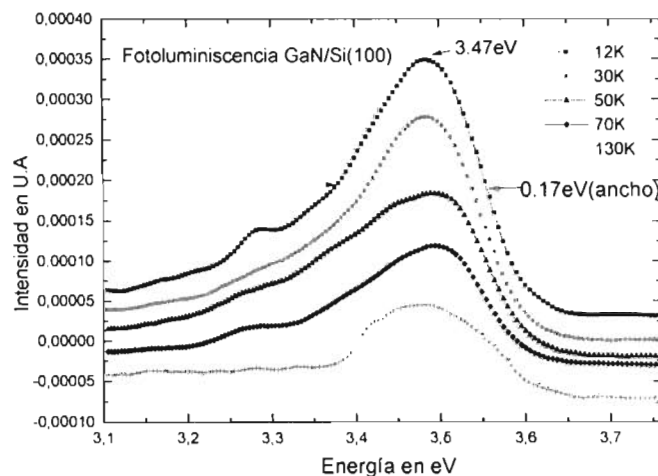


Figura 3.1 Fotoluminiscencia de la muestra GaN15 a varias temperaturas

En el crecimiento correspondiente a la muestra GaN17, la temperatura del sustrato (T_{subs}) fue de 617°C y no se observó crecimiento alguno, por lo que se bajó la T_{subs} a un rango entre 575 y 530°C para los siguientes crecimientos.

Para las muestras GaN 18,19,20, que se observan en la figura 3.2, se obtuvo FL a una temperatura de 12 K. Por otra parte para GaN18 logramos visualizar una emisión de 3.2 eV (que corresponden a las del ancho de banda prohibido para β -GaN)[19], con un semiancho (FWHM) de 0.5 eV; además se observó una ondulación en el lado izquierdo correspondiente a la banda amarilla (2.4 eV). Por lo que corresponde a la muestra GaN19 se obtuvo una curva de FL demasiado ancha y asimétrica con un semiancho (FWHM) de 0.75 eV y un pico en 3.0 eV; este tipo de picos se ha establecido en publicaciones [20] que puede corresponder a un promedio de emisiones de bandas intermedias así como algunos defectos de las películas.

La FL de la muestra GaN20 se observó con características similares discutidas con anterioridad pero con la emisión en 3.1 eV y un semiancho menor.

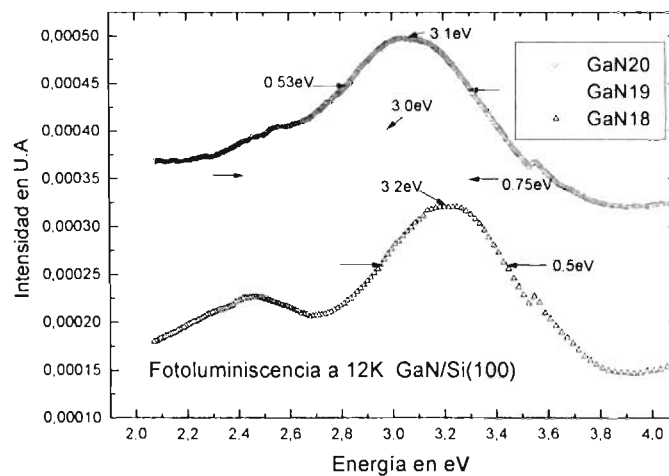


Figura 3.2 Fotoluminiscencia de muestras GaN18,19,20 a 12 K

Ahora pasamos a discutir los resultados de la muestra GaN23 en donde se cambiaron los parámetros T_{subs} a 492°C y T_{Ga} a 875°C.

Las mediciones de FL se realizaron en rangos de 12-300 K, como se puede observar en la figura 3.3 lográndose obtener una emisión en 3.28 eV que está dentro de los rangos que se establecen para el β -GaN[19], obteniéndose lecturas nulas en rangos a temperatura mayores.

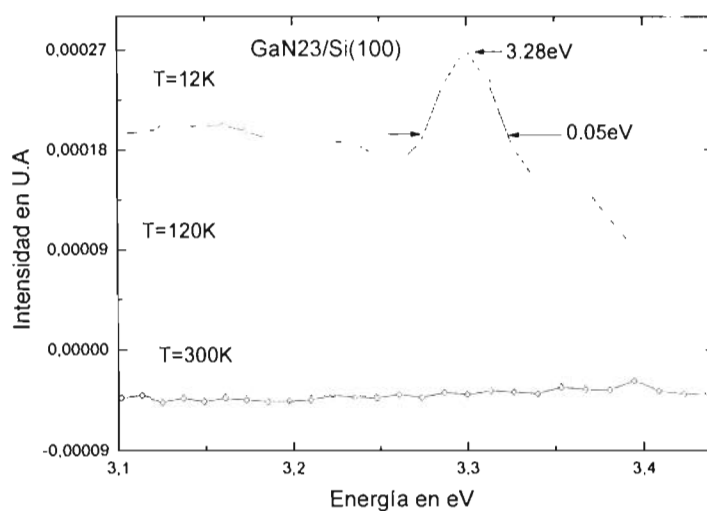


Figura 3.3 Fotoluminiscencia de muestra GaN23 a varias temperaturas

Para el crecimiento GaN25, se volvió a aumentar la T_{subs} a 575°C , esto con la finalidad de lograr establecer un rango para este parámetro.

Como resultado de este cambio, nos produjo una curva asimétrica de FL que se muestra en la figura 3.4, con un pico de 3.09 eV y un semiancho (FWHM) de 0.75 eV con un hombro en el lado izquierdo el cual esta asociado, a la típica banda amarilla discutida anteriormente.

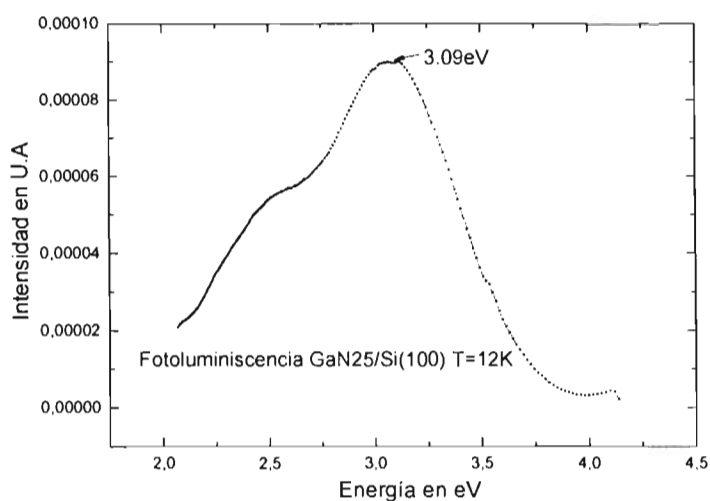


Figura 3.4 Fotoluminiscencia de la muestra GaN25 a 12 K

Nuevamente se modificaron las condiciones de crecimiento para las muestras GaN 38 y 41, afinando las temperaturas, T_{subs} a 500°C y T_{Ga} a 875°C .

Para la muestra GaN42 se mantuvo la T_{subs} igual, pero se aumentó T_{Ga} a 900°C con el fin de observar el comportamiento en nuestras caracterizaciones. Las gráficas correspondientes a las muestras GaN 38,41,42 se pueden observar en la figura 4.5 dichas mediciones se realizaron a 14 K. Para la muestra GaN38, se observó una medición de FL simétrica centrada en una energía de 3.23 eV con un semiancho (FWHM) de 0.50 eV muy similar al valor observado en las muestras GaN18,23, con un pico en el rango de banda amarilla a la izquierda. Para la muestra GaN41 se observó una medición de FL similar a la anterior centrada en la misma energía, pero con un pico mayor magnitud al lado izquierdo el cual es consecuencia de una mayor contaminación.

Al aumentar T_{Ga} a 900°C para la muestra GaN42, se observó una medición de FL simétrica, mas delgada con semiancho (FWHM) menor a las anteriores, lo cual se asocia a una mejor calidad cristalina, con un pico en 3.24 eV que está en los rangos establecidos para las emisiones correspondientes al β -GaN (zincblenda), en esta muestra también se observa una pequeña ondulación producida por impurezas contaminantes como se ha discutido con anterioridad. Como se mencionó antes esta muestra se creció con mayor temperatura en la celda de galio que las anteriores, lo cual nos produce un factor determinante para ser aplicado a los nuevos crecimientos.

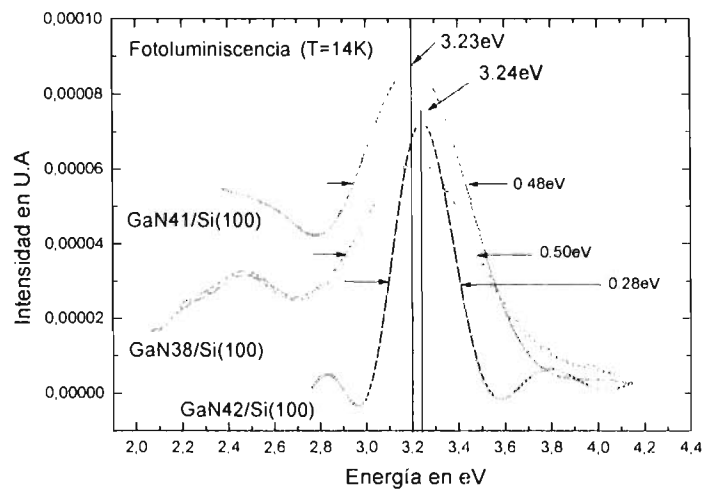


Figura 3.5 Fotoluminiscencia de muestras GaN 38,41,42 a 14 K

Una vez conociendo los antecedentes de la muestra anterior, se procedió a crecer las nuevas muestras GaN 43 y 44 con los mismos parámetros, con la finalidad de comprobar con las caracterizaciones la reproducción de resultados.

Estas muestras se midieron a una temperatura de 13 K. En ambas se logró obtener la misma magnitud de la emisión en 3.24 eV y el mismo semiancho (FWHM) de 0.28 eV, pero con la diferencia que para la muestra GaN43, su gráfica de FL es asimétrica, producida por un defecto asociado con la calidad cristalina de la misma, como lo señala el texto de J. I. Pankove [16]; en la muestra GaN44 también se pueden observar ondulaciones en ambos extremos lo cual es producto de contaminaciones en el proceso de crecimiento[19].

Con los resultados obtenidos con anterioridad, se comprobó que los últimos parámetros establecidos son firmes para la reproducción de películas de β -GaN con mejor calidad cristalina.

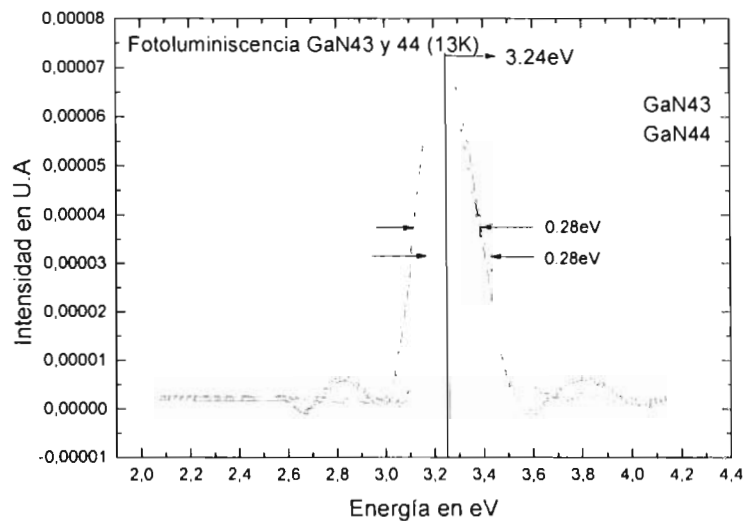


Figura 3.6 Fotoluminiscencia de muestras GaN 43,44 a 13 K

Para observar que efecto se pudiera presentar al aumentar la T_{Ga} , se creció la muestra GaN45 con una temperatura de 920°C.

Al observar la medición de FL se obtuvo un pico de FL con un semiancho (FWHM) de 0.48 eV. Por lo cual, deducimos junto con los resultados anteriores, que si tenemos una temperatura en la celda de galio T_{Ga} mayor o menor a 900°C, el semiancho (FWHM) de la gráfica de FL es mayor, lo cual implica una calidad menor en la película crecida.

Lo anterior indica que la temperatura óptima para la celda de galio para nuestro sistema de crecimiento, debe ser alrededor de los 900°C.

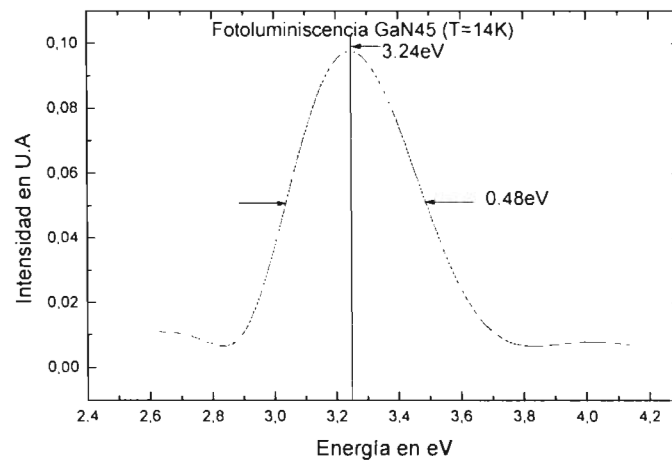


Figura 3.7 Fotoluminiscencia de la muestra GaN45

Del trabajo anterior podemos concluir que los parámetros óptimos, para obtener la mejor calidad cristalina en β -GaN, son las siguientes temperaturas: $T_{Ga}=900^{\circ}\text{C}$ y $T_{subs}=500^{\circ}\text{C}$ respectivamente.

3.3 Absorbancia

La absorbancia es una técnica de caracterización muy importante dado que la localización y cantidad de picos asociados a los fonones en sus modos TO (transversal óptico) y LO (longitudinal óptico) respectivamente, nos informa de la naturaleza estructural de la muestra estudiada.

Estas mediciones se realizaron en el espectrómetro bruker, en un rango de número de onda de 400 a 1000 cm^{-1} , que es donde se encuentran los fonones característicos de este tipo de estructura para el GaN, con una intensidad de absorbancia relacionada con el espesor de la película.

Los fonones característicos para una estructura wurzita (α - GaN) ,se enumeran en la tabla 3.2 [21] que se muestra a continuación.

$A_1(\text{TO})_{\text{cm}^{-1}}$	$E_1(\text{TO})_{\text{cm}^{-1}}$	$E_2(\text{alto})_{\text{cm}^{-1}}$	$A_1(\text{LO})_{\text{cm}^{-1}}$	$E_1(\text{LO})_{\text{cm}^{-1}}$
531	557	567	735	742

Tabla 3.2 Fonones característicos de una estructura en bulto de α -GaN en cm^{-1}

A diferencia de las estructuras hexagonales donde el GaN, presenta diferentes fonones dentro del rango de escala utilizado; para el GaN en fase cúbica solo presenta un fonón en el TO con un valor de 555 cm^{-1} y 740 cm^{-1} en el LO [21] . En nuestro caso por la geometría en la cual fue montada la muestra en la óptica del espectrómetro, solo se espera señal en el modo TO de 555 cm^{-1} . Es importante señalar que la geometría de cómo incide la luz en la muestra es factor determinante para la observación de los respectivos modos.

A continuación se mostrará la serie de mediciones realizadas en absorbancia.

Los espectros de absorbancia de las muestras GaN18 y 23 respectivamente se presentan en la figura 3.8. En la muestra GaN18 observamos una absorbancia, en un rango de medición, con una pequeña ondulación que se encuentra centrada en el modo TO en 555cm^{-1} del β -GaN, pero no podríamos determinar la posición exacta dado a la poca intensidad de nuestra curva debido a que la película estudiada es muy delgada.

En la curva para GaN23 se observa una absorbancia intensa asociada al fonón en 555cm^{-1} TO muestra característica del β -GaN [22], que se corrobora con lo observado en las mediciones de FL para esta muestra realizadas anteriormente.

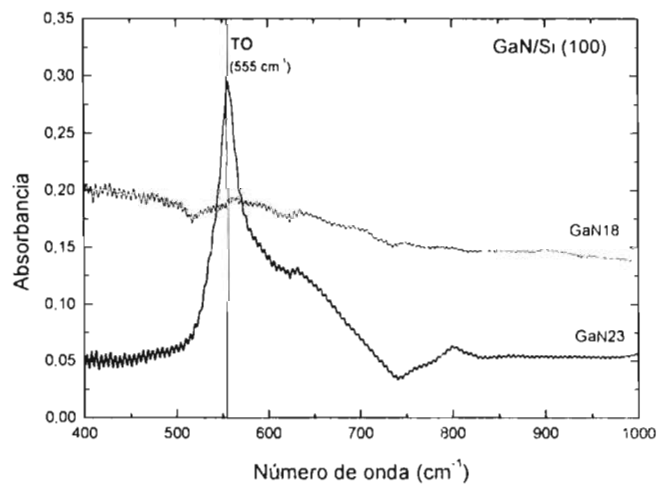


Figura 3.8 Absorbancia de muestras GaN18,23

En la figura 3.9 siguiente se puede observar la gráfica de absorbancia de la muestra GaN38, en la cual se observa el mismo comportamiento que la muestra anterior, solo con la diferencia que aquí es un poco más ancho el pico de la absorbancia, lo cual está íntimamente ligado a la concentración del absorbente de la película y su espesor, dado que la intensidad (I) depende de la longitud recorrida por los fotones que pasan a través de la misma (ley de Lambert-Beer).

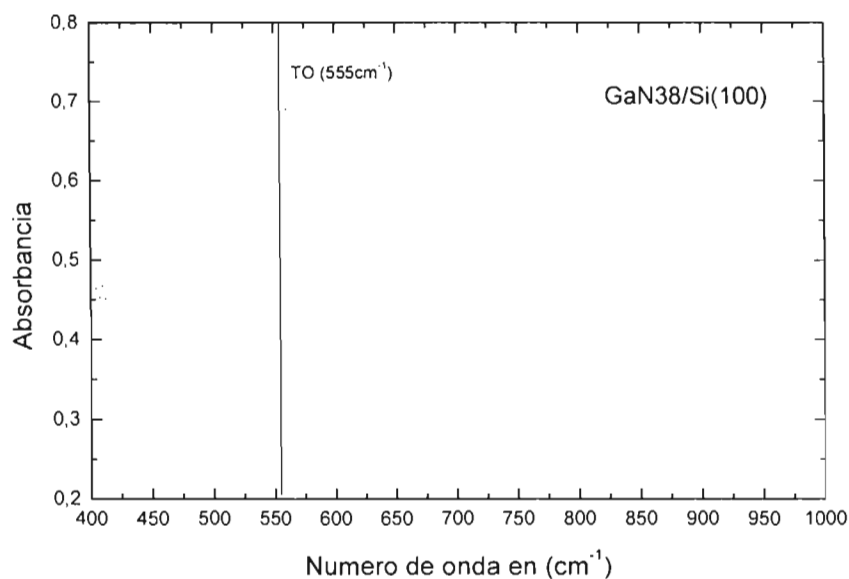


Figura 3.9 Absorbancia de muestra GaN38

A continuación se presenta el espectro de absorbancia de la muestra GaN39, en la cual se observan varios picos con anchos no bien definidos como se en la figura 3.10 lo que es una prueba de que tenemos una mezcla de fases de GaN de menor calidad cristalina; lo que fué corroborado con su espectro de FL que es muy ancho y deforme, el cual no presentamos en este trabajo.

Se debe resaltar que esta muestra fue sintetizada a una temperatura mayor de substrato T_{subs} , como se mostró en la tabla 3.1, además de que se realizó una variación en el tratamiento químico que se explicó en el capítulo dos, eliminando la última etapa de la solución de 3:1:1 de HCl, H₂O, H₂O₂.

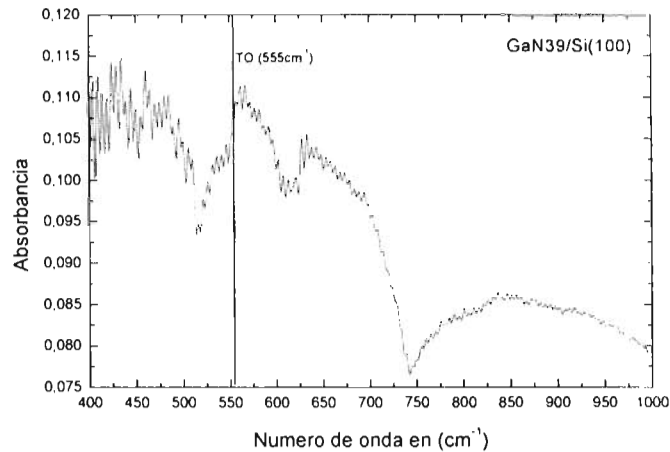


Figura 3.10 Absorbancia de muestra GaN39

En la figura 3.11 se observan las absorbancias que corresponden a la muestras GaN41,42 en la que se presenta un pico asociado al fonón en el modo TO de 555cm^{-1} correspondiente al β -GaN. La muestra GaN41 se sintetizó con parámetros de crecimiento similares a la GaN38; por otra parte, la muestra GaN42 se creció con una temperatura en la celda de Galio $T_{\text{Ga}}=900^{\circ}\text{C}$. Podemos resaltar que en los estudios de fotoluminiscencia FL realizados a esta última muestra presentan un semiancho (FWHM) menor en la medición de FL como se detalló con anterioridad, el cual reconfirma una mejor calidad cristalina que las muestras anteriores.

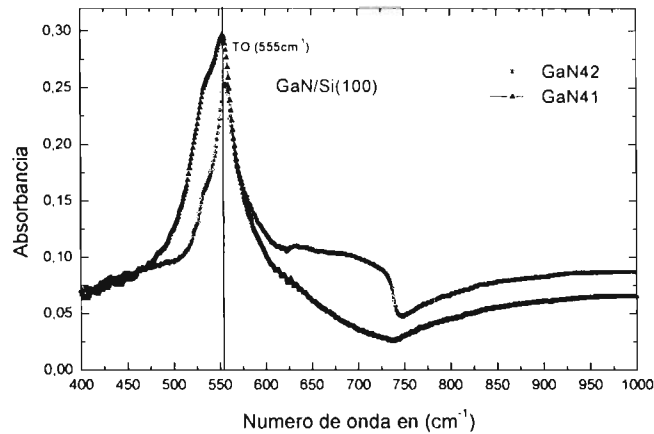


Figura 3.11 Absorbancia de muestras GaN41,42

Por último en la figura 3.12 se observan los espectros de absorción correspondientes a las muestras GaN 43,44,45; para las muestras GaN 43,44 se puede apreciar comportamientos similares, ambos espectros asocian un fonón característico en el modo TO en 555cm^{-1} para el β -GaN en fase cúbica; dichas muestras fueron sintetizadas con parámetros similares a la muestra GaN42, por lo que se logró obtener las mismas características en absorción y fotoluminiscencia FL.

En lo que respecta a la muestra GaN45 como se recordará, ésta fue crecida con una mayor temperatura en la celda de galio $T_{\text{Ga}} = 920^{\circ}\text{C}$, lo cual aumentó la razón de crecimiento, pero los estudios de fotoluminiscencia nos revelaron un mayor semiancho (FWHM) el cual nos indica una menor calidad cristalina.

En la medición de absorbancia de esta muestra observamos un pequeño desplazamiento en el pico asociado al fonón alrededor de 556cm^{-1} el cual esta dentro de los límites especificados para la fase cúbica como se reporta en el artículo de Perlin [23].

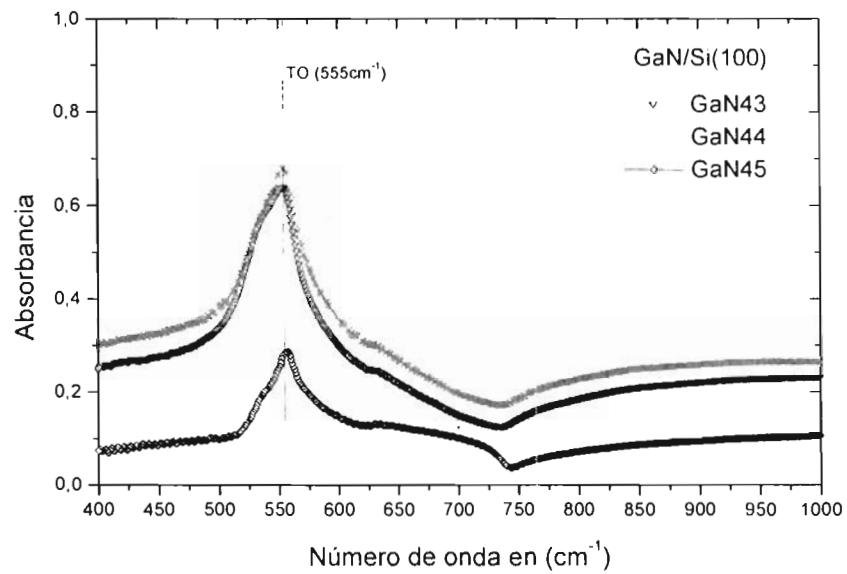


Figura 3.12 Absorbancias correspondientes a las muestras GaN 43,44,45

3.4 Optimización de los crecimientos

En los resultados anteriores; tanto de fotoluminiscencia FL y absorbancia, se observó que la temperatura del sustrato T_{subs} y la temperatura de la celda de efusión de galio T_{Ga} en la cámara de crecimiento, juegan un papel muy importante para la sinterización de películas de GaN y su tipo de fase.

En la figura 3.11 se presenta una gráfica con la relación entre T_{subs} y T_{Ga} diferenciando el tipo de fase obtenida en cada crecimiento, como se puede observar las muestras que están dentro del recuadro en la figura 3.11 están en un rango de T_{subs} (490 a 530) $^{\circ}\text{C}$ y T_{Ga} (875 a 920) $^{\circ}\text{C}$ y presentan una fase cúbica según los parámetros medidos en las correspondientes mediciones y fuera de él se puede obtener una fase hexagonal, mezcla de fases o crecimiento nulo, de tal forma que el recuadro representa las condiciones bajo las cuales es posible obtener β -GaN.

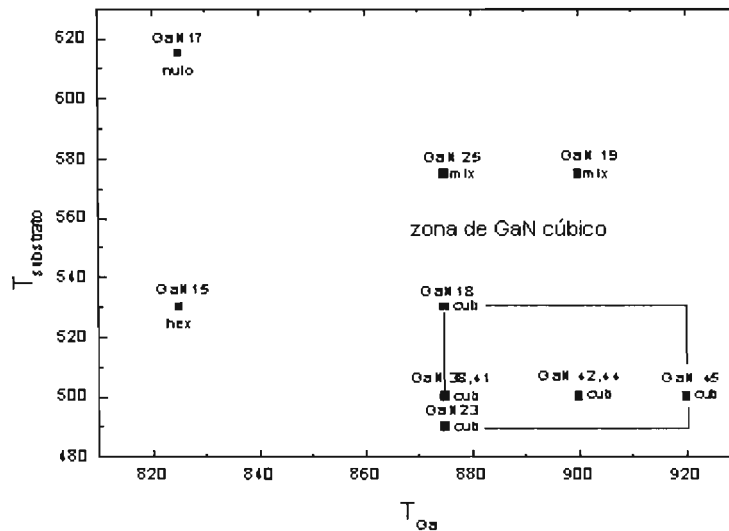


Figura 3.13 Gráfica T_{subs} Vs T_{Ga}

Se ha observado en nuestros estudios que la temperatura de la celda de efusión de galio T_{Ga} , es un parámetro importante que influye en la calidad de las películas, como lo pudimos apreciar en la figura anterior; al observar la variación del semiancho (FWHM) de la fotoluminiscencia en la última serie de películas sintetizadas con respecto a la temperatura de la celda de galio.

En la gráfica de la figura 3.12 se puede observar como logramos un semiancho (FWHM) de FL de 0.28 eV a una temperatura de $T_{Ga}= 900^{\circ}C$, el cual es sinónimo de una mejora en la calidad de la película, dado que en las publicaciones se ha reportado que el semiancho en los picos de FL, esta íntimamente ligado con la calidad de la emisión en FL [15]. En la figura observamos también, que en los valores en el intervalo tanto superiores como inferiores de T_{Ga} ; el semiancho (FWHM) aumenta a 0.48 eV, el cual resalta la importancia que para tener crecimientos con un semiancho menor, es decir de mayor calidad; para lo cual la temperatura ideal debe de ser de $T_{Ga}= 900^{\circ}C$.

Para poder llegar a estos resultados, se ha recorrido un largo camino desde que comenzamos a optimizar nuestros parámetros, sintetizando sobre sustratos de zafiro con la finalidad de optimizar la fase hexagonal que se obtiene con mayor facilidad; esto se realizó con la finalidad de dominar y conocer el funcionamiento de nuestro equipo.

Siempre nuestro principal enfoque fue dirigido hacia la obtención de la fase cúbica, por las razones explicadas en el inicio de este trabajo. Por lo que, se trabajó con la síntetización sobre sustratos de Si(100) hasta lograr optimizar los parámetros de crecimiento y obtener los resultados mostrados con anterioridad.

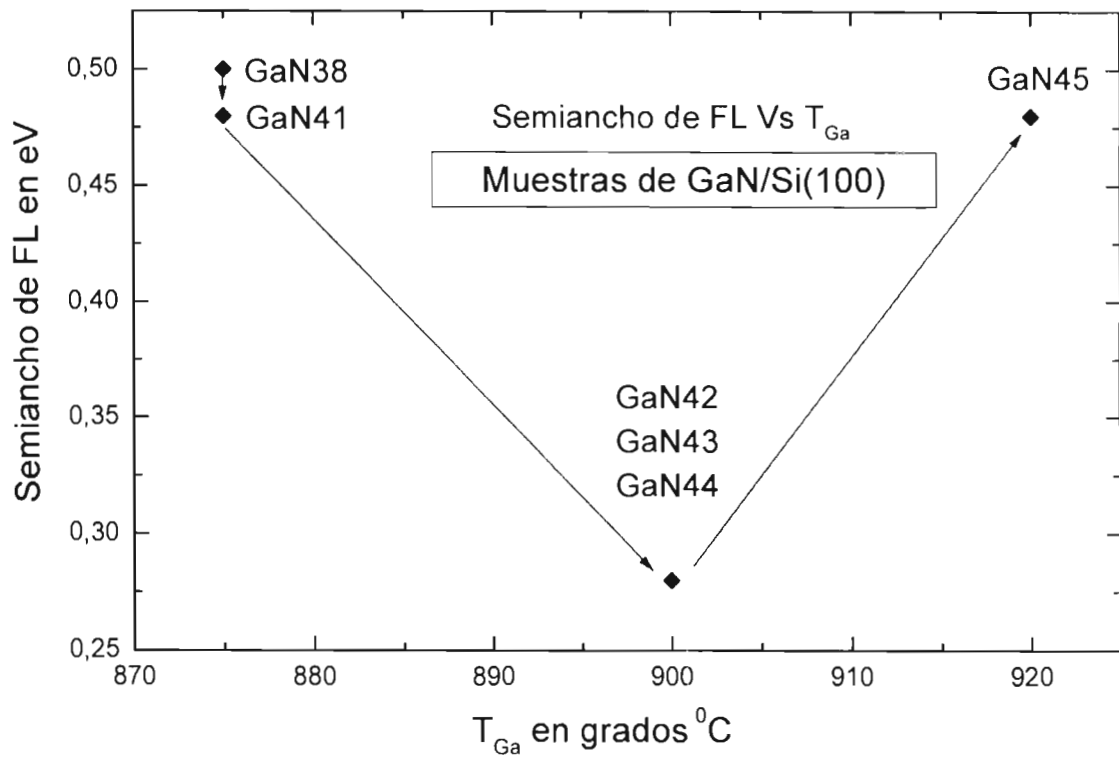


Figura 3.14 **Gráfica** semiancho de FL Vs T_{Ga}

3.5 Discusiones

Después de haber crecido nuestras películas de GaN sobre sustratos de Si (100), realizamos las caracterizaciones utilizando las técnicas discutidas con anterioridad como son: fotoluminiscencia y absorbancia.

Al principio de nuestro trabajo realizado se utilizó, difracción de rayos X de alta resolución, con esta técnica no se logró observar alguna reflexión correspondiente a alguna de las fases que presenta el GaN esto puede ser consecuencia probablemente, de la alta cantidad de defectos cristalográficos los cuales forman crecimientos policristalinos.

Por otra parte, para este trabajo es de gran importancia la comparación de los resultados obtenidos con otros trabajos realizados sobre el mismo tema.

En nuestras mediciones de fotoluminiscencia FL correspondientes a las últimas películas crecidas, se observa repetitibilidad en las mediciones de FL además, se encontró que las muestras que fueron crecidas en condiciones similares fueron replicados en los valores respectivos en ancho de banda prohibido E_g y semiancho (FWHM), obteniéndose para las muestras GaN 38,41 un $E_g = 3.23$ eV y FWHM alrededor de 0.48 eV; y para GaN 42,43,44, un $E_g = 3.24$ eV y FWHM en 0.28 eV. Es decir, que se disminuyó aproximadamente la mitad el valor del semiancho (FWHM), al cambiar la magnitud de la temperatura de la celda de galio T_{Ga} para estas últimas. Como podemos ver también se observó un pequeñísimo incremento en E_g de 0.01 eV que está dentro de la incertidumbre experimental. Al comparar los valores de las magnitudes de ancho de banda prohibido E_g , con otras publicaciones referentes al mismo tema se encontró que el valor E_g está dentro de los rangos correspondientes de acuerdo a las temperaturas de medición.

A continuación se muestra en la tabla 3.3 una serie de mediciones donde se observan algunas mediciones de fotoluminiscencia reportadas en artículos referentes al tema.

Numero	Ancho(FWHM) eV	Pico Eg eV	Temperatura K	Substrato	Técnica	Referencia	Año
1	0.060	3.29	10	MgO	MOCVD	G.Ramírez[15]	1994
2	0.058	3.26	15	GaAs	MBE	A.Georgak[24]	1999
3	0.200	3.207	5	Si(100)-SiC	MBE	D Wang Y[25]	2000
4	0.600	3.05	12	Si(100)-SiC	MBE	Cervantes[26]	2000
5	0.280	3.24	14	Si(100)	MBE	GaN42	2003
6	0.280	3.24	14	Si(100)	MBE	GaN43	2003
7	0.280	3.24	14	Si(100)	MBE	GaN44	2003

Tabla 3.3 Comparación de mediciones de fotoluminiscencia FL

En la tabla 3.3 se observa que las cuatro primeras mediciones corresponden a datos obtenidos en trabajos que se publicaron, los cuales se enumeran con sus respectivas referencias y fechas de publicación; que se pueden observar en su renglón correspondiente.

De la comparación de nuestro trabajo con estas publicaciones, se pueden deducir características importantes de las mediciones de FL; como es el comportamiento de los picos de FL con respecto a la temperatura de medición, en la que al comparar con los valores obtenidos por Wang[25] a una medición a 5 K con un pico en 3.207 eV y la medición de A. Georgakilas[24] en 3.26 eV el pico a 15 K. Podemos decir que nuestros valores de las mediciones a 14 K, están dentro de este rango.

Dado a conocer esto podemos confiar en la seguridad de que los valores medidos en este trabajo, están dentro de los intervalos descritos para la fase cúbica del GaN. Por otro lado, en lo que respecta al semiancho (FWHM), estamos cercanos a los valores reportados por D.Wang [25] con FWHM =0.200 eV, y mejorando los obtenidos por M. Cervantes[26], con 0.600 eV. Cabe resaltar que comparamos con mayor importancia estos últimos artículos por haberse crecido en el mismo sustrato Si(100); pero con la diferencia de que ellos utilizaron una capa colchón de SiC para minimizar el desacople .

Con respecto a las mediciones publicadas, donde las películas fueron crecidas sobre sustratos de MgO y GaAs respectivamente se observa que presentan un semiancho (FWHM) de FL mucho menor en la cual es asociado al tipo de sustrato y la técnica de crecimiento utilizada.

Por lo que respecta a las mediciones de absorbancia para las muestras presentadas en la tabla anterior, es de vital importancia el pico único asociado al fonón en el modo TO de 555cm^{-1} , que solamente se presenta en la fase cúbica para el GaN.

Hasta este momento en este trabajo no se ha podido explicar, como es que se ha podido crecer directamente β -GaN sobre sustratos de Si(100), directamente sin ninguna capa colchón para poder minimizar el desacople de los parámetros de red. Con seguridad este será un trabajo que se resolverá en un futuro, pero en la actualidad se han realizado algunas explicaciones que aun no están fuertemente sustentadas, como por ejemplo el modelo de microagujeros que en la actualidad tiene una fuerte auge, entre algunos investigadores que trabajan sobre este tema.

Conclusiones

De los resultados obtenidos de los crecimientos por medio de la técnica GSMBE y caracterizados por las técnicas de fotoluminiscencia FL y Absorbancia abs. se concluye que:

La temperatura del sustrato T_{subs} y la de la celda de galio T_{Ga} , son parámetros de crecimiento muy importantes, pues de ellos depende que tipo de fase se sintetice o no, sobre el sustrato.

En este trabajo se ha sintetizado β -GaN por GSMBE sobre Si(100) sin utilizar capa colchón, para mimimizar el desacople entre los parámetros de red.

La mejor calidad cristalina para el β -GaN, en este trabajo se obtiene con las siguientes temperaturas: $T_{\text{subs}}=500^{\circ}\text{C}$ y $T_{\text{Ga}}=900^{\circ}\text{C}$.

Para obtener crecimientos de β -GaN, T_{subs} debe de estar en un rango de 500 a 530°C y T_{Ga} de 875 a 920°C .

El semiancho FWHM de las mediciones de FL en este trabajo, se incrementa al subir o bajar de los 900°C , en la T_{Ga} , lo cual afecta la calidad de las películas.

Se comprobó que los crecimientos de β -GaN son reproducibles, con los parámetros de crecimiento encontrados y optimizados en este trabajo.

Referencias

- [1] Compound Semiconductors, January/February, 7(1998).
- [2] S. Nakamura, M. Senoh, Iwasa, and S. Nagahama, *Appl. Phys. Lett.* 67(13) 1868(1995).
- [3] S. Strite and H. Morkoc, *J. Vac. Sci. Technol. B* 10(4), 1237(1992).
- [4] J. I. Pankove, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* 97, 409(1987); 162, 515 (1990)
- [5] M. Mizuta, S. Fujida, Y. Matsumoto, and T. Kawamura, *Jpn. J. Appl. Phys.* 25 L945(1986).
- [6] B. Yang, A. Trampert, O. Brandt, B. Jenichen, K. H. Ploog, *J. Appl. Phys.* 83 3800(1998).
- [7] W. C. Johnson, J. B. Parsons, and M. C. Crew, *J. Phys. Chem.* 36, 2561 (1932).
- [8] L. Liu, J. H. Edgar, *Materials Science and Engineering R* 274, 1-67(2002).
- [9] T. Lei, M. Fanciulli, R. J. Molnar, T. D. Mostakas, R. J. Graham, J. Scanlon *Appl. Phys. Lett.* 59, 944(1991).
- [10] Y. Lu, X. Liu, D. Lu, H. Yuan, Z. J. Crystal Growth, 236, 77(2002).
- [11] B. Yang, A. Trampert, O. Brandt, B. Jenichen, K. H. Ploog, *J. Appl. Phys.* 83 (7), 3800 (1998).
- [12] F. Semond, B. Damilano, S. Vezian, *Appl. Phys. Lett.* 75(1)82 (1999).
- [13] J. H. Boo, S. B. Lee, Y. S. Kim, J. T. Park, S. Yu, *Phys. Stat. Sol.(a)* 176, 711 (1999).
- [14] A. Ishizaka, Y. Shiaraki, Vol. 133, No. 4, *J. Electrochemical Soc.* (April 1986).
- [15] G. Ramirez, R. C. Powell, *Appl. Phys. Lett.* 68(4), 22(1996).
- [16] J. I. Pankove, *Optical processes in Semiconductors*, Dover Publications Inc. New York.
- [17] R. Dingle and M. Ilegens, Vol 9 175-180(1971).
- [18] R. Slingh, R. J. Molnar, *Appl. Phys. Lett.* 3 pp64, (1994).
- [19] Ploog, K. H., Brandt, O. Yang H., (1995). *Proc. TWN 95 Nagoya*, 21-23 *Solid State Electronics*, in press.

- [20] Baur, J. Maier, Kunzer, M. (1994b). *App. Phys. Lett.* 65, 2211
- [21] Gorczyca, I., Svane, A, and Christensen, N. E. (1997). "Calculated Defect Levels in GaN and AlN and their Pressure Coefficients". *Solid State C.*
- [22] Siegle, H., Eckey, L., Hoffmann, A., Lischa, K. (1995). *Solid State Comm.* 96, 943.
- [23] Perlin P, Suski, T. (1995) *Phys. Rev.* B45, 83.
- [24] A. Georgakilas, M. Androulidaki, K. Tsagaraki, and B. Pecz. *Phys. State Sol.* 176, 525 (1999).
- [25] D. Wang, Y. Hiroyama, M. Tamura, M. Ichikawa, *Journal of Crystal Growth* 220 (2000) 204-208.
- [26] M. Cervantes Contreras, M. López, Lopez, Y. Hiroyama, *Journal of Crystal Growth* 227-228 (2001) 425-430.